

기판 상에 합성한 탄소나노튜브의 성장에 미치는 촉매금속 입자의 분포와 기판온도의 영향

이교우[†] · 정종수^{*} · 황정호^{**}
(2003년 8월 28일 접수, 2003년 12월 24일 심사완료)

Effects of the Distribution of Nickel-Nitrate and the Substrate Temperature on the Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes

Gyo Woo Lee, Jongsoo Jurng and Jungho Hwang

Key Words: Flame Synthesis(화염합성), Multi-Walled Carbon Nanotubes(다중벽 탄소나노튜브), Nickel-Nitrate(니켈나이트레이트)

Abstract

Synthesis of multi-walled carbon nanotubes on a nickel-nitrate-deposited substrate using an ethylene fueled inverse diffusion flame was illustrated. The deposition of nickel-nitrate particles on substrates was used for the smaller-diameter nanotubes than those formed in our previous studies. Also, the effect of temperature variations on the size of formed nanotubes was investigated. The diameters of formed multi-walled carbon nanotubes were ranging from 15 to 100 nm in the several radial locations. In case of using a nickel-nitrate-deposited substrate, the smaller-diameter carbon nanotubes were synthesized than those in case of using the substrate with melted nickel-nitrate. In the formation region of carbon nanotubes, the diameter of formed nanotubes was tend to be decrease as the radial distance from the flame center was increased, that is the decreased substrate temperature.

1. 서 론

1985년에 Kroto와 Smalley⁽¹⁾가 탄소의 동소체의 하나인 풀러렌(fullerene, C₆₀)을 처음으로 발견한 이후, 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 Iijima가 아크방전법을 사용하여 흑연 음극 상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브(carbon nanotubes)를 발견하였다.⁽²⁾ 탄소나노튜브는 말려진 각도에 따라서 arm-chair 구조와 zig-zag 구조 등으로 구분되며, 단일벽(single-walled) 및 다중벽(multi-walled) 혹은 다발(rope) 형태로 나타난다. 탄소나노튜브의 구

체적인 응용분야로 연구되고 있는 것으로는 전자 방출원(electron emitter), VFD(vacuum fluorescent display), 백색광원, FED (field emission display), 리튬이온 2차 전지 전극, 수소저장 연료전지, 나노 와이어, 나노 캡슐, 나노 핀셋(tweezer), AFM / STM tip, 단전자 소자, 가스센서, 의·공학용 미세 부품, 고기능 복합체 등이 있다. 또한 최근에는 비표면적이 큰 탄소나노튜브에 의한 소각로 배출 가스 중의 다이옥신 및 중금속 등의 미량독성물질의 효과적인 흡착 제거를 위한 기술이 제안되기도 하였다.⁽³⁾

Yuan 등^(4,5)은 메탄 및 에틸렌 확산화염 속에 스테인레스 스틸 그리드(grid)를 삽입하여 특정 위치에서 탄소나노튜브가 생성됨을 보여주었으며, TEM-EDX 장비를 사용하여 생성된 탄소나노튜브 내에서 촉매금속 성분을 확인하여, 이 금속이 탄소나노튜브의 생성에 촉매 역할을 함을 보고하였다. Vander Wal 등^(6,7)은 아세틸렌, 에틸렌 등의 탄화수소계 연료와 metallocene을 사용한 예혼합 및 확산화염에서 TEM 그리드 포집(sampling)으로 역시 탄소나노튜브의 존재를 제시하였

[†] 책임저자, 회원, 한국과학기술연구원(KIST) 지구환경연구센터
E-mail : gwlee@kist.re.kr

TEL : (02)958-6702 FAX : (02)958-6711

^{*} 한국과학기술연구원(KIST) 대기자원연구센터

^{**} 연세대학교 기계공학과

다. 이러한 결과를 종합해보면, 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유의 생성은 촉매금속, 탄화수소계 연료, 그리고 온도 및 산화제 농도 등의 적절한 주변환경이 가장 중요한 인자로 판단된다. 일부 연구자들⁽⁸⁾은 촉매금속 결정(혹은 입자)의 크기에 따라서 생성되는 나노튜브가 단일벽(single-walled) 혹은 다중벽(multi-walled) 나노튜브로 나뉘는 경향을 보일 수도 있음을 보고하고 있다. 즉, 대략 10 nm 이내의 튜브 직경을 가져야만 단일벽 나노튜브의 가능성이 높은 것이다. 단일벽 나노튜브는 앞서 언급한 것처럼 말린 각도에 따라 전기적 특성이 달라지기 때문에 많은 연구자들의 관심이 집중되어 있다.

본 연구팀에서는 이전에 발표한 논문^(9,10)에서 에틸렌을 연료로 하는 역확산화염을 열원으로 사용하여 스테인레스 스틸 기관 위에 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 합성된 나노튜브는 직경이 30~60 nm 정도이고 길이는 수 마이크로미터 수준이었다. 하지만 이 경우에는 메탈나이트레이트를 녹인 후 기관 상에서 굳혀서 사용하였기 때문에 기관에 나타난 결정(입자)은 비교적 큰 입자의 형태로 존재했으며, 이 때문에 10 nm 이하의 작은 직경의 나노튜브를 볼 수 없었던 것으로 판

단되었다. 이에 본 연구에서는 이전의 연구와 같은 형태의 화염과 기관을 사용하지만 기관 상에 존재하는 니켈나이트레이트 결정의 크기를 줄이기 위하여 녹인 니켈나이트레이트를 도포하는 이전의 방법^(9,10) 대신 증착(vapor phase deposition)방법을 사용하였다. 즉, 니켈나이트레이트의 끓는점 이상인 150 °C에서 2 분 동안 증착한 기관을 사용하였다.

본 연구의 목적은 역확산화염과 촉매금속 기관을 사용한 탄소나노튜브의 화염합성에 미치는 촉매금속의 영향을 알아보기 위하여 증착공정을 도입하여 금속성분의 분포를 달리하여 결과를 비교하고자 함이다. 또한 반경방향으로의 거리에 변화를 주어 기관의 온도를 달리하여 나노물질의 생성 및 성장특성에 대한 온도의 영향을 확인하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 제시하였다. 버너는 일반적으로 매연 연구에서 널리 사용되고 있는 내경 11 mm와 94 mm

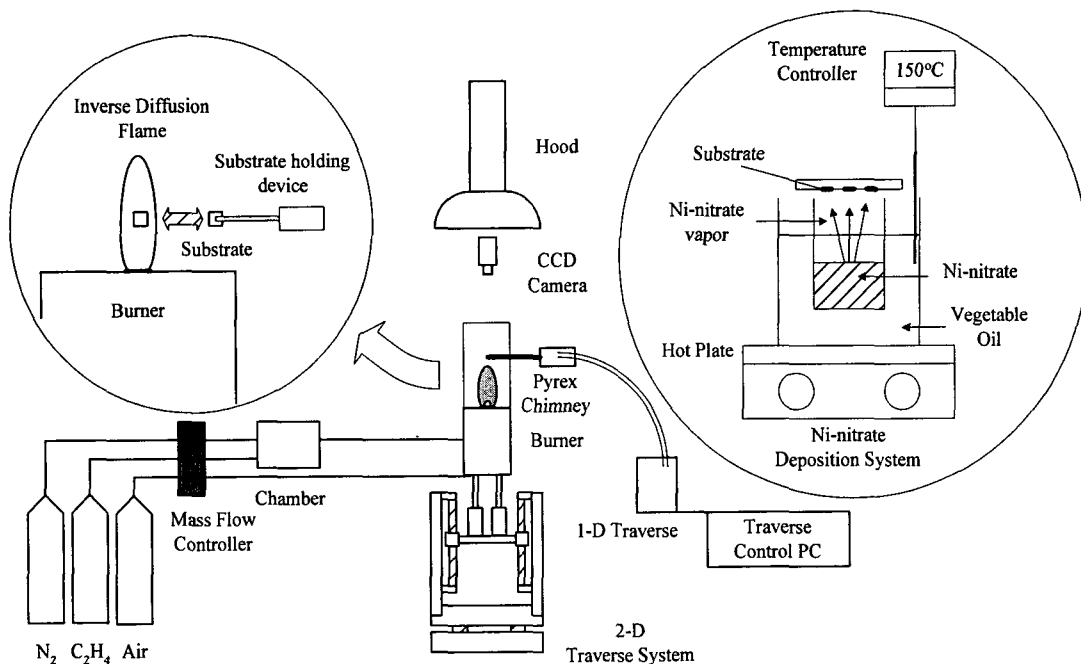


Fig. 1 Experimental setup

의 동축관으로 구성되었는데, 일반적인 확산화염과는 반대로 중앙으로 공급되는 산화제를 주위의 연료가 둘러싸는 역 확산화염 형태이며, 외부공기와 연료의 혼합을 차단하기 위하여 파이렉스유리 등으로 만들어진 굴뚝(chimney)을 설치하였다. 질소로 희석된 에틸렌을 연료로 사용하고, 중앙으로 공급되는 산화제로는 공기를 사용하였다. 촉매금속을 함유한 기판(substrate)으로는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 두께 0.2 mm의 스테인레스 스틸(SUS304)을 사용하였다. 열원인 버너를 정해진 지점에 위치시키기 위하여 2축 이송시스템을 사용하고, 기판의 삽입 및 후퇴를 위하여 별도의 1축 이송시스템을 사용하였다. 중앙의 공기유량은 0.8 lpm(liters per minute), 외부의 연료측은 에틸렌 5 lpm과 질소 30 lpm을 각각 예혼합하여 공급하였다. 시편을 폭 2.5 mm로 소형 규격화하고, 좌측 상단에 확대한 그림과 같이 유동방향과 일치하게 배치하여 기판이 화염면과 마주보게 하였으며, 반경방향으로의 공간 해상도를 확보하고 시편 전체에서 일정한 표면온도를 가지도록 하였다. 안정적인 성장을 위하여 기판을 두

장씩 포개어 산화제가 배제된 고온부에 위치시켜 그 사이에서 나노물질을 성장시켰다. 그밖에 시편 위치의 정확성을 위하여 버너 상부에 CCD 카메라를 설치하여 기판의 삽입 위치를 모니터링하였다. 기판이 삽입되는 축방향 높이는 버너 팁(tip)에서 10 mm이며, 기판의 온도변화에 대한 영향을 보기 위하여 화염의 중심 축에서부터의 반경방향 거리를 4 mm부터 7 mm까지 0.5 mm 간격으로 변화시켰다. 기판의 체류시간은 120 초를 사용하였다.

기판 상에 니켈나이트레이트를 증착하는 것은 Fig. 1의 우측에 개략도에서 나타낸 것처럼 150 °C에서 증탕되어 끓고있는 수화물(hydrate) 형태의 니켈나이트레이트 용액의 상부에 기판을 위치시켜 증기(vapor) 상태로 2분간 증착시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반경방향 위치별 생성특성

본 연구에 사용된 역확산화염은 가시화염 길이

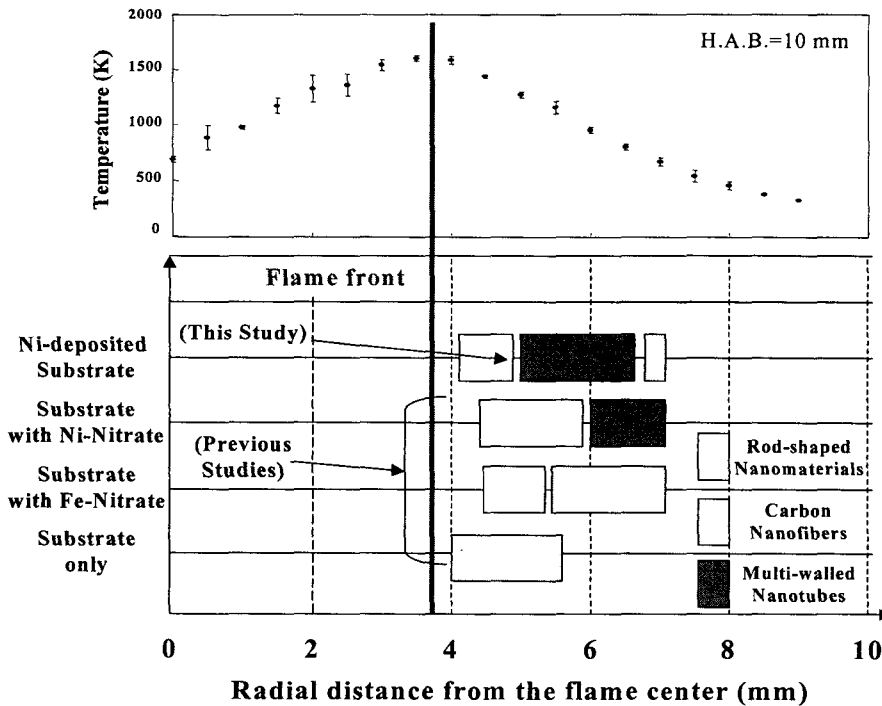


Fig. 2 The formation zone of carbon nanomaterials formed on the substrates and temperature distribution of the combustion field

가 18~20 mm이며, 에틸렌을 사용하였지만 질소 회석량의 과다로 인하여 매연입자 발생이 거의 없는 청염(blue flame)이다. Fig. 2의 상부의 온도 분포는 기관이 삽입된 10 mm 높이에서 중심축으로부터 반경방향으로 R형 열전대(직경 0.05 mm)를 사용하여 측정된 결과이다.⁽¹⁰⁾ 열전대가 측정 위치에 삽입된 후 200 ms 이내에 도달된 값을 취하였다.⁽¹¹⁾ 온도측정 결과로 미루어볼 때 화염대(flame front)의 위치는 화염의 중심축에서 3 - 4 mm 사이에 존재하는 것으로 보이며 최고온도는 1600K를 넘는다. 이 온도분포는 단순히 연소장의 온도를 나타낸 것으로서, 본 실험에서의 기관 상의 생성과 직접 관계되는 기관 자체의 온도보다는 약간 높은 것으로 사료된다.

Fig. 2의 그림은 반경거리별 각각의 위치에서 시판 위에 생성된 나노물질의 성상별로 구분한 것을 이전의 연구결과^(9,10)와 함께 표시한 것이다. 기관의 위치가 화염의 중심축에서 5 mm에서 6.5 mm 사이에서 다중벽 탄소나노튜브의 성장을 확인할 수 있었다. 녹인 니켈나이트레이트를 도포하여 사용한 이전의 경우보다 탄소나노튜브의 생성 영역이 보다 확대되어 나타나고 있으며, 고온부로 갈수록 나뭇가지 형태(rod-shaped)의 나노물질이 공통적으로 생성되었다. 기관 내에서 중심부와 외곽에서는 열전달 차이에 의해서 발생하는 온도차로 인해서 생성물질의 성상은 다소 차이가 날 수 있으며 그로 인한 반경거리의 오차는 0.5 mm 이내였다.

3.2 기관 온도변화의 영향

기관의 온도에 변화를 주기 위해서 화염의 중심 축에서 4 mm부터 7 mm의 거리에 0.5 mm 간격으로 니켈나이트레이트가 증착된 시편을 위치시키고 120 초 동안 노출시켰다. Fig. 2에서 보듯이 이 위치에서의 연소장(combustion field)의 온도는 1600에서 670K까지 변화되었다. Fig. 3에서 5는 각각 반경방향 거리가 화염의 중심 축에서 각각 5.0, 5.5, 6.0 mm일 때의 대표적인 결과를 1만 배(한 눈금이 300 nm)와 5만 배(한 눈금이 60 nm)의 SEM 사진과 4만7천배의 TEM 사진(스케일 바 200 nm)으로 나타낸 것이다. 먼저 반경거리 5.0 mm의 경우인 Fig. 3을 보면 직경 50~70 nm 가량의 탄소나노튜브들이 서로 복잡하게 얽혀 상당한 길이로 성장한 모습을 볼 수 있었다. TEM

사진을 통해서 내부의 빈 공간(inside hollow)이 뚜렷이 보이는 튜브 형태임을 확인할 수 있었다. 이 위치에서는 기관의 외곽에 비하여 상대적으로 고온인 기관의 중앙부에서는 Fig. 2에서 언급한

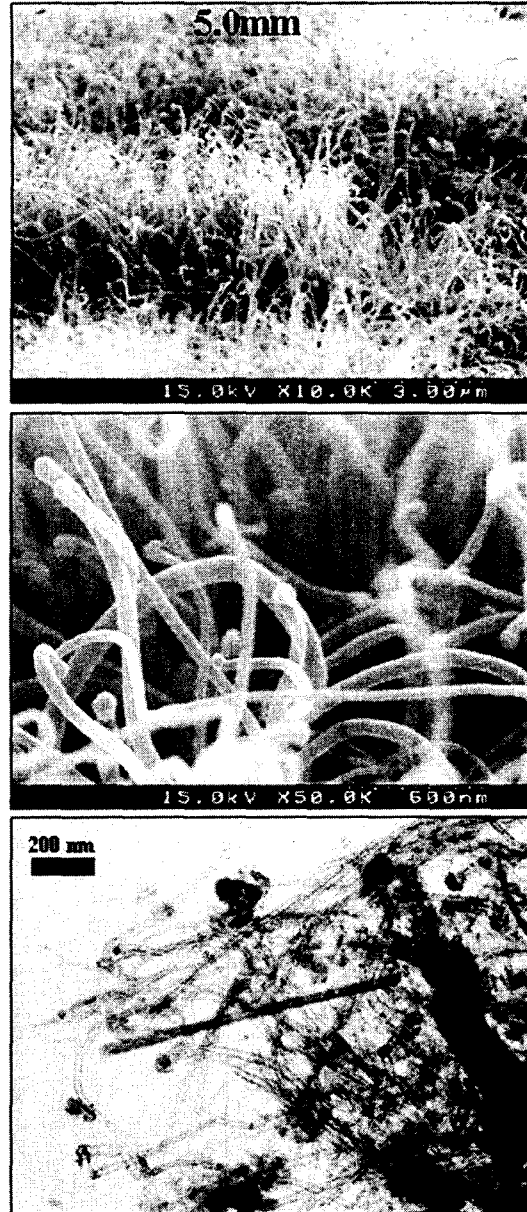


Fig. 3 10K and 50K magnified SEM images and a TEM image of carbon nanotubes formed on a Ni-nitrate-deposited substrate (radial distance from the flame center = 5.0 mm)

바와같은 나뭇가지 형상(rod-shaped)의 나노물질이 다량으로 생성되었으며, 그밖의 부분에서는 Fig. 3과 같은 형태의 탄소나노튜브가 생성되었다.

Fig. 4는 화염 중심축에서 반경거리 5.5 mm에

서 Fig. 3과 같은 형태의 대표적인 SEM 및 TEM 사진이다. 매우 밀집된 나노튜브의 군집을 확인할 수 있었다. 5만 배의 SEM 사진과 TEM 사진으로 비교해 볼 때, 보다 고온인 Fig. 3의 5.0 mm

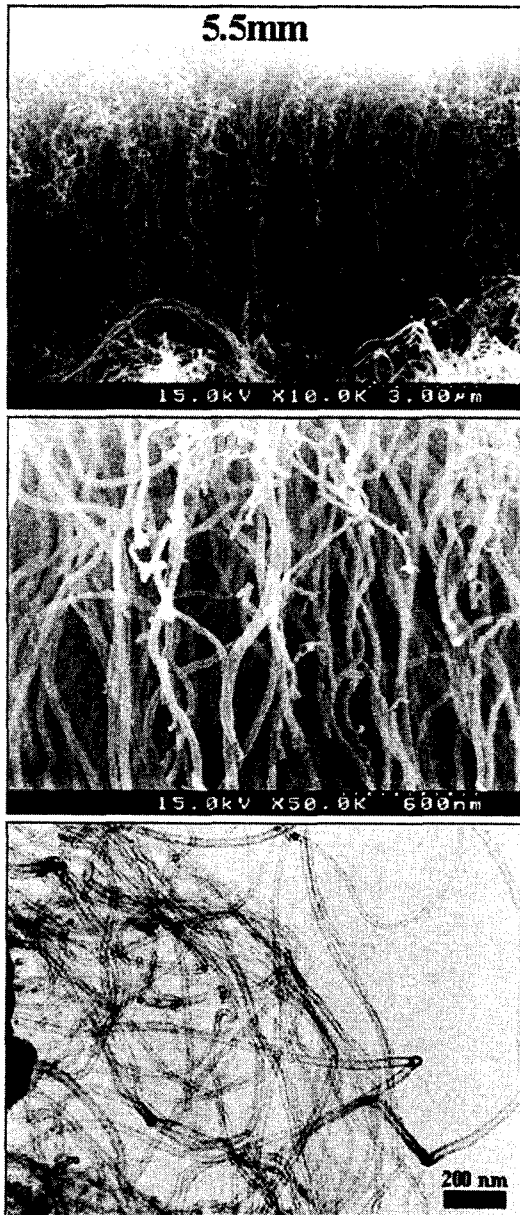


Fig. 4 10K and 50K magnified SEM images and a TEM image of carbon nanotubes formed on a Ni-nitrate-deposited substrate (radial distance from the flame center = 5.5 mm)

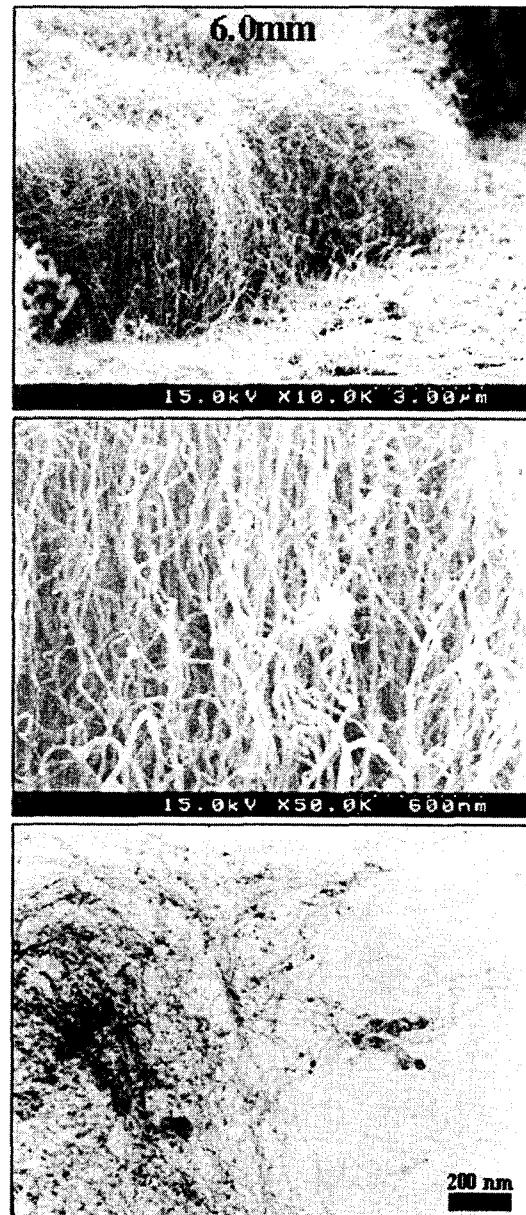


Fig. 5 10K and 50K magnified SEM images and a TEM image of carbon nanotubes formed on a Ni-nitrate-deposited substrate (radial distance from the flame center = 6.0 mm)

에서보다 생성된 나노튜브의 직경이 다소 작아진 것으로 보인다. 5.0 mm와는 달리 5.5 mm 위치에서는 기판 중심부와 외곽에서 생성물질의 차이는 거의 찾아볼 수 없었다. 5만 배의 SEM 사진 및 TEM 사진으로 미루어 볼 때 약 30 내지 50 nm 직경의 나노튜브가 주로 생성된 것으로 보인다.

한편, 반경거리 6.0 mm에서의 결과인 Fig. 5를 보면, 외형상으로는 Fig. 4와 비슷한 형태지만 5만 배 SEM 사진과 TEM 사진으로 판단해보면 생성된 나노튜브의 직경이 훨씬 줄어들었음을 알 수 있다. 이는 저자들이 이전의 연구결과⁽¹⁰⁾에서 온도감소로 인하여 생성되는 나노물질의 직경이 감소할 수 있음을 정성적으로 이미 지적한 것과 일치한다.

SEM 및 TEM 사진을 통해서 얻은 이러한 정성적인 정보를 정량적으로 도식화하기 위하여 상기의 세 반경거리에서 찍은 다수의 SEM 사진을 통해서 개별적인 튜브의 직경을 실측하였다. Fig. 3에서 5까지 살펴보면 SEM 사진의 결과에 비해 TEM 사진의 결과는 세 경우 모두 보다 작은 직경의 나노튜브를 보여주고 있다. 이미지의 해상도 등을 고려할 때 TEM 사진으로의 판별은 배제하고 5만 배의 SEM 사진만으로 각각의 직경을 실측하여, Fig. 6에 각 경우의 평균값과 표준편차

를 도시하였다. 비록 충분한 데이터 수를 확보한다고 하더라도(Fig. 6의 경우는 100개씩의 데이터) 이러한 시도는 측정자의 개인오차와 함께 각각의 SEM 이미지들의 그 위치에서의 대표성이 문제될 수 있다. 선입견을 배제하여 개인오차를 최소화하면서 각각의 이미지들은 기판 중심부와 외곽 모두에서 고르게 선별하여 이러한 단점을 개선하고자 하였다. Fig. 6의 위쪽에 도시한 온도는 기판의 온도가 아닌, R형 열전대로 측정된 연소장의 온도(Fig. 2의 상부)로서 반경거리 5 mm에서 6 mm 사이의 좁은 영역임에도 약 300도 가량의 변화를 보이고 있다. 낮아지는 온도와 더불어 생성된 나노튜브의 평균직경도 약 60 nm에서 25 nm 수준으로 감소하고 있다. TEM 사진으로 미루어 볼 때 이러한 수치는 세 경우 모두에서 실제로는 더 작을 수 있는 것으로 판단된다. 상대적으로 고온인 5.0 mm에서의 데이터는 직경이 큰 것과 작은 것이 혼재하여 표준편차가 매우 크게 나타나지만, 이에 비하여 상대적으로 저온인 6.0 mm의 경우에는 비교적 고른 크기 분포를 보이는 것으로 나타나고 있다.

온도에 따른 생성 나노튜브의 이러한 차이는 생성 메커니즘을 고려하여 고온의 촉매금속 성분과 탄소의 공급원인 탄화수소계 연료의 상호 작

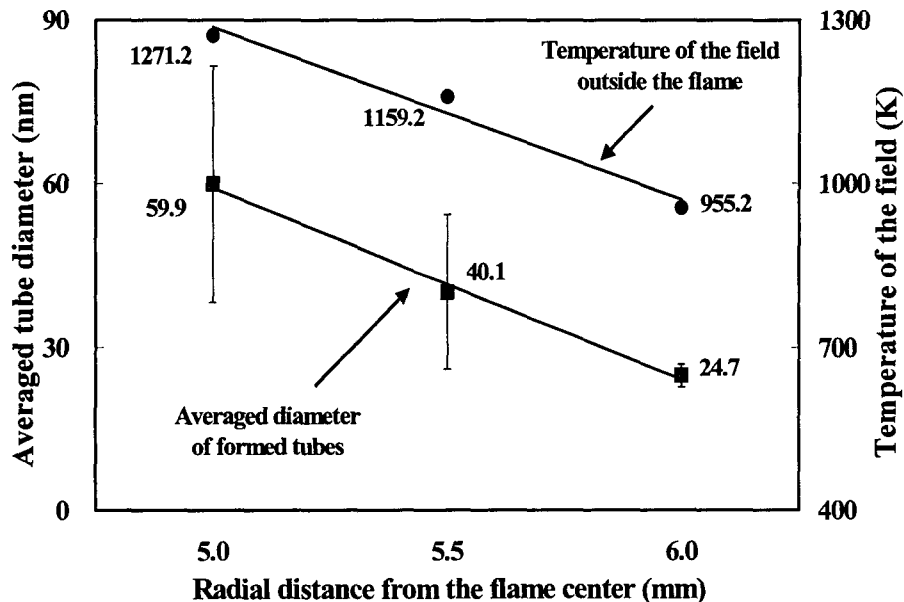


Fig. 6 Averaged tube diameters and gas temperatures with radial distance from the flame center

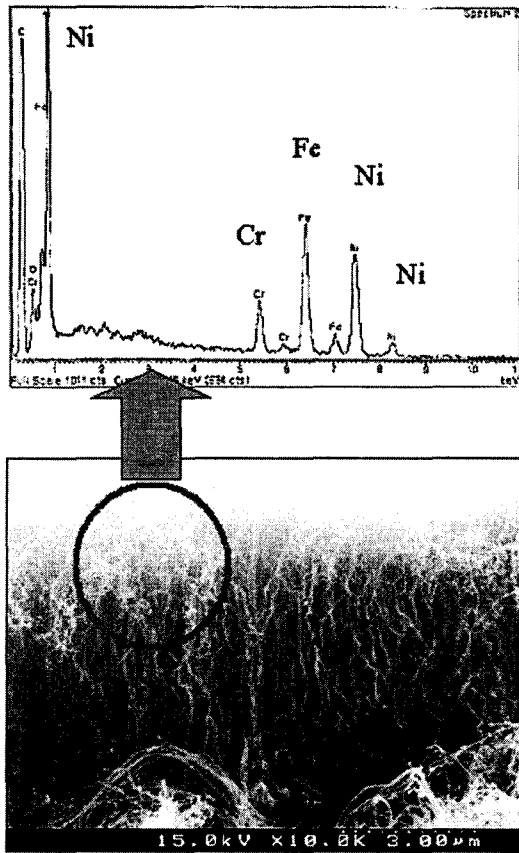


Fig. 7 SEM-EDX spectra of the formed nanotubes

용에서 원인을 찾아야할 것으로 여겨진다. 생성 매커니즘과 관련하여 향후에 이에 대한 깊이있는 연구가 필요한 것으로 사료된다.

3.3 촉매금속 입자의 영향

사용한 기판은 두께 0.2 mm의 스테인레스스틸 (SUS304)로서 망간 2%, 크롬 18 ~ 20%, 그리고 8 ~ 10%의 니켈, 그리고 다수의 철을 함유하고 있다. 여기에 금속성분의 활성을 용이하게 하고 보다 작은 금속성분을 기판에 위치시키기 위하여 니켈나이트레이트를 증착하여 사용하였다. 스테인레스스틸 기판만을 사용했을 경우와 비교하여 생성 영역에서 차별화가 가능하였지만(Fig. 2), 생성되고 성장한 탄소나노튜브가 증착한 니켈 성분에 의해서 주로 성장했음을 다시 확인하기 위하여 SEM-EDX(energy dispersive x-ray analysis) 장비를 사용하여 Fig. 7과 같이 성분을 확인하였다.

Table 1 EDX data for the bare and the nickel-nitrate-deposited substrates

Elements	Bare Substrate (wt %)	Ni-Nitrate-Deposited Substrate (wt %)
C	33.2	54.0
O	15.2	11.1
Cr	9.5	3.7
Fe	38.1	13.7
Ni	4.0	17.5

EDX 장비는 아래 사진과 같이 분석하고자하는 부분에 X선을 주사하여 반사되어 나오는 스펙트럼을 분석하여 원소들을 정량화하는 것이다. Fig. 7과 같이 생성된 나노튜브들의 주된 촉매금속이 증착시킨 니켈 성분임을 알기 위해서 기판만을 사용하여 성장시켰던 이전의 결과^(9,10)에서 측정된 EDX 정량치와 비교하여 Table 1에 비교하여 나타내었다. 기판만을 사용한 경우에는 기판의 성분 중에서 주로 크롬과 철 성분이 탄소나노물질의 성장에 기여하였지만 니켈나이트레이트를 증착한 시편의 경우에는 니켈 성분이 4배 이상 증가하였으며, 이로 미루어 볼때 증착한 니켈 성분이 나노튜브 성장의 주된 촉매금속임을 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구의 목적은 역화산화염과 촉매금속 기판을 사용한 탄소나노튜브의 화염합성에 미치는 촉매금속의 영향을 알아보기 위하여, 증착공정을 도입하여 이전의 연구결과와 금속 성분의 분포를 달리하여 결과를 비교하고자 함이었다. 또한 반경방향으로의 거리에 변화를 주어 기판의 온도를 달리하여 나노물질의 생성 및 성장특성에 대한 온도의 영향을 확인하고자 하였다.

증착시간이나 증착온도 등의 여러 요인에 따라 다를 수 있겠지만, 실험한 증착 조건 하에서의 결과로 미루어 볼 때 증착방법을 통해서 보다 작은 금속 성분의 결정(혹은 입자)을 기판 위에 분포시킬 수 있었으며, 이로 인하여 이전의 연구결과보다 훨씬 직경이 작은 20 nm 이하의 탄소나노튜브도 얻을 수 있었다. 이는 생성되는 나노튜브의 크기나 단일벽 혹은 다중벽 등의 외형적인 특징을 결정하는데 촉매금속 결정의 크기가 큰

영향을 줄 수 있음을 보여주는 것이다.

한편, 탄소나노튜브의 생성온도 범위 내에서는, 같은 조건의 증착시편에서도 반경방향 위치에 따라서 고온보다는 상대적으로 저온일 때 튜브 직경이 작음을 알 수 있었다. 이러한 온도의 영향에 대해서는 생성 매커니즘과 연관지어서 향후에 심도있는 연구가 필요하다.

후 기

본 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-041-E00019) 및 한국과학기술연구원(KIST)의 기관고유과제에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E., 1985, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature*, Vol. 318, p. 165.
- (2) Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphite Carbon," 1991, *Nature*, Vol. 354, p. 56.
- (3) Long, R. Q. and Yang, R. T., 2001, "Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, p. 2058.
- (4) Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F. A. and Gordon, A. S., 2001, "Nanotubes from Methane Flames," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 340, pp. 237~241.
- (5) Yuan, L., Saito, K., Hu, W. and Chen, Z., 2001, "Ethylene Flame Synthesis of Well-Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 346, pp. 23~28.
- (6) Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., 2000, "Diffusion Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 323, pp. 217~223.
- (7) Vander Wal, R. L., and Ticich, T. M., 2001, "Comparative Flame and Furnace Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 336, pp. 24~32.
- (8) Rao, C. N. R., Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., and Nath M., 2001, "Nanotubes," *Chemphyschem*, Vol. 2, pp. 78~105.
- (9) Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., 2003, "Effects of Catalyst Metal and Substrate Temperature on a Flame Synthesis of Carbon Nanomaterials," *J. of the Korean Soc. of Combust.*, Vol. 8 No. 2, pp. 27~33.
- (10) Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., 2003, "Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on a Substrate Coated with Metal Nitrates Using C₂H₄ Inverse Diffusion Flame," *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, in press.
- (11) Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., 2002, "Soot Concentration and Temperature Measurements in Laminar Ethylene Jet Double-Concentric Diffusion Flames," *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, Vol. 26, No. 3, pp. 402~409.