

에틸렌 역확산화염을 열원으로 사용하여 촉매금속 기판 상에 합성한 탄소나노튜브와 탄소나노섬유

이교우[†] · 정종수* · 강경태** · 황정호***

(2004년 4월 3일 접수, 2004년 7월 12일 심사완료)

Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers on a Catalytic Metal Substrate Using an Ethylene Inverse Diffusion Flame as a Heat Source

Gyo Woo Lee, Jongsoo Jung, Kyung-Tae Kang and Jungho Hwang

Key Words: Flame Synthesis(화염합성), Multi-Walled Carbon Nanotubes(다중벽 탄소나노튜브), Carbon Nanofibers(탄소나노섬유), Catalytic Metal Substrate(촉매금속 기판)

Abstract

The synthesis of Ni-catalyzed multi-walled carbon nanotubes and nanofibers on a catalytic metal substrate, using an ethylene fueled inverse diffusion flame as a heat source, was investigated. When the gas temperature was varied from 1,400K to 900K, approximately, carbon nanotubes with diameters of 20~60nm were formed on the substrate. In the regions where the gas temperature was higher than 1,400K or lower than 900K, iron nanorods or carbon nanofibers were synthesized, respectively. Based on the quantitative analyses of large amount of SEM and TEM images, the nanotubes formed closer to the flame had a tendency of having larger diameters. HR-TEM images and Raman spectra revealed that carbon nanotubes synthesized had multi-walled structures with some defective graphite layers at the wall. Based on the graphite mode of the Raman spectra, it was believed that the optimal synthesis could be obtained as the substrate was positioned at between 5.5mm and 5.0mm, from the flame axis.

1. 서 론

플러렌과 탄소나노튜브는 흑연과 동일한 원자 구조를 가지지만 외형적인 형태가 다르기 때문에 서로 다른 명칭을 사용하고 있으며 응용분야도 다르다. 이 세 가지 물질의 근간으로 볼 수 있는 흑연에서 각각의 탄소 원자는 이웃한 탄소원자 3개와 강한 σ 결합을 가지고 적층된 흑연 면(graphite layers)과는 비교적 약한 π 결합을 갖는다. π 결합을 갖는 면(graphite layer)과 면 사이는 0.334nm, σ 결합을 가지는 이웃한 원자와는

0.142nm의 거리를 가진다. 플러렌(특히 C_{60})은 탄소원자 60개로 이루어진 축구공 모양이며, 탄소나노튜브는 흑연 면이 말린 튜브 형태를 가진다. 흑연나노섬유, 탄소나노필라멘트 등으로도 불리는 탄소나노섬유는 흑연 면이 섬유축 방향으로 적층된 형태로 나타난다. 흑연 면이 섬유의 축과 일정 각도를 가지면서 배열되어 있다.

탄소를 함유한 가스와 고온의 금속입자가 상호 반응하여 탄소섬유가 형성된다는 것은 1890년대에 처음으로 보고되었고, 전자현미경이 보급되기 시작한 1950년대에 들어서면서 구체적인 구조가 밝혀지기 시작하였으며, 1970년대부터 본격적인 연구가 이루어졌다. 대표적인 것이 Baker와 Harris⁽¹⁾의 연구이다. 이들은 탄소섬유의 생성모형을 고온의 금속입자에 탄화수소가 용융되고 확산, 석출되어 섬유 몸체를 형성하는 과정으로 제시하였다. 일반적으로 탄소나노섬유는 2-100nm의 직경과 5-100 μ m 가량의 길이를 가진다. 탄소나

* 회원, 한국과학기술연구원(KIST) 대기자원연구센터

** 회원, 생산기술연구원 생산시스템본부 청정설계기술팀

*** 회원, 연세대학교 기계공학과

† 책임저자, 회원, 한국과학기술연구원 대기자원연구센터

E-mail : gwlee@kist.re.kr

TEL : (02)958-6702 FAX : (02)958-5805

노섬유는 넓은 비표면적, 높은 전기전도성과 기계적 강도 등을 보이는 탄소동소체로서 수소저장매체, 촉매담지, 전자파차폐, 정전기 방지용 전도성 코팅제, 필터, 선택적 흡착제, 축전기의 분극성 전극재 및 고성능 2차전지의 분극재 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

한편, 1985년에 Kroto와 Smalley가 탄소의 동소체(allotrope)의 하나인 플러렌을 처음으로 발견한 이후,^(2,3) 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 일본 전기회사(NEC) 부설 연구소의 Iijima가 아크방전(arc discharge)법을 사용하여 흑연(graphite)의 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM 으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하였다.⁽⁴⁾ 이때 성장된 탄소나노튜브의 길이는 수십 nm에서 수 mm였으며, 외부직경은 2.5~30nm였다. 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 생산 및 응용분야 등에서 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 구체적인 응용분야로 연구되고 있는 것으로는 전자방출원(electron emitter), VFD (vacuum fluorescent display), 백색광원, FED (field emission display), 리튬이온 2차 전지 전극, 수소저장 연료전지, 나노와이어, 나노캡슐, 나노핀셋(nano tweezer), AFM (atomic force microscope) / STM (scanning tunneling microscope) 팁(tip), 단전자 소자, 가스센서, 의공학용 미세 부품, 고기능복합재 등이 있다. 특히 중량 당 수소저장 능력이 매우 크므로 차세대 연료 저장장치로서 실용 가능성이 높다고 알려져 있다. 또한 최근에는 다이옥신 및 중금속 등의 미량독성물질의 효과적인 흡착 제거기술이 제안되기도 하였다.

1992년 Ebbesen과 Ajayan⁽⁵⁾은 전기방전법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성할 때 챔버 내의 헬륨 압력을 높일 경우 흑연 음극 상에서 탄소나노튜브의 합성 수율이 크게 증가한다는 사실을 발표하였으며, 1993년에는 IBM의 Bethune 등⁽⁶⁾과 NEC의 Iijima와 Ichishi⁽⁷⁾가 전기방전법을 사용하여 직경이 1nm 수준인 단일벽 나노튜브(single-walled nanotube; SWNT) 합성을 발표하였다. 이어서 1996년 Thess 등⁽⁸⁾은 레이저 증발법(laser vaporization)으로 직경이 균일한 SWNT를 고수율로 성장시키는 방법을 발표하였고, 1998년에 Ren 등⁽⁹⁾이 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 유리기관 위에 수직으로 배향된 고순도의 탄소나노튜브를 합성시킴으로써, 탄소나노튜브의 합성과

응용기술 면에서 획기적인 진전을 가져오게 되었다.

이상에서 기술한 전기를 열원으로 사용하는 다양한 합성의 결과를 비교 분석해 보면, 탄소나노튜브나 나노섬유의 생성 및 성장에는 기체 상태의 탄소, 탄소를 고체 상태의 흑연 면(graphite layers)으로 변화시키는 촉매금속, 그리고 이 촉매금속이 활성화되어 역할을 할 수 있도록 해주는 온도 등의 적절한 주위환경이 세 가지 필수적인 요소이다. 본 연구와 같은 탄소나노물질의 합성에 있어서 촉매금속, 즉 전이금속의 활성을 위해서는 열원이 필수적이며 대다수의 합성법에서는 전기로, 전기방전, 고출력 레이저, 전기 플라즈마 등의 다양한 방법으로 전기를 사용한다. 본 연구에서와 같이 전기 대신 화염을 열원으로 사용하는 것은 생산단가를 낮출 수 있고, 궁극적으로는 스케일 업을 통해서 대량생산 체제로 갈 경우에 경제성은 더욱 차이가 날 것으로 예상된다. 또한, 일반적으로 화염을 이용한 물질합성의 장점으로 화염 내부에 다른 물질의 첨가를 통한 생성물질의 도핑(doping)이 용이하다는 것이다.

화염을 열원으로 사용하여 탄소나노튜브를 생산한 예가 최근에 몇 가지 결과가 발표되었는데 그에 관해 살펴보면 다음과 같다. 먼저 Yuan 등^(10,11)은 주위에서 흔히 볼 수 있는 정상확산화염에서 매연입자를 연구하던 중 화염대 내에 스테인리스 스틸 그리드를 삽입하여 포집한 입자를 분석하던 중 다중벽 탄소나노튜브가 생성되었음을 발견하였다. Vander Wal 등⁽¹²⁻¹⁶⁾은 과농한(fuel riched) 예혼합화염의 하류에 메탈나이트레이트를 미립화하여 분무한 다음, 그 하류에서 TEM 그리드 샘플링을 통하여 나노튜브의 생성을 확인하였다. 이들의 연구 역시, 분무된 전이금속이 존재하는 지역에서는 과농화염 하류이므로 산소가 희박한 상태이다. 이와는 달리 Saveliev 등^(17,18)은 대항류 확산화염을 이용하여 나노튜브의 생성을 보고하였는데, 화염대를 기준으로 연료 측에 전이금속으로 쓰일 수 있는 금속막대를 삽입하고 그 표면에서 나노물질을 합성하였다. 생성된 나노물질은 다수의 탄소덩어리가 함유된 다중벽 나노튜브였다. 이상 연구결과는 확산화염, 예혼합화염, 그리고 대항류 확산화염 등을 열원으로 사용하였으며, 공통적으로 나타나는 생성지역의 특징은 산소가 배제된 탄소 분위기, 전이금속(또는 촉매금

속), 그리고 열원에 의한 적절한 온도로 대표될 수 있다. 이는 기존의 전기를 열원으로 사용하는 합성방법들에서 공통적으로 지적되는 사항들이었다. 그러나 상기 세 그룹의 연구는 공통적으로 정성적인 합성결과, 즉 생성될 수 있음을 보여주는 하였지만, 열원으로 사용된 화염을 조절하는데 한계가 있었기에 정량적인 데이터를 얻지는 못한 것으로 사료된다. 즉, 샘플링을 위해서 화염에 교란을 주거나, 촉매금속을 적정 위치에 두기 위하여 프로브를 화염대에 걸쳐서 설치하였다.

이러한 기존의 연구들과는 달리 본 연구팀에서는 역확산화염의 복사열을 열원으로 사용하였기 때문에, 화염을 간섭하거나 프로브가 화염대와 접촉하지 않으면서도 반경방향으로 촉매금속을 함유한 시편의 위치를 달리하여 시편 상에서의 합성온도를 조절할 수 있었다. 초기의 연구에서는 하나의 스테인리스스틸 시편을 사용하여 제한적인 성장을 보였으며,⁽¹⁹⁾ 이후 두 장의 시편을 포개어 그 사이에서 나노물질을 성장시키는 것이 효과적임을 알게 되어 여러 변수들에 대한 영향을 고찰하였다.⁽²⁰⁾ 스테인리스스틸 기판 자체가 함유하는 금속성분을 이용하였던 이 두 결과에서는 주로 탄소나노섬유를 합성할 수 있었으며 반경거리별 생성영역도 1.5mm 이내의 좁은 영역으로 제한되어 나타났다. 이러한 단점을 극복하고 보다 저온 영역에서도 촉매금속의 활성화를 유도하기 위해서 스테인리스 스틸의 표면에 메탈나이트레이트(니켈 및 철)를 녹인 후 도포하여 시편으로 사용하였으며, 결과적으로 반경거리별 온도차에 따른 생성 나노물질의 성상을 구분할 수 있었으며 일부 구간에서는 다중벽 나노튜브의 생성을 확인하였다.⁽²¹⁾ 또한 메탈나이트레이트를 보다 미세한 입자로 기판 상에 위치시키기 위하여 기상 증착의 방법으로 기판에 코팅하여 사용함으로써 보다 개선된 탄소나노튜브의 합성결과를 얻을 수 있었다.^(22,23)

이상에서 살펴본 기존연구들을 바탕으로 본 논문에서는 역확산화염과 촉매금속 기판을 사용한 탄소나노물질의 합성결과를 정리하고, 온도나 기판의 반경방향 위치 등의 합성에 최적의 조건을 제시하고 생성영역을 구분하고자 한다. 역확산화염은 연료가 산화제를 둘러싸는 형태로서, 이를 이용하면 정상확산화염을 사용하는 방법과 비교할 때 촉매금속의 반경방향 위치 조절을 통하여

온도 등의 정량적인 변수를 손쉽게 조절할 수 있으며, 합성이 화염대 외부에서 일어나므로 화염을 교란하지 않고 실험을 진행할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 역확산화염을 이용하면, 간단한 실험장치 만으로도 산화제가 배제되는 조건을 만들 수 있게 된다. 촉매금속을 공급하는 방법으로는 스테인리스 스틸 기판을 사용하고, 생성가능 영역의 확대를 위하여 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nickel nitrate, hexahydrate)를 기판에 기상 증착(deposition)하여 함께 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치의 구성은 열원으로서의 화염, 탄소 공급원으로서의 탄화수소계 연료, 그리고 촉매금속 공급원인 기판(substrate)으로 크게 구분 지을 수 있다. 그밖에 부수적인 부분으로는 버너 및 기판을 원하는 지점에 위치시킬 수 있는 이송 및 제어 시스템, 연료와 산화제, 희석제 등을 정량 공급하는 유량제어 시스템, 열전대를 이용한 온도 측정 시스템, 배기 후드 시스템, 촉매금속 기판 전처리 시스템 등으로 나눌 수 있다. Fig. 1은 전반적인 실험 장치의 구성도를 보여주고 있다. 부분적으로 살펴보면 다음과 같다.

버너는 일반적으로 매연입자(soot particles) 연구에서 널리 사용되고 있는 내경 11mm와 94mm의 동축관으로 구성되는 동축류 버너를 사용하였는데, 일반적인 확산화염과는 반대로 중앙으로 공급되는 산화제를 주위의 연료가 둘러싸는 역확산화염 형태로 사용하였으며, 외부공기와 연료의 혼합을 차단하기 위하여 파이렉스유리 등으로 만들어진 굴뚝(chimney)을 설치하였다. 질소로 희석된 에틸렌을 연료로 사용하고, 중앙으로 공급되는 산화제로는 공기를 사용하였다. 장치 그림의 좌측에는 촉매금속 기판이 삽입되는 상태를 나타낸 그림인데, 우측의 그림처럼 화염의 외부에 기판을 위치시켜 화염으로부터의 복사열을 열원으로 이용하게 된다. 일반적으로 확산화염에서는 1300-1600K 가량의 온도 범위에서 매연입자의 생성과 성장이 이루어진다고 알려져 있다.⁽²⁴⁾ 이 경우 생성 및 성장이 나타나는 지역은 화염면(flame front)을 기준으로 연료측이며, 화염면과 함께 유선을 따라 성장하면서 하류에서 화염면을 빠져나가면서 고온(1700K 이상)의 산화지역에서 산화되

거나(non-sooting flame), 외부로 배출(sooting flame) 된다. CVD (chemical vapor deposition) 합성 방법의 반응온도에서 알 수 있듯이 탄소나노튜브 나 나노섬유 등의 나노물질은 매연입자의 생성 및 성장 지역보다는 저온인 1400K 이하의 연료 측에서 생성이 가능하다. 즉, 매연 지역의 안쪽(정상확산화염) 혹은 바깥쪽(역확산화염)에 촉매 금속이 존재한다고 가정하면, 탄소나노튜브 혹은 나노섬유 등의 탄소나노물질이 생성될 수 있음을 의미한다. 정상확산화염에서는 촉매금속을 기관과 고온 프로브 등을 사용하여 화염 내부에 직접 공급하고 체류시간을 확보하여 성장시키는 방법이 가능하다. 하지만 이 경우에는 화염대를 간섭하고 프로브가 화염면에 걸쳐서 위치하게 되며, 좁은 생성영역 내에서 존재하는 기관을 통해서 어떠한 정보를 얻어내는 것도 불가능하게 된다. 반면, 본 실험에서 사용한 역확산화염을 사용하면 촉매금속 기관이 화염면 외부에 있기 때문에 프로브 등의 촉매금속 삽입기구가 화염대를 간섭하지 않게 되고, 화염면 외부에서 반경 방향으로 기관의 위치를 조절하여 생성조건, 즉 기관의 온도나 화학종의 농도 변화를 통해서 나노물질의 생성 및 성장에 대한 정보를 얻을 수 있게 된다. 이러한 장점이 있기는 하지만 정상확산화염에 비해서 연료소모가 많고 외부 공기와의 차폐가 필요하며, 미연(unburned) 상태로 배출되는 연료에

대한 처리가 필요하다는 단점이 있다.

연료, 산화제 및 희석제의 유량은 MFC(mass flow controllers, MKS Co.)를 통해서 이루어졌다. 연료로는 고순도(99 % 이상)의 에틸렌을 사용하였으며, 중앙의 공기유량은 0.8 lpm(liters per minute), 외부의 연료 측은 에틸렌 5 lpm과 질소 30 lpm을 각각 예혼합하여 공급하였다. 이러한 유량 조건은 닫힌 상태(tip-closed)의 화염을 만들기 위해서 설정되었다. 생성되고 성장한 매연이 산화과정을 거치지 않는 역확산화염의 구조적인 특징과 탄소나노물질이 1400K 이내의 온도에서도 합성이 가능하다는 점 때문에 다량의 질소 희석을 통해서 불순물인 매연입자의 생성 및 성장 자체를 억제하고자 하였다. 생성된 역확산화염은 가시 화염길이가 20mm 내외였으며, 질소 희석이 충분하였기에 전체적으로 청염(blue flame)이었다.

촉매금속을 함유한 기관(substrate)으로는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 두께 0.2mm의 스테인리스 스틸(SUS304)을 사용하였다. 망간 2%, 크롬 18-20%, 니켈 8-10%, 그리고 70% 가량의 철을 함유하고 있다. 시편을 폭 2.5mm로 소형 규격화하고, Fig. 1의 우측에 확대한 그림과 같이 유동방향과 일치하게 배치하여 기관이 화염면(flame front)과 마주보게 하였으며, 반경방향으로의 공간 해상도를 확보하고 시편 전체에서 표면온도의 편차를 최소화 하고자 하였다. 기관의 화염 축방향

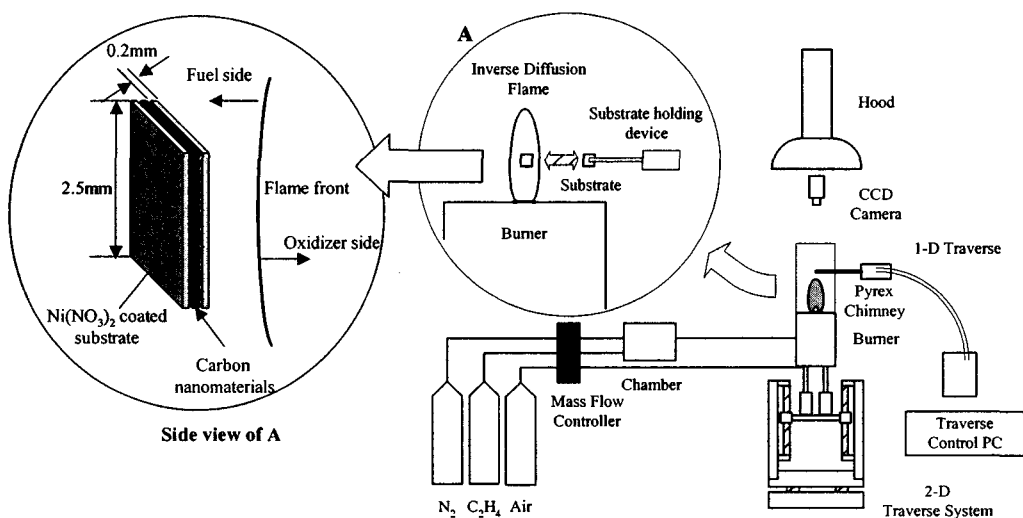


Fig. 1 Schematics of the experimental setup and flame geometry

위치는 버너 팁(tip)에서 10mm 높이로 정하고 기판의 중심부를 위치시켰다. 기판과 화염과의 상대 위치는 하류 측에 설치된 CCD 카메라를 통해서 모니터링 되었으며, 기판은 별도의 1축 이송대에 부착된 정밀한 핀셋(tweezers)으로 잡아주었다. 초기의 실험에서는 낱장의 기판을 반응지역에 위치시켰는데, 생성의 흔적은 보였지만 충분한 체류시간에도 불구하고 성장이 매우 제한적이고 성장한 나노물질의 길이가 매우 짧은 상태였다. SEM 사진을 분석하던 중 기판을 잡고 있던 삽입기구(tweezer)와 기판 사이에서 나노물질이 상당한 길이로 성장한 것을 확인할 수 있었다. 이는 직접적인 복사열보다는 기판 자체가 달궈지는 간접적인 열원이 효율적이었음을 보여주는 결과이다. 또한 기판을 중심으로 화염면과 반대쪽인 후면에서는 생성 나노물질이 급격히 냉각되는 반대 요인으로 성장이 어려움을 알 수 있었다. 이러한 사실을 바탕으로 보다 안정적인 성장을 위하여 기판을 두 장씩 포개어 산화제가 배제된 고온부에 위치시켜 그 사이에서 나노물질을 성장시켰으며, 결과적으로 매우 양호한 성장을 얻을 수 있었다. 초기의 실험을 제외하고는 모두 포개어진 두 장의 판(stainless steel plates) 사이에서 나노물질의 성장이 이루어졌다.

초기실험에서는 촉매금속의 공급원을 기판 자체에 포함된 금속성분만으로 국한시켰지만, 생성되는 나노물질이 반경방향 거리 변화에 매우 민감하게 반응하여 반경방향으로 1mm 이내의 제한적인 지역에서만 생성되었다. 이는 급격한 온도 변화에 비하여 생성물질의 변화를 관찰하는데 있어서 매우 제한적이고 실험의 재현성 및 결과해석을 어렵게 하였다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 니켈성분을 함유하고 있는 니켈나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 증기(vapor) 상태로 증착(deposition)한 기판을 사용하였다. 기판 자체의 영향은 체류시간 및 반경방향 거리의 차이 등으로 충분히 구별이 가능하였다. 즉 시편 내부에 있는 금속성분보다는 표면에 묻어있는 금속의 활성이 보다 낮은 온도 및 작은 체류시간에서 가능하였으므로 시편 자체에서 나온 금속성분과는 구분이 가능하였다. 결과적으로 기판 표면상의 니켈 성분에 의해서 생성 및 성장이 개선되어 생성범위를 확대하는 결과를 가져오게 되었다.

열원인 버너를 정해진 지점에 위치시키기 위하

여 2축 이송시스템을 사용하고, 기판의 삽입 및 후퇴를 위하여 별도의 1축 이송시스템을 사용하였다. 기판의 온도변화 영향을 보기 위하여 화염의 중심축에서부터의 반경방향 거리를 4mm부터 7mm까지 0.5mm 간격으로 변화시켰다. 기판의 체류시간은 120초를 기준으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

기판의 위치를 화염 중심축에서 반경방향 거리를 4.0mm부터 7.0mm까지 변화시켰는데, Fig. 2와 같은 다양한 형태의 탄소나노물질이 반경거리별 각 위치에서 생성되고 성장하였다. Fig. 2의 SEM 이미지는 각각 반경방향 거리 6.5, 6.0, 5.5, 5.0mm에서의 결과를 5만 배로 찍은 대표적인 SEM 사진이다. 생성된 나노물질은 대략 20-60nm 가량의 직경을 가지며 길이는 수 μm 에서 10 μm 수준까지 성장한 것으로 보인다. 또한 정성적으로는 고온부인 화염면에 가까워질수록 생성물의 직경이 커짐을 볼 수 있다. 네 위치 중에서 가장 고온인 반경거리 5.0mm에서의 결과인 (d)에서는 기판의 중앙 일부 지역에서만 나뭇가지 형상의 나노물질이 보였고 대부분의 지역에서는 길이 혹은 형상의 편차는 있지만 나노섬유 혹은 나노튜브의 형태를 보이고 있다. 화염의 중심축에서의 반경거리가 5.5mm와 6.0mm인 (c)와 (b)에서는 상당한 균집 형태의 수직으로 성장한 섬유 혹은 튜브 형태를 볼 수 있는데, 매우 조밀하게 성장하였다. 반경거리 6.5mm에서의 결과인 (a)의 경우에는 생성밀도는 매우 높지만 길이 측면에서는 다른 경우에 비하여 다소 부족함을 알 수 있다.

이러한 나노물질들이 적층된 흑연 면(graphite layers)으로 내부가 채워진 나노섬유의 형태인지 아니면 다중벽이나 단일벽으로 구성된 나노튜브 인지를 확인하기 위하여 TEM 분석을 시도하였으며, Fig. 3에 제시하였다. 내부의 빈 공간(inside hollow)이 확연히 드러나는 다중벽(multi-walled) 탄소나노튜브가 복잡하게 얽힌 상태로 성장해 있음을 볼 수 있다. Fig. 3의 아래쪽의 이미지는 HR(high-resolution)-TEM으로 찍은 탄소나노튜브의 팁 부분의 모습으로서, 이 경우에는 직경이 약 25nm 가량의 다중벽(multi-walled) 탄소나노튜브임을 확인할 수 있다. 팁(tip) 부분의 검은 색 영역이 촉매금속이 존재하는 부분이며, 이는 TEM -

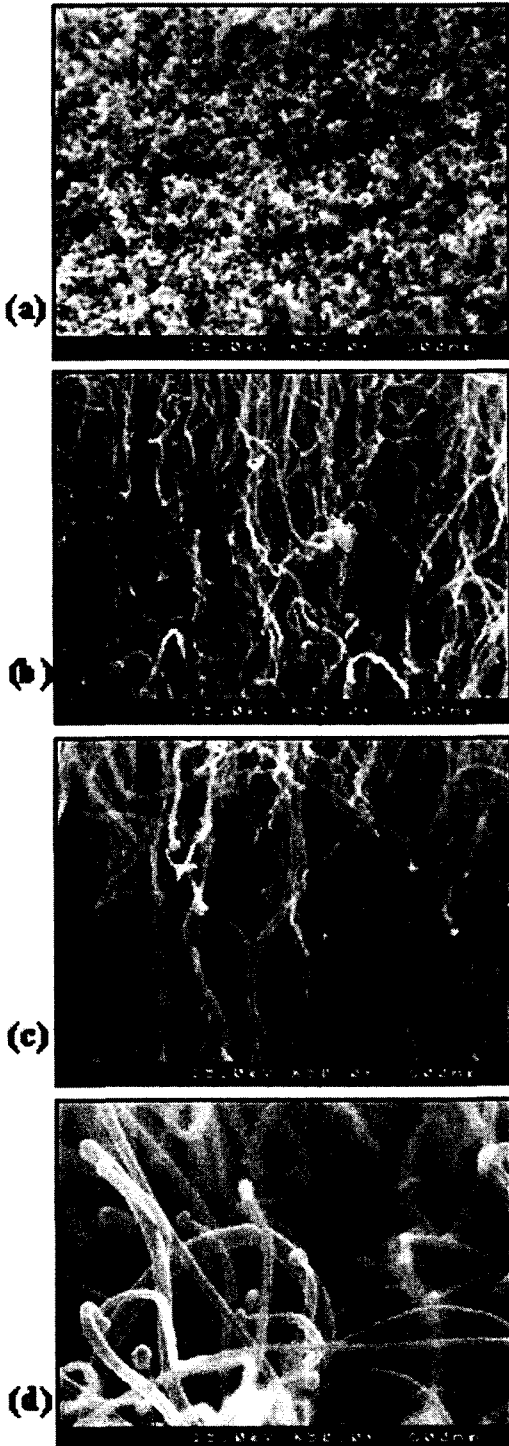


Fig. 2 50K magnified SEM images of nanomaterials formed on a substrate, (a) $r=6.5$, (b) $r=6.0$, (c) $r=5.5$, (d) $r=5.0\text{mm}$

EDS (energy dispersive x-ray spectrometer) 분석으로 니켈 결정임을 확인하였다. 팁 주위와 이어지는 몸체를 15-18 겹의 흑연 면(graphite layers)이 둘러싸고 있음을 뚜렷이 볼 수 있다. 몸체(nanotube body)를 형성하는 흑연 면과 외부 경계가 뚜렷하지 못한 것은 탄소 덩어리들(carbon clusters)이 몸체에 부착되는 점 등에서 그 원인을 찾을 수 있다. 한편 비어있어야 하는 내부의 공간에는 비정질(amorphous) 상태의 철(Fe)이 존재함을 역시 EDS로 확인하였다. 반경거리 5.0, 5.5, 6.0mm에서의 결과는, Fig. 3의 TEM 이미지와 유사한 형태의 다중벽 나노튜브가 생성되었으며, 상대적으로 저온인 6.5mm에 위치한 기관에서는 내부의 빈 공간을 볼 수 없는 나노섬유의 형태로 나타났다.

한편, 반경거리 5.0mm인 기관의 중앙 일부와 4.5mm 위치의 기관 대부분 영역에서는 Fig. 4의 SEM 및 TEM 이미지에서 보는 것과 같은 나뭇가지 형태(tree-branch-shaped)의 나노물질이 생성된 것을 볼 수 있었다. 이는 나노섬유나 나노튜브와는 다른 새로운 형태의 나노물질이며, 보다 고온, 즉 화염에 보다 가까운 지점에서 생성되었다. 이 나노물질은 EDS 분석결과, 철(Fe, iron) 성분의 나노로드(nanorods)로 판명되었다. Fig. 3의 HR-TEM 이미지처럼 다수의 나노튜브에서는 내부의 빈 공간에 비정질의 철 성분이 있음을 EDS로 이미 확인한 바 있었다. 이 철 성분은 기관 자체에서 활성화된 것으로서 고온 부분에서만 중점적으로 나타난다. 즉, 기관이 삽입되어 체류시간 동안 온도가 상승될 때 튜브의 생성에 적합한 온도가 되면 내부에 비정질의 철을 포함하여 성장한 후 임계점 이상의 고온이 되면 외벽에 해당하는 탄소나노튜브의 벽면이 산화되어 파괴되는 것으로 사료된다. 역확산화염의 외부이므로 산소가 배제되지만 본 연구에서는 가시 화염면(visual flame front)이 3.5mm에서 4.0mm사이 에 있기 때문에 4.5mm에 위치한 기관은 화염면 내부에서 확산된 산소가 일부 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 이에 대한 것은 본 연구의 범위에서 벗어나는 것이지만 매우 흥미로운 것으로 향후에 추가 실험이 필요하다.

Fig. 5에서는 이상의 SEM 및 TEM 이미지로 살펴본 결과를 반경방향 위치에 따라 도식화 하

였으며, R-형(Pt - Pt/13%Pd) 열전대를 사용하여 측정된 화염면 주위의 온도를 함께 표시하였다. 열전대 접점의 크기를 최소한으로 하고, 급속 삽입법(rapid insertion measurement technique)을 적용하여 열전대가 화염대를 통과하는 시간을 최소화하여 온도를 측정하고자 하는 위치까지 도달하는 경로에서의 매연입자 부착을 최소화 하였다. 또한, 직경이 50 μm 인 세선(fine wire)의 열전대를 사용하여 접점의 온도 반응성이 좋기 때문에 매연입자의 본격적인 부착 이전에 화염의 실제온도에 가깝도록 측정이 가능하도록 하였다.^(25,26) 측정 결과로 미루어볼 때 화염면(flame front)의 위치는 화염의 중심축에서 3.5-4.0mm 사이에 존재하는 것으로 보이며 최고온도는 1650K를 넘는다. 최고온도가 일반적인 에틸렌화염의 화염온도보다 훨씬 낮은 것은 매연 생성을 억제하기 위하여 연료를 다량의 질소로 희석해서 투입하였기 때문이

다. 이 온도분포는 단순히 연소장의 온도를 나타낸 것으로서, 본 실험에서의 기판 상의 생성과 직접 관계되는 기판 자체의 온도보다는 약간 높은 것으로 예상된다. 결과를 정리해보면, 기판들의 경계면(interface)을 기준으로 그림에서 표현된 것처럼 연소장의 온도가 약 1,400K에서 900K인 지역이 탄소나노튜브의 생성가능 영역으로 나타났다. 이는 일반적으로 화학기상증착법(CVD법) 등에서 합성에 사용하는 온도와 일치하는 결과이다. 즉, 이 지역에서는 촉매금속(전이금속) 및 탄화수소가 존재한다면 금속의 활성화에 필요한 온도 및 탄화수소의 열분해에 필요한 온도가 만족되므로 나노튜브의 생성이 가능하게 되는 것이다. 폭 3mm의 작은 영역이지만 온도측정 결과에서 보듯이 4.0mm와 7.0mm 사이에서 연소장의 온도는 1000도 가까이 변화하며 매우 급격한 구배를 나타낸다. 그림에 표시된 것처럼 대략 1400K 이상

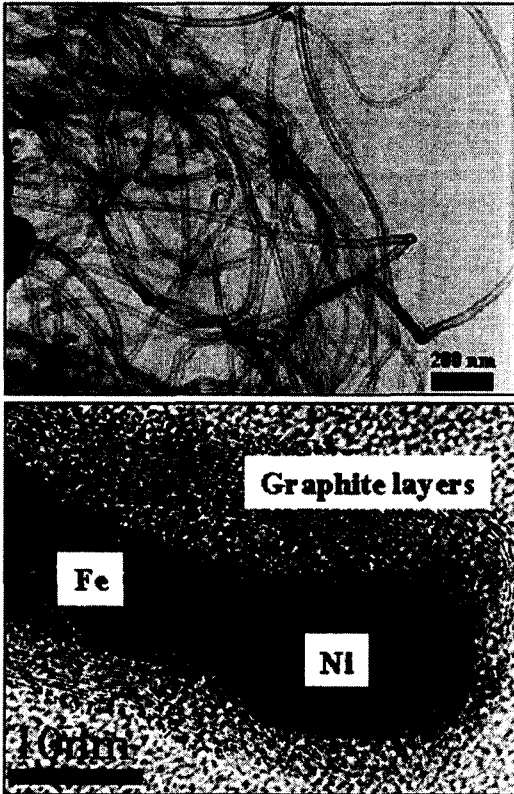


Fig. 3 TEM and HR(high resolution)-TEM images of carbon nanotubes formed on a substrate, $r=5.5\text{mm}$

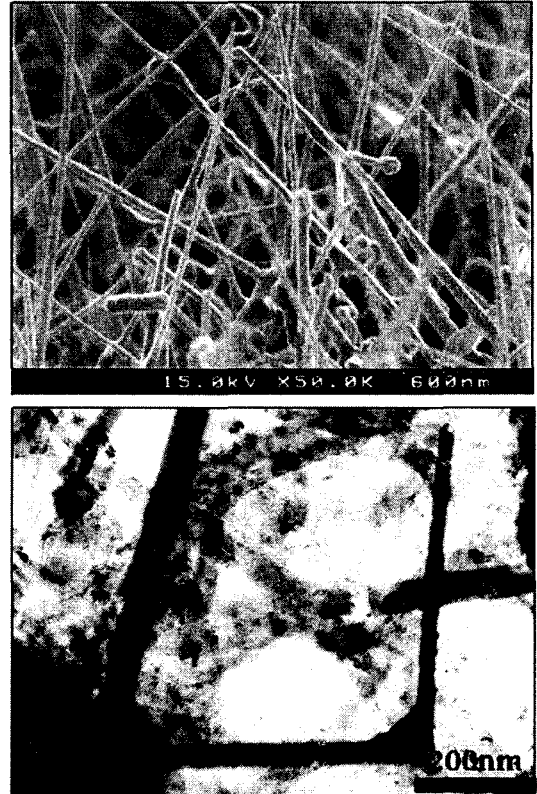


Fig. 4 50K magnified SEM and TEM image of iron(Fe) nanorods formed on a substrate, $r=4.5\text{mm}$

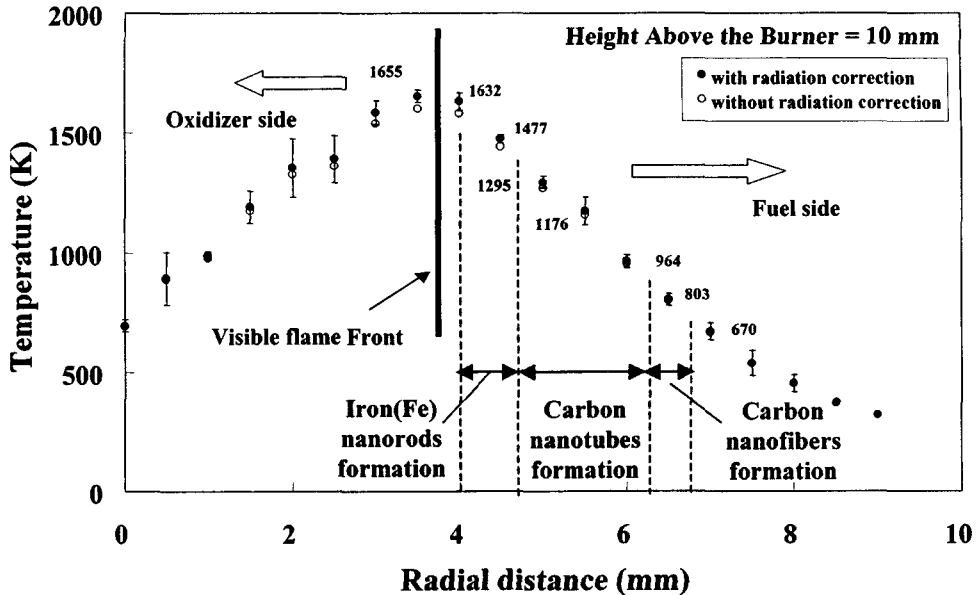


Fig. 5 Temperature distributions showing three formation regions

의 고온부, 1400K부터 900K 사이의 중간, 그리고 900K 이하에서 700K까지의 저온부에서 각각 철(iron) 나노로드(nanorods), 탄소나노튜브, 탄소나노섬유가 생성되었다.

한편, Fig. 3에서 HR-TEM 이미지로 다중벽 탄소나노튜브의 존재를 확인하였지만, 이는 전체 기판(substrate)의 관점에서 보면 매우 작은 몇 개의 부분에서 확인한 것이다. 때문에 FT-Raman 스펙트럼 분석(inVia Raman Microscopy, Renishaw Inc.)을 통해서 대략 직경 $10\mu\text{m}$ 이내의 영역에 대한 전반적인 분석을 시도하였다. 사용한 광원은 파장이 514.5nm 인 아르곤이온 레이저였다. Fig. 6의 FT-Raman 결과는 합성된 탄소나노튜브의 일반적인 특징을 잘 나타내고 있다. 탄소나노튜브의 벽면을 구성하는 흑연 면(graphite layers)의 Tangential C-C stretching G(graphite) peak는 약 $1,595\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, 약 $1,355\text{cm}^{-1}$ 부근에서 흑연 벽면의 결함(defects)이나 벽면에 부착된 탄소 덩어리(carbon clusters) 등에 의해서 나타나고 있는 D(defect) peak가 나타났다. 이 결과로 미루어 볼 때, 생성된 나노튜브는 흑연 면 자체에 부분적으로 여러 결함이 존재하거나 탄소덩어리 등 일부의 불순물이 벽면에 부착되어 있는 것을 알 수 있다.

앞서 살펴본 것과 같이 연소장의 온도로 인하여 야기되는 가장 큰 변화는 구간에 따라 철(Fe)-나노로드, 탄소나노튜브, 나노섬유가 생성된다는 데 있다. 또한 Fig. 2의 SEM 이미지에서 이미 지적한 대로, 나노튜브의 생성 구간만을 세분해보면 온도가 올라갈수록 편차는 있지만 전반적으로 튜브의 직경이 증가하는 것으로 확인되었다. 또한, 다수의 HR-TEM 이미지를 정성적으로 분석한 결과, 고온으로 갈수록 나노튜브의 벽면(walls)의 수는 감소하며, 내부의 빈 공간은 상대적으로 더 넓어지는 것으로 나타났다. SEM 및 TEM 이미지를 통해서 얻은 정성적인 정보를 정량적으로 도식화하기 위하여 상기의 탄소나노튜브의 생성영역에서 찍은 다수의 SEM 이미지를 통해서 개별적인 튜브의 직경을 실측하였다. 이미지의 해상도 등을 고려할 때 TEM 이미지로의 판별은 배제하고 5만 배의 SEM 이미지만으로 각각의 직경을 실측하여, Fig. 7에 각 경우의 평균값과 표준편차를 도시하였다. 비록 충분한 데이터 수를 확보한다고 하더라도(Fig. 7의 경우는 100개씩의 데이터) 이러한 시도는 측정자의 개인오차와 함께 각각의 SEM 이미지들의 그 위치에서의 대표성이 문제시될 수 있다. 선입견을 배제하여 개인오차를 최소화하면서 각각의 이미지들은 기판 중심부

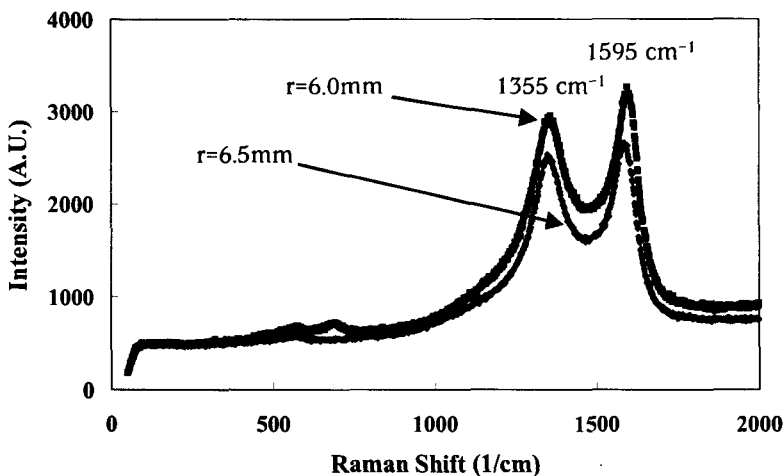


Fig. 6 FT-Raman spectrum of carbon nanotubes formed on a substrate

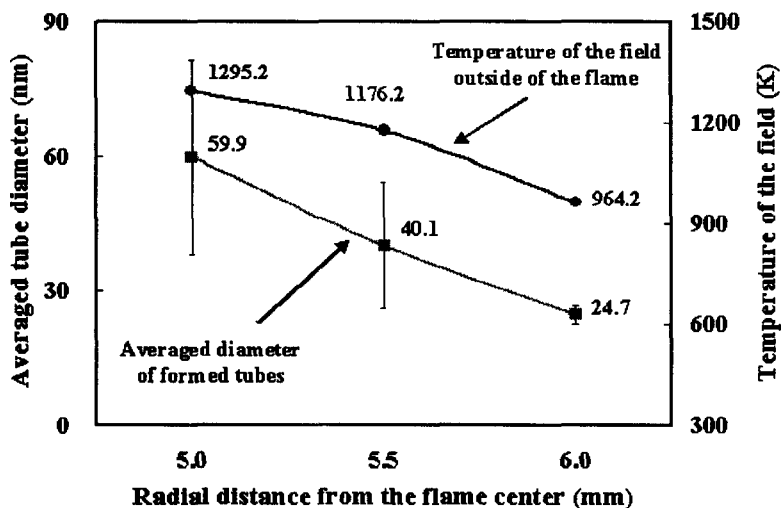


Fig. 7 Averaged tube diameters and gas temperatures along the radial distance from the flame center

와 외곽 모두에서 고르게 선별하여 이러한 단점을 개선하고자 하였다. 반경거리 5mm에서 6mm 사이의 좁은 영역임에도 연소장의 온도는 약 300도 가량의 변화를 보이고 있다. 낮아지는 온도와 더불어 생성된 나노튜브의 평균직경도 약 60nm에서 25nm 수준으로 감소하고 있다. 상대적으로 고온인 5.0mm에서의 데이터는 직경이 큰 것과 작은 것이 혼재하여 표준편차가 매우 크게 나타나지만, 이에 비하여 상대적으로 저온인 6.0mm의

경우에는 비교적 고른 직경 분포를 보이는 것으로 나타나고 있다. 그래프에서 직경의 편차가 크게 나타나는 것은 기관이 뜨거울수록, 즉 화염에 가까울수록, 폭 2.5mm의 작은 기관임에도 불구하고 중앙부와 외곽의 온도편차가 커진 것에서 기인한다. 평균직경 뿐만 아니라 표준편차 역시 튜브 직경과 온도가 깊은 관련이 있음을 잘 보여주고 있는 것이다. 온도에 따른 생성 나노튜브의 이러한 차이는 생성 메커니즘을 고려하여 고온의

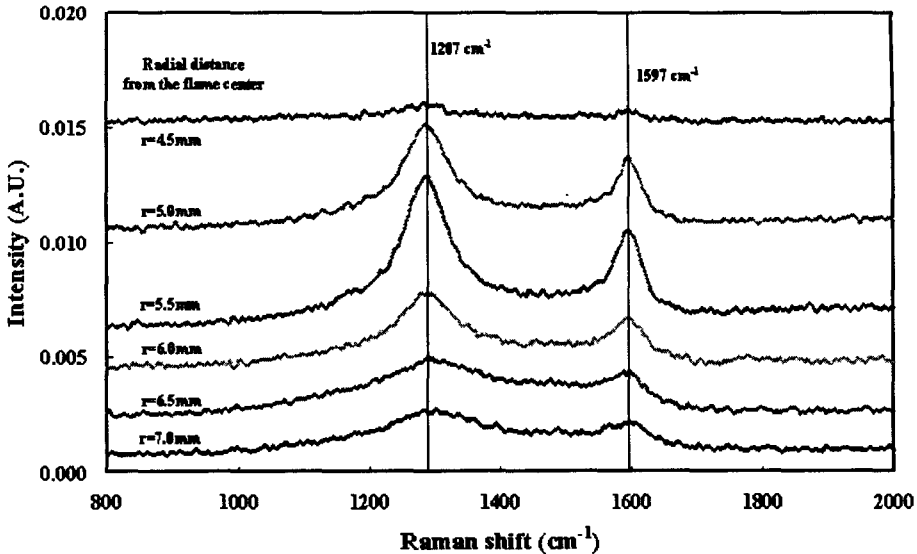


Fig. 8 FT-Raman spectra of nanomaterials showing defect and graphite peaks

촉매금속 성분과 탄소의 공급원인 탄화수소계 연료의 상호 작용에서 원인을 찾아야 할 것으로 판단된다. 고온부로 갈수록 촉매금속 입자 내의 성장의 팁(tip)으로 사용될 각각의 금속입자의 그래인(grain) 경계면이 응집(agglomeration)되어 개개의 그래인들이 커질 수 있다는 점도 하나의 원인이 될 수 있다.

온도 변화에 따른 생성 나노물질 변화의 정량화를 위하여 각 반경 위치에서 합성된 시료들에 대해서 FT-Raman 분광 분석(Bucker Inc., FRA 106/s)을 시도하였으며, Fig. 8에 결과를 나타내었다. Fig. 6의 FT-Raman 분석과는 달리 사용한 장비는 1064nm의 여기 파장을 가지며, Fig. 6의 Micro Raman 장비와는 D mode (defect peak)가 나타나는 위치가 다소 차이가 있었지만, 이는 여기 파장의 차이에서 나타나는 알려진 현상이며,⁽²⁷⁾ (주)일진나노텍에서 구입한 상용 탄소나노튜브 제품으로 피크의 위치를 확인하고 검증하였다. 결과는 상대적인 비교를 위하여 하나의 그래프에서 상대치를 비교하여 피크의 크기, 폭 등을 포괄적으로 비교하였다. Fig. 8에서 보는 것처럼 대략 7.0mm부터 5.5mm까지는 G mode (graphite peak)가 점점 커지며, 이후에는 오히려 감소하면서 폭이 넓게 뒬을 볼 수 있다. G mode는 흑연면의 결정도가 증가될수록 피크가 가늘고 높게 나타난

다. TEM이나 HR-TEM 사진 등과 연계하여 보면, 피크가 약하기는 하지만 나노섬유가 주로 생성되는 지역인 6.5mm와 7.0mm에서도 피크가 나타나고 있으며, 고온부로서 흑연 면이 대부분 산화되고 철(Fe) 나노라드가 주로 보였던 4.5mm에서는 거의 피크가 보이지 않고 있다. 반경거리 5.5mm에서의 결과가 가장 좋은 상태의 나노튜브로 보이며, 단순히 피크의 형태로만 보면 최적상태의 조건으로는 5.0mm와 5.5mm 사이의 구간으로 관찰된다. 이 구간에서의 SEM 및 TEM 사진 등으로 미루어 볼 때, 튜브의 생성영역 내에서는 고온부로 갈수록 흑연 면(graphite layers)의 결정도가 증가함을 보여주는 매우 타당한 결과라고 생각된다. 연소장의 온도와 비교하면 대략 1300K에서 1180K의 범위를 가진다.

4. 결론

본 연구에서는 역산화염과 촉매금속 기관(SUS304)을 사용하여 기관 상에 탄소나노튜브와 나노섬유를 합성하였다. 열원으로는 화염의 복사열을 사용하였으며, 역산화염의 구조를 도입하여 비교적 간단한 방법으로 화염대 외부에서 산소를 배제시키고 탄소를 공급함으로써 탄소나노물질의 생성가능 지역을 화염 외부에 두었다. 촉

매금속은 스테인리스 스틸 기판에 니켈나이트레이트를 코팅하여 사용하였으며, 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 질소 회석된 에틸렌 역화산화염을 열원으로 하였으며 사용된 유량조건에서 화염의 최고온도는 1655K로 측정되었다. 니켈나이트레이트를 증착한 기판을 사용한 나노물질의 합성에서 연소장의 온도를 기준으로 대략 1400K부터 900K의 범위에서 탄소나노튜브의 생성지역을 확인하였다.

(2) 화염으로부터의 반경거리에 따른 온도 차이로 인하여 생성되는 나노물질은 나노섬유, 나노튜브, Fe-나노로드(nanorods)로 구분이 가능하였는데, 나노섬유가 가장 저온 영역인 6.5 및 7.0mm에 위치한 기판 상에서 합성되었으며, 나노튜브는 5.0, 5.5, 6.0mm의 기판에서 합성되었다. 나머지 4.0, 4.5mm 위치에서는 Fe-나노로드가 주요한 생성물이었다. 생성물의 직경은 작게는 10nm 수준에서 크게는 80nm 수준까지 다양하게 존재하였으며 SEM 혹은 TEM 사진 상으로 관찰한 결과로는 대략 20-60nm 수준의 나노섬유나 나노튜브가 주류를 형성하였다. 성장한 나노물질의 촉매금속 타입은 주로 기판에 코팅된 니켈로 판명되었다.

(3) HR-TEM 및 Raman spectroscopy를 사용하여 흑연 면(graphite layer)으로 구성된 나노튜브의 다중벽(multi-walled) 구조를 관찰하고, 생성된 나노튜브는 흑연 면으로 이루어진 벽면에 다수의 결함(defects)을 가지는 다중벽 나노튜브임을 다시 확인할 수 있었다. 상대적으로 고온부에서 생성된 나노튜브의 흑연 면이 결정도가 더 높은 양질의 나노튜브임을 알 수 있었다. 라만 분광 분석에서는 반경거리 5.0mm와 5.5mm 사이가 최적의 조건인 것으로 판단되었다.

(4) 탄소나노튜브의 생성영역 내에서 다수의 SEM 사진을 확보하여 그 위치에서의 대표직경을 구하고 정량화 해본 결과, 반경거리의 변화에 따른 나노튜브 직경의 변화를 볼 수 있었다. 고온영역으로 갈수록 SEM 이미지로 확인한 생성 나노튜브는 직경이 확대되었으며, HR-TEM 이미지로 확인한 결과, 벽면(wall)의 개수는 오히려 감소하고 반면 내부의 빈 공간은 증가하였다. 이는 온도 상승에 따른 튜브의 성장 속도와 관련이 있으며, 또한 촉매금속의 그레인(grain)의 경계면(boundary)이 고온 영역에서 응집(agglomeration)되기 때문에 성장의 팁으로 사용되는 촉매금속의

단위 크기가 커지는 것에서 기인하는 것으로 생각된다.

후 기

본 논문은 한국학술진흥재단의 선도연구지원사업(과제번호: 2003-41-D00358) 및 한국과학기술연구원(KIST)의 기관고유과제에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Baker, R. T. K. and Harris, P. S., 1978, "The Formation of Filamentous Carbon," *Chem. Phys. Carbon*, Vol. 14, pp. 83~165.
- (2) 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.
- (3) O'Brien, S. C., Heath, J. R., Curl, R. F. and Smalley, R. E., 1987, "Photophysics of Buckminsterfullerene and Other Carbon Cluster Ions," *J. Phys. Chem.*, Vol. 88(1), pp. 220~230.
- (4) Iijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphite Carbon," *Nature*, Vol. 354, pp. 56~58.
- (5) Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., 1992, "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes," *Nature*, Vol. 358, pp. 220~222.
- (6) Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vaquez, J. and Beyers, R., 1993, "Cobalt Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single - Atomic - Layer Walls," *Nature*, Vol. 363, pp. 605~607.
- (7) Iijima, S. and Ichishi, T., 1993, "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter," *Nature*, Vol. 363, pp. 603~605.
- (8) Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, H., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, G., Fischer, J. E. and Smalley, R. E., 1996, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 273, pp. 483~487.
- (9) Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegel, M. P. and Provencio, P. N., 1998, "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned

- Carbon Nanotubes on Glass," *Science*, Vol. 282, pp. 1105~1107.
- (10) 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.
- (11) 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.
- (12) Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., 2001, "Substrate - Support Interactions in Metal-Catalyzed Carbon Nanofiber Growth," *Carbon*, Vol. 39, pp. 2277~2289.
- (13) Vander Wal, R. L., 2002, "Fe-Catalyzed Single-Walled Nanotube Synthesis within a Flame Environment," *Combust. Flame*, Vol. 130, pp. 37~47.
- (14) 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.
- (15) 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.
- (16) Vander Wal, R. L. and Hall, L. J., 2002, "Ferrocene as a Precursor Reagent for Metal-Catalyzed Carbon Nanotubes: Competing Effects," *Combust. Flame*, Vol. 130, pp. 27~36.
- (17) Merchen-Merchen, W., Saveliev, A., Kennedy, L. A. and Fridman, A., 2002, "Formation of Carbon Nanotubes in Counter-Flow, Oxy-Methane Diffusion Flames without Catalysts," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 354, pp. 20~24.
- (18) Saveliev, A., Merchen-Merchen, W. and Kennedy, L. A., 2003, "Metal Catalyzed Synthesis of Carbon Nanostructures in an Opposed Flow Methane Oxygen Flame," *Combust. Flame*, Vol. 135, pp. 27~33.
- (19) Lee, G. W., Jung, J. and Hwang, J., 2002, "Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on a Catalytic Metal Substrate by an Inverse Diffusion Flame," *J. of the Korean Soc. of Combust.*, Vol. 7, No. 4, pp. 21~28.
- (20) Lee, G. W., Jung, J. and Hwang, J., 2003, "Flame Synthesis of Carbon Nanofibers Using SUS304 Substrate," *J. of the Korean Soc. of Combust.*, Vol. 8, No. 2, pp. 50~55.
- (21) Lee, G. W., Jung, J. and Hwang, J., 2003, "Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on a Substrate Coated with Metal Nitrate Using an C₂H₄ Inverse Diffusion Flames," *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, Vol. 27, No. 10, pp. 1480~1488.
- (22) Lee, G. W., Jung, J. and Hwang, J., 2004, "Effects of the Distribution of Nickel-Nitrate and the Substrate Temperature on the Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, Vol. 28, No. 2, pp. 215~222.
- (23) Lee, G. W., Jung, J. and Hwang, J., 2004, "Synthesis of Carbon Nanotubes on a Catalytic Metal Substrate Using an Ethylene Inverse Diffusion Flame," *Carbon*, Vol. 42, No. 3, pp. 682~685.
- (24) Turns, S. R., 1996, *An Introduction to Combustion*, McGraw-Hill.
- (25) Mcneally, C. S., Köylü, Ü. Ö., Pfefferle, L. D. and Rosner, D. E., 1997, "Soot Volume Fraction and Temperature Measurements in Laminar Non-premixed Flames Using Thermocouples," *Combust. Flame*, Vol. 109, pp. 701~720.
- (26) Lee, G. W., Jung, 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.
- (27) Harris, P. J. F., 1999, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press.