

메탄 플라즈마 CVD법으로 합성한 탄소나노튜브의 구조적 특성

김명찬 · 문승환 · 임재석 · 함현식 · 박홍수 · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 7월 29일 접수 ; 2004년 10월 27일 채택)

Morphology of Carbon Nanotubes Prepared by Methane Plasma CVD

Myung-Chan Kim · Seung-Hwan Moon · Jae-Seok Lim · Hyun-Sik Hahm
Hong-Soo Park · Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
[†]e-mail : Myungkim@mju.ac.kr

(Received July 29, 2004 ; Accepted October 27, 2004)

Abstract : Multi-walled carbon nanotubes (CNTs) were prepared by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) using various combination of binary catalysts and methane precursor. The maximum yield (10.3 %) of CNTs was obtained using a methane-hydrogen-nitrogen mixture with volume ratio of 1:1:2 at 1000 W of microwave power. As the microwave power increased up to 1000 W, the deposition yield of CNTs raised from 4.1 % to 10.3 %. However, the prepared CNTs at 800 W showed the more crystalline structure than those prepared at 1000 W. The prepared CNTs over different binary catalysts had various structural conformations such as aligned cylinder, bamboo, and nanofibers. The Id/Ig value of CNTs over Fe-Fe/Al₂O₃, Co-Co/Al₂O₃, and Co-Cu/Al₂O₃ were in the range of 0.89~0.93. Among the various binary catalysts used, Fe-Co./Al₂O₃ showed the highest yield.

Keywords : carbon nanotubes, methane, plasma CVD.

1. 서론

플라즈마 CVD공정은 진공상태에서 이루어지기 때문에 진공증착과 플라즈마 화학에서의 장점을 모두 얻을 수 있다. 즉 높은 에너지 상태로 인한 반응속도의 증가로 인한 반응시간의 단축과 반응 후 합성물의 불순물 함량의 저하로 인한 고순도의 합성물 합성가능 그리고 외부에 너지의 공급 감소 등이 가장 큰 특징이다.

Tomanek 등[1]은 실리콘 기판 위에 철과 니켈 전이금속을 코팅한 후 수소와 질소 플라즈마를 사용하여 전처리 과정을 통하여 탄소나노튜브를 합성하였으며, 철보다 니켈 원자를 이용한 박막에서의 탄소나노튜브의 성장률이 더 우수하였지만 철 원자에서 가장 우수한 구조의 탄소나노튜브가 합성되었다는 연구 결과를 발표하였다. Tan 등[2]은 수소와 메탄 그리고 질소와 메탄 두 가지로 나누어 합성된 탄소재의 특성에 관해 연구

하였으며, 그 결과 수소와 메탄을 사용하였을 경우 나노입자이라 불리는 무정형 탄소만이 성장하였고, 질소와 메탄을 사용하였을 경우는 탄소나노튜브와 탄소나노섬유가 동시에 성장하는 것을 관찰하였다. 또한, LeNomand 등[3]은 기판 위에 니켈 원자를 코팅하고 암모니아로 식각시킨 후, 고 밀도의 bamboo 형태의 탄소나노튜브를 합성하였으며, 촉매입자가 작을수록 벽의 결합이 깨지지 않고 성장한다는 결과를 발표하였다. 이외에도 플라즈마 CVD를 이용하여 고순도의 탄소나노튜브를 합성하여 여러 응용분야에 적용될 수 있도록 많은 연구가 이루어지고 있다.

플라즈마 CVD는 플라즈마 발생장치, 반응에 필요한 기판, 기판 위에 전이금속의 박막을 형성하기 위한 sputtering 장비 등 다수의 고가의 장치가 요구되지만, 본 연구에서는 비교적 장치비가 적게 드는 기존의 가정용 전자렌지의 마그네트론을 이용하는 마이크로웨이브로 플라즈마를 발생시켜 사용하였다. 플라즈마 CVD는 써멀 CVD에 비하여 그 품질이 매우 우수한 탄소재를 합성할 수 있으나, 합성된 탄소재의 수율은 매우 적으며 장치 비용이 많이 든다는 단점을 갖고 있으므로, 비교적 저렴한 플라즈마 CVD장치 및 이를 이용한 고품질·고수율의 탄소나노튜브의 합성기술의 개발이 필요한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 기존 연구에서 사용되어진 실리콘 기판을 사용하지 않음으로 비용 절감 효과를 기대할 수 있으며, 기판에서의 장점인 탄소나노튜브의 수직성장성과 고수율 및 고품질의 장점을 얻을 수 있도록 이성분계 담지촉매법 [4,5]인 Fe, Co, Ni, 및 Cu 전이금속 촉매를 함침법으로 Al_2O_3 표면에 담지시켜 짧은 반응시간 동안 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 조건을 확립하였다. 플라즈마 CVD에서 메탄에 대한 수소와 질소의 주입비, 합성온도, 마이크로웨이브의 출력등 합성조건을 변화시키면서 탄소나노튜브를 합성하고, 그 구조 및 특성을 비교·분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 촉매의 제조

탄소나노튜브의 합성을 위하여 이성분계 담지 촉매를 사용하였으며, 담지체로 순도 99.0%의

Al_2O_3 (Samchung Chem. Co.)를 사용하였으며, 전이금속은 Fe (Junsei Chem. Co. 순도 98.0%), Ni (Duksan Phar. Co. 순도 97.0%), Co (Showa Chem. Co. 순도 97.0%) 및 Cu (Showa Chem. Co. 순도 99.0%)의 질산염을 에틸알코올 (Daejung, 순도 95%)에 녹인 후 Al_2O_3 에 담지시켜 사용하였다. 기상반응에 사용된 가스로 C_2H_2 (순도 98.0%), CH_4 (순도 99.99%), H_2 (순도 99.999%) 및 N_2 (순도 99.99%)를 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다.

Fe, Co, Ni, 및 Cu 전이금속 촉매를 함침법으로 Al_2O_3 표면에 담지시켜 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 이성분계 담지 촉매를 제조하였으며, 그 제조방법은 전에 발표된 논문에서 상세하게 서술되어 있다[6].

2.2. 플라즈마 CVD 반응기

마이크로웨이브 반응기는 인버터 기능이 있는 가정용 전자렌지(LG electron Co. MS-342MV)를 개조하여 반응로로 사용하였으며 진공을 유지하기 위하여 진공펌프를 사용하여 최저압력 20 torr를 유지하였다. 정확한 유량의 조절을 위해 MFC (mass flow controller)를 이용하여 주입 가스의 유량을 정확히 조절하였다. 반응로 내 반응기로 사용되어진 석영관은 내경 55 mm, 길이 700 mm의 반응로의 양쪽 면을 관통시켜 마이크로웨이브가 충분히 조사될 수 있도록 하였으며, 반응기 내부에 발생하는 플라즈마로 인해 반응로 외부의 마그네트론과 PCB등 부품의 손상을 막기위해 단열보드를 사용하여 열을 차단하였다. 석영관의 내부압력을 유지하기 위하여 석영관 양 끝단에 duralumin 재질의 end cap으로 연결하였으며 end cap 내부에 3개의 고무 오링을 설치하여 반응관 내부에서 수 torr 정도의 압력이 유지될 수 있도록 하였다. 또한, end cap으로 탄화수소 가스의 주입과 함께 고온용K-type의 열전대를 통하여 플라즈마 내부의 온도를 측정하였으며, Bourdon gauge (WISE Co. Germany)를 설치하여 반응 시 관내 압력을 측정하였다.

2.3. 물성 및 구조분석

탄소나노튜브가 성장할 수 있는 이성분계 담지 촉매의 전이금속 분포 및 담지량과 합성된 탄소나노튜브의 형태적 구조는 EDX (Energy dispersive X-ray)가 부착된 SEM (Scanning

electron microscope, Hitachi, S-3500N)을 통하여 관찰 하였다. SEM은 1,000~30,000 배의 배율로 측정하였고, EDX는 측정 전 각 원소 샘플을 이용하여 calibration한 후, SEM 사진에서 mapping을 통하여 전이금속의 분포를 측정하였다. 탄소나노튜브의 흑연구조의 발달 정도는 XRD (X-ray diffraction spectrometer, MacScience, M18XHF-SRA)를 이용하여 측정하였다. XRD의 조건은 3.5° 에서 70° 까지의 step size (2θ), 0.08 및 0.5 s/step 조건으로 측정하였다. 흑연 구조 발달 및 결합에서 결합의 정도를 Micro-Raman (JOBIN YVON, T64000)을 통하여 분석하였다. 분석 조건은 120 초 동안 2 cycle로 측정하였으며, 514.532 nm 파장과 1 mW 파워의 레이저를 이용하여 측정하였다. 또한, 이성분계 촉매에 따라 생성한 탄소나노튜브의 미세구조를 TEM (Transmission electron microscope, JEOL, JEM1010)을 이용하여, 최고 1,000,000 배의 배율로 탄소나노튜브의 벽 존재 여부, 수직성 및 형태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

초기 방전을 위하여 질소를 주입하여 플라즈마 생성 후, 메탄과 수소를 일정한 비율로 진공상태의 석영관 내부로 주입시켜 이성분계 촉매 위에서 탄소나노튜브를 증착시켰다. 아세틸렌 쉐덜 및 플라즈마 CVD를 통하여 Fe-Co의 이성분계 촉매가 가장 우수한 수율을 보였으므로

[4], 메탄 플라즈마 CVD에서도 Fe-Co 촉매를 사용하여 기본 실험을 수행하였고, 최적의 조건을 결정하여 다른 종류의 담지촉매에 적용하여 생성된 탄소나노튜브의 물성과 구조를 확인하였다.

3.1. H₂의 함량 변화에 따른 탄소나노튜브의 수율

메탄 40 mL/min, 질소 80 mL/min으로 고정하고, 수소의 유량을 0~120 mL/min까지 변화시키며, 합성된 탄소나노튜브의 수율을 측정해보았다. Table 1에 상세한 실험조건과 H₂/(CH₄+H₂+N₂)비에 따른 수율의 변화를 나타내었다. 수소 투입비가 0일 경우 4.9%의 탄소나노튜브 수율을 보였고, 수소 투입비를 0.25로 증가시켰을 때 최고 수율인 10.3 %을 나타냈지만, 수소 투입비가 0.25에서 0.5까지 증가시켰을 때, 수율은 완만한 감소를 보였다. Windle[5]과 Morooka[6]은 수소의 농도는 탄소 물질의 형성에 있어 반응속도를 증가시키거나 감소시키는 원인이 된다고 밝힌바 있다. 즉, 낮은 농도에서는 수소의 도입은 메탈카바이드에서 탄소원자와 금속원자를 해리시키는 역할을 하여 탄소원자가 생성되어 합성되는 탄소 수율의 증가 현상을 일으키며, 수소가 특정 농도 이상에서는 오히려 탄소원자와 수소의 반응으로 인해 다른 형태의 탄화수소가스를 형성함으로 수율이 저하된다. 또한, 촉매의 활성면에 있어 Al₂O₃ 담지체의 환원 시간을 늘린 효과와 마찬가지로 담지체의 특성에 의해 촉매의 활성이 낮아진 것으로 판단된다.

Table 1. Preparation Conditions and Yields of Carbon Nanotubes with Different Hydrogen Contents

	CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	H ₂ / (CH ₄ +H ₂ +N ₂)	Microwave power (W)	Pressure (torr)	Reaction time (min)	Carbon deposit yield (%)
SK 1	40	0	80	0	1000	20	10	4.9
SK 2		20		0.14				6.7
SK 3		40		0.25				10.3
SK 4		60		0.33				9.6
SK 5		80		0.40				9.2
SK 6		100		0.45				8.6
SK 7		120		0.5				8.1

Table 2. Preparation Conditions and Characteristics of Carbon Nanotubes with Different Nitrogen and Methane Contents

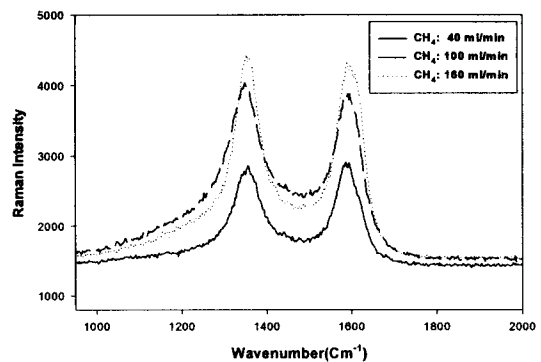
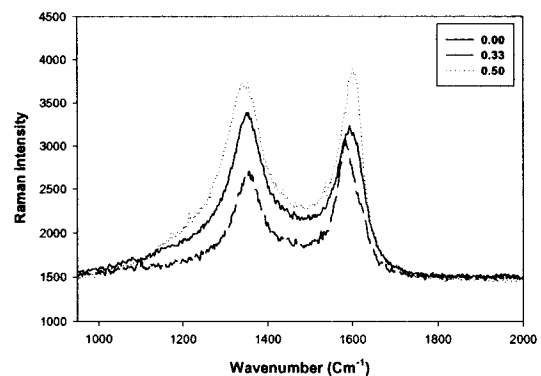
	CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	N ₂ / (CH ₄ +H ₂ +N ₂)	Pressure (torr)	Reaction time (min)	Id/Ig	Yield (%)
MH1	40	0	0	-	20	10	0.98	4.8
MH2	100	0	0				1.03	5.1
MH3	160	0	0				1.02	5.9
MR1	40	40	0	0		5	1.05	4.0
MR2	40	40	40	0.33			0.92	6.4
MR3	40	40	80	0.50			0.98	10.3

알루미나는 700 K이상의 온도에서 환원처리 하였을 때, 금속과 담지체 사이에 나타나는 강한 금속-담지체 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI)[7]을 일으키며, 이러한 비활성 물질의 생성으로 수율이 저하된 것으로 설명될 수 있다. 이러한 SMSI 현상은 Fe과 Al₂O₃에서 가장 잘 일어난다[8].

3.2. CH₄ 및 N₂ 할량 변화에 따른 탄소나노튜브의 수율

CH₄과 N₂의 할량에 따른 영향을 알아보기 위해 Table 2에 실험조건 및 탄소나노튜브를 합성 수율을 나타내었다. MH1~MH3 샘플은 수소와 질소를 주입시키지 않고 순수한 메탄 플라즈마 내에서 기상반응을 통해 합성한 탄소나노튜브로, Raman에 의한 구조분석을 Fig. 1에 나타내었고, 질소의 유량을 변화시켜 합성한 탄소나노튜브 시료는 MR1~MR3로, 그 구조 분석을 Fig. 2에 나타내었다. 순수 메탄을 40, 100 및 160 mL/min으로 증가시켰을 때, 각각 4.8, 5.1 및 5.9%의 수율로 탄소나노튜브가 합성되었다. 이는 한정된 반응관 내부에서 마이크로웨이브에 의한 플라즈마가 생성할 때, 높은 메탄의 농도에서 분해된 탄소원자의 농도가 증가함으로 인해 탄소나노튜브의 생성수율이 증가한 것으로 판단된다. Fig. 1의 Raman 스펙트럼에서는, 메탄 유량의 증가에 따라 D와 G 피크가 동시에 발달되는 결과를 얻을 수 있었다.

질소 주입유량의 변화를 주기위하여 메탄과 수소는 40 mL/min으로 고정하고, 질소 주입비 [N₂/(CH₄+H₂+N₂)]를 0, 0.33 및 0.50로 변화시켜, 탄소나노튜브의 합성에 미치는 영향을 조사

Fig. 1. Micro-Raman spectra of carbon nanotubes prepared with different flow rates of pure CH₄.Fig. 2. Micro-Raman spectra of carbon nanotubes prepared with different N₂/(CH₄+H₂+N₂) ratios.

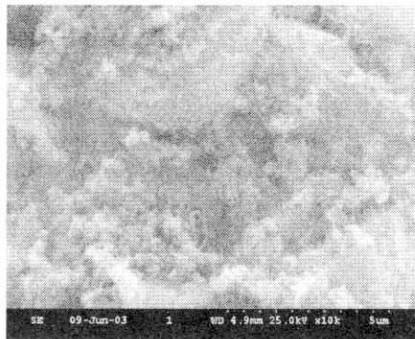
해 보았다. Table 2에서 보듯이 질소 주입비가 0인 MR1 샘플의 경우는 4.0 %의 수율을 보였으

며, 질소 주입비 0.33인 MR2의 경우 6.4%, 그리고 0.50인 MR3의 경우 10.3%의 탄소나노튜브의 합성 수율을 보여 질소의 함량이 증가함에 따라 수율이 증가됨을 알 수 있었다. 또한, Fig. 2의 Raman 스펙트럼에서는 질소주입비가 0에서 0.33 까지 증가됨에 따라 D 피크가 줄어드는 경향을 보였으며 Id/Ig값이 1.05에서 0.92로 낮아지는 결과를 보여 질소의 함량을 증가시킬 때, 흑연구조 내에서의 결점정도가 줄어드는 경향을 나타내었다. 그러나 질소 주입비 0.50까지 증가되었을 때,

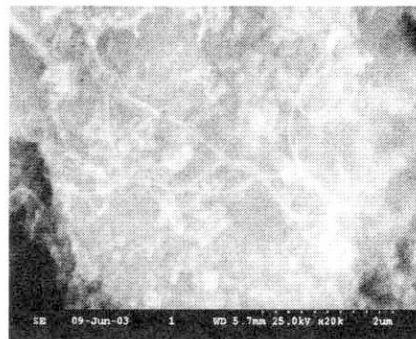
D와 G피크 모두 증가하여 Id/Ig값이 0.98를 나타내었다. 따라서 0.33의 질소 주입비에서 가장 결점이 적은 흑연판 구조를 갖는 탄소나노튜브를 합성하였고, 0.50 질소 주입비에서 10.3%의 고수율 탄소나노튜브를 합성 할 수 있었다. 질소 주입비가 0.50까지 증가함에 따라 수율이 증가한 것은 플라즈마 내에서의 수소원자와 질소 원자의 결합으로 인한 NH₃의 생성으로 금속 촉매의 입자가 작아짐으로 탄소가 증착 될 수 있는 활성점 수가 증가한 것[9]으로 판단되었다.

Table 3. Influence of Microwave Power on Characteristics of Carbon Nanotubes Prepared over Fe-Co/Al₂O₃ at 20 torr

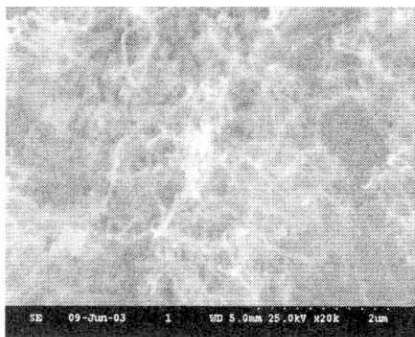
CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	Microwave Power (W)	Id/Ig	Yield (%)
40	40	80	200	-	2.6
			400	0.98	4.3
			800	1.01	7.4
			1000	1.01	10.3



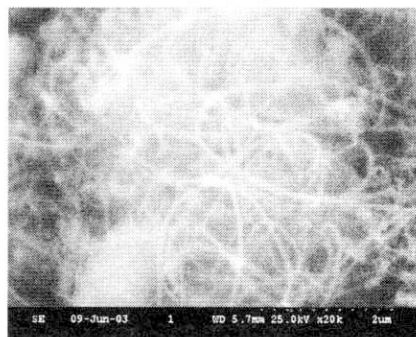
(a) 200W



(b) 400W



(c) 800W



(d) 1000W

Fig. 3. SEM images of carbon nanotubes grown over Fe-Co/Al₂O₃ as a function of microwave power.

3.3. 마이크로웨이브 출력에 따른 탄소나노튜브의 수율

마이크로웨이브 파워 변화에 따른 샘플의 조건을 Table 3에 나타내었고, Fig. 3은 마이크로웨이브 출력에 따른 탄소나노튜브의 형태를 관찰한 SEM사진이다. 실험 조건은 가장 수율이 우수하였던 실험 조건인 메탄 40, 수소 40 및 질소 80 mL/min의 유량으로 반응관 내부로 주입 시킨 후, 반응기 압력 20 torr, 외부 열에너지의 주입이 없는 상태에서 마이크로웨이브 출력을 200~1000 W로 조절하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 마이크로웨이브 출력이 가장 작은 200 W에서는 플라즈마 발생이 이루어졌으나 간헐적으로 마이크로웨이브가 조사되어 반응시간 내에 플라즈마의 꺼짐과 발생의 과정을 반복하여 탄소나노튜브의 성장이 이루어지지 않았고, 무정형 탄소만이 촉매 위에 증착 되었다. 200 W이상의 출력에서는 반응시간 동안 계속적으로 조사가 이루어졌으며 SEM 사진에서 보듯이, 400 W이상의 출력에서는 출력이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 길이가 길어졌고, 무정형 카본이 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다. Fig. 4에 나타낸 탄소나노튜브 수율은, 200 W에서는 2.6%이었고, 출력이 증가 될수록 수율이 증가되어, 1000 W에서 최고 10.3%의 수율로 탄소나노튜브를 합성 할 수 있었다. 마이크로웨이브의 출력이 증가함에 따라 플라즈마의 내부 온도 역시 최고 748 °C까지 상승하였으며, 온도의 증가는 앞에 설명되었던 전자온도와 이온화율의 증가로 연계되어 수율이 증가한 것으로 판단된다. 또한, Fig. 5의 TEM사진에서 출력이 증가함에 따라 보다 곧은 탄소나노튜브가 합성되었

음을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 흑연구조의 발달 정도를 확인하기 위해 Fig. 6에 Raman 스펙트럼을 나타내었다. 200 W 샘플의 경우 위에 언급된 간헐적인 조사로 인하여 라만 스펙트럼이 탄소보다 촉매의 특성피크가 지배적으로 나타났으며, 400에서 800 W로 출력이 증가함에 따라 피크의 강도가 크게 향상됨을 볼 수 있었다. 그러나 800 W에서 1000 W로의 출력 증가는 수율의 증가는 이루어졌으나, 생성된 탄소나노튜브의 D와 G 피크가 감소하여 탄소나노튜브의 결정구조에 제한적 요소로 작용하는 것으로 판단되었다.

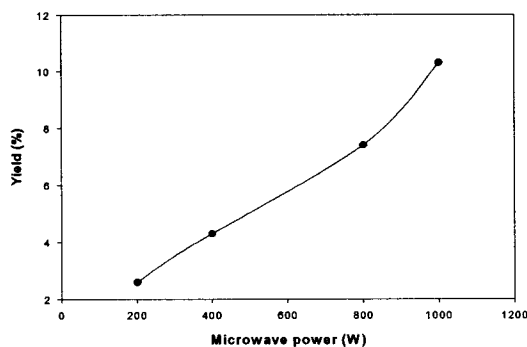


Fig. 4. Yield of carbon nanotubes prepared with different applied microwave powers.

3.4. 이성분계 담지촉매에 따른 탄소나노튜브의 수율

Fig. 7은 각 촉매 별 10 분간 반응시킨 탄소나노튜브의 생성수율을 나타낸 것이다. Fe-Co

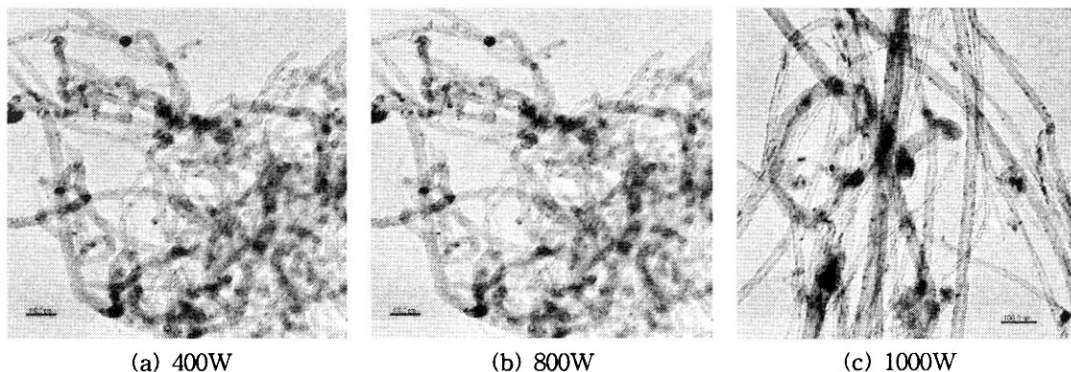


Fig. 5. TEM images of carbon nanotubes prepared with different applied microwave powers.

촉매를 제외한 나머지 촉매에서는 4 % 내외의 수율을 보였으며 Fe-Co 촉매에서 10.3 %로 최고 수율을 보였다. 이러한 결과는 아세틸렌을 사용한 씨멀 CVD의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있어, 플라즈마 내의 기체-고체 촉매반응에서도 플라즈마는 반응의 가속화나 짧은 시간 내에서의 완전 반응을 뒷받침 할 뿐, 반응에 참여되는 각 금속원자의 촉매와 담지체사이의 상호작용으로 인한 영향이 큼을 알 수 있었다.

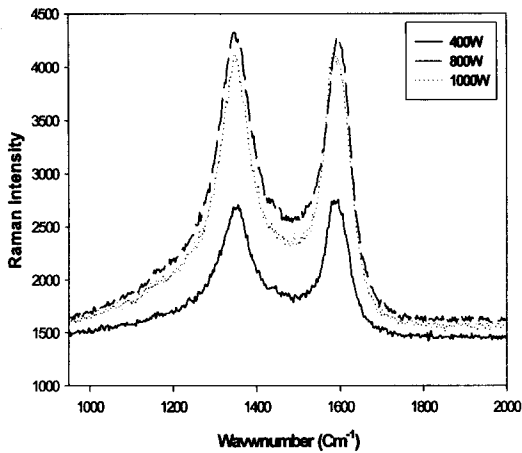


Fig. 6. Micro-Raman spectra of carbon nanotubes prepared with different applied microwave powers.

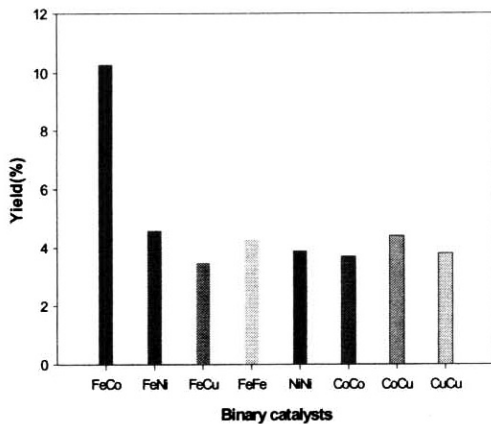
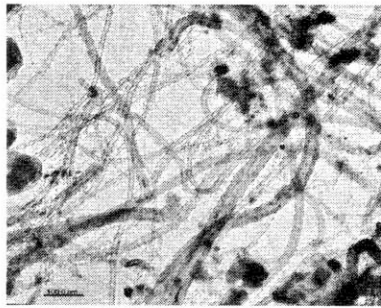


Fig. 7. Yield of carbon nanotubes prepared over various catalysts at 1000 W of applied microwave power.

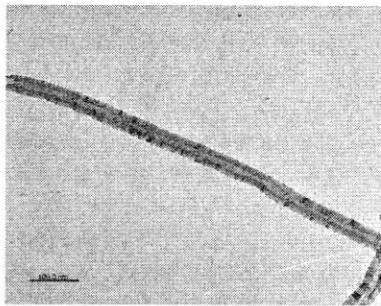
3.5. 이성분계 담지 촉매에 따른 탄소나노튜브의 물성 및 구조분석

Fig. 8~11은 각각의 촉매에서 합성된 탄소나노튜브의 구조를 TEM분석을 통해 관찰한 사진들이다. Fe-Co 촉매위에서는 직경이 균일하지 않았지만, 끈게 뺨은 탄소나노튜브가 성장하였으며, 탄소나노튜브 벽면에 검게 나타난 부분은 흑연층 내에서의 결점을 나타낸다. Fe-Cu촉매의 경우 합성된 나노튜브가 30~40 nm 정도의 직경분포를 가졌고, 마디마디 연결되어 있는 bamboo형태와 cylinder형태의 탄소나노튜브가 혼재해 있었으며, 이는 촉매 제조 시 생성되는 이성분의 각 금속 원자가 다른 형태로 존재하며, 다른 형태의 촉매로 인해 탄소나노튜브의 구조적 형태가 달라지는 것으로 판단된다. Fe-Ni의 경우는 직경이 매우 작고, 평면의 편상 형태와 같아 튜브 구조의 발달이 미약하였고, Ni-Ni촉매 위에서는 튜브의 형태가 아닌 속이 비어있지 않은 탄소나노섬유와 나노튜브가 혼재하였다. Fe-Fe촉매에서는 직경이 가는 튜브만이 성장하였으며, 촉매 활성도가 낮은 Cu-Cu의 촉매에서는 직경이 100 nm 정도의 탄소나노섬유가 합성되었다. Co-Cu촉매의 경우는 Fe-Cu와 같이 bamboo형태의 탄소나노튜브가 합성되었으며, Co-Co촉매에서는 벽이 두꺼운 탄소나노튜브가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

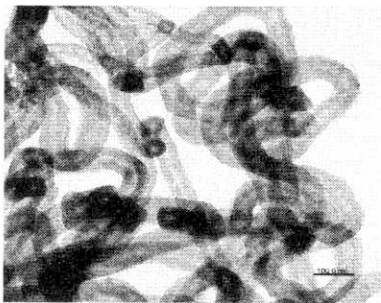
514.5 nm의 단파장을 이용한 micro-Raman을 이용하여 여러 이성분계 담지촉매에 합성된 탄소나노튜브 시료를 분석해 보았다. 단파장을 이용하였을 경우 1348 cm^{-1} 에서 D 피크와 1596 cm^{-1} 에서 G 피크가 검출되었다. 다른 Raman 분석법인 FT-Raman의 경우 632.8 nm 파장을 사용하는데, 촉매의 특성 및 탄소의 흑연구조의 감도가 높지 않아 micro-Raman분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Cu-Cu촉매는 1.42의 Id/Ig값을 나타내어, 여러 이성분계 촉매중 가장 결점이 많이 존재하였다. Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cu 및 Ni-Ni촉매에서 Id/Ig값이 1.0 이상으로 결점이 많이 존재하는 벽을 가진 탄소나노튜브가 합성되었으며, Co-Co, Fe-Fe, Co-Cu촉매에서는 Id/Ig값이 0.89~0.93 범위의 결점이 적은 고품질 탄소나노튜브가 합성됨을 확인할 수 있었다.



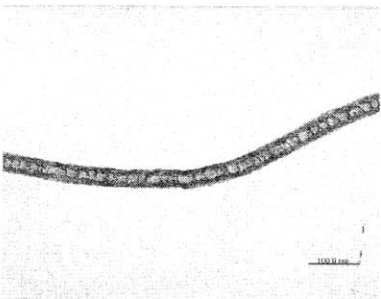
(a) × 80K



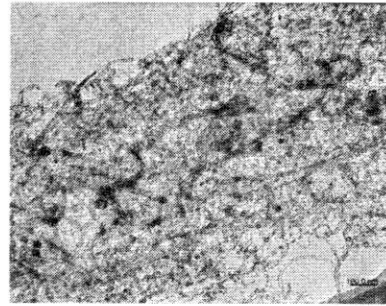
(b) × 100K



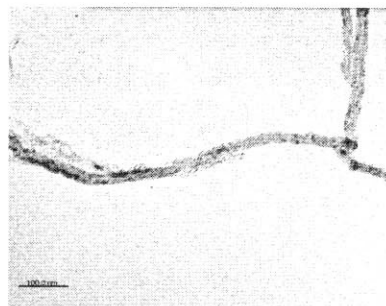
(c) × 80K



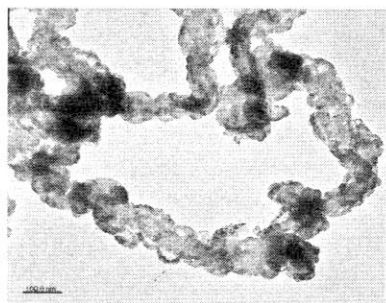
(d) × 100K



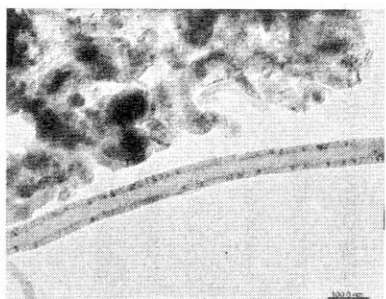
(a) × 50K



(b) × 100K



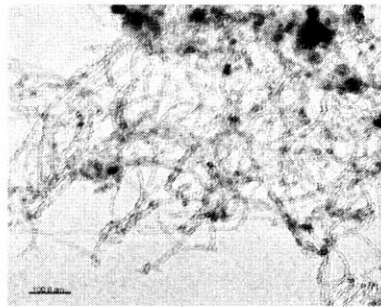
(c) × 80K



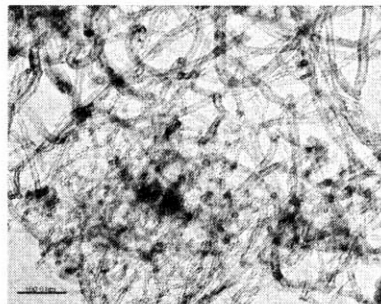
(d) × 80K

Fig. 8. TEM images of carbon nanotubes prepared (a) and (b) over Fe-Co/Al₂O₃, and (c) and (d) over Fe-Cu/Al₂O₃ by methane plasma CVD

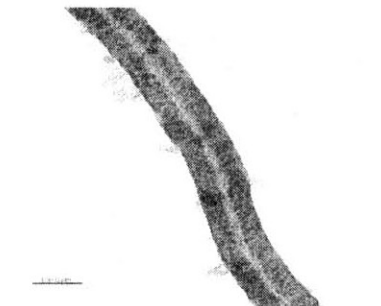
Fig. 9. TEM images of carbon nanotubes prepared (a) and (b) over Fe-Ni/Al₂O₃, and (c) and (d) over Ni-Ni/Al₂O₃ by methane plasma CVD.



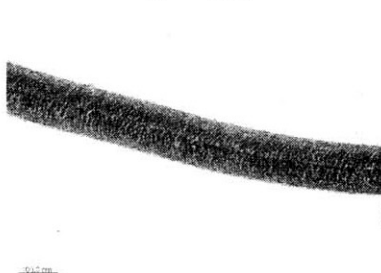
(a) × 80K



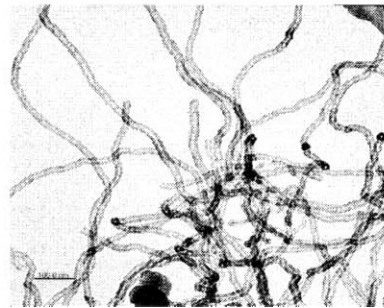
(b) × 100K



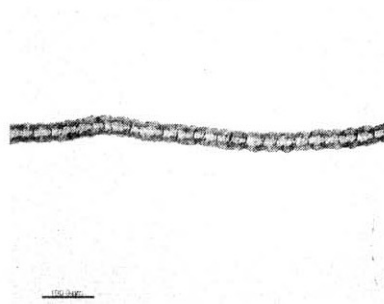
(c) × 80K



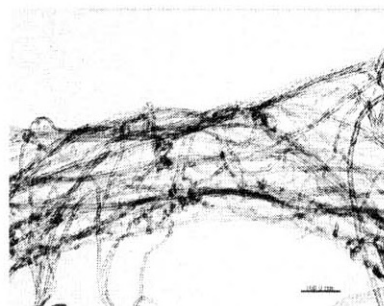
(d) × 100K



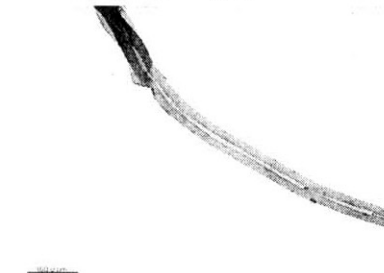
(a) × 80K



(b) × 100K



(c) × 80K



(d) × 100K

Fig. 10. TEM images of carbon nanotubes prepared (a) and (b) over Fe-Fe/ Al_2O_3 , and (c) and (d) over Cu-Cu/ Al_2O_3 by methane plasma CVD.

Fig. 11. TEM images of carbon nanotubes prepared (a) and (b) over Co-Cu/ Al_2O_3 , and (c) and (d) over Co-Co/ Al_2O_3 by methane plasma CVD.

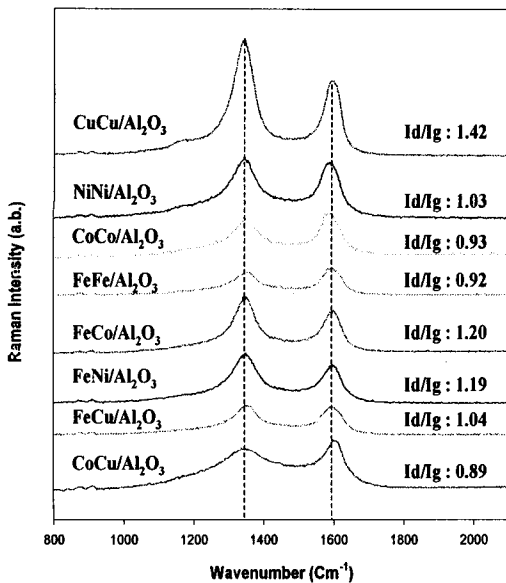


Fig. 12. Micro-Raman spectra for carbon nanotubes prepared over various catalysts by Plasma CVD.

4. 결론

고수율의 담지촉매 합성을 위한 이성분계 담지촉매를 제조하였고, 가정용 마그네트론을 사용한 플라즈마 CVD를 이용하여 탄소나노튜브를 합성할 때, 반응가스 및 촉매가 탄소나노튜브의 수율 및 구조적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Fe·Co/Al₂O₃ 촉매를 사용하고, 메탄을 탄소 전구체로 플라즈마를 이용해서 탄소나노튜브를 합성할 때, 메탄:수소:질소의 부피비는 1:1:2에서 가장 높은 10.3%의 수율을 나타내었다. 너무 많은 수소의 주입은 강한 금속-담지체 상호작용 및 금속알루미네이트의 형성으로 수율이 저하되었으며, 질소의 함량이 증가함에 따라 NH₃ 생성량이 많아져 촉매를 에칭시켜 수율이 증가하는 경향을 나타낸 것으로 판단되었다.
2. 메탄을 이용하는 플라즈마 CVD에서 마이크로웨이브 출력이 증가되면서 탄소나노튜브의 수율은 2.6%에서 10.3%까지 증가하였으나, 1000 W의 마이크로웨이브를 조사하였을 경우가 800 W로 조사하였을 때보다 탄소나노

튜브의 Raman 강도가 낮아져서, 후연구조 발달의 관점에서 800 W가 적정 출력으로 평가되었다.

3. 다양한 이성분계 담지촉매를 사용하여 플라즈마 CVD로 탄소나노튜브를 합성하였을 때, Fe-Co/Al₂O₃에서 가장 높은 10.3%, 나머지 이성분계 담지촉매들에서는 4% 정도의 수율로 탄소나노튜브가 합성이 되어, 이성분계의 촉매 특성에 따라 수율이 달라지고, 구조적 형태는 bamboo, cylinder type nanotubes 및 nanofibers로 다양하게 존재함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. U. Kim, R. Pcionek, D. M. Aslam, and D. Tomanek, Synthesis of High-Density Carbon Nanotubes Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, *Diarm. and Relat. Mater.*, **10**, 1947 (2001).
2. J. Yu, Q. Zhang, J. Ahn, S. F. Yoon, Rusli Y. J. Li, B. Gan, K. Chew, and H. Tan Synthesis of Carbon Nanostructures by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition and Their Characterization, *Mater. Sci. and Eng.*, **B90**, 16 (2002).
3. M. K. Singh, P. P. Singh, E. Titus, D. S. Misra, and F. LeNormand, High Density of Multiwalled Carbon Nanotubes Observed on Nickel Electroplated Copper Substrates by Microwave Plasma Chemical Vapor Depositon, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 331 (2002).
4. I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Siska, Z. Konya, K. Hernadi, J. B. Nagy and Kiricsi, Production of Carbon Nanotubes on Different Metal Supported Catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74**, 329 (2001).

5. A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, and M. J. Kim, Synthesis of Narrow Diameter Carbon Nanotubes from Acetylene Decomposition over an Iron-Nickel Catalyst Supported on Alumina, *Carbon*, **40**, 1241 (2002).
6. 김명찬, 문승환, 임재석, 함현식, 김명수, 아세틸렌의 열 및 플라즈마 CVD법으로 제조한 탄소나노튜브의 물성과 구조적 특성, *한국화학회지* **21**(2), 174 (2004).
7. C. Singh, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, Production of Controlled Architectures of Aligned Carbon Nanotubes by Injection Chemical Vapour Deposition Method, *Carbon*, **41**, 359 (2003).
8. T. Kato, K. Kusakabe, and S. Morooka, Process of Formation of Vapor Grown Carbon-Fibers by Gas-Phase Reaction using Ultrafine Iron Catalyst Particles, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 674 (1992).
9. 전학제, "촉매개론", 한림원, p. 141, 서울 (1995).
10. A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, and J. Achard, CVD Diamond Films: from Growth to Applications, *Curr. Appl. Phys.*, **1**, 479 (2001).
11. J. Y. Lee and B. S. Lee, Nitrogen Induced Structure Control of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Synthesized by Microwave plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, **418**, 85 (2002).