Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 12, No. 2, 2005

# 열 CVD법에 의한 CNTs/Metal/$Al_2O_3$ 나노복합분말의 합성 및 특성

좌용호* · 유승화 · 양재교 · 오승탁[a] · 강성군[b]
한양대학교 정밀화학공학과, [a]서울산업대학교 신소재공학과,
[b]한양대학교 신소재공학부

# Synthesis and Characterization of CNTs/Metal/$Al_2O_3$ Nanocomposite Powders by Thermal CVD

**Yong-Ho Choa*, Seung-Hwa Yoo, Jae-Kyo Yang, Sung-Tag Oh[a] and Sung-Goon Kang[b]**
*Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea*
*[a]Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea*
*[b]Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*
(Received March 28, 2005; Accepted April 11, 2005)

**Abstract** An optimum route to synthesize $Al_2O_3$-based composite powders with homogeneous dispersion of carbon nanotubes (CNTs) was investigated. CNTs/Metal/$Al_2O_3$ nanocomposite powders were fabricated by thermal chemical vapor deposition of $C_2H_2$ gas over metal/$Al_2O_3$ nanocomposite catalyst prepared by selective reduction of metal oxide/$Al_2O_3$ powders. The FT-Raman spectroscopy analysis revealed that the CNTs have single- and multi-walled structure. The CNTs with the diameter of 25-43 nm were homogeneously distributed in the metal/$Al_2O_3$ powders, and their characteristics were strongly affected by a kind of metal catalyst and catalyst size. The experimental results show that the composite powder with required size and dispersion of CNTs can be realized by control of synthesis condition.

**Keywords :** Carbon nanotubes, Thermal CVD, Nanocomposite powders, Microstructure

## 1. 서 론

탄소나노튜브(CNT)는 전기전도도 및 30 GPa의 높은 파괴강도와 1 TPa의 탄성계수 등 우수한 물리적 · 기계적 특성을 갖고 있어, 단일벽 CNT의 경우는 전자방출원 및 single electron transistor의 응용에, 다중벽 CNT의 경우는 전극용 소재, 수소저장 등의 용도로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다[1,2]. 한편, 폴리머, 금속 및 세라믹 등의 기지상 내에 CNT를 강화재(또는 충진재)로 첨가한 복합재료는 CNT 자체의 우수한 특성을 이용하여 새로운 기능성 재료로의 응용이 가능하다는 점에서 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다. 예를 들어, 폴리머 기지상에 CNT를 분산한 경우 향상된 기계적 특성, 열적 안정성 및 전기전도성의 결과를 보고한 바 있다[3]. Al 기지상 복합계의 경우도 전기전도도의 증가를 확인한 일부 결과가 보고되었으며[4], 세라믹계의 경우 SiC 또는 $Al_2O_3$에 CNT를 첨가하여 기계적 특성 및 전기전도도를 조사한 결과가 최근에 발표되었다[5,6]. 그러나 우수한 특성의 CNT를 첨가했음에도 불구하고 금속 또는 세라믹 복합재료의 물성 향상 효과는 만족할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다.

이러한 기대 이하의 특성은 주로 기지상내 CNT의 불균일한 분산에 기인한다. CNT 자체의 강한 응집체형성 때문에 기지상 분말과의 균일 혼합이 어렵고, 따라서 최종적으로 소결체의 불건전한 미세조직으

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

로 나타나게 되어 기대했던 특성 향상이 불가능해진다. 최근에는 이러한 불균일 혼합에 대한 문제를 해결하고자 나노크기 금속이 분산된 세라믹 분말에 직접 CNT를 성장시키는 연구가 일부 진행되고 있다[7]. 그러나 초기 $Al_2O_3$ 분말의 응집에 따른 불균일 혼합, 금속 입자의 입도, 순도 등의 제어에 어려움이 있어 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있다. 한편, 치밀화에 있어서도 CNT의 파괴 또는 기지상과의 반응 및 기지상 성장 등으로 요구되는 특성을 만족하는 미세조직 제어에는 어려움이 많다[5]. 따라서 기지상과 CNT와의 균일 혼합 및 미세조직이 제어된 완전 치밀체를 얻기 위한 새로운 공정 기술의 도입이 요구된다.

본 연구에서는 CNT 균일 분산의 독창적인 기술을 적용하여 나노복합재료를 제조하고자 하였다. 우선 나노복합분말의 합성에서는 금속산화물의 선택적 수소환원과[8] 응집체 크기제어를 통하여 $Al_2O_3$ 기지상 분말에 나노크기의 촉매금속 입자(Fe 및 Ni)를 균질하게 분산시킨 후 이러한 복합분말에 분산도 및 크기를 제어한 CNT를 성장시키는 연구를 진행하였다. 또한 촉매금속의 특성 및 공정조건에 따른 복합분말의 미세조직 특성변화를 정량적으로 해석하여 최적의 제조공정을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

나노입자 촉매금속(Fe, Ni)을 $Al_2O_3$ 기지에 균일하게 석출할 수 있는 액상법을 이용하여 복합분말을 제조하였다. 출발원료로써는 $Al_2O_3$(99.9%, 0.2 μm, Sumitomo Chem. Co., Japan)와 Fe- 또는 Ni-질산염 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 또는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.9%, 고순도화학, Japan)을 사용하였다. 촉매금속/$Al_2O_3$ 분말은 최종 조성이 0.1-5 vol% Fe/$Al_2O_3$ 또는 0.1-5 vol% Ni/$Al_2O_3$ 이 되도록 칭량하였다. 우선 금속질산염을 플라스크에 넣고, 에탄올(99% 순도)을 첨가하여 hot plate에서 40°C로 가열하여 완전히 용해시킨 후 $Al_2O_3$ 분말을 추가로 첨가하여 30분 동안 혼합하였다. polyethylene pot에 용해된 금속염 및 $Al_2O_3$를 넣고 200 ml의 충진부피를 갖는 $Al_2O_3$볼(직경 5 mm, 99.5%) 및 전체부피가 500 ml를 유지하도록 에탄올을 추가하여 24시간동안 밀링하였다. 밀링한 분말은 완전히 건조시킨 후 Ar분위기에서 400°C로 2시간동안 하소하였다. 하소한 금속산화물/$Al_2O_3$ 복합분말은 $H_2$분위기, 600°C에서 1시간동안 Fe- 또는 Ni-산화물의 선택적인 환원을 통하여 금속/$Al_2O_3$의 나노복합 촉매분말 형태로 제조하였다. CNT 합성은 수소 환원한 금속/$Al_2O_3$ 촉매분말을 열 CVD 장치에 장입한 후 $C_2H_2$, $H_2$, Ar 가스를 각각 10, 300, 1000 sccm의 유량으로 혼합하여 흘려주어 행하였다. 이때 합성온도는 800°C, 시간은 10분으로 하여 반응시킨 후 상온으로 노냉하였다. 또한 여기서 최종 상의 CNT 양이 8 vol%가 되도록 금속촉매의 양을 조절하였다.

각 공정단계별에서의 복합분말은 X-ray Diffraction (XRD)를 이용하여 상 특성을 분석하였으며, 미세조직 특성은 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 TEM (Transmission Electron Microscopy)를 이용하여 관찰하였다. CNT의 구조는 Nd-YAG레이져 1064 nm 파장을 사용한 FT-Raman분광기를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

출발원료로 $Al_2O_3$와 Fe-질산염을 이용하여 볼 밀링 후 건조한 분말혼합체 및 400°C에서 하소한 분말혼합체에 대한 XRD 분석결과를 각각 그림 1의 (a)와 (b)에 나타내었다. 볼 밀링한 분말혼합체는 주로 $Al_2O_3$의 피크만 관찰되었으며 비정질 상태인 금속질산염의 피크는 관찰되지 않았다. 하소 한 분말혼합체

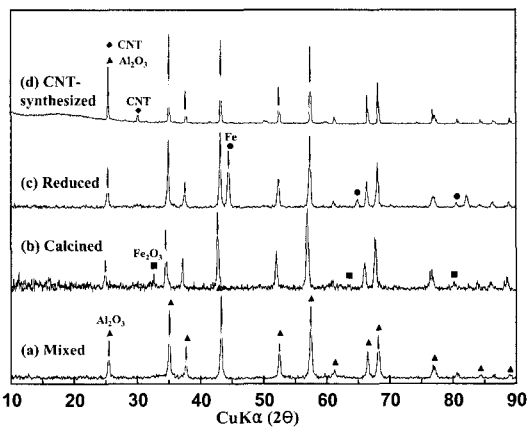


**Fig. 1. XRD profiles of the powder mixtures at different stages of processing; (a) ball-milling, (b) calcination at 400°C for 2 h, (c) hydrogen reduction at 600°C for 1 h and (d) CNT synthesis at 800°C for 10 min.**

(그림 1b)는 단지 $Al_2O_3$ 및 $Fe_2O_3$ 상으로 이루어져 Fe-질산염이 산화물상태로 변환되었음을 알 수 있다. $Fe_2O_3/Al_2O_3$ 복합분말에서 금속산화물 형태인 $Fe_2O_3$를 금속으로 변환하기 위하여 600°C, 수소분위기에서 1시간 동안 환원처리한 분말의 XRD결과를 그림 1(c)에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이, 하소 후 존재하였던 금속산화물상은 전부 금속 Fe 상으로 환원되어 분말혼합체는 단지 $Al_2O_3$ 상과 Fe 상만으로 존재함을 알 수 있다. Ni-질산염/$Al_2O_3$의 경우도 동일한 양상을 보여주어 하소 후 및 수소 환원 후의 최종상은 각각 $Al_2O_3$와 NiO 및 $Al_2O_3$와 Ni로 이루어져 있음을 확인하였다. 그림 1(d)는 수소환원한 1(c)의 복합분말에 8 vol%의 CNT를 합성한 CNT/Fe/$Al_2O_3$ 복합분말의 XRD결과이다. 일반적으로 CNT(002)면은 26°부근에서 나타나는 것으로 알려져 있으며, 그림 1(d)의 경우 $Al_2O_3$의 피크에 CNT (002) 피크가 가려진 것으로 사료된다. 한편 30°부근에서 그림 1(a)~(c)에서는 나타나지 않았던 피크가 관찰되었는데, 이 역시 CNT 피크로 사료된다[9,10].

그림 2(a)와 (b)는 각각 수소환원 후의 Fe/$Al_2O_3$와 Ni/$Al_2O_3$ 복합분말에 대한 미세조직을 SEM으로 관찰할 결과이다. 그림 2(a)에서 수소 환원한 복합분말의 경우 약 200 nm 크기의 $Al_2O_3$ 분말 표면에 평균 20 nm 크기의 작은 입자들이 균일하게 존재하며 이러한 입자들은 그림 1(c)의 결과와 비교할 때 환원된 금속 Fe입자들로 분석된다. 한편 수소환원한 Ni/$Al_2O_3$ 복합분말(그림 2b)의 경우도 Fe/$Al_2O_3$와 동일하게 Ni 입자들이 균일하게 분산된 미세조직 특성을 나타내었다. 그러나 Ni/$Al_2O_3$의 경우가 Fe/$Al_2O_3$ 복합분말보다는 환원된 금속 입자들이 더 작은 크기를 갖고 분포함을 알 수 있다. 촉매금속에 따른 환원입자크기의 차이는 α-Fe(BCC)가 Ni(FCC)보다 확산계수가 커 동일한 환원온도에서의 Fe 입자성장과 관련된 것으로 해석된다.

그림 3은 $Al_2O_3$ 기지상에 CNT의 균일한 분산을 위해 서로 다른 공정을 적용하여 제조한 CNT/Fe/$Al_2O_3$ 나노복합분말의 SEM 미세조직 사진이다. 그림 3(a)는 Fe/$Al_2O_3$ 촉매분말을 사용하여 열 CVD법에 의해 다량의 CNT가 합성된 나노복합분말에 최종적으로 CNT의 양이 8 vol%가 되도록 $Al_2O_3$분말을 첨

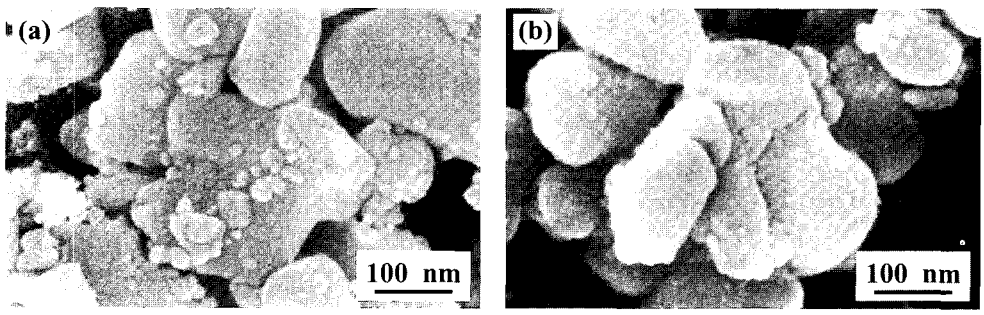


**Fig. 2. SEM images of (a) Fe/$Al_2O_3$ powder and (b) Ni/$Al_2O_3$ powder, hydrogen-reduced at 600°C for 1 h.**

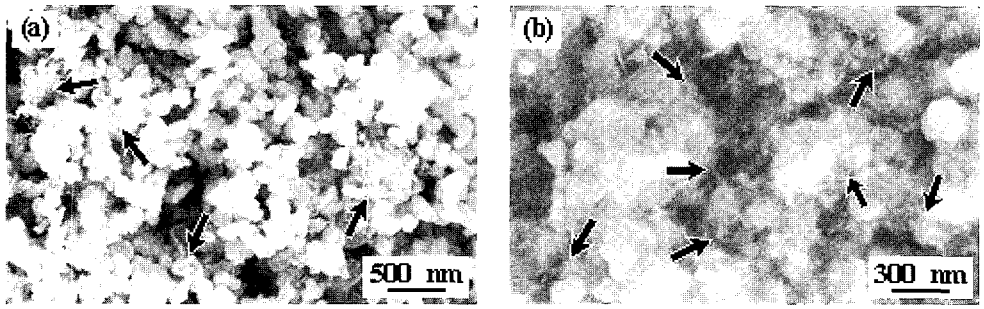


**Fig. 3. SEM images of (a) entangled CNTs on Fe/$Al_2O_3$ nanopowders by attrition mill and (b) homogeneously dispersed CNTs on Fe/$Al_2O_3$ nanopowders by thermal CVD.**

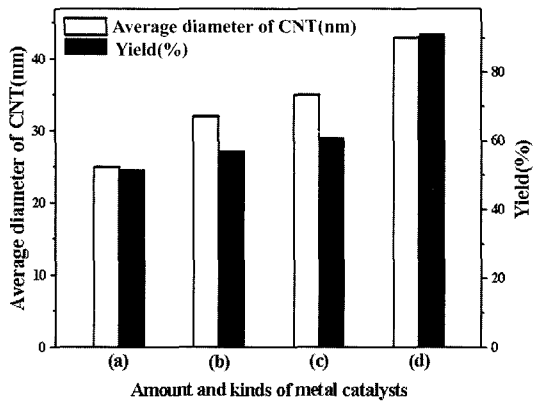


**Fig. 4. Average diameter and yield of CNTs with the amount and kinds of metal catalysts. (a) 2 vol% $Ni/Al_2O_3$ (b) 5 vol% $Ni/Al_2O_3$ (c) 2 vol% $Fe/Al_2O_3$ (d) 5 vol% $Fe/Al_2O_3$ nanocomposite catalyst.**

가한 후 건식 밀링(24시간)을 통해 얻어낸 복합분말이다[11]. 미세조직 사진에서 명확히 보여주듯이 CNT가 뭉쳐진 형태로 $Al_2O_3$에 분산이 잘 이루어지지 않았으며, 이는 최종적으로 CNT/Fe/$Al_2O_3$ 나노복합분말의 소결 시 치밀화를 저해할 수 있다. 본 실험에서는 $Al_2O_3$에 Fe 금속촉매가 균일하게 분산되어 있다는 점을 이용하여 최종상의 CNT 양이 8 vol%가 되도록 Fe의 양(0.1 vol%)과 $C_2H_2$, $H_2$, Ar 가스의 양(10 sccm)및 반응시간(10분)을 조절하여 열 CVD법으로 합성하였다. 그 결과 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 CNT가 $Al_2O_3$에 균일하게 분산된 CNT/Fe/$Al_2O_3$ 나노복합분말을 추가적인 혼합 공정 없이 제조할 수 있었다.

촉매금속 종류 및 첨가량에 따른 CNT 특성의 변화를 분석하고자 합성한 CNT의 크기와 수율을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 촉매금속의 양이 증가하면 모든 경우에서 CNT의 직경과 수율이 증가함을 알 수 있다. 즉, 2 vol% Ni의 경우 CNT 직경과 수율은 각각 25 nm 및 51.72%에서 5 vol% Ni의 경우에는 각각 32 nm 및 57.14%로 증가된 값을 나타낸다. Fe의 경우도 유사한 경향을 보이는 바 이는 주로 초기 촉매금속의 크기와 첨가량에 관련 있는 것으로 해석된다. 촉매금속은 수소환원 공정 중의 산화물 환원으로 형성되나 동시에 환원 온도에서의 입자성장이 발생할 수 있다. 즉 $Al_2O_3$ 분말 표면에 존재하는 금속입자는 인접한 입자 간의 표면확산 및 일부 증발-응축과정을 통하여 성장이 가능하며, 상대적으로 많은 양의 금속이 존재할 경우 이러한 과정이 촉진되어 더욱 조대한 입자로 성장하게 된다[12,13]. 따라서 CNT의 직경크기가 촉매입자의 크기와 비례함을 고려할 때, 그림 4에 나타낸 바와 같이 촉매금속의 첨가양이 증가함에 따라 CNT의 직경이 증가하는 원인은 수소 환원 과정에서 금속입자의 성장에 기인한다고 해석할 수 있다. 한편 CNT 합성수율의 경우는 촉매금속의 양이 증가함에 따라 합성된 CNT의 양도 증가함을 고려할 때 이는 본 연구의 결과와 일치함을 알 수 있다.

그림 4에서는 촉매금속의 종류에 따라 CNT의 직경이 변화하는 것을 나타내는 바, 이는 환원된 금속입자의 크기로서 설명이 가능하다. 그림 2의 미세조직 사진에서 보여준 것처럼, $Ni/Al_2O_3$ 복합분말의 경우가 $Fe/Al_2O_3$ 보다 촉매금속의 입자크기가 작음을 알 수 있다. 따라서 환원된 촉매금속의 입자크기 차이가 최종 CNT의 직경크기에 영향을 미친 것으로 판단된다. CNT 합성수율은 촉매금속의 종류에 의존함을 나타내며(그림 4), 동일 양의 촉매금속이 첨가된 경우에서는 Ni보다 Fe가 더 높은 수율을 보여준다. 일반적으로 Ni과 비교할 때 Fe는 탄소의 확산 활성화에너지가 더 낮으므로 동일 온도에서 더 높은 반응성을 갖고 있다[14]. 따라서 본 실험에서와 같이 동일 조건에서 CNT를 합성할 경우 탄소와 높은 반응성을 갖는 Fe에서 더 높은 수율을 나타낸 것으로 해석된다.

그림 5는 합성한 CNT의 특성을 분석하고자

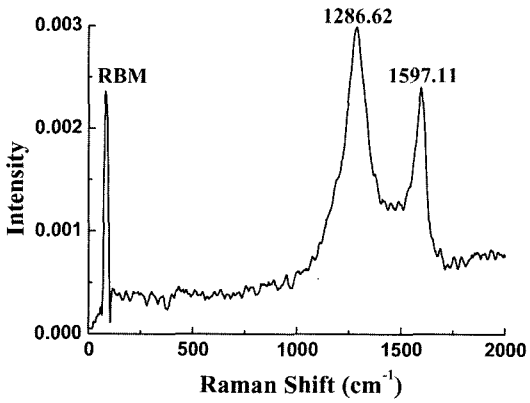


**Fig. 5. Raman spectrum for CNT/Fe/$Al_2O_3$ nanocomposite powders.**

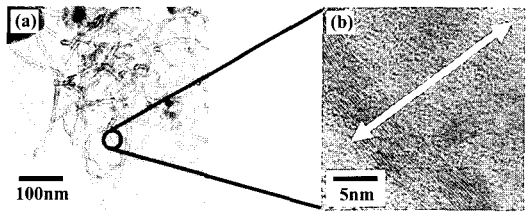


**Fig. 6. TEM images of CNT/Fe/$Al_2O_3$ nanocomposite powders. (a) low magnification and (b) high magnification.**

CNT/Fe/$Al_2O_3$ 나노복합분말을 FT-Raman 분광기를 이용하여 측정한 결과이다. 일반적으로 저주파 domain에서의 Raman 피크는 RBM mode와 관련이 있으며 이러한 피크는 SWNT(single wall nanotubes)에서만 관찰된다. 그러므로 그림에서 보여주는 RBM mode는 본 실험에서 합성한 시료 내에 single wall 형태의 CNT가 존재함을 설명한다[15]. 한편 1286.62 $cm^{-1}$에서의 D band는 disordered 탄소에 기인하며, 1597.11 $cm^{-1}$에서의 명확한 G band는 C-C의 늘어진 Raman 활성 Eg 모드에 기인하여 나타난 것으로 해석되어 MWNT(multi wall nanotubes)가 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 6에 나타낸 CNT의 TEM 미세조직 특성과도 잘 일치함을 확인할 수 있다. 따라서 본 실험에서 합성한 나노복합분말에는 single wall과 multi wall 형태의 CNT가 공존하고 있는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

나노크기의 촉매금속 입자(Fe 및 Ni)가 분산된 $Al_2O_3$ 복합분말에 CNT를 직접 성장시켜 CNT 균일 분산 나노복합분말을 제조하고, 촉매금속의 특성 및 공정조건에 따른 특성변화를 정량적으로 해석하여 최적의 제조공정을 제시하고자 하였다. 금속질산염의 하소 및 수소환원 공정을 통하여 평균입도 20 nm의 촉매금속이 균일하게 분산된 $Al_2O_3$ 복합분말을 성공적으로 제조하였다. 열 CVD 법을 이용하여 촉매금속/$Al_2O_3$ 복합분말에 직경 25-43 nm 크기의 CNT를 직접 성장시켜 균일한 나노복합분말을 제조하였으며 합성된 CNT는 single wall과 multi wall 형태로 이루어져 있음을 확인하였다. 촉매금속의 종류 및 첨가량에 따라 CNT의 직경 및 수율이 변화함을 확인하였으며 이러한 결과는 주로 수소환원된 Ni 및 Fe 촉매금속의 크기차이, 첨가량에 따른 환원과정 중의 입자성장 및 열 CVD 과정 중의 반응에 기인한 것으로 설명하였다. 따라서 금속산화물의 선택적 수소환원을 통한 촉매금속의 분산과 열 CVD 법을 이용한 CNT 합성공정을 통하여 본 연구에서 목표하는 $Al_2O_3$ 기지 내 CNT가 균일 분산된 CNT/금속/$Al_2O_3$ 나노복합분말을 성공적으로 제조할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2003-000-11675-0) 지원으로 수행되었음

## 참고문헌

1. S. Iijima: Nature, **354** (1991) 56.
2. K.-K. Cho, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, I.-S. Ahn : J. Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 463.
3. A. Dufresne, M. Paillet, J. L. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaes and S. Cui: J. Mater. Sci., **37** (2002) 3915.
4. C. L. Xu, B.Q. Wei, R. Z. Ma, J. Liang, X.K. Ma and D. H. Wu: Carbon, **37** (1999) 855.
5. R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang and D. H. Wu: J. Mater. Sci., **33** (1998) 5243.
6. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan and A. K. Mukherjee: Nature-Materials, **2** (2003) 38.
7. E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marliere, F. Chastel and A. Rousset, Acta Mater., **48** (2000) 3803.
8. Y.-H. Choa, B.-H. Kim, Y. K. Jeong, K.-W. Chae, T. Nakayama, T. Kusunose, T. Sekino and K. Niihara : J. Korean Powder Metallurgy Institute, **8** (2001) 151.
9. Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang and Z. L. Yu: Materials Letters, **57** (2002) 988.
10. A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu and B. Wei: Chemical Physics Letters, **344** (2001) 13.
11. S. H. Yoo, H .J. Wang, S. T. Oh, S. G. Kang and Y. H. Choa: Key Engineering Materials, (2005) in-print.
12. P. J. F. Harris: Intern. Mater. Reviews, **40** (1995) 97.
13. P. J. F. Harris, E. D. Boyes and J. A. Cains: J. Catalyst, **82** (1983) 127.
14. R. I. Masel: "Principles of adsorption and reaction on solid surface", John Willey & Sons, Inc, London (1996).
15. W. Qian, T. Liu, F. Wei and H. Yuan: Carbon, **41** (2003) 1851.