

Floating Catalyst 법에서 주입유량에 따른 탄소나노튜브의 구조

강은진 · 김문걸 · 한령 · 함현식 · 박홍수 · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 11월 26일 접수 ; 2004년 12월 21일 채택)

Influence of Flow Rate of Precursor on the Structure of Carbon Nanotubes Synthesized by Floating Catalyst Method

Eun-Jin Kang · Wenjie Jin · Ling Han · Hyun-Sik Hahm
Hong-Soo Park · Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received November 26, 2004 ; Accepted December 21, 2004)

Abstract : Aligned multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) were synthesized through the catalytic decomposition of hydrocarbons in a quartz tube reactor. In this study, we investigated the influence of gas flow rate of feedstock on the structure and growth rate of vertically aligned carbon nanotubes produced by the floating catalyst method. As the flow rate of feedstock increased, the nanotube diameter became smaller and the length became longer. Although the growth rate also increased with the raise of flow rate, the optimum flow rate of feedstock existed for the crystallinity of carbon nanotubes.

Keywords : carbon nanotube, floating catalyst method, flow rate, growth rate.

1. 서 론

탄소나노튜브가 1991년 Iijima에 의해 발견된 이래 많은 연구가 현재까지 여러 분야에서 활발히 진행되어 왔다[1-3]. 나노튜브의 제조 방법으로는 arc 방전법, 플라즈마 토치법, ion bombardment 등에 의한 방법들이 있지만 아직까지 대량생산법이 확립되지 못해, 비싼 가격으로 인해 다양한 응용기술의 개발이 미진한 실정이며, 고순도의 나노튜브 제조의 어려움으로 인해 나노튜브의 물성을 파악하는데 많은 어려움

이 있다[4]. 탄소나노튜브는 200~400 m/g의 넓은 비표면적, 구조에 따라 조절되는 전기전도성, 구조적 특성에 의한 균일한 세공분포 및 높은 기계적 강도 등 많은 장점을 가지고 있어 촉매 담체, 정전기 방지용 전도성 코팅제, 고성능의 에너지저장체, 전계 방출소재, filter 등 많은 분야에서 응용이 가능할 것이다. 탄소나노튜브는 그 모양에 따라 single-wall carbon nanotubes (SWNTs), multi-wall carbon nanotubes (MWNTs), nanotubes rope 등으로 나누어지며, 또한 SWNTs는 그 나선성(chirality)에 따라 armchair형과 zigzag형의 대칭구조 및 그 중간 형태인 나선 구조(chiral

[†]주저자 (e-mail : myungkim@mju.ac.kr)

nanotube)로 나누어진다.

Iijima가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극 상에 형성시킨 탄소덩어리에서 탄소나노튜브를 발견한 후, Ebbesen과 Ajayan[5]는 전기방전법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성할 때 헬륨가스 압력의 영향에 관해 연구하였고, IBM의 Bethune[6]는 전기방전법을 사용하여 직경 1 nm 수준인 SWNTs 합성을 발표하였다. 그 후 Smally 등[7]은 레이저 증착법으로 직경이 균일한 SWNTs를 성장시키는 방법을 발표하였고, Ren과 Kim 등[8-10]은 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 석영관 기관 위에 수직배향된 나노튜브의 합성에 성공하였다.

Floating catalyst 방법은 화학증기증착법 중 하나로 기관이 필요 없고, 촉매를 담지하는 것이 아니라 액상의 촉매와 탄화수소를 일정한 속도로 pumping하여 공급함으로써 기존의 화학증기증착법보다 연속식에 가까워 scale-up이 쉬우며, 탄소나노튜브의 수율 및 순도가 좋다는 장점이 있다[11-13]. 그러나 기존의 화학증기증착법과 같이 직경이나 길이와 같은 물성을 제어하는 데 어려움이 있으므로 이 것에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다. 많은 연구자들이 반응온도가 탄소나노튜브의 직경 및 구조에 큰 영향을 미친다고 보고하고 있으나, 실제로 구조는 반응온도뿐만 아니라 다른 여러 인자들에 의해서 영향을 받고 있다. 본 연구에서는 Floating catalyst 방법을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브를 제조할 때, 여러 가지 반응변수 중에서 탄화수소의 주입유량이 나노튜브의 구조 및 성장속도에 미치는 영향을 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1. 주입용액의 제조

전이금속촉매를 함유한 주입용액을 제조하기 위하여 ferrocene (Acros Organic, 98%)과 자일렌 (Junsei Chem. Co., extra pure)의 혼합물을 사용하였다. Ferrocene은 유기금속 분자의 형태를 가지고, 탄소 5개로 이루어진 5각형의 고리 2개 사이에 철 원자 1 개가 끼어 있는 구조를 가지므로 철 촉매 입자를 공급하는 좋은 전구체가 된다. Ferrocene은 온도에 따른 상변화 특성이 특이한 데, 100°C부터 승화되고, 179°C에서 녹으며, 249°C에서 끓지만, 완전히 분해되는 온

도는 400°C이다. Ferrocene은 방향족 탄화수소에만 용해되므로 방향족 탄화수소 중 탄소 수가 많은 자일렌을 탄소를 제공하기 위한 전구체 및 ferrocene을 녹이기 위한 용매로 이용하였다. 자일렌의 끓는점은 144°C이다. Andrews[11]와 Song[12]의 실험결과에 따라 6.5 mol%의 비로 ferrocene을 xylene에 녹여 주입용액으로 사용하였다.

2.2. 탄소나노튜브의 합성

앞에서 제조된 주입용액을 25 ml의 실린지에 넣고, 실린지 펌프를 이용하여 이중의 석영관 (외관: 외경 70 mm, 내경 65 mm, 길이 110 cm, 내관: 외경 60 mm, 내경 55 mm, 길이 50 cm)으로 된 반응기 내부로 1/16인치 SUS관 (내경 0.8 mm)으로 된 capillary을 통해 다양한 유속(5.0~50 ml/h)으로 연속적으로 주입하였다. 반응기는 2 단계로 되어있으며, 첫 번째 단계에서는 주입온도를, 두 번째 단계에서는 반응온도를 온도 controller를 사용하여 조절하였다. 캐리어 가스로는 250 sccm의 질소 (JC가스, 99.99%)와 40 sccm의 수소 (JC가스, 99.999%)의 혼합가스를 사용하였고, MFC (mass flow controller)로 유량을 조절하였다.

먼저 석영관 내 공기를 purge 시키기 위하여 250 sccm의 유량으로 질소를 흘려보내면서 원하는 주입온도와 반응온도로 가열한 후, 40 sccm의 유량의 수소와 함께 주입용액을 반응기 내로 주입하였다. 페로센과 자일렌 혼합용액을 실린지 펌프를 사용하여 두 단계로 된 원형의 석영관 내부로 연속적으로 주입하였다. 주입용액은 모세관을 통과하면서 첫 번째 단계로 주입되는 데, 이 때 특정 주입 온도로 먼저 가열된 후, 관 내의 수소와 질소의 혼합 가스의 흐름에 의해 주입용액이 반응 중인 두 번째 단계로 유입되면서 급한 온도차이 때문에 기화되면서 반응이 일어 난다. 페로센과 자일렌은 0.065의 몰비로 혼합하였고, 수소와 질소의 유량은 각각 40 및 250 sccm으로 고정하였다. 주입용액의 유량을 5에서 30 ml/h로, 반응온도는 850°C로 하여 그에 따른 탄소 나노튜브의 구조적 변화를 조사하였다.

2.3. 탄소나노튜브의 분석

제조된 탄소나노튜브의 흑연화 정도 및 순도를 알아보기 위하여 X-ray diffractometer

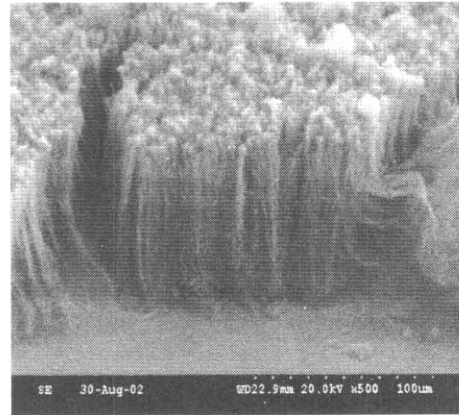
(M18XHF-SRA, Mac Science)를 이용하였다. Cu-k선으로 10~70의 범위에서 수행하였고, scan step은 0.02, scan speed는 분당 10으로 조정하여 분석하였다. 또한, 탄소나노튜브의 defect 정도를 알아보기 위하여 Raman spectrometer (JOBIN YVON T64000, France)를 사용하였다. Raman은 FT-Raman 과 micro Raman이 있다. Micro Raman은 단파장을 사용하고, FT-Raman은 장파장을 사용하는데, 탄소시료의 경우 defect한 정도를 나타내는 무정형 탄소의 피크와 흑연 피크의 감도가 파장에 따라 달라지기 때문에 흑연의 감도가 좋은 단파장을 사용하는 micro Raman spectrum을 사용하여 분석하였다. 분석은 Ar laser로 514.532 nm 파장과 1 mW의 파워로 수행하였다. 탄소나노튜브의 일반적인 성장 특성을 확인하기 위하여 scanning electron microscope [SEM, (S-3500N, Hitachi)]을 이용하였고, 탄소나노튜브의 평균 외경 및 직경 분포도를 조사하기 위하여 60만 배까지 확대하여 관찰할 수 있는 field emission scanning electron microscope [FE-SEM (JSM6700F, JEOL)]를 사용하였다. 탄소나노튜브의 일반적인 구조는 transmission electron microscope [TEM, (JEM-2000EXII, JEOL)]로 확인하고, 탄소나노튜브의 벽의 미세 구조는 high resolution transmission electron microscope [HR-TEM, (JEOL 300kV, JEOL)]을 사용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

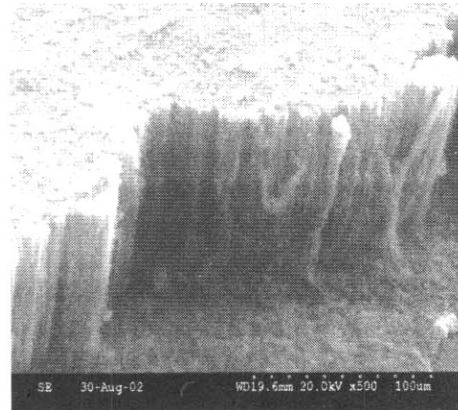
Ferrocene과 xylene의 혼합물로 이루어진 feedstock의 유량을 5~50 ml/h로 변화시키면서 탄소나노튜브를 제조하였다. 주입온도 270℃, 반응온도 800℃, 수소와 질소는 40 및 250sccm으로 고정하고, 1 시간 동안 반응시킨 후 SEM, TEM, XRD 및 Raman Spectroscopy를 이용하여 나노튜브의 구조를 확인하였다.

3.1. 주입유량의 변화에 따른 탄소나노튜브의 성장 특성

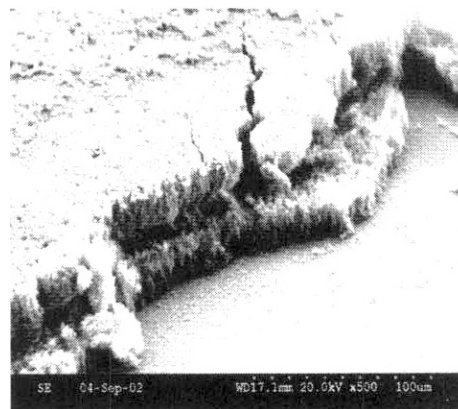
주입용액의 유량이 5 ml/h일 때 성장시킨 나노튜브의 모습을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브는 일정한 길이로 성장하면 더 이상 자라지 않고 다시 새로운 층



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. SEM images of carbon nanotubes produced at a flow rate of 5 ml/h feedstock, and (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 120 min of reaction time, $\times 500$.

으로 자라게 된다. 5 ml/h에서 30 분간 반응시킨 경우 탄소나노튜브 번들 층의 두께는 95 μm 정도 되었고, 60 분간 반응시킨 경우는 번들 층의 두께가 103 μm 정도로 차이가 크지 않음을 확인할 수 있었고, 120 분간 반응시킨 경우에는 두 개의 거의 비슷한 두께의 층이 형성되어 총 200 μm 정도 되었다.

이것은 철 촉매가 연속적으로 주입되기 때문으로 생각되어진다. 탄소나노튜브가 성장하기 위해서는 우선 촉매가 기판위에 증착되어야 한다. 또 서론에서 설명한 바와 같이 탄소나노튜브는 hexagon과 pentagon 모양의 탄소 고리가 붙으면서 형성되는 데, hexagon이 튜브의 끝에 붙을 경우는 튜브가 계속 자라지만 pentagon이 붙게 되면 튜브의 팁 부분이 구조적으로 단히게 되므로 튜브의 성장 길이에 한계가 있게 된다 [14]. Fig. 1에서 처럼 일정한 길이로 자란 튜브 위에 연속적으로 주입되고 있는 철 촉매가 증착이 된다. 새로운 반응 사이트를 제공해주는 철 촉매가 증착이 되면 다시 튜브가 자랄 수 있게 되기 때문에 나노튜브는 새로운 두 번째 층을 이루면서 자라게 되고, 이 때의 나노튜브의 길이는 첫 번째 층과 거의 다르지 않다.

이러한 현상은 유량을 늘려 10 ml/h로 실험한 경우(Fig. 2)에도 잘 나타났다. 주목할 만한 사실은 유량에 따라 나노튜브 번들 층의 성장 두께가 달라진다는 점이다. 주입유량이 5 ml/h 일 때는 한 층의 길이, 즉 나노튜브 번들의 첫 번째 층의 두께가 약 103 μm 임에 반해, 10 ml/h

로 유량을 증가시키자 첫 번째 층의 두께가 246 μm 로 5 ml/h의 경우보다 약 2.5배 정도 두꺼워졌다는 점이다. 또한, SEM 사진을 통해 번들의 성장속도를 확인하자 5 ml/h일 때는 60 분 반응시 103 μm 정도 자라므로 0.03 $\mu\text{m/s}$ 정도 되지만, 10 ml/h의 경우에는 500 μm 의 길이로 성장해 성장속도는 0.14 $\mu\text{m/s}$ 로 5 ml/h보다 약 4.7 배 빨라졌다. 또, 유량을 6 배인 30 ml/h로 증가시켜 합성한 튜브 역시 한 층의 길이가 360 μm 정도로 길이가 길어지고 번들은 60 분 동안 반응시키자 1000 μm 까지 자란다는 것을 확인하였는데, 이 때의 성장 속도는 약 0.21 $\mu\text{m/s}$ 로 5 ml/h로 성장시킨 것보다 7 배 이상 빠름을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 Fig. 3과 4에서 나타낸 것처럼, 주입유량이 증가할수록 성장속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 탄소나노튜브는 촉매 안으로 탄소가 확산되면서 성장하기 때문에 탄소의 확산속도에 영향을 받게 된다. 확산속도는 농도 차에 의해 결정되는 데, 유량이 높아지면 반응관 안의 농도 차가 커져 관 안에서의 feedstock의 확산속도도 커질 뿐만 아니라 탄소의 철 촉매 안으로의 확산에 있어서도 철 촉매 표면에 탄소가 쉽게 쌓여 바깥쪽과 안쪽의 농도 차가 커져 나노튜브의 성장속도가 빨라지고, 나노튜브의 길이도 길어짐을 알 수 있었다.

탄소나노튜브의 성장 XRD profile 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 주입유량이 증가됨에 따라 35°에서의 peak가 점차 작아져 30 ml/h까지 늘자 거의 없어졌고, 반면에 43°의 peak가 늘어

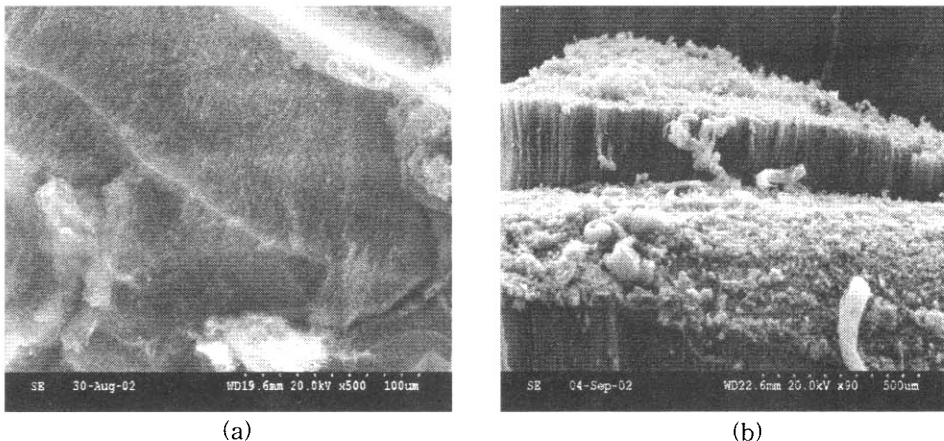


Fig. 2. SEM images of carbon nanotubes produced by floating catalyst method with 10 ml/h of flow rate of feedstock and (a) 30 min, (b) 60 min of reaction time.

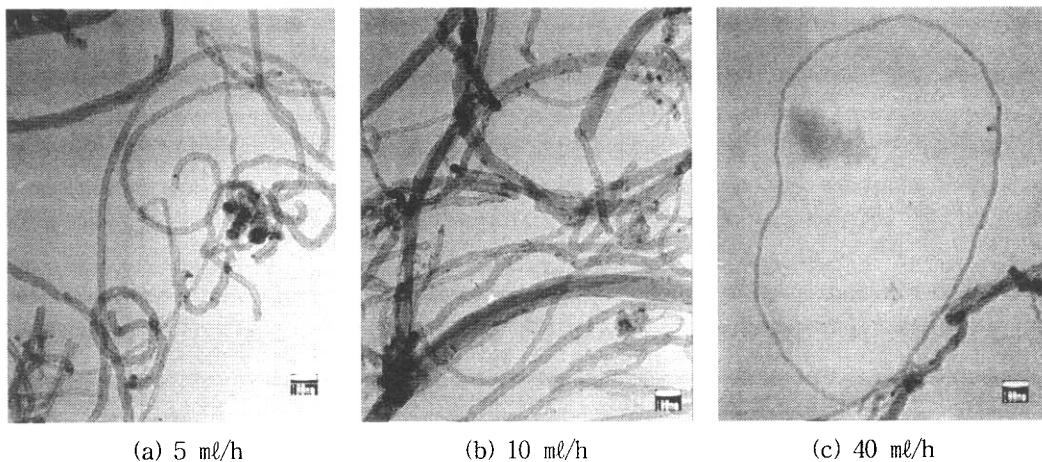


Fig. 3. TEM images of carbon nanotubes produced with different flow rates of feedstock.

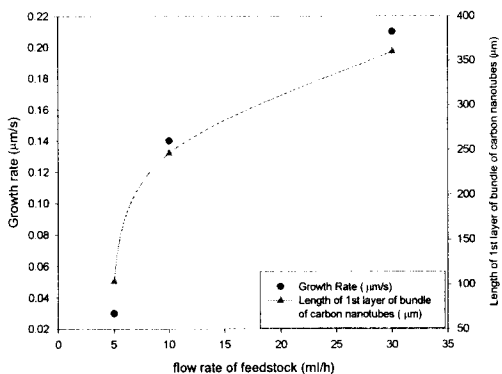


Fig. 4. Comparison growth rate of carbon nanotubes with length of a bundle of carbon nanotubes with different flow rates of feedstock.

남을 확인할 수 있었다. 주입유량이 증가되면서 늘어나는 43°의 피크는 Fe₂N으로 나타났는데 불활성 가스로 주입한 질소가 높은 온도에서 촉매의 작용으로 인해 분해되어 철과 반응해 생성된 것으로 사료된다. 기존의 논문에서 보고된 바와 같이 질소는 촉매 안으로의 탄소의 확산을 도와주는 역할[15]을 하므로 유량이 증가하면서 Fe₂N의 피크가 늘어나게 되어 확산속도가 빨라지고 그에 따라 나노튜브의 성장 길이 역시 길어진 것으로 설명할 수 있었다. 35°의 peak는 Fe₂O₃을 나타내는 피크로, 주입용액의 준비과정에서 포함된 공기의 영향으로 나타났다고 생각

해볼 수 있다. 이 Fe₂O₃가 탄소나노튜브를 성장시키는 데 필요한 촉매로 변하게 되는데[16], Fe₂N의 영향으로 그 변화가 빨라져 나노튜브로 많이 변환된 결과로 보인다.

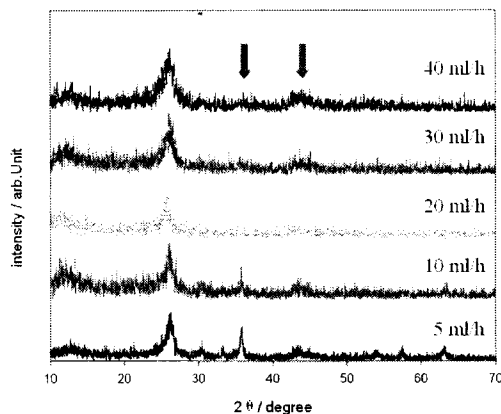


Fig. 5. XRD profiles of carbon nanotubes produced with different flow rates of feedstock.

3.2. 주입유량에 따른 탄소나노튜브의 직경 변화

유량을 변화시켰을 때 탄소나노튜브의 구조적인 변화를 TEM과 HRTEM으로 관찰하였다. Fig. 6과 7에 나타난 것처럼 주입유량을 5에서 10 ml/h로 증가시켰을 때, 평균 외경이 31에서 35 nm로 조금 커지는 반면 벽의 defect가 줄어들고 벽이 매우 잘 발달함을 알 수 있었다. 30

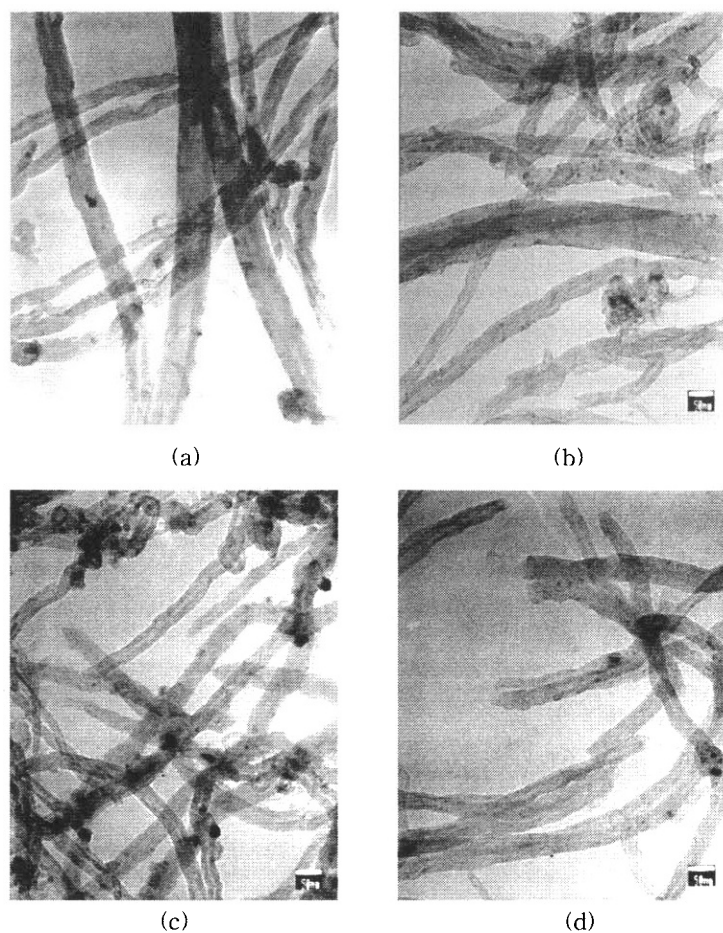


Fig. 6. TEM images of carbon nanotubes produced at flow rates of (a) 5 ml/h, (b) 10 ml/h, (c) 20 ml/h, and (d) 40 ml/h, $\times 100K$.

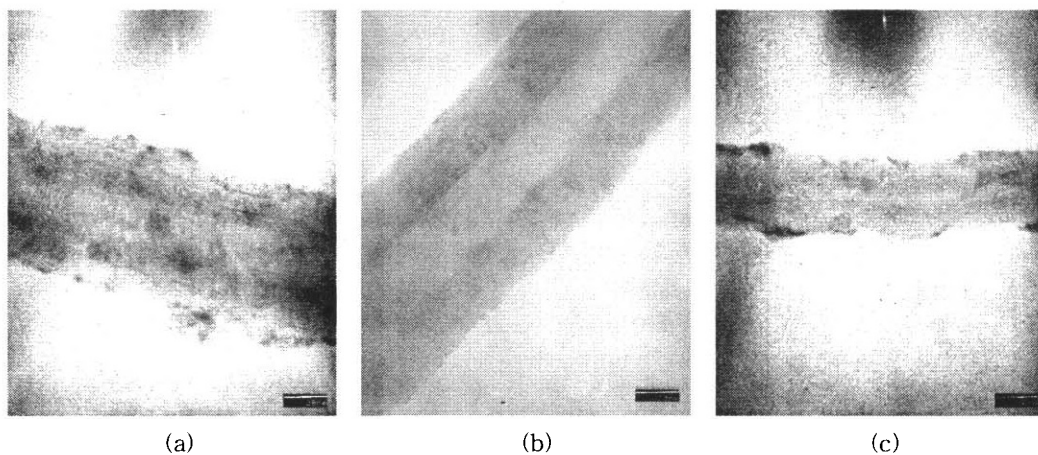


Fig. 7. HR-TEM images of carbon nanotubes produced at flow rates of (a) 5 ml/h, (b) 10 ml/h, and (c) 20 ml/h, $\times 400K$.

ml/h 이상으로 주입유량을 증가시키자 외경이 다시 30 nm 정도로 줄어들었지만, 전체적으로는 큰 변화가 없고 벽이 defect가 많으며 고르게 발달하지 않는 것을 확인하였다.

또한, Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 주입유량이 5 ml/h 일 때는 나노튜브의 직경이 균일하지 않았지만 유량이 증가하자 점차 균일해짐을 볼 수 있었다. 그러나 유량이 증가되어도 내경은 대략 9 nm 정도로 주입유량의 영향을 거의 받지 않았다. 이러한 결과로부터 주입유량은 나노튜브의 직경보다 벽의 구조에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. Fig. 7의 HR-TEM 사진에서 알 수 있듯이 주입유량이 10 ml/h 일 때가 탄소 나노튜브의 defect가 없이 가장 잘 성장할 수 있는 조건임을 알아낼 수 있었다.

4. 결 론

Floating catalyst CVD 법에서 주입용액의 유량을 변화시켜 나노튜브의 직경 및 길이를 제어하여 보았다. 주입용액의 유량을 5에서 30 ml/h로 증가시키자 나노튜브의 직경이 작아지는 반면, 나노튜브의 길이는 최고 1,000 μm 까지 길어지는 것을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브가 성장하기 위해서는 반드시 촉매가 증착이 되어야 되므로 나노튜브가 성장할 때, 변들의 층을 이루는 것을 관찰하였다. 주입유량 늘어나면, 관입구와 내부의 농도 차이뿐만 아니라, Fe_2N 의 형성으로 확산속도가 빨라지며 나노튜브의 길이가 길어지고, 성장속도와 비례하여 변들의 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있었다. 유량이 증가하면서 직경은 큰 차이가 없지만 탄소나노튜브의 벽의 구조는 영향을 받았는데, 10 ml/h 일 때가 벽의 defect가 가장 적고 고르게 발달하는 것으로 보아 가장 최적의 주입속도임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **345**, 56 (1991).
2. W. A. deMHeer, W. S. Bacsa, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, and D. Ugarte, Aligned Carbon Nanotube Films : Production of Optical and Electronic Properties, *Science*, **268**, 845 (1995).
3. H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Liber, Probing Electrical Transport in Nanomaterials : Conductivity of Individual Nanotubes, *Science*, **272**, 523 (1996).
4. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, Controlled Production of Aligned-Nanotube Bundles, *Nature*, **388**, 52 (1997).
5. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nature*, **358**, 220 (1992).
6. S. D. Bethune, C.-H. Kiang, A. Goddard William III, R. J. Salem, and R. Beyers, Single Layer Carbon Nanotubes with diameters from 1 to 6 nm, *Proc.-Electrochem. soc.*, **94**, 1487 (1994).
7. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metaallic Carbon Nanotubes, *Science*, **273**, 483 (1996).
8. Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, Growth of Highly Oriented Carbon Nanotubes by Plasma-Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition, *Phys. Lett.*, **73**, 3845 (1998).
9. M. C. Kim, S. H. Moon, J. S. Lim, H. S. Hahm, and M. S. Kim, Physical Properties and Morphology of Carbon Nanotubes Prepared by Thermal and

- Plasma CVD of Acetylene, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **21**, 174 (2004).
10. M. C. Kim, S. H. Moon, J. S. Lim, H. S. Hahm, H. S. Park, and M. S. Kim, Morphology of Carbon Nanotubes Prepared by Methane Plasma CVD, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **21**, in Press.
 11. R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, and J. Chen, Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes: a Step Closer to Commercial Realization, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 467 (1999).
 12. H. S. Song, E. J. Kang, and M. S. Kim, Preparation of Multi-Wall Carbon Nanotubes by Floating Catalyst Method, *Carbon Science*, **3**, 25 (2002).
 13. C. Singh, M. P. Shaffer, and A. Windle, Production of Controlled Architectures of Aligned Carbon Nanotubes by Injection Chemical Vapour Deposition Method, *Carbon*, **41**, 359 (2003).
 14. T. W. Ebbesen, "Carbon Nanotubes : Preparation and Properties", p. 164, CRC Press, New Jersey (1997).
 15. T. Y. Kim, K. R. Lee, K. Y. Eun, and K. H. Oh, Carbon Nanotube Growth Enhanced by Nitrogen Incorporation, *Chem. Phys. Letters*, **372**, 603 (2003).
 16. C. Emmenegger, J. M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, and L. Schlapbach, Synthesis of Carbon Nanotubes over Fe catalyst on Aluminium and Suggested Growth Mechanism, *Carbon*, **41**, 539 (2003).