

Tetra Hydro Furan 열분해를 이용한 이중벽 구조 탄소나노튜브의 합성

강하나 · 정다미 · 석중현*

서울시립대학교 나노과학기술학과, 서울 130-743

(2008년 10월 28일 받음, 2008년 11월 25일 확정)

각종 전자 방출원 및 디스플레이 응용분야에서 우수한 가능성을 보이고 있는 이중벽 탄소나노튜브를 Tetra Hydro Furan(THF) 열분해 방법으로 대량합성 하였다. 본 연구에서는 Fe-Mo 금속이 MgO 담지체에 담지된 촉매에 THF 를 공급하여 이중벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 이 합성된 이중벽 탄소나노튜브는 비정질 탄소파티클이 없는 고순도로 합성되었으며, 탄소나노튜브 다발의 직경은 12 - 20 nm 로 균일하게 분포하였고, 성장 길이는 수십 마이크로미터 였다. TEM 분석 결과 이중벽 탄소나노튜브 5-10 가닥이 뭉쳐있는 다발 형태로 존재하였고, 합성된 이중벽 탄소나노튜브의 Raman spectrum 분석 결과 내부 직경이 0.9 - 1.5 nm, 외부 직경이 1.6 - 2.2 nm 의 직경 분포를 갖는 이중벽 구조의 탄소나노튜브가 합성되었음을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 THF 가 이중벽 탄소나노튜브를 합성하는데 적합한 탄소공급원임을 제시한다.

주제어 : 이중벽탄소나노튜브, Tetra Hydro Furan, 열분해

I. 서 론

탄소나노튜브의 다양한 응용 분야 중 각종 전자 방출원 및 디스플레이, 백색광원, 수소저장 연료전지, 전자파 차폐, 고기능 복합체 등의 응용분야에 폭넓게 이용되기 위해서는[1-7] 탄소나노튜브의 대면적 합성기술, 저온 합성기술, 구조 및 결정성 제어기술, 고순도 합성기술, 대량 합성기술 등이 필수적으로 요구된다. 이중벽 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로 전기방전법, 레이저 증착법, 화학기상 증착법, 기상합성법[8-14] 등이 제시되고 있다.

최근에는 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 저비용-대량 합성 할 수 있는 방법으로 열기상성장법[15-18]이 제시되고 있다. 이전의 연구에서는 촉매금속을 담지하는 담지체로 Al₂O₃ 분말을 사용하였으나[19] 탄소나노튜브 합성 후 담지체가 쉽게 정제되지 않는 단점이 있어 순수한 탄소나노튜브를 얻는데 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 약한산에도 쉽게 제거가 되는 다공성 MgO 분말에 Fe-Mo 촉매 금속을 담지 시킨 촉매를 이용하여 이중벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하였다.

II. 실험방법

2.1 촉매 제작

탄소나노튜브 합성을 위한 금속촉매를 담지 시키기 위해서는 열적, 기계적 안정성이 우수하고 담지체의 비표면적이 넓어야 하며, pore 직경이 작은 담지체가 요구되는데, 본 연구에서는 약한산에도 쉽게 제거가 되는 다공성 MgO 분말을 담지체로 사용하였다. 먼저 MgO 분말에 적당량의 증류수를 넣고 교반기에서 충분히 교반하여 겔 상태로 만들어 준다. Fe(NO₃)₃·9H₂O(Aldrich, 99.99 %)와 Mo solution(Aldrich, ICP/DCP standard solution, 9.8 mg/ml of Mo in H₂O)을 증류수에 넣고 Fe, Mo, MgO 분말의 비율을 1: 0.1 : 11 무게 비율로 30분 동안 교반하여 녹여준다. 교반 시킨 후 겔 상태의 혼합물을 증발 건조기를 이용하여 건조시켜 준다. 이러한 건조과정을 거친 촉매 분말의 질산염을 제거하기 위하여 진공 오븐에 넣고 150 °C 에서 15시간 동안 진공 건조 과정을 거친다. 진공 건조 과정을 마친 촉매 분말을 분쇄기에서 분쇄하여 미세한 분말 형태로 만들어 준다. 또한 촉매 금속의 활성화를 위하여 700 °C 의 산소 분위기에서 5시간동안 소성을 시켜준다.

* [전자우편] sokjh@uos.ac.kr

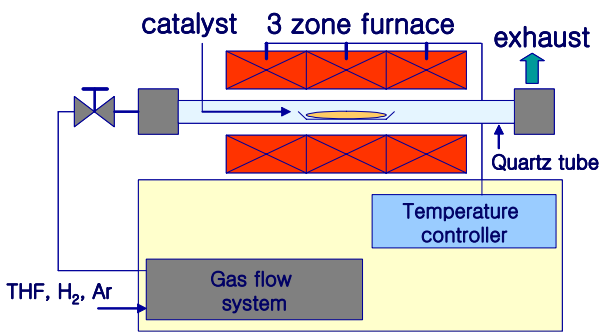


Fig. 1. Diagram of Catalytic CVD

2.2 탄소나노튜브 합성

본 연구에서 사용한 열기상 성장장치는 수평형의 발열부를 사용하였다. Figure 1은 본 연구에서 사용한 열기상 성장장치의 개략도를 보여주고 있다. 반응로의 길이는 1100 mm 이고, 직경은 100 mm 이다. 이전의 실험절차에서 합성된 촉매 분말을 boat에 담아서 열기상 성장장치 반응로의 중간부분에 위치시키고, 800 °C의 반응온도를 설정한다. 설정 온도에 도달하면, 탄소 공급원으로는 THF(C₄H₈O)를 200 sccm을 흘려주었으며, 촉매의 환원 가스로는 99.999 % 순도의 H₂ 가스를 100 sccm을 흘려주었으며, 분위기 가스로는 99.999 % 순도를 갖는 Ar 가스를 1000 sccm을 10 분 동안 흘려주어 반응시킨다. 반응이 끝나면 상온까지 온도를 내려준 후 시료를 채취한다.

III. 실험결과 및 고찰

Figure 2는 열기상 성장법으로 합성된 탄소나노튜브의

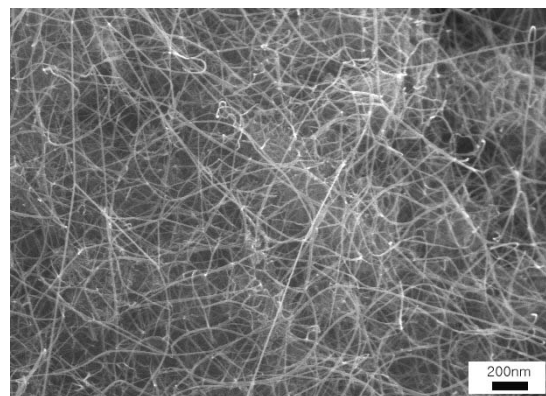
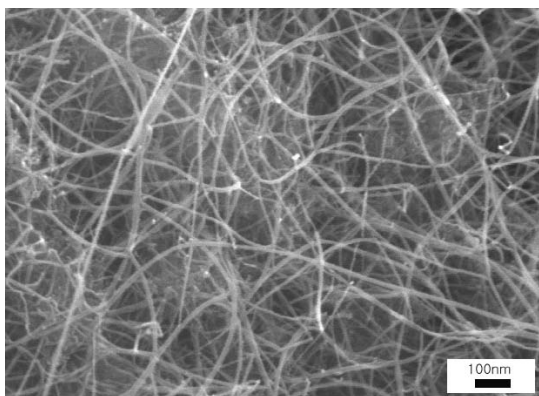


Fig. 2. SEM images of network-type carbon nanotubes using MgO support materials

SEM 사진이다. MgO 담지체에 1: 0.1 : 11의 무게 비율로 Fe-Mo bimetal이 담지된 촉매에 THF (200 sccm)/ H₂(100 sccm)/ Ar(1000 sccm)을 800 °C에서 흘려주어 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다. 합성된 탄소나노튜브는 실타래처럼 네트워크 형상으로 엉켜있는 모습을 보이며, 비정질 탄소 파티클이 거의 존재하지 않는 고순도로 성장되었음을 보여주고 있다. 합성된 탄소나노튜브의 길이는 수십 마이크로 미터였으며, 탄소나노튜브의 수율 및 밀도가 높아서 담지체 부분의 담지체와 촉매금속 부분은 관찰 할 수 없었다. 고배율로 SEM 사진 관찰 결과 합성된 탄소나노튜브의 직경은 10 - 20 nm로 균일한 직경 분포를 보이고 있다.

Figure 3은 MgO 담지체를 이용하여 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. MgO 담지체에 Fe-Mo bimetal이 1: 0.1 : 11의 무게 비율로 담지된 촉매에 THF(300 sccm)/ H₂(100 sccm)/ Ar(2000 sccm)을 800 °C에서 흘려주어 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다. 합성된 탄소나노튜브는 로프 모양으로 일정 방향으로 방향성을 갖고 성장된 모습을 보여주고 있으며, 고배율 SEM 사진 관찰 결과 로프 모양으로 정렬된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브의 다발로 구성되어 있는것을 확인 할 수 있었다. 또한 비정질 탄소 파티클이 존재하지 않는 고순도로 합성되었음을 확인 할 수 있었다. 성장된 탄소나노튜브 로프의 길이는 수십 마이크로미터였으며, 네트워크 타입으로 성장된 탄소나노튜브와 마찬가지로 합성된 탄소나노튜브의 밀도가 높아서 바닥의 담지체의 형상은 관찰 할 수 없었다. 합성된 탄소나노튜브 로프의 직경은 2 - 5 μm였으며, 로프를 구성하고 있는 탄소나노튜브 다발의 직경은 12 - 20 nm로

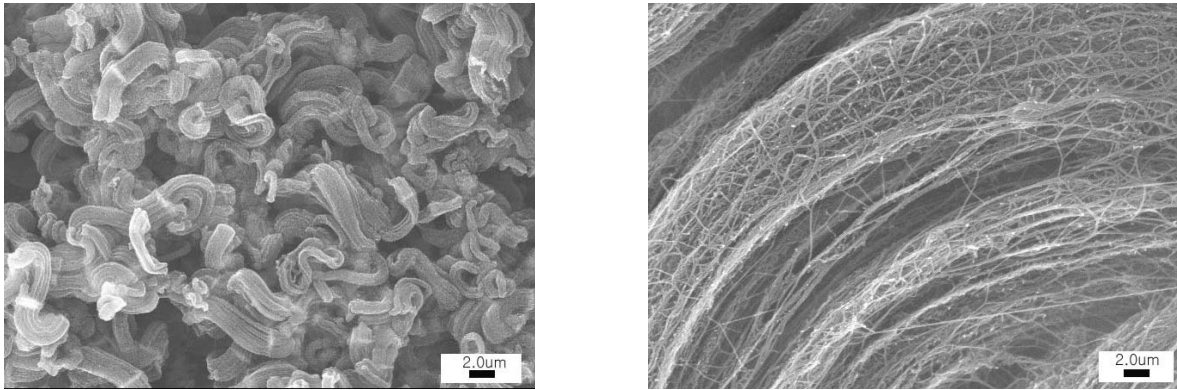


Fig. 3. SEM images of rope-type carbon nanotubes using MgO support materials

균일한 직경 분포를 보이고 있다. 이러한 로프 형태의 탄소 나노튜브는 THF 유량이 증가하여 탄소의 공급 증가와 분위기 가스인 Ar 가스의 유량 증가로 인하여 탄소나노튜브 합성에 최적의 분위기 형성으로 인하여 다발형으로 길게 성장된 것을 보여준다.

Figure 4는 정제과정을 거치지 않는 합성된 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여주고 있다. Catalytic CVD 방법으로 합성된 탄소나노튜브는 이중벽 탄소나노튜브의 다발로 구성되어 있는 것으로 확인 할 수 있었으며, 탄소파티클 및 불순물이 거의 존재하지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 다발로 구성된 이중벽 탄소나노튜브의 경우 이중벽 탄소나노튜브 5-10 가닥이 뭉쳐 있는 형상을 보이고 있다. 또한 고배율 TEM 사진에서 다발로 구성되어 있는 탄소나노튜브 주변을 살펴보면 다발외에도 개개로 독립된 이중벽 탄소나노튜브를 관찰 할 수 있었다. 독립된 이중벽 탄소나노튜브의 경우 외부 직경은 2 ~ 4 nm, 내부 직경은 1 ~ 2 nm

직경 분포를 보이고 있으며, 다발로 구성된 이중벽 탄소나노튜브의 외부 직경은 1.6 ~ 2.3 nm, 내부 직경 0.8 - 1.6 nm로 다발로 구성된 이중벽 탄소나노튜브의 직경보다 독립된 이중벽 탄소나노튜브의 직경이 더 굵은 분포를 보이고 있다.

Figure 5는 합성된 탄소나노튜브의 Raman spectrum이다. Raman spectroscopy의 레이저는 Ar ion, 514 nm 파장을 갖는 것을 사용하였다. Raman 분석을 통하여 탄소나노튜브에서 나타나는 중요한 피크는 1589 cm^{-1} 부근의 전형적인 그래파이트의 구조를 나타내는 G-band 피크와, 1346 cm^{-1} 부근의 탄소나노튜브의 결함을 갖는 D-band 피크와, 200 cm^{-1} 부근에서 나타나는 반경 방향을 따라서 진동하는 radial breathing mode(RBM) 피크가 존재한다. 이러한 RBM 피크는 탄소나노튜브의 반경 방향으로 진동하므로, 그래파이트 면이 여러 겹으로 존재하는 다중벽 탄소나노튜브의 경우에는 진동이 서로 중첩되어 상쇄되어 RBM

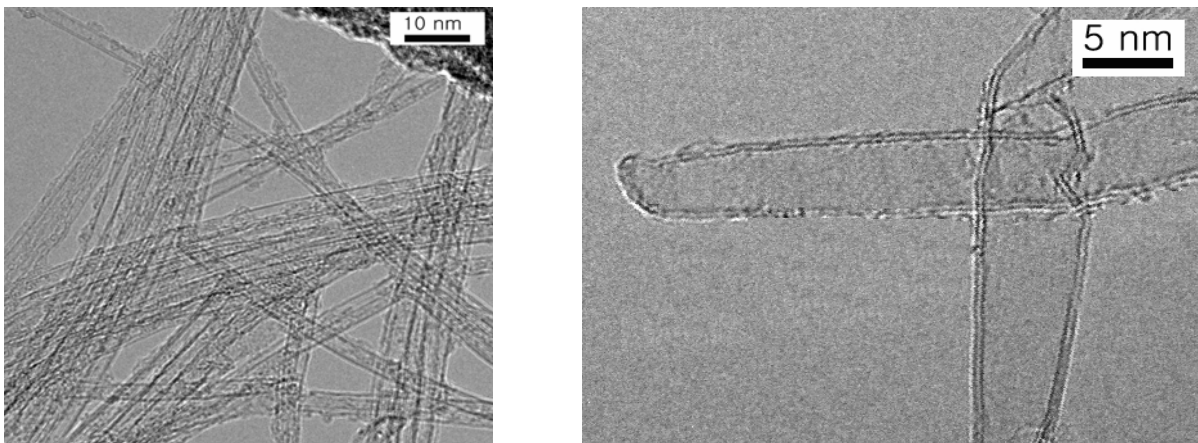
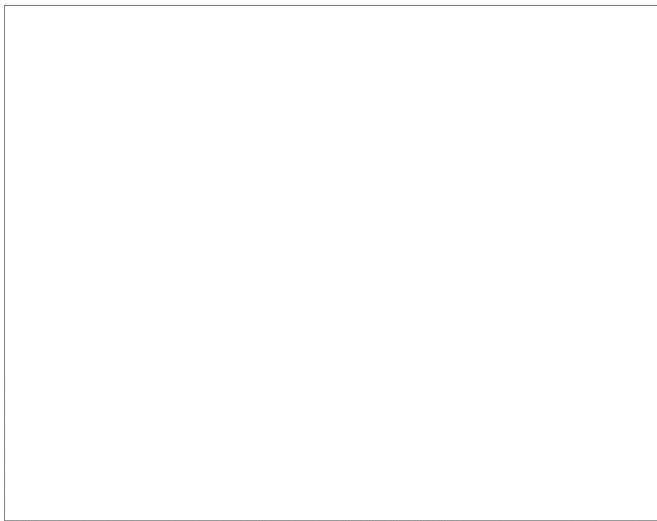


Fig. 4. TEM images of Double-walled carbon nanotubes using Catalytic CVD method



내부직경 (nm)	외부직경 (nm)
0.9	1.6
1	
1.1	1.8
1.2	
1.3	2
1.5	2.2

Fig. 5. Raman spectrum of Double-walled carbon nanotubes

피크를 관찰 할 수 없지만, 단중벽, 이중벽 구조를 갖는 탄소나노튜브에서는 중첩되는 진동이 없어서 반경 방향으로의 진동을 관찰 할 수 있어 이중벽 탄소나노튜브를 평가할 수 있는 고유 특성 피크를 관찰할 수 있었다[20]. Figure 5의 Raman spectrum에서 RBM 피크가 나타나는 것으로 보아 본 연구에 의해 합성된 탄소나노튜브는 이중벽 구조를 갖는 것을 확인 할 수 있었었고, 이러한 Raman 분석에서 확인한 결과는 앞서 분석한 TEM 구조 분석 결과와 일치함을 확인 할 수 있었다. RBM 피크 영역은 10개의 112, 124, 136, 154, 164, 185, 202, 222, 245, 262 cm^{-1} 의 주요한 피크로 구성되어 있다. 이러한 RBM 피크로 합성된 이중벽 탄소나노튜브의 직경을 계산 할 수 있었다[21].

$$w_r = 246 / d$$

(여기서 w_r 은 Raman shift, d 는 탄소나노튜브의 직경)

위와 같은 계산식을 이용하여 구한 이중벽 탄소나노튜브의 내부 직경과 외부 직경의 사이는 0.34 nm 로 균일하며, 내부 직경의 분포는 0.9 - 1.5 nm 이며, 외부 직경의 분포는 1.6 - 2.2 nm 로 다양한 분포를 보이고 있다. 이러한 이중벽 탄소나노튜브의 Raman 분석 결과는 (내부 - 외부) 직경이 (0.9 - 1.6), (1.1 - 1.8), (1.3 - 2), (1.5 - 2.2) nm 의 쌍을 이루는 것을 확인 할 수 있었다. 또 그밖에도 1, 1.2 nm 의 직경을 갖는 탄소나노튜브 피크도 관찰 할 수 있었는데 이러한 결과는 합성된 이중벽 탄소나노튜브 외에도 단중벽 구조를 갖는 탄소나노튜브가 일부 포함되어 있

음을 확인 할 수 있었다. 이중벽 구조를 갖는 탄소나노튜브의 Raman RBM mode의 피크의 계산 결과는 앞서 보인 TEM 결과에서 분석했던 직경분포와 유사함을 확인 할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Fe-Mo 촉매금속을 다공성 MgO 담지체에 담지 시켜, 준비된 촉매에 THF 를 공급하여 열분해 방법으로 이중벽 탄소나노튜브를 성장하였다. 합성된 탄소나노튜브의 SEM 분석 결과 실타래 형상의 네트워크 타입과 로프모양의 다발로 구성된 형상으로 합성되었으며, 비정질 탄소 파티클이 없는 고순도로 성장되었음을 확인 할 수 있었다. 합성된 탄소나노튜브 다발의 직경은 12 - 20 nm 직경 분포를 보이고 있다. TEM 분석결과 합성된 탄소나노튜브는 내부 직경과 외부 직경 사이가 0.34 nm 떨어져 있는 이중벽 구조이며, 이중벽 탄소나노튜브 5-10 가닥이 모여 있는 다발형태로 존재 하는 것을 확인 할 수 있었다. Raman spectrum의 RBM 피크의 분석 결과 내부, 외부 직경이 0.9 - 1.6, 1.1 - 1.8, 1.3 - 2, 1.5 - 2.2 nm 직경분포의 쌍을 이루는 이중벽 탄소나노튜브가 합성되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 본 연구에서 사용된 THF는 이중벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는데 이상적인 탄소 공급 원임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 서울시립대학교 연구년 학술 연구조성비에 의해서 연구되었음.

참고문헌

- [1] W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science*, **270**, 1179, (1995).
- [2] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, Y. Nishina, *Nature*, **389**, 554, (1997).
- [3] 이수경, 문준희, 황숙현, 김금채, 이동윤, 김도현, 전민현, *한국진공학회지* v.17, no.1 2008년 ,pp. 67-72
- [4] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **384**, 147, (1996).
- [5] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Nature, **393**, 346, (1998).
- [6] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science*, **285**, 91, (1999).
- [7] 김기서, 유제황, 이창석, 임한열, 안정선, 장진, 박규창, *한국진공학회지* v.17, no.2, 2008년, pp.90-95
- [8] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49, (1995).
- [9] T. W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature*, **358**, 220, (1992).
- [10] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science*, **273**, 483, (1996).
- [11] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. K. Park, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 2429, (2002).
- [12] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Science*, **296**, 884, (2002).
- [13] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, **282**, 1105, (1998).
- [14] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. Q. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science*, **275**, 187 (1997).
- [15] S. C. Lyu, B. C. Liu, T. J. Lee, Z. Y. Liu, C. W. Yang, C. Y. Park, C. J. Lee, *Chem. Comm.*, 734, (2003).
- [16] S. C. Lyu, B. C. Liu, S. H. Lee, C. Y. Park, H. K. Kang, C. J. Lee, *J. Phys. Chem B.*, **108**, 1613, (2004).
- [17] Q. W. Li, Y. Hao, X. H. Li, J. Zhang, Z. F. Liu, *Chem. Mater.* **14**, 4262, (2002).
- [18] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent, *Chem. Commun.* 1442, (2003).
- [19] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. J. Dai, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 6484, (1999).
- [20] L. Ci, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, S. Xie, *Chem. Vap. Deposition* **9**, 119, (2003).
- [21] S. Bandow, M. Takizawa, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 23, (2001).

Synthesis of Double-walled Carbon Nanotubes Using Decomposition of Tetra Hydro Furan

Hana Kang, Dami Jung, and Junghyun Sok*

Department of Nano Science & Technology, University of Seoul, Seoul 130-743

(Received October 28, 2008, Accepted November 25, 2008)

High-quality double-walled carbon nanotubes (DWNTs) were synthesized without defects and amorphous carbonaceous particles by catalytic decomposition method at 800 °C in high yield. As-synthesized carbon materials almost consist of DWNT bundles with a diameter 12 – 20 nm. The DWNTs rope have uniform diameter about 2 – 5 μm and length up to several tens micrometer. DWNTs is inner tube diameter 0.9 – 1.5 nm and outer tube 1.6 – 2.2 nm. We investigate the crystallinity of DWNTs by TEM and Raman spectroscopy. We also found that the Fe-Mo bimetallic catalyst was active as a very efficient catalyst for the synthesis of DWNTs with the catalyst decomposition method. Our results also indicate that Tetra Hydro Furan (THF) is a very ideal carbon source for the synthesis of DWNTs.

Keywords : Double-walled carbon nanotube, Tetra hydro furan, Decomposition

* [E-mail] sokjh@uos.ac.kr