

탄소나노소재의 합성기술 및 응용

계명대학교 자연대 화학과 현유라, 박현호, 이창섭

1. 개요

나노기술(nanotechnology, NT)은 향후 21세기를 선도해 나갈 수 있는 과학기술로서 전자정보통신, 환경 및 에너지, 바이오 등의 분야에서 필수적인 기술로 부각되었다. 1996년 미국 Rice 대학의 Smalley 교수가 풀러렌의 발견으로 노벨상을 수상한 이후, 나노 크기를 가진 구조 중에서 탄소나노소재는 가장 주목받는 물질로 부각되고 있다. 탄소나노소재는 이미 다양한 분야에서 사용되고 있으나 기술의 발전과 시장 환경의 변화에 따라 새로운 수요처가 생기고 있다. 그 방향은 기존의 소재를 탄소소재가 대체하거나, 아니면 새로운 제품을 위한 소재로서 등장하는 것으로 탄소소재의 수요처는 점점 확대될 전망이다.

탄소는 여러 형태로 존재한다. 탄소원자들의 결합 방법에 의해 결정되며, 이에 따라 물리적 성질과 물질의 구조가 달라진다. 탄소는 2s 오비탈과 2p 오비탈을 각각 2개씩 가지고 있어 인접한 탄소원자들과 여러 공유결합 형태로 결합되어 다양한 동소체로 존재한다. 탄소원자가 다른 원자와 결합하는 경우, 4개의 최외각 전자가 s오비탈과 p오비탈 혼성으로 sp, sp² 그리고 sp³ 혼성오비탈을 형성한다. 대표적인 탄소동소체로는 sp 혼성오비탈의 카본, sp² 혼성오비탈의 흑연, sp³ 혼성오비탈의 다이아몬드 등이 있다. 최근 각광받는 탄소나노소재로는 탄소나노섬유(carbon nanofiber)와 탄소나노튜브(carbon nanotube) 그리고 그래핀(graphene) 등이 있다.

탄소나노튜브는 나노크기의 직경과 길이를 갖는 관모양의 구조물이다. 이 새로운 물질은 1975년 Endo에 의해 처음 발견되었으며, 그 후 1991년 Iijima는 풀러렌의 아크방전합성에서 생긴 검댕에서 발견하였다. 이들의 작은 크기 때문에 나노 구조물은 많은 흥미와 특이한 특성을 보이며, 나노기술에 나노 구조물을 응용할 수 있는 많은 가능성을 갖고 있다. 1991년 다중벽 탄소나노

튜브의 발견 이후에 1nm 크기와 균일한 직경의 단일벽 나노튜브가 전이금속 촉매를 이용한 아크-방전법으로 합성되었다.

탄소나노튜브는 하나의 그래핀 시트의 양 끝단이 결합되어 있는 그림 1의 (a)와 같은 원통형 단일벽 탄소나노튜브를 이루고 있고, 그래핀 시트의 개수에 따라 여러 개의 그래핀 시트가 결합된 (b)의 형태인 다중벽 탄소나노튜브가 있다. 이러한 탄소나노튜브는 흑연의 성질인 높은 전기전도성을 가지고 원통형의 튜브 구조로 인하여 튜브 내부의 물리적 흡착으로 저장체로의 연구가 활발히 진행되고 있다.



현 유 라

2010. 2. 계명대학교 자연대 화학과 이학사
2012. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학석사
2016. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학박사 (분석화학)
2016. 5. ~ 2017. 2. 계명대학교 화학과 박사후 연구원
2017. 3. ~ 2018. 6. 한국과학기술연구원 조교수
2019. 8. ~ 현재 계명대학교 화학과 박사후 연구원



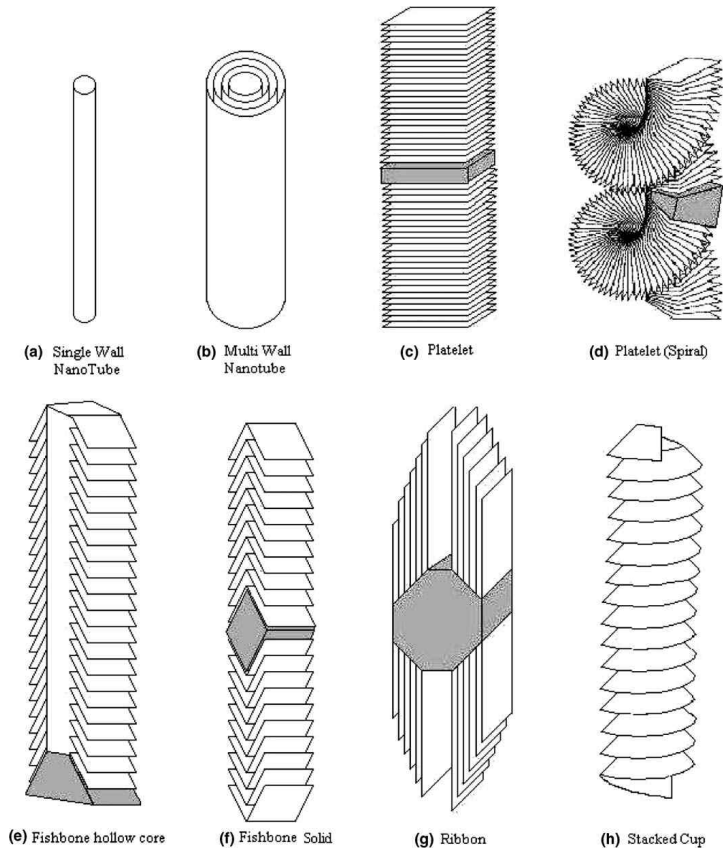
박 현 호

1996. 2. 계명대학교 공과대학 공업화학과 학사
2001. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학석사
2006. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학박사
1996. 1.~2001. 11. 평화산업 재료연구팀 근무
2002. 1. ~ 2016. 3. 화승R&A 재료연구팀 근무
2016. 3. ~ 2019. 2. 삼오테크 개발팀 근무(이사)
2019. 3. ~ 현재 계명대학교 화학과 교수



이 창 섭

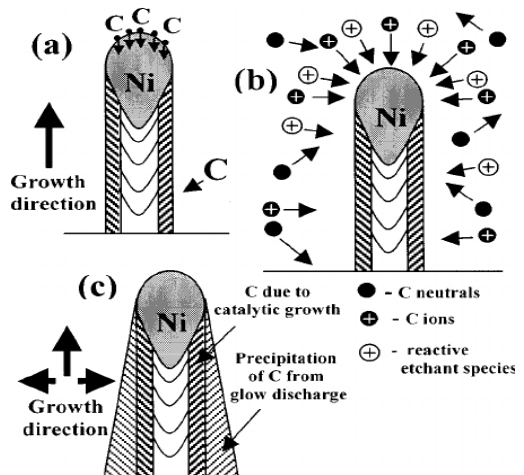
1979. 2. 경북대학교 자연대 화학과 이학사
1981. 2. 경북대학교 대학원 화학과 이학석사
1991. 6. Oregon State University Ph.D. (표면화학)
1991. 9. ~ 1993. 6. 계명대학교 공업화학과 조교수
1993. 7. ~ 현재 계명대학교 화학과 조교수, 부교수, 교수



〈그림 1〉 탄소나노소재인 탄소나노튜브와 탄소나노섬유의 구조형태

탄소나노섬유는 1890년대 Hughes 등에 의해 수소와 메탄의 혼합물로부터 기상 성장 탄소섬유가 발견되었고, 이는 화학기상증착법에 의해 합성된 20 μ m의 직경을 가지는 탄소 필라멘트 형태로 보고되었다. 1970년대 이후 Baker 등 많은 연구자들에 의해 전이금속들의 합금을 촉매로 사용하여 탄소나노섬유를 성장시키는 연구가 활발히 이루어졌다. 탄소나노섬유 합성 조건으로는 탄소 소스 가스의 종류와 조성, 온도, 반응시간, 촉매의 종류 및 조성 등의 변수가 있고, 이를 통하여 탄소나노섬유의 형태와 직경 등 구조를 조절함으로써 여러 물리화학적 특성을 가지는 탄소나노섬유를 제조할 수 있다. 탄소 소스 가스로는 메탄, 에틸렌, 벤젠, 톨루엔, 일산화탄소 등의 가스들이 사용되고, 이러한 탄소 소스 가스와 함께 수송을 위해 아르곤, 질소, 수소 등이 사용된다. 반응온도는 600~900 $^{\circ}$ C에서 합성된다. 탄소나노섬유의 성장메커니즘은 그림 2에서 나타내었다. 금속 촉매의 표면에 탄소 소스 가스의 흡착과 분해가 일어나게 되어

탄소와 수소가 분리되고, 금속 촉매 안에서 탄소의 용해



〈그림 2〉 탄소나노섬유의 성장메커니즘

가 일어나게 된다. 금속 촉매를 통하여 용해된 탄소의 확산으로 탄소가 금속 촉매의 후면에 침전되어 탄소나노섬유를 형성하게 된다.

탄소나노섬유는 알루미늄과 실리카보다 열적·화학적 안정성, 금속과의 반응성, 기계적 강도 등으로 인하여 촉매 담체로서 사용되기에 유리하고, 발달된 기공, 300 m²/g 이상의 비표면적 및 전기전도성을 이용한 강력한 흡착력으로 흡착제로서의 연구도 진행되고 있다. 또한 높은 전기 전도성과 생산, 가공의 용이성으로 전자파 차폐와 전도성 도료, 전도성 플라스틱으로 응용하기 위한 연구도 진행되고 있다.

2. 탄소나노소재의 합성기술

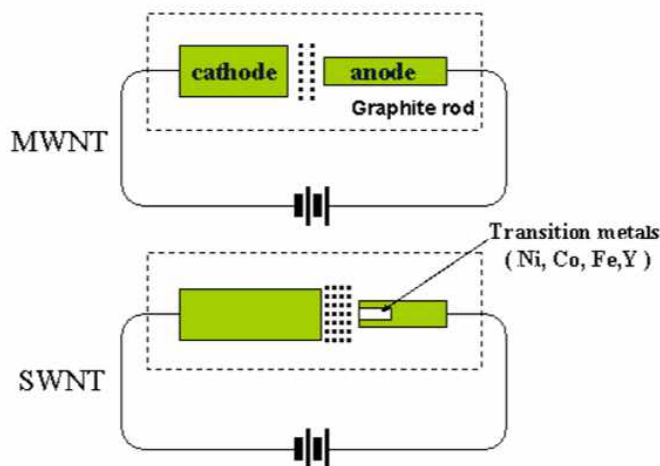
탄소나노소재 합성은 처음에는 전기방전법(arc-discharge)이 주를 이루었으나, 이후로 레이저증착법(laser vaporization), 열분해법(pyrolysis)이 제시되었다. 이들 방법은 탄소나노소재를 합성한 후, 고순도를 얻기 위해서는 복잡한 정제과정을 거쳐야 하며, 또한 구조제어 및 수직배향 합성이 어려운 단점을 갖고 있다. 최근에는 탄소나노소재를 수직배향으로 합성할 수 있는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)이 크게 부각되고 있다. 이러한 CVD 방법은 기존의 전기방전법이나 레이저증착법에서는 불가능한 탄소나노소재의 수직배향합성이 가능할 뿐만 아니라 저온합성, 고순도 합성, 대면적 기판합성이 가능하며 나아가서는 탄소나노소재의 구조제어가 용이한 장점을 가지고 있다.

탄소나노소재를 다양한 분야에 응용하기 위해서는 저온합성기술, 수직배향기술, 대면적 기판합성기술, 고품질 합성기술, 성장 및 구조제어기술이 중요한 요소로 부각된다.

한편 최근에 탄소나노소재를 대량 합성할 수 있는 방법으로 기상성장법(vapor phase growth)법이 제시되고 있다. 이 방법은 기판을 사용하지 않고 반응로 내부로 촉매금속 소스와 탄화가스를 동시에 공급하여 반응로 내벽과 반응로 내부 공간에서 기상반응으로 합성하는 방법으로써 대량합성에 유리한 장점을 가지고 있다.

2.1 전기방전법(Arc-discharge Method)

이 방법은 두 개의 전극으로 흑연 막대를 사용한다. 두 전극 사이에서 방전이 일어나면 양극으로 사용된 흑연 막대에서 떨어져 나온 탄소 크러스트들이 낮은 온도로 유지되고 있는 음극 흑연 막대에 응축된다. 이렇게 음극에서 응축된 흑연은 탄소나노튜브와 탄소 나노입자들을 포함하고 있다. 초기에 이 방법으로 합성된 탄소나노튜브의 양이 매우 적었으나 나중에 Ebbesen과 Ajayan이 공정을 개선시켜서 합성되는 탄소나노튜브의 양을 증가시켰다. 전형적인 전기 방전 장치와 이 방전장치에서 합성된 탄소나노튜브는 그림 3과 같다. 이 장치에서 챔버는 진공 펌프와 헬륨공급 장치에 연결되어 있다. 전극으로 사용되는 흑연 막대는 보통 99% 이상의 고순도의 재질을 사용한다. 양극 흑연 막대는 직경이 6~10 mm인 긴 막대이며, 음극 흑연 막대는 직경이 9 mm이며 길이는 양극 흑연 막대보다 짧다. 양질의 탄소나노튜브

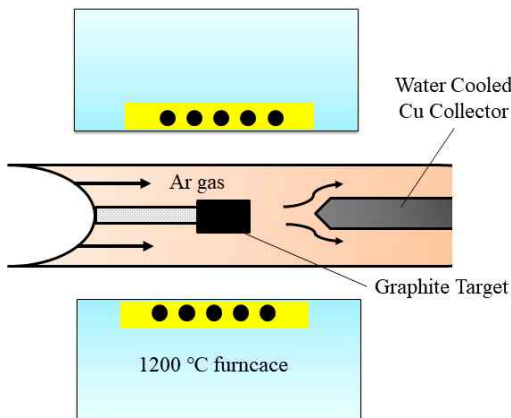


〈그림3〉 전기방전법에 의한 합성장치 개략도

브를 합성하기 위해서는 음극을 냉각시키는 것이 필수적으로 요구된다. 양극의 위치는 가변적이어서 전기방전이 일어나는 동안에 두 극 사이의 거리를 일정하게 유지시켜야 한다. 두 극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되는데, 20~40 V의 전압 범위에서 전류는 50~100 A 정도일 때 전기방전이 가장 효과적으로 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 흑연 막대 사이의 거리는 1~2 mm 범위이다. 그리고 순수한 양극 흑연 막대에 Co, Ni, Fe, Y 등을 혼합해서 전기방전을 하면 단일벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 전기방전법에서 고품질의 탄소나노튜브를 얻기 위한 가장 중요한 요소는 챔버 내부의 기체의 압력과 인가전류이다. 압력이 증가하면 탄소나노튜브의 생산량이 증가하지만 너무 높은 압력은 탄소나노튜브의 수율을 감소시킨다. 또한 전류는 안정된 플라즈마를 유지할 수 있는 범위 내에서 가능한 한 낮은 값을 갖는 것이 좋다.

2.2 레이저 증착법(Laser Vaporization Method)

1995년 미국 Rice 대학의 Smalley 그룹은 레이저 증착법에 의해서 탄소나노튜브를 합성하였다. 그림 4는 Smalley 그룹에서 사용한 레이저 증착장치이다. 1200 °C의 오븐 안에 있는 흑연 target에 레이저를 주사하여 흑연을 기화시킨다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 오븐의 압력은 500 torr 정도로 유지한다. Target에서 기화된 흑연은 차가운 collector에 흡착된다. 이와 같이 얻어진 응축 물질에는 다중벽 탄소나노



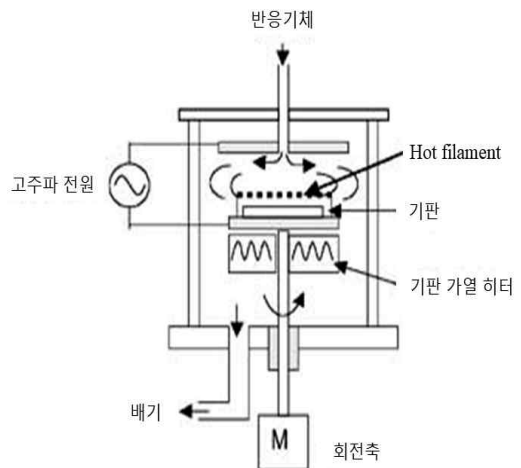
〈그림 4〉 레이저 증착법에 의한 합성장치 개략도

튜브와 탄소나노입자가 혼합되어 있다. 그러나 순수한 흑연 target 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 흑연을 target으로 사용하면 균일한 단일벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

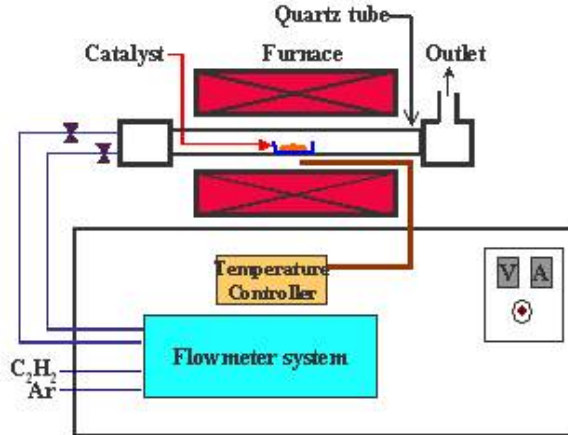
2.3 플라즈마 화학기상증착법 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

플라즈마 화학기상증착법의 장점은 전기방전법이나 레이저증착법에 비해서 비교적 저온에서 탄소나노소재를 합성할 수 있는 장점이 있다. 플라즈마 화학기상증착법은 두 전극 사이에 인가되는 직류 또는 고주파 전계에 의하여 반응가스를 글로우 방전시키는 방법이다. 일반적으로 플라즈마 화학기상증착법에서 반응가스 방전에 사용하는 전원은 DC, RF(13.56 MHz), Microwave(2.47 GHz)로 구분할 수 있다.

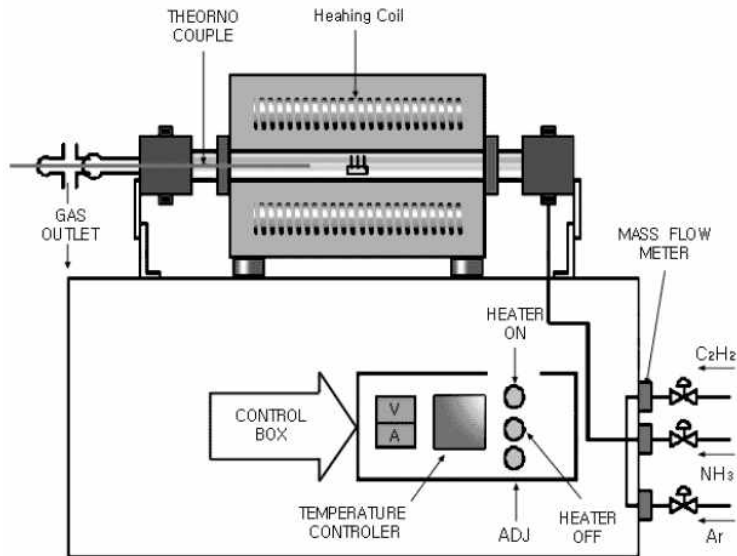
그림 5는 플라즈마 화학기상증착법 장치에 대한 대표적인 개략도이다. 보통 탄소나노소재를 합성시키기 위한 기판은 접지시킨 하부전극 위에 놓이고, 반응가스는 상부전극에서 공급하는 형태를 갖는다. 이 경우 열 저항 히터를 하부전극 아래부분에 설치하거나 두 전극 사이에 필라멘트형태로 설치하여 반응가스를 분해하거나 나노튜브를 합성하는데 필요한 에너지를 공급하게 된다. 탄소나노소재 합성에는 CH₄, C₂H₂, H₂ 등이 반응가스로 사용된다.



〈그림 5〉 플라즈마 화학기상증착법에 의한 합성장치 개략도



〈그림 6〉 촉매 화학기상증착법에 의한 합성장치 개략도



〈그림 7〉 열 화학기상증착법에 의한 합성장치 개략도

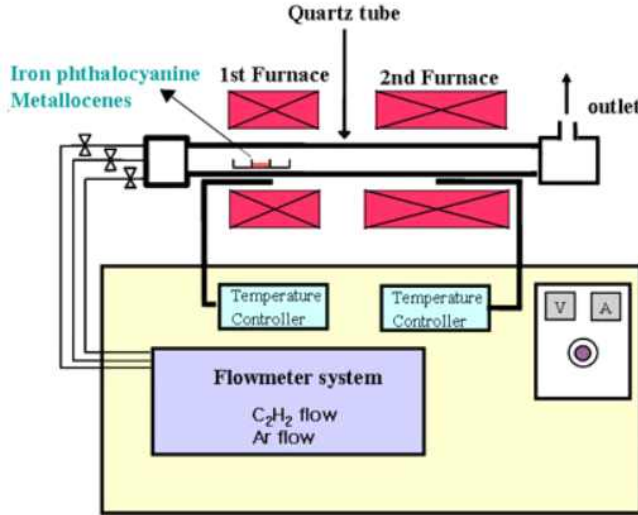
2.4 촉매 화학기상증착법 (Catalytic Chemical Vapor Deposition)

고품질 탄소나노소재를 생산하는 방법으로 전기방전, 레이저증발법(Laser-ablation)이 있지만 이들 방법은 대량으로 생산하는데 있어서 적합한 합성방법이 아니다. 반면에 촉매 화학기상증착법은 산업 스케일에서 값싼 가격으로 탄소나노소재를 합성하는데 매우 유용하다. 또한 탄소나노소재의 직경, 길이, 밀도, 구조, 결정성 등을 제어하기가 쉽고, 고순도의 탄소나노소재를 대량생

산할 수 있어 유망한 합성방법이라 할 수 있다.

2.5 열 화학기상증착법 (Thermal Chemical Vapor Deposition)

대면적 기판 위에서의 탄소나노소재 합성은 각종 전계방출 디스플레이에 적용할 수 있다는 점에서 기술적으로 아주 중요하다. 최근에 들어서 대면적 기판 위에서 열 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 상당히 진척되었다. 열 화학기상증착법은 생성물이나 원료가 다양하고, 고순도 물질을 합성하기에 적합하



〈그림 8〉 기상합성법에 의한 합성장치 개략도

며, 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

그림 7은 탄소나노튜브 합성에 사용한 열 화학기상증착법 합성장치이다. 석영반응로의 외벽에 저항코일을 감아서 안정된 반응온도를 유지할 수 있고 반응로 내부에 온도를 감지할 수 있는 열전대가 설치되어 있다. 열 화학기상증착법의 합성방법은 먼저 실리콘 또는 실리콘 산화막 또는 알루미늄 기판 위에 촉매금속으로서 Fe, Co, Ni 등을 수십 nm 정도의 두께로 증착한다. 이어서 촉매금속막이 증착된 기판을 반응로 안에 넣어서 700~950 °C의 온도 범위에서 NH₃ 분위기로 열처리를 실시하여 촉매금속을 미세한 크기의 나노 입자로 형성시킨 후, 이어서 C₂H₂, CH₄, C₂H₄, CO 등의 탄화가스를 반응로 내부로 공급하여 탄소나노튜브를 성장시킨다.

2.6 기상합성법 (Vapor phase growth)

기존의 기상합성법은 기판 위에 촉매금속을 증착시킨 후, 이러한 촉매금속 위에 C₂H₂, C₂H₄, CH₄, C₂H₆ 등의 반응가스를 이용해서 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다. 그러나 기상합성법은 기판을 사용하지 않고 반응로 안에 반응가스와 유기 금속촉매를 직접 공급하여 기상에서 탄소나노튜브를 직접 합성하는 방법으로써, 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법으로 제안되고 있다. 그림 8은 탄소나노튜브의 기상합성법에 사용되는 장치의 개략도이다. 장치의 한편에 반응가스를 공급하기 위한 장치가 설치되어 있고, 반응로 내에

촉매금속 분말이 들어있는 보트가 설치되어 있다. 반응로는 2단계 온도영역으로 설계되어 있는데, 촉매금속 분말이 들어 있는 보트가 위치한 제 1온도 영역은 비교적 저온으로 유지되고 탄소나노튜브의 합성이 이루어지는 제 2온도 영역은 고온으로 유지된다. 제 1온도 영역은 탄화가스를 분해할 수 없지만 촉매금속을 기화시키기에 충분한 비교적 저온으로 유지시킨다. 일단 제 1온도 영역에서 촉매금속 분말로부터 기화되는 촉매금속은 원자 상태이지만 반응로 안에서 원자들 간의 충돌과 결합과정을 통하여 수·수십 nm 크기의 미세한 입자로 형성된다. 저온영역에서 촉매금속 분말로부터 기화된 미세한 촉매금속 입자가 제 2온도 영역에 도달되면, 반응로 내부로 공급된 후, 제 2온도 영역에서 고온에 의해서 분해된 탄화가스가 촉매금속 입자에 흡착된 후 확산하여 촉매금속 입자에서 탄소나노튜브의 합성이 진행된다.

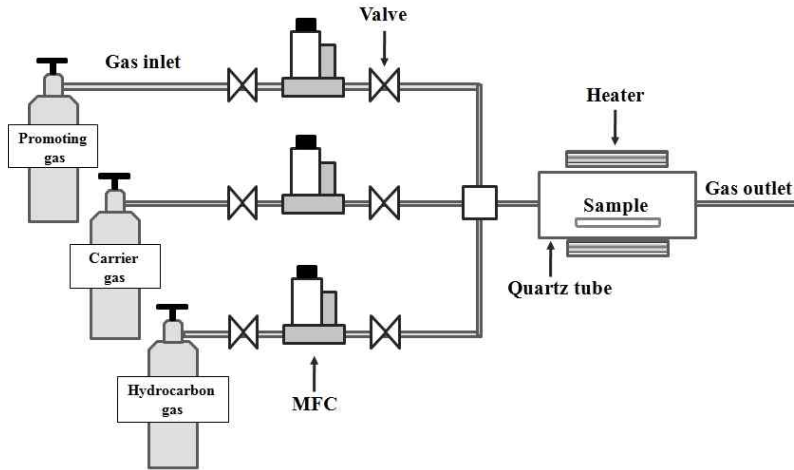
2.7 화학기상증착법 (Chemical Vapor phase growth)

화학기상증착법은 대표적인 건식 박막재료기술로서 반응 기체로부터 화학 반응을 거쳐 고체 재료를 합성하는 방법이다. 건식법은 다양한 재료의 박막화에 적합하며 정밀한 성분과 두께 제어 등의 장점이 있으나, 설비가격이 비싸기 때문에 초기 투자비용이 크다는 단점이 있다. 박막합성의 경우, 실제 소요되는 재료의 양은 매우 적어 고도의 정밀성, 고성능을 요구하는 제품을 제조할

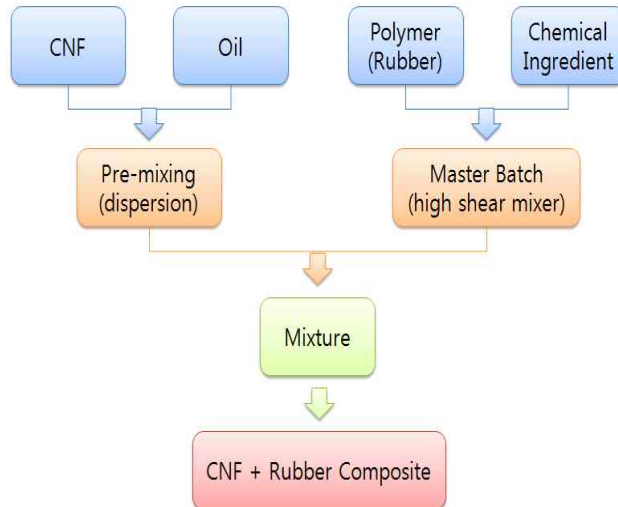
수 있다. 1940년 경 탄화물, 금속, 질화물, 산화물, 붕화물, 규화물 등의 많은 재료를 화학기상증착법으로 합성하는 연구가 활발히 수행되었으며, 그 후 1953년부터 공업적으로 이용되었다. 화학기상증착법은 접착력이 우수하고 대량으로 생산이 가능하며 균일하게 증착되는 장점을 가지고 있어 레이저 증착법, 아크 방전법 등의 합성 방법에 비해 선호된다.

화학기상증착법은 탄소소재의 합성에 널리 쓰이고

있는데, 그 중 탄소나노섬유의 합성과 관련된 연구가 활발히 이루어지고 있다. 탄소 소스로 탄화수소를 분해하여 합성하며 전이금속을 촉매를 이용하는데, 이 때 촉매와 반응에 걸리는 시간, 기체의 유량, 반응하는 온도 등이 합성 결과에 중요한 변수가 된다. 주로 사용되는 반응의 온도는 600~900 ℃이며, 비활성 가스로는 질소, 아르곤 등이 사용된다. 일반적으로 탄소원은 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄, 일산화탄소 등이 사용되며, 아



〈그림 9〉 화학기상증착법에 의한 합성장치 개략도



〈그림 10〉 고무소재와 탄소나노섬유 복합소재의 개발

세틸렌은 큰 가연성으로 취급이 어려우며 에탄은 폭발성으로 위험하나 에틸렌이 비교적 안전하여 연구에 많이 사용된다.

3. 탄소나노소재의 응용

차세대 탄소나노소재인 탄소나노섬유는 우주항공 및 자동차 산업, 에너지 저장 및 활용분야, 전자파 차폐재 및 정전기 제어분야 등 여러 분야에 응용되고 있을 뿐만

아니라 나노충전재 적용기술을 통하여 친환경적이며 기계적 물성이 우수한 나노/친환경/고기능성 고무소재 개발의 기반을 구축할 수 있다.

탄소나노섬유의 성장에 최적화 되는 이원계 전이금속 촉매의 비율을 조절하고 화학기상증착법을 기반으로 탄소나노섬유의 특성을 제어하여 우수한 특성을 갖는 탄소나노섬유를 고무소재에 적용하면 다음과 같이 고무 복합소재를 합성할 수 있다.