

자성유체를 이용한 탄소나노튜브의 대량 합성

조유석 · 최규석 · 김도진*

Mass Production of Carbon Nanotubes Using Magnetic Fluids

Y. S. Cho, G. S. Choi, and D. J. Kim*

Key Words : 탄소나노튜브, 촉매금속, 자성유체, 대량 합성

ABSTRACT

열화학 기상합성법을 이용한 탄소나노튜브의 성장에서 촉매 금속 층의 형성 공정은 탄소나노튜브의 직경 및 길이를 제어해주는 가장 중요한 요소이다. 탄소나노튜브의 대량합성을 위해 자성유체를 이용한 촉매 금속 층의 손쉬운 형성공정을 개발 하였다. 수용성 폴리비닐알코올과 마그네타이트 나노 입자들이 혼합된 자성유체를 다양한 기판에 스핀 코팅하여 촉매 금속 층을 간편하게 형성할 수 있었다. 자성유체 제조 시 혼합된 수용성 폴리비닐알코올은 자성유체용액의 점성을 증가 시켜 주었으며, 이러한 점성의 증가는 스핀 코팅 시 용액과 기판간의 접촉력을 증대시켜 주었다. 또한 건조 과정 이후에도 잔류되어 탄소나노튜브 합성 공정 중에 촉매금속이 응집되는 현상을 방지 하여 균일한 입자 크기를 유지하도록 하였다. 이는 고밀도의 수직 배열된 탄소나노튜브의 성장의 직접적인 원인으로 생각된다. 또한 탄소나노튜브의 대량 합성을 위해서 Si 기판 외에 알루미늄과 금속 기판에서도 탄소나노튜브의 성장을 시도하였다.

1. 서 론

1991 년 Iijima 의 아크 방전방법에 의한 탄소나노튜브의 성장 발표⁽¹⁾ 이래로 탄소나노튜브는 합성방법에서 응용 분야까지 광범위한 연구가 진행되었다. 현재까지 발표된 탄소나노튜브의 응용분야로는 전자 소자로서 전계 방출 소자 제작 및 나노 소자 제작을 들 수 있으며^(2, 3), 에너지 저장 분야에서는 탄소나노튜브를 이용한 수소저장 및 Li-이온 이차 전지의 양극 물질로의 응용을 들 수

있다^(4, 5). 탄소나노튜브와 플라스틱의 복합체에 관한 연구는 탄소나노튜브가 높은 열 및 전기 전도도와 강한 인장 강도를 지니고 있기 때문에 기존 플라스틱이 지닌 강도와 전자파 차폐 문제의 해결 방법으로 많은 연구가 이루어지고 있다^(6, 7). 현재 까지 이러한 응용분야들의 가장 커다란 문제점으로 대두되는 사항으로 탄소나노튜브의 대량 합성 공정 개발이 이루어지지 않아, 탄소나노튜브의 가격이 매우 높다는 점이 지적되고 있다. 탄소나노튜브의 합성 방법에는 높은 흑연화도를 갖는 단층벽 및 다중벽 탄소나노튜브의 성장이 가능한 아크 방전법과 촉매 금속을 이용하여 저온에서 합성이 가능한 열화학 기상 증착법을 들 수 있다⁽⁸⁾.

과 합성된 탄소나노튜브의 순도가 낮은 이유 때문에 현재까지는 대량합성에는 적합하지 않은 합성 방법으로 지적되고 있다⁽⁹⁾. 반면에 열화학기상합성법은 손쉽게 장치의 대형화가 가능하다. 그러나 열화학기상합성법은 촉매 금속 층이 반드시 필요하며, 촉매 금속층 형성 공정 시간 및 비용이 매우 높기 때문에 탄소나노튜브 대량합성에 있어서 가장 커다란 문제점으로 지적되고 있다. 촉매 금속 공정의 단순화를 위해서 시도되고 있는 대표적인 방법은 유기금속 원료를 이용한 기상합성 방법이다. 이 합성 방법의 경우 유기 금속 원료를 탄소나노튜브 성장 중에 투입하는 방법으로 연속공정이 가능한 장점을 지니고 있다⁽¹⁰⁾. 그러나 현재 사용되고 있는 유기 금속 원료의 가격이 매우 높다는 단점을 지니고 있다.

이 논문에서는 탄소나노튜브 합성 공정에서 자성 유체를 이용하여 손쉽게 촉매 금속 층을 형성하는 방법을 소개하고자 한다. 또한 자성유체를 이용한 촉매 금속 형성 공정에서 수용성 폴리비닐알코올의 첨가 및 계면활성제 처리 유무에 따라 탄소나노튜브 성장 경향에 관한 실험 결과를 소개하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 자성 유체의 제조 방법

자성유체는 강자성 및 페리자성 물체의 표면을 계면활성제로 안정화 처리하여 용액 내에서 응집현상 없이 균일하게 분포되어 있는 물질이다. 자성 유체의 강자성 및 페리자성 입자는 주로 Fe, Ni, Co 로 이루어져 있으며, 이러한 입자는 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매 금속으로도 동일하게 사용될 수 있다. 본 실험에서는 마그네타이트 나노입자를 수용성 음이온계 계면활성제를 이용하여 수용액 속에서 균일하게 분산되어 있는 자성 유체를 이용하였다. 수용성 자성 유체의 제조 공정은 다음과 같다. 순수 400ml 에 iron(II) chloride tetrahydrate (8.6g, 99%)와 iron (III) chloride hexahydrate (23.5g, 97%)를 용해시킨 뒤, 용액의 온도가 80 ℃에 이르렀을 때 암모니아수를 30 ml 를 교반하면서 섞어주었다. 이때 교반기의 RPM 은 300 으로 고정하여 실험을 수행하였다. 암모니아수와 혼합된 용액 내에서 마그네타이트 나노입자의 침전 반응이 이루어지며, 침전되는 마그네타이트 입자의 응집을 방지 하기 위해서 지속적인

교반 및 수용성 음이온계 계면활성제인 decanoic acid 1g 을 아세톤에 녹여서 용액과 혼합하였다. 1 차 계면 활성제 처리를 수행 이후, 2 차 계면 활성제 처리를 위해 교반 공정 30 분동안 총 6 회에 걸쳐 2g 의 decanoic acid 를 50 ml 의 아세톤에 용해시켜서 용액과 혼합 하여 주었다. 이렇게 제조된 자성 유체는 수용성 폴리비닐알코올 0.75 g 과 혼합하여 유체의 점성을 증대시켜 주었다.

2.2 촉매 금속 층의 형성 방법 및 탄소나노튜브의 합성 방법

폴리비닐알코올이 혼합되지 않은 자성유체와 폴리비닐알코올이 혼합된 자성유체를 스핀 코팅 공정을 이용하여 Si 기판 위에 촉매 금속 층을 형성하였다. 또한 폴리비닐알코올이 첨가된 자성유체를 이용하여 다양한 기판위에 촉매 금속층을 형성하였다. 이때 사용된 기판으로는 Si (100), 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 탄탈륨, 텅스텐 판을 이용하였다.

이렇게 형성된 촉매 금속층을 이용하여 탄소나노튜브의 성장 실험을 수행하였다. 탄소나노튜브의 성장은 열화학기상합성방법을 이용하였으며, 성장 온도는 900℃ 이었다. 탄소나노튜브의 성장 조건은 스퍼터링 방법에 의한 촉매 금속층을 이용한 성장 조건과 동일하다^(11, 12). 또한 촉매 금속층의 형상 변화 관찰을 위해서 탄소나노튜브 성장온도에서 열에 의한 촉매 금속의 형상 변화 관찰 실험을 수행 하였다. 탄소나노튜브의 성장 및 촉매 금속의 형상관찰은 고분해능 주사전자현미경 (Hitachi-4700F)을 이용하여 관찰하였으며, 자성 유체내의 마그네타이트 나노입자의 형상 관찰은 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 관찰 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 자성 유체 제조 공정변수의 영향

용액 내에 균일하게 분산되어 있는 자성 유체를 기판상에 균일하게 스핀 코팅하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 침전 반응을 통해 얻어진 마그네타이트 나노입자의 균일성을 확인하기 위해서 고분해능 투과전자현미경 관찰을 시도하였다. 그림. 1 은 계면 활성제 처리된 마그네타이트의 전자현미경 사진이다. 침전 반응을 통해 대략 5 nm 의 직경을 갖는 마그네타이트 나노 입자들이 균일하게 생성됨을 알 수 있다. 대략 5 nm 의 직경을 갖는 마그네타이트 나노 입자로 이루어진 자성유체

와 수용성 폴리비닐알코올과 혼합하여 이를 스핀 코팅 공정을 통해 촉매 금속 층을 형성하였다. 수용성 폴리비닐알코올은 자성유체의 점성을 증대시켜 스핀 코팅 공정 시 자성유체와 기관간의 접촉력을 증대시켜 줄 뿐 아니라, 스핀 공정 이후 자성유체의 건조공정 이후에도 수용성 폴리비닐알코올이 잔류되어 마그네타이트 나노 입자들 간의 응집을 막아주는 역할을 한다.

탄소나노튜브 성장 이전에 촉매 금속 입자의 기관 위에서의 밀도 및 형상은 탄소나노튜브의 직경 및 밀도에 직접적인 영향을 미친다. 이전의 논문에서 촉매 금속의 밀도는 탄소나노튜브의 밀도를 결정시켜주며, 촉매금속의 직경이 증가할 경우 탄소나노튜브의 직경이 비례하여 증가함을 기술하였다.

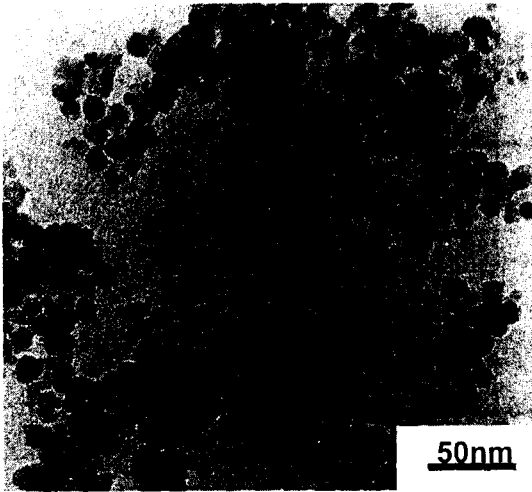


Fig. 1. The morphology of surfactant coated Fe_3O_4 nano particles examined by TEM.

탄소나노튜브 성장 이전의 열처리 공정은 탄소의 원료가스인 아세틸렌 가스 투입이 이루어지기 이전까지의 공정 처리로 탄소나노튜브 성장온도인 $900^{\circ}C$ 에서 성장 전 처리 가스인 암모니아 가스 60 sccm 을 5 분안 흘려주어 수행하였다. 그림. 2 는 계면활성제 처리 없이 침전반응이 이루어진 마그네타이트 나노 입자의 열처리 공정 반응 후의 영상, 자성 유체를 이용하여 열처리 공정 반응 후의 영상, 그리고 자성 유체와 수용성 폴리비닐알코올의 혼합물을 이용하여 열처리 공정 반응 후의 촉매 금속 층 형성의 주사전자현미경 사진들이다. 자성유체 제조공정에서 계면활성제의 처리 유무는

용액의 균질화에 커다란 영향을 미치며, 계면활성제 처리가 안된 자성유체는 교반 과정이 없는 상태에서는 마그네타이트 나노 입자들이 침강되어 용액 내에서 마그네타이트 나노 입자들이 균일하지 못하다.

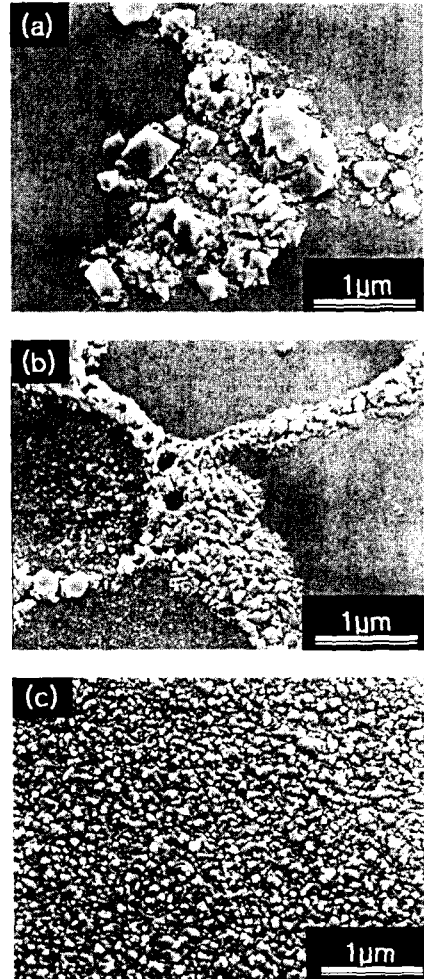


Fig.2. The morphologies of catalytic metal particles which are (a) spin coated with magnetite nano particle solution, (b) spin coated with magnetic fluids, and (c) spin coated with magnetic fluids and polyvinyl alcohol solution on the Si substrate after heat treatment.

그러나 계면활성제 처리를 수행한 자성 유체의 경우 교반 과정이 없는 상태에서도 마그네타이트 나노 입자들의 침강이 이루어지지 않으며 마그네타이트 나노 입자들이 매우 균일하게 분포한다. 하지만 계면활성제 처리공정은 스핀 코팅 공정 이후 건조 공정 동안 마그네타이트 나노입자의 응집

현상을 방지 해 줄 수 없다. 이를 개선하기 위해서 전술한 내용과 같이 수용성 폴리비닐알코올을 혼합하였으며 폴리비닐알코올 혼합 용액을 이용하여 촉매 금속 층을 형성하였을 때 가장 균일한 촉매 금속 입자의 분포를 관찰 할 수 있었다.

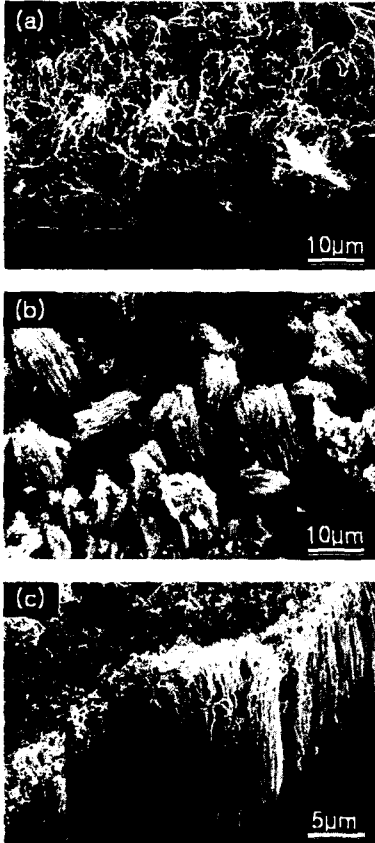


Fig.3. The morphologies of carbon nanotubes which are on the (a) spin coated with magnetite nano particle solution, (b) spin coated with magnetic fluids, and (c) spin coated with magnetic fluids and polyvinyl alcohol solution.

그림. 3 은 계면활성제 처리 없이 침전반응이 이루어진 마그네타이트 나노 입자를 이용하여 합성된 탄소나노튜브, 자성 유체를 이용하여 합성된 탄소나노튜브, 그리고 자성 유체와 수용성 폴리비닐알코올의 혼합물을 이용하여 합성된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. 그림. 2 의 열처리 결과에서 예측된 내용과 동일하게 폴리비닐알코올과 혼합된 자성유체에서 가장 균일한 탄소나노튜브의 합성을 관찰 할 수 있었다. 이때 합성된 탄소나노튜브는 성장 시간 10 분 동안 대략 30 μm 의

길이 성장이 관찰 되었으며, 직경은 열처리 공정에서 관찰된 촉매 금속 입자의 직경과 유사한 30 ~ 50 nm 로 관찰 되었다.

3.2 다양한 기판에서 탄소나노튜브의 성장

탄소나노튜브의 대량 합성에서 기판은 탄소나노튜브의 제조 단계 중 인자이다. 탄소나노튜브의 제조 시 Si 기판 이외에 다른 저가의 기판을 사용할 수 있음은 대량 합성된 탄소나노튜브의 생산비용의 절감에 있어서 저가의 탄소나노튜브 생산에 매우 효과적인 방법이다. 이를 확인하기 위해서 Si 기판에 비해 저가인 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 탄탈륨, 텅스텐 판을 기판으로 이용하여 실험을 수행하였다. 전술한 방법과 동일하게 촉매 금속 층의 형성은 자성유체와 수용성 폴리비닐알코올 혼합물을 스핀 코팅하여 형성하였다. 그림. 4 는 여러 가지 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. Si 기판 및 알루미늄 기판에서는 고밀도의 수직배열된 탄소나노튜브의 성장이 이루어짐을 알 수 있으나, 금속 기판의 경우 균일하지 않은 탄소나노튜브의 성장을 관찰 할 수 있었다. 이는 촉매금속과 기판과의 합금이 이루어져, 촉매금속의 촉매 활성도를 잃어버리기 때문으로 추측된다.

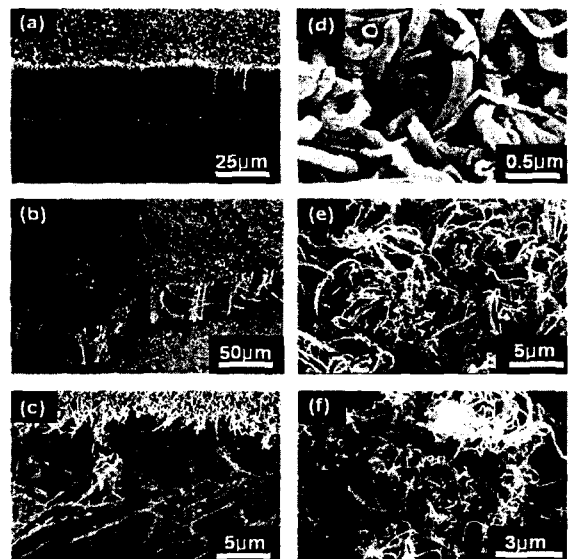


Fig. 4. The morphology of the CNTs grown on various substrates of (a) Si, (b) Al_2O_3 , (c) stainless steel, (d) Cu plate, (e) Ta plate, and (f) W plate

4. 결 론

탄소나노튜브의 대량합성을 위한 촉매금속 층의 형성 공정으로 자성유체를 이용한 스핀 코팅 공정을 이용할 수 있음을 확인하였다. 자성 유체를 이용한 촉매 금속층의 형성 시 수용성폴리비닐 알코올의 혼합을 통해서 스핀코팅 공정 이후의 건조 공정과정에서 마그네타이트 나노 입자의 응집이 이루어지지 않음을 알 수 있었으며, 이는 고밀도의 균일한 분포를 갖는 탄소나노튜브의 성장으로 이어짐을 관찰 하였다. 또한 탄소나노튜브 성장을 위한 기판의 선택 시 촉매 금속 입자와 반응성이 적은 Si 나 알루미늄이 탄소나노튜브의 성장에 유리함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학 기술부의 21st Century Frontier R&D Program 과 BK 21 사업의 지원으로 이루어진 연구입니다.

참고문헌

- [1] Iijima, Sumio, *Nature* **354**, 6348, 1991.
- [2] Y. W. Jin, J. E. Jung, Y. J. Park, J. H. Choi, D. S. Jung, H. W. Lee, S. H. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, T. Y. Ko, S. J. Lee, S. Y. Hwang, J. H. You, J. B. Yoo, C. Y. Park, *J. Appl. Phys.*, **92**, 1065 (2002).
- [3] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, *Diamond and Related Materials* **9**, 1184 (1999).
- [4] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. M. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **386**, 377 (1977).
- [5] R. L. McCreery, *Electroanal. Chem.* **17**, 1197 (2000).
- [6] M. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments* (Springer, Berlin, Heidelberg 1998)
- [8] G. S. Choi, Y. S. Cho, K. H. Son, D. J. Kim, *Microelectronics Eng.* **66**, 7 (2003).
- [9] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [10] C. J. Lee, S. C. Lyu, H. W. Kim, C. Y. Park, C. W. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 1 (2002).
- [11] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, D. J. Kim, *J. Appl. Phys.*, **91**, 3847 (2002).
- [12] K. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, D. J. Kim, *J. European Ceramics Society*, **21**, 2095 (2001).