

단층벽 탄소나노튜브의 고순도 합성

김종식, 김관하, 김창일
중앙대학교

High Yield Synthesis of Singlewalled Carbon Nanotubes

Jong-sik Kim, Gwan-ha Kim, Chang-il Kim
Chungang Univ.

Abstract : Singlewalled carbon nanotubes are largely synthesized on Fe-Mo/MgO catalysts by catalytic decomposition of CH₄ in H₂. Raman data reveal that the as-prepared SWNTs have a diameter of about 0.7-1.2nm. It is found that the diameter of the as-prepared SWNTs can be controlled mainly by adjusting the molar ratio of Fe-MO versus the MgO support. The experimental results was documented with scanning electron microscopy(SEM), X-ray Diffractometer(XRD) and Raman spectroscopy.

Key Words : Synthesis, Catalytic CVD, SWNTs

1. 서론

탄소나노튜브는 21세기 나노기술의 핵심소재로서 다양한 물리적, 화학적, 기계적인 특성으로 인하여 앞으로 전계방출 디스플레이, 극소형 나노크기의 반도체소자, 나노화학 및 바이오 센서, 나노크기 탕침, 전자파 차폐, 연료전지 및 2차전지 전극, 고강도 복합소재 등 많은 응용이 기대되고 있다. CNT는 1985년 Sussex University H. W. Kroto 교수와 미국 텍사스 주에 있는 Rice University의 R. E. Smalley교수가 탄소의 동소체의 하나인 Fullerene을 처음으로 발견한 이후, 1991년 일본 NEC의 Iijima 박사가 전기방전 중 흑연 응극상에 생성된 탄소덩어리로부터 CNT를 관찰하여 처음 보고되었다. 이후로 레이저 증착법[1], 플라즈마 화학기상증착법[2], 열화학기상증착법[3], 기상합성법[4]등의 여러 가지 방법으로 합성되어지고 있다.

본 연구에서는 CNT를 합성하는 여러 가지 방법 중에서 촉매 화학기상증착법을 사용하여 Fe-Mo/MgO촉매 위에 Methane(CH₄)과 Hydrogen(H₂)의 촉매분해에 의해 비정질 탄소 찌꺼기의 양이 매우 적고 결함이 거의 없는 고품질의 단층벽 탄소나노튜브를 대량으로 합성하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 열화학기상증착 장치의 개략도는 그림1과 같다. 기본 구조는 수평형 반응관과 발열부, 유량 조절장치가 연결 되어있는 가스의 도입부와 반응 후 배출되는 배기부로 구성되어 있다. 사용된 반응관은 내경 25 mm, 외경 28 mm, 길이 240 mm의 크기의 석영튜브이다. 이 장비를 통한 탄소나노튜브의 합성에 앞서 1차적으로 합성에 쓰일 촉매제 준비과정으로 구연산(Citric Acid)을 폴리에틸렌 글리콜 200(PEG200)으로 대체하여 Fe/Mo/MgO의 촉매제를 연소방법을 통하여 준비하였다[5].

석영보트가 놓여질 노가 1000℃까지 가열되면 공기를 제거하기 위해 N₂를 5분 동안 400 ml/min로 흘려보내 준 후

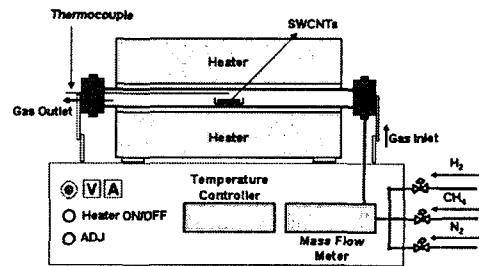


그림1. 열화학기상증착장치의 개략도

석영보트에 촉매분말을 200 mg을 담고 반응가스를 CH₄:H₂ = 75:300 비율로 주입하여 30분 동안 합성시켰다. 그 후 N₂ 분위기를 유지하면서 반응로를 실온까지 떨어뜨렸다. 탄소나노튜브를 합성시킨 후, 탄소나노튜브의 길이, 직경, 수직정렬 상태, 밀도, 균일도 등을 측정하기 위해서 scanning electron microscopy(Hitachi, S-4200)을 사용했고, 나노튜브의 구조와 결정성을 측정하기 위해 532 nm 파장의 Nd-YAG 레이저를 사용하는 Raman spectroscopy (Thermo Nicolet, ALMEGA-Dispersive Raman)을 사용하여 결합에너지 피크를 측정하였으며 또한 나노튜브의 결정질 화합물을 정성적으로 확인하기 위해 X-ray Diffractometer를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 합성시킨 탄소나노튜브에 대한 SEM 이미지를 나타낸다. MgO 담지체에 Fe-Mo bimetal이 1:0.1:13의 무게 비율로 담지된 촉매에 CH₄ (75 ml/min) / H₂ (300 ml/min)를 1000℃에서 흘려주어 합성한 탄소나노튜브의 고배율 SEM 사진이다. 합성된 탄소나노튜브는 실타래처럼 엉켜있는 모양을 보이고 있으며, 탄소나노튜브의 외벽에 탄소파티클이나 담지체의 형상을 조금 관찰할 수 있었다. 합성된 탄소나노튜브의 수율은 합성후 생성물의 총무게(W_{total}), 합성전 촉매의 무게(W_{catalyst})를 측정하여 다음 식에 의해서 구할

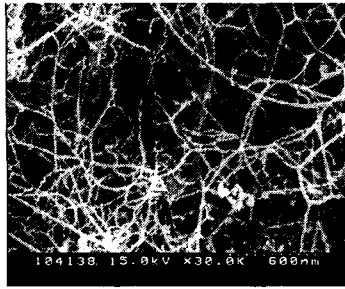


그림 2. 합성된 SWNT의 SEM 이미지

수 있다.

$$\text{Carbon deposit} = \frac{W_{\text{total}} - W_{\text{catalyst}}}{W_{\text{catalyst}}} \times 100$$

위의 식으로 계산한 결과 탄소나노튜브의 수율은 95%가 나왔다. 이러한 결과는 MgO 담지체가 탄소나노튜브가 합성된 후 간단한 정제과정을 통하여 담지체를 정제하기도 쉽고, 보다 높은 수율의 탄소나노튜브를 합성하는데 효과적임을 보인다.

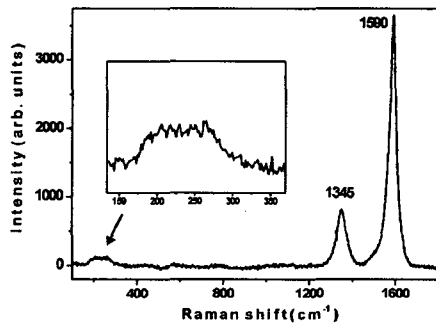


그림 3. 합성된 SWNT의 Raman Spectrum 특성.

그림3은 합성시킨 탄소나노튜브에 대한 Raman spectrum을 나타낸다. 라만분석을 통하여 탄소나노튜브에서 나타나는 중요한 피크를 보면, 1590 cm⁻¹ 부근의 피크는 전형적인 그래파이트의 구조를 나타내는 G-line이고, 1345cm⁻¹ 부근의 피크는 결함을 가진 그래파이트 구조를 나타내는 D-line으로써 sp² 결합의 비정질 탄소 불순물에 의한 피크이며, 175에서 300 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 반경방향을 따라서 진동하는 radial breathing mode (RBM) 피크가 존재함을 볼 수 있다. Raman spectrum에 의하면 G-band와 D-band가 모두 뚜렷하게 나타나 있고, G-band 피크에 비해 D-band 피크가 상대적으로 약하게 나타나는 것으로 보아 본 연구에 의해 합성된 탄소나노튜브의 결정성이 우수하다는 것을 평가해 볼 수 있었다.

그림 4는 본 연구에 사용된 촉매금속을 XRD 분석한 spectrum이다. 분석결과 Mo 촉매금속은 하소 과정을 거치는 MoC로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며 Fe 촉매금속의 피크는 관찰할 수 없었다.

4. 결론

본 연구에서는 Fe 촉매금속과 Mo촉매금속을 MgO에 담

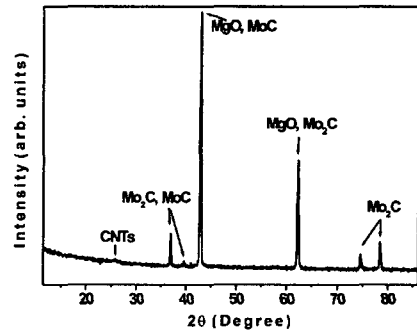


그림 4. 합성된 SWNT의 XRD패턴

지 시켜서 열화학기상증착법에 의하여 고품질의 단층벽 탄소나노튜브를 성장하였다. 합성된 탄소나노튜브는 담지체 표면 전 영역에 걸쳐서 고순도로 균일하게 성장되었으며 수율은 95%였다.

Raman 분석결과 탄소나노튜브의 직경은 0.6~1.2 nm의 다양한 직경분포를 보이고 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 TEM 분석을 하지 못하여 합성된 탄소나노튜브가 단층벽 구조만 가지고 있는지 일부 이중벽 구조를 가진 탄소나노튜브가 있는지 확인할 수 없었지만, 향후의 연구에서 단층벽 탄소나노튜브의 정밀한 직경 조절을 위해 촉매금속과 담지체 사이의 안정적인 화학적 결합을 갖는 촉매에 대한 연구와 함께 다양한 분석기법의 도입도 필요할 것이라 사료된다.

참고 문헌

- [1] 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. Tomaneck, J. E. Fisher, R. E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", Science., Vol.273, p.483, 1996.
- [2] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass", Science., Vol.282, No.5391, p.1105, 1998.
- [3] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, H. Y. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, Chem. Phys. Lett., "Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition", Vol.312, No.5-6, p.461, 1999.
- [4] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmnd, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", Vol.313, No.1-2, p.91, 1999.
- [5] L. Shen, X. Zhang, Y. Li, X. Yang, J. Luo, G. Xu, "Effect of organic additives in catalyst preparation on the growth of single-wall carbon nanotubes prepared by catalyst-assisted chemical vapour deposition", Nanotechnology, Vol.15, p.337, 2004.