

# Preparation of Multi-Wall Carbon Nanotubes by Floating Catalyst Method

Hee-Suk Song, Eun-Jin Kang and Myung-Soo Kim\*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Kyunggi-do 449-728, Korea

\*e-mail: myungkim@mju.ac.kr

(Received February 7, 2002; accepted February 24, 2002)

## 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 reaction parameters such as gas flow rate, ferrocene-xylene ratio and partial pressure, and reaction time on the yield and structure of vertically aligned carbon nanotubes produced by the floating catalyst method. The MWNTs produced had diameters in the range of 20~100 nm, length around 100  $\mu\text{m}$  and bulk density about 0.51 g/cm<sup>3</sup> at a pressure of 10000 psi. It was possible to produce MWNTs with much faster growth rate of 12  $\mu\text{m}/\text{min}$  than that reported previously by the increase of ferrocene-xylene partial pressure.

**Keywords :** Carbon Nanotubes, Floating Catalyst Method, Growth Rate, Ferrocene-Xylene Partial Pressure

## 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 어려움이 있다[4]. 탄소나노튜브는 200~400 m<sup>2</sup>/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 nanotube)로 나누어진다.

Iijima가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소나노튜브에서 탄소나노튜브를 발견한 후, Ebbesen과 Ajayan은 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 Smalley 등[7]은 레이저 증착법으로 직경이 균일한 SWNTs를 성장시키는 방법을 발표하였고, Ren 등[8]은 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 석영관 기판 위에 수직배향

된 나노튜브의 합성에 성공하였다.

최근에 Andrews 등[10]은 반응가스인 xylene과 촉매금속의 전구체인 ferrocene의 혼합물을 반응로 안에 직접 공급하여 기상에서 탄소나노튜브를 연속적으로 생산하는 방법을 제안하였다. 반응로는 2단계 영역으로 되어 있었는데, 1차 온도 영역은 비교적 저온으로 유지되어 탄화가스는 분해되지 않지만 ferrocene을 분해시켜 원자 상태로 촉매금속을 기화시키며, 기화된 촉매금속은 원자간의 충돌과 결합과정을 통하여 수~수십 nm 크기의 미세한 입자로 형성되어 비교적 고온의 2차 반응로에 도달되고, 분해된 탄화가스와 촉매입자의 작용에 의해 탄소나노튜브의 합성이 진행된다고 보고하였다. 이러한 방법은 연속적 공정의 가능성을 제시하였지만, 생성된 탄소나노튜브들은 석영관 반응기 내벽에 단단히 부착되어 있어 효율적으로 반응로 끝 부분인 저장조로 이동하기 어려웠다.

본 연구에서는 Andrews 등이 제안한 방법으로 탄소나노튜브를 합성할 때, 고수율, 고순도의 제조공정을 확립하기 위하여 여러 가지 반응변수들을 변화시켜 보았고, 반응조건에 따른 탄소나노튜브의 수율, 구조 및 성장 형태를 비교하였다. 반응가스 중 ferrocene-xylene 혼합물의 분압을 증가시킴에 의해 Andrews 등의 결과보다 높은 수율과 훨씬 빠른 성장속도로 탄소나노튜브의 제조조건을 결정할 수 있었다.

## 2. 실 험

### 2.1. 주입용액의 제조

금속 촉매를 함유한 주입용액을 제조하기 위해 ferrocene과

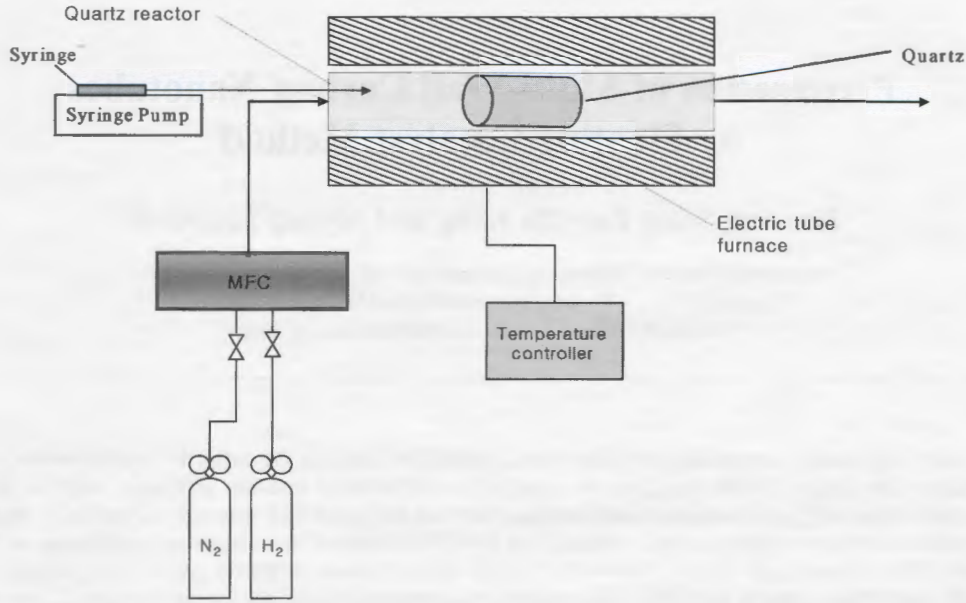


Fig. 1. Schematic of the reactor used for carbon nanotube synthesis.

xylene의 혼합물을 사용하였다. 유기금속 분자의 형태를 가지는 탄소 5개로 이루어진 5각형의 고리 2개 사이에 철 원자 1개가 끼어 있는 구조를 가지고 있는 ferrocene은 구조적 특성에 의해 쉽게 육각형 벤젠고리를 성장시킬 수 있고, 철 촉매 입자를 공급하는 좋은 전구체가 된다. Xylene은 탄화수소의 공급원 및 ferrocene를 녹이는 용매로 이용되었다.

## 2.2. 탄소 나노튜브의 제조

반응기는 Fig. 1에 나타낸 것 같이 튜브형 전기로 내에 이중으로 구성되어 있는 석영관(외관: 외경 70 mm, 내경 65 mm, 길이 85 cm, 내관: 외경 60 mm, 내경 55 mm, 길이 30 cm)을 사용하였다. 앞에서 만들어진 주입용액을 10 ml 실린지에 넣고 실린지 펌프를 이용해 반응기 안으로 1/16인치 SUS관(내경 0.8 mm)을 통해 다양한 유속(1.0~30 ml/hr)에서 연속적으로 주입하였다. Xylene의 끓는점은 140°C이고 ferrocene의 분해 온도[10]는 약 190°C 부근이기 때문에 석영관 내의 주입부의 온도가 200°C가 되도록 유지하여, 주입용액이 반응기 내부로 주입될 때 주입용액이 기화되면서 ferrocene이 분해를 일으키도록 하였다. 희석제로 질소와 수소의 혼합가스를 사용하였으며, 질소의 유량은 250 sccm으로 고정하고, 수소의 유량은 질소의 5~20 vol%인 13~53 sccm 범위에서 변화시키면서 탄소나노튜브의 수율 및 구조를 관찰하였다.

먼저 250 sccm으로 질소를 흘려보내면서 반응기 내부의 온도를 650~950°C 범위에서 원하는 온도로 가열한 후, 수소와 질소를 알맞은 비로 흘려보내면서 제조된 주입용액의 주입속도를 변화시키면서 탄소나노튜브를 제조하였다. 탄소 수율은 반응전과 반응후의 석영관 질량변화를 측정하고, 이 질량변화만큼 탄소나노튜브가 생성된 것으로 간주하여 계산하였다.

## 2.3. 분석

주입용액인 xylene과 ferrocene을 혼합물에서, xylene 1 mol에는 8 mol의 탄소가, ferrocene 1 mol에는 10 mol의 탄소가 함유되어 있고, 탄소 수율은 다음 식에 의해 계산할 수 있었다. 여기서 제조용액 중 탄소의 mol 수는 제조한 주입용액에 포함된 xylene의 mol 수에 (1+ferrocene-xylene 몰비)를 곱해 줌에 의해 얻어진다.

수율(Yield, %) =

$$\frac{\text{탄소생성량(g)}}{\frac{\text{주입량(ml)}}{\text{제조용액(ml)}} \times \text{제조용액 중 탄소의 mol 수} \times 12 \text{ g/1 mol of C}} \times 100$$

탄소나노튜브의 구조는 scanning electron microscopy(SEM, Leica S440)과 transmission electron microscopy(TEM, JEM-EXII) 및 high resolution transmission electron microscopy(HRTEM, JEM 3000F)을 통하여 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Ferrocene-Xylene의 몰비에 따른 변화

Ferrocene-xylene의 몰비를 변화시키면서 그에 따라 생성된 탄소나노튜브의 수율 및 구조의 변화를 알아보려고 하였다. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 유량비를 40/250 sccm으로 고정시키고, ferrocene-xylene 몰비를 0.010~0.10 범위에서 변화시키고 3시간 동안 탄소나노튜브를 제조하였다. 반응온도는 650~950°C 범위에서 변

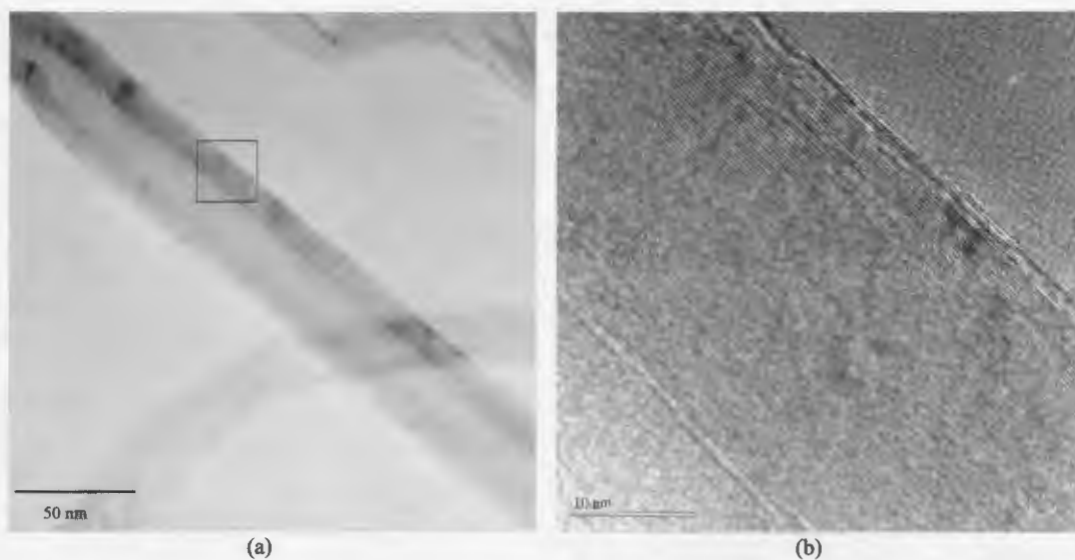


Fig. 2. TEM and HRTEM images of MWNTs grown at 800°C for 3 hr with 1 ml/hr of ferrocene-xylene flow rate. (a)  $\times 200,000$ , (b)  $\times 600,000$

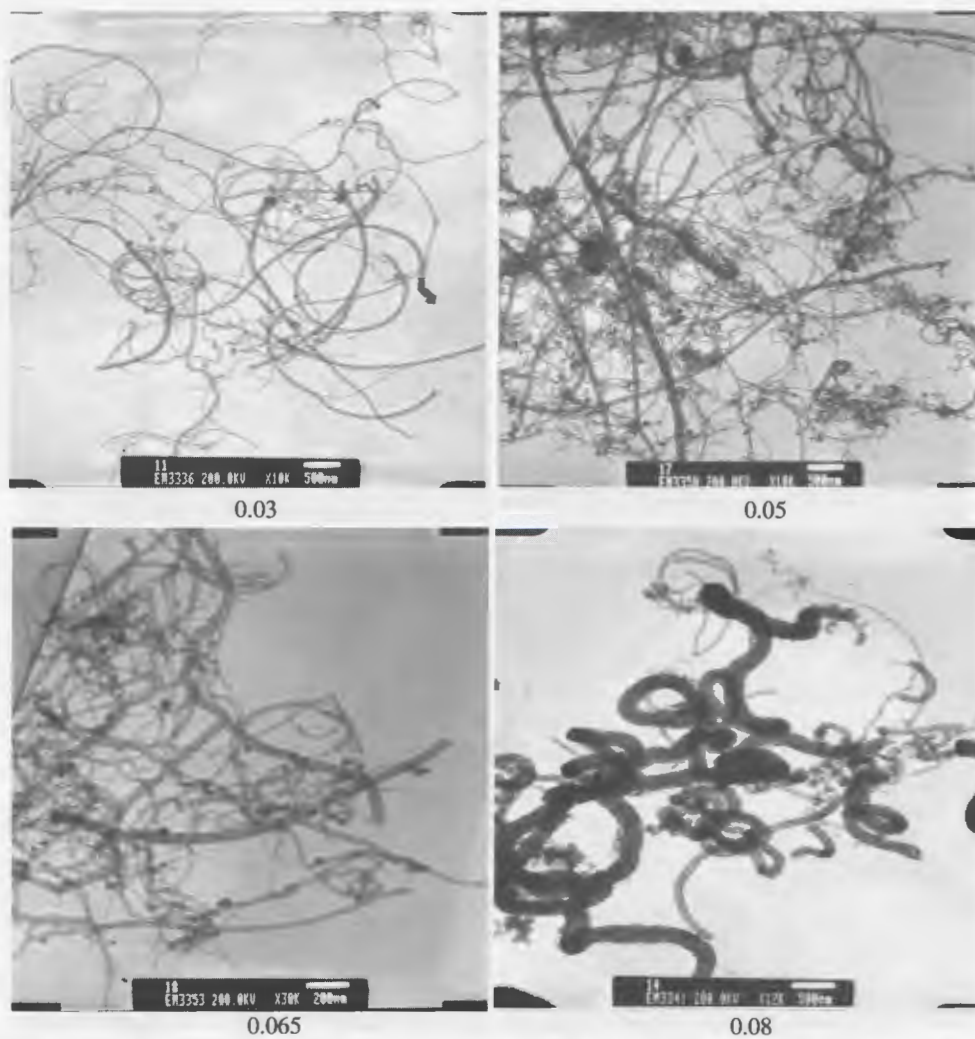


Fig. 3. TEM images of MWNTs grown with different ferrocene-xylene mol ratios at 750°C and  $H_2/N_2$  flow rate of 40/250 sccm for 3 hr.

화시켜 보았는데 750~800°C에서 비교적 높은 수율(30~42%)의 탄소수율을 얻을 수 있었다. Fig. 2와 3은 제조된 탄소 석출물을 TEM으로 관찰한 사진으로, ferrocene-xylene 몰비가 증가함에 따라 탄소나노튜브의 직경이 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 2의 TEM과 HRTEM에서 탄소나노튜브의 구조를 확인하였는데, ferrocene-xylene 몰비가 0.065 이하에서는 이러한 나노튜브를 관찰할 수 있었지만, 0.08 이상에서는 나노섬유의 형태를 보였다. 촉매의 농도가 전해질수록 기화된 촉매금속 원자간의 충돌이 잦아져서 형성되는 촉매입자 커지고, 결과적으로 성장하는 탄소나노튜브의 직경이 굵어지며 금속입자의 크기가 어느 한계치 이상이 되면 탄소나노튜브 대신에 탄소섬유(VGCF, vapor grown carbon fiber)의 형태로 성장하는 것으로 이해할 수 있었다.

Table 1에 ferrocene-xylene 몰비에 따른 탄소 수율을 나타내었는데, ferrocene-xylene 몰비가 증가할수록 점점 수율이 증가하다가 몰비가 0.065일 때 41.7%로 최고값을 보였고, 몰비를 그 이상으로 증가시키면 오히려 감소되었다. 따라서 ferrocene-xylene 몰비가 0.065일 때가 최적의 반응 조건임을 확인할 수

Table 1. Yield of carbon nanotubes with various ferrocene-xylene mol ratios at 750°C and hydrogen/nitrogen flow rate of 40/250 sccm after 3 hr

Ferrocene-xylene mole ratio	Yield (%)
0.01	0
0.03	9.9
0.05	24.7
0.065	41.7
0.08	22.5
0.10	27.3

Table 2. Yield of carbon nanotubes with different hydrogen flow rates at 800°C and ferrocene-xylene flow rate of 1 ml/hr after 3 hr

Flow rate (sccm)		Yield (%)
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
13		12.1
27		28.2
40	250	41.9
53		15.9

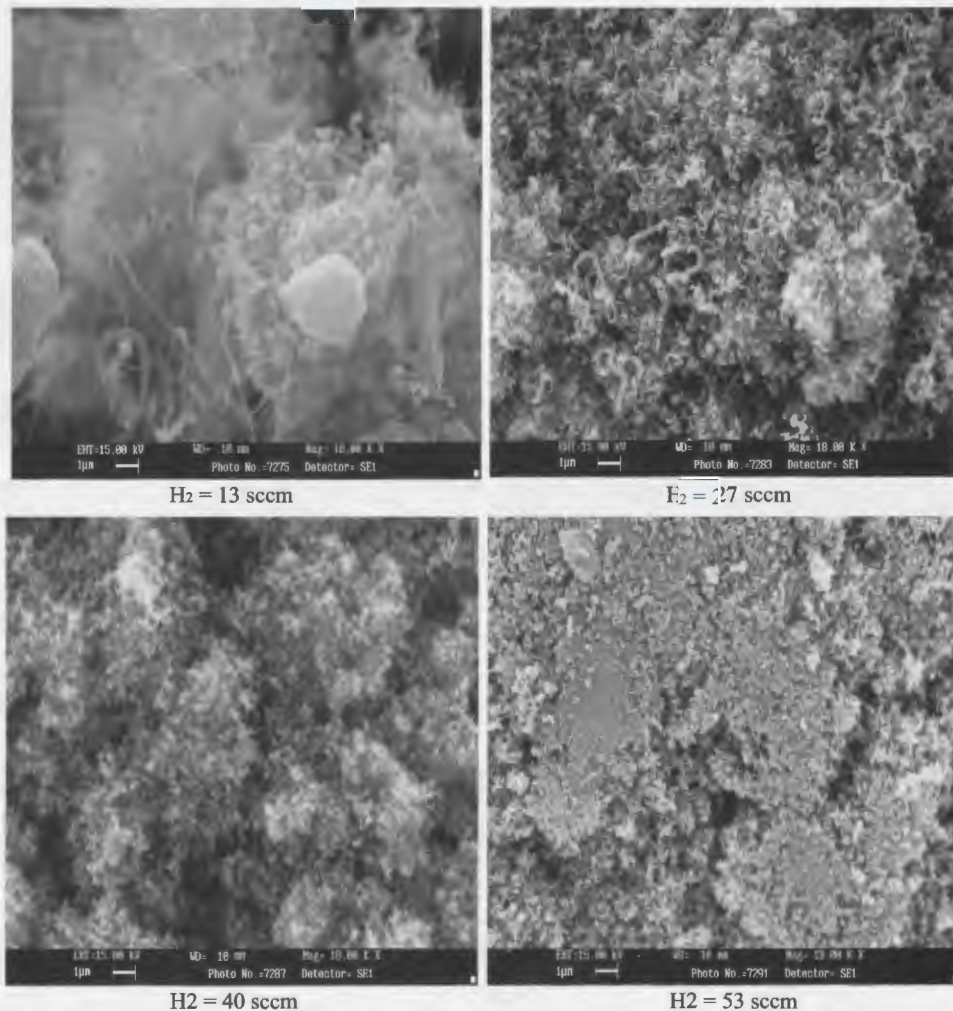


Fig. 4. SEM images of MWNTs grown with different hydrogen flow rates at 800°C and ferrocene-xylene mol ratio of 0.065 for 3 hr.

있었고, Andrews 등[10]의 반응조건과도 ferrocene-xylene 몰비 면에서 일치하였다.

### 3.2. 수소 농도에 따른 변화

적당한 수소의 농도를 결정하기 위해 반응기의 반응온도를 800°C, ferrocene-xylene의 몰비를 0.065, ferrocene-xylene 혼합물 주입용액의 주입량을 1 ml/hr(기체로 환산 시약 3.0 sccm)로 유지하고, 질소의 유량을 250 sccm으로 고정시키고, 수소의 유량을 13~53 sccm으로 각각 변화시키면서 3시간 반응시킨 후 탄소나노튜브의 수율을 측정된 결과를 Table 2에서 나타내었다. 수소유량이 40 sccm, 즉 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 몰비가 40/250이고, xylene/수소 몰비가 3/40일 때, 가장 높은 수율을 얻을 수 있었다. 이것은 수소는 철 촉매의 활성화를 촉진하는 물질이지만, 수소의 농도가 너무 높으면, xylene의 열분해 과정에서 수소화 반응을 일으켜서 탄소 이외의 부산물 물질을 생성하여 탄소수율이 감소한다고 설명할 수 있었다.

수소의 농도에 따른 탄소나노튜브 구조의 변화를 SEM 및

TEM을 통해 관찰한 것을 Figs. 4 및 5에 나타내었다. 수소의 농도가 낮을 때는 무정형의 탄소가 묻쳐있는 것을 볼 수 있었고, 수소의 농도가 증가할수록 탄소나노튜브의 순도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 40 sccm 이상에서는 나노튜브의 순도의 변화가 없는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 Table 2의 자료와도 일치되는 것으로, 위와 같은 반응조건에서 수소의 유량은 40 sccm이 적합한 것으로 판단되었다.

### 3.3. 반응시간 및 ferrocene-xylene 분압에 따른 변화

탄소나노튜브 합성조건을 반응온도 850°C, ferrocene-xylene 몰비 0.065, 수소/질소 유량을 40/250 sccm, ferrocene-xylene의 주입유량을 1 ml/hr로 고정시키고, 반응시간에 따른 탄소 수율 및 탄소나노튜브의 성장된 모습 Table 3과 Figs. 6 및 7에 나타내었다. Fig. 6의 SEM 사진을 보면, 반응시간 2시간이 될 때까지, 탄소나노튜브는 단층으로 약 70 μm 정도까지 성장하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 나노튜브의 성장속도는 약 35 μm/hr로 Andrews 등[10]이 얻은 결과와 성장속도가 유사하였

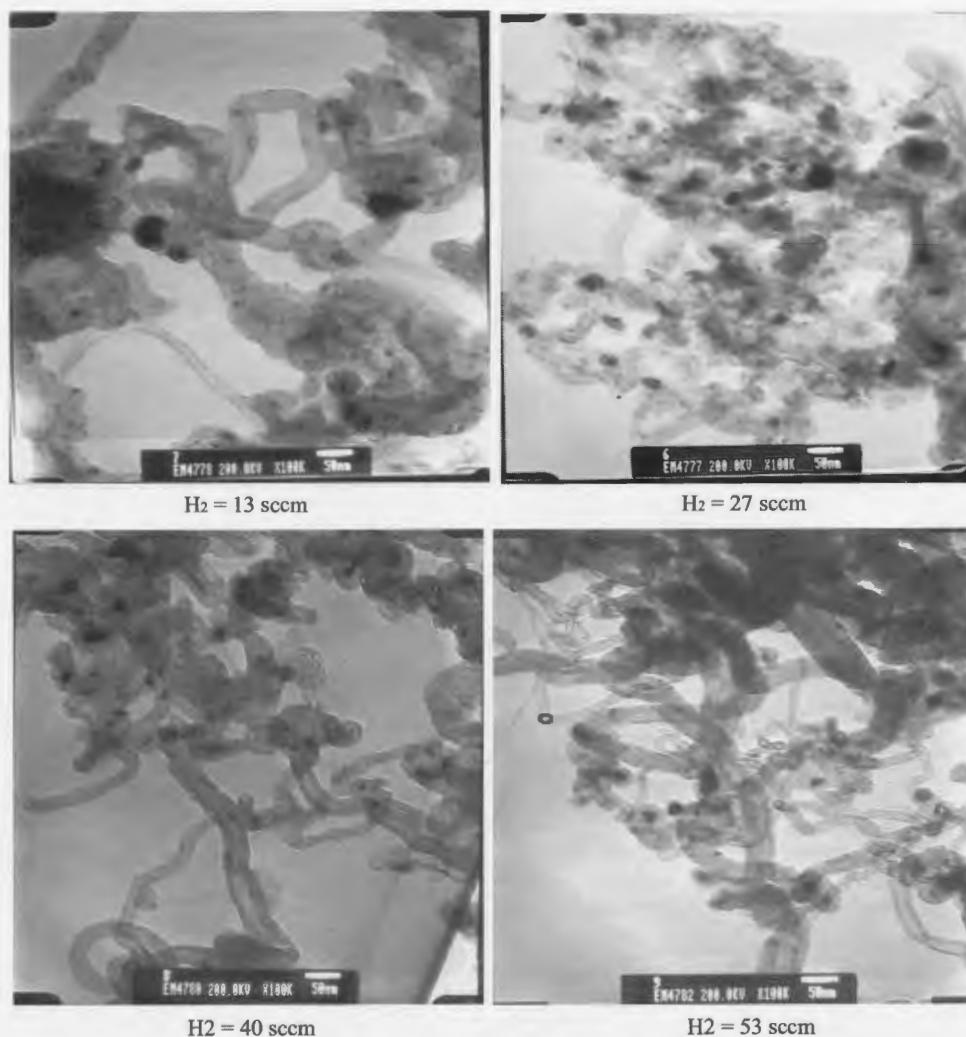


Fig. 5. TEM images of MWNTs grown with different hydrogen flow rates at 800°C and ferrocene-xylene mol ratio of 0.065 for 3 hr.

Table 3. Conversion of carbon nanotubes after different reaction times at 850°C and ferrocene-xylene flow rate of 1 ml/hr

Reaction time (min)	Yield (%)
2	40.8
10	32.6
30	38.1
60	59.8
120	38.1
180	19.0
300	33.2

다. 반응시간을 5시간까지 증가시켜 보았는데, 첫번째 성장한 나노튜브의 단층 위에 새롭게 성장한 두 번째 나노튜브 층을 확인할 수 있었다. 반응시간에 따른 나노튜브 층의 두께의 변화를 Fig. 7에 나타내었는데, 첫 번째 층에 해당하는 70 μm가 될 때까지는 처음 도입기를 거쳐 일정속도로 성장하다가 점점 속도가 느려지는 전형적인 S자 성장곡선[14]을 나타내지만, 그

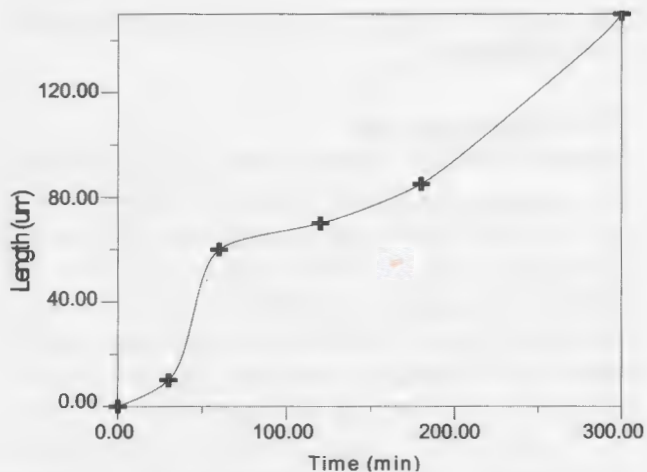


Fig. 7. Growth rate of MWNTs for different reaction times at ferrocene-xylene flow rate of 1 ml/hr and 850°C.

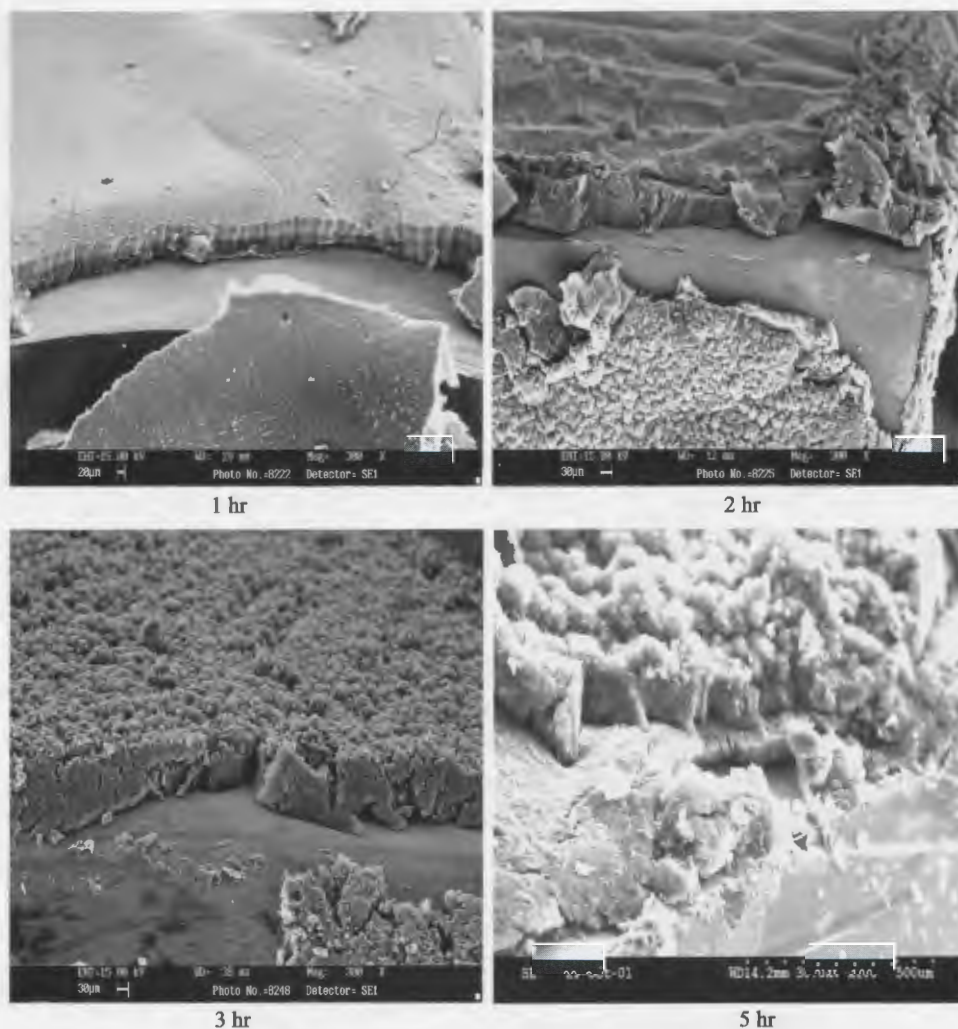


Fig. 6. SEM images of MWNTs grown for different reaction times at ferrocene-xylene flow rate of 1 ml/hr and 850°C.

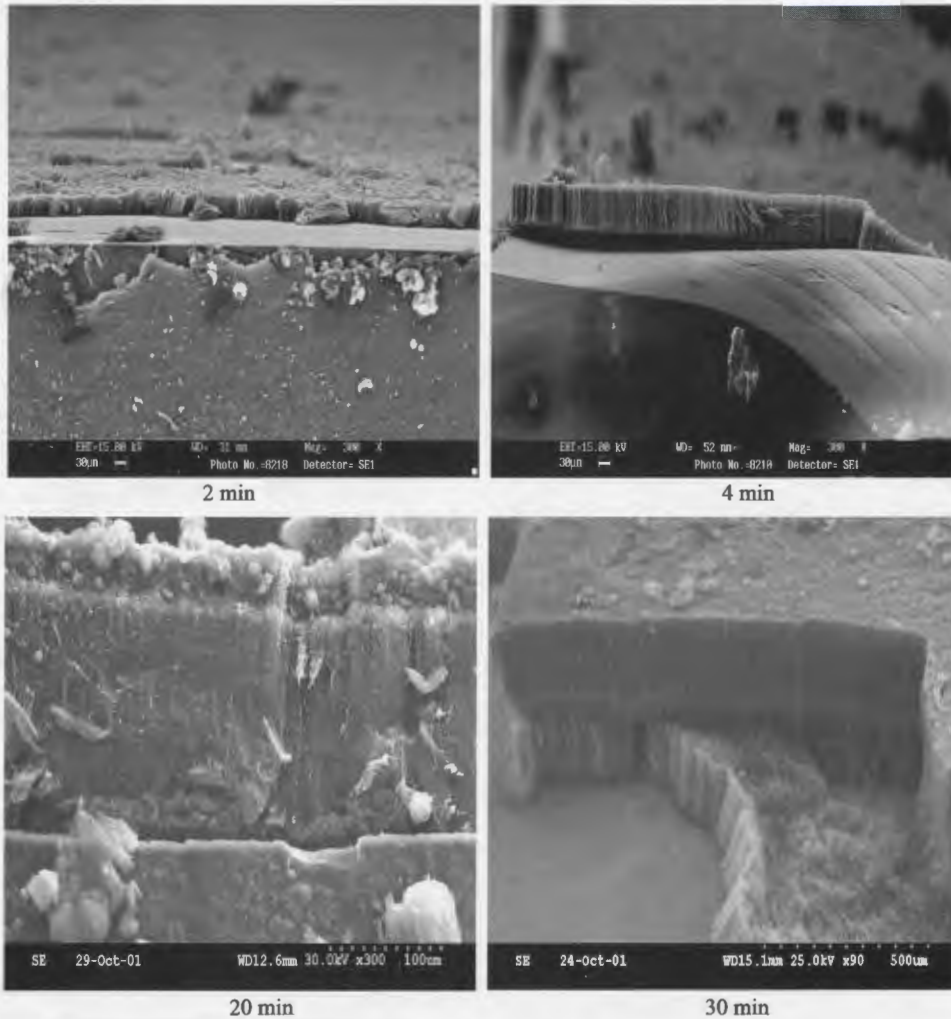


Fig. 8. SEM images of MWNTs grown for different reaction times at ferrocene-xylene flow rate of 30 ml/hr and 850°C.

후 두번째 나노튜브 층이 형성되면서 다시 나노튜브의 성장속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 새롭게 성장한 나노튜브 층의 두께는 2시간 동안 성장한 첫번째 층의 두께와 유사하였으므로, 나노튜브의 단일층 성장길이에 한계가 있고, 주입유량이 1 μl/hr 일 때 그 한계 성장길이는 약 70 μm임을 알 수 있었다.

이러한 효과를 보다 명확하게 관찰하기 위하여 ferrocene-xylene 혼합물의 주입유량을 30 ml/h(기체로 환산시 약 90 sccm)까지 증가시켜 보았고, 얻어지는 탄소나노튜브 층의 반응시간에 따른 SEM 사진과 나노튜브의 성장속도를 Figs. 8과 9에 나타내었다. 이번에는 반응시간 20분에 이미 두번째 층이 성장하기 시작하였으며, ferrocene-xylene 혼합물의 주입유량이 1 ml/hr일 경우보다 보다 명확하게 탄소나노튜브의 다층으로 성장하는 것을 볼 수 있었다. 첫번째 층의 성장은 10~15분에 완료되는 것을 확인하였고, 단일층의 한계 성장길이는 약 180 μm이었으며, 나노튜브의 평균성장속도는 약 12 μm/min

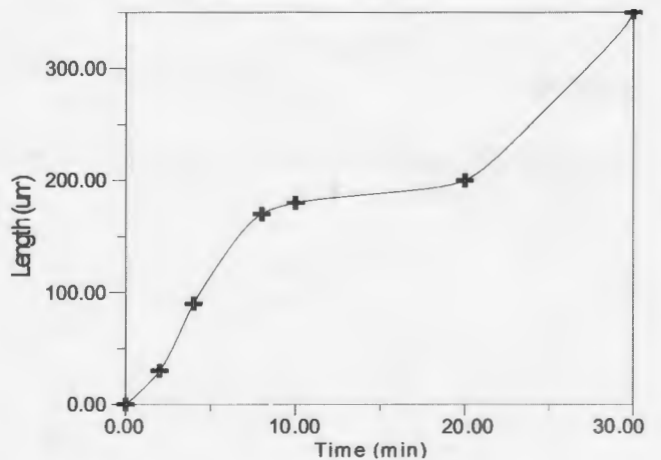


Fig. 9. Growth rate of MWNTs for different reaction times at ferrocene-xylene flow rate of 30 ml/hr and 850°C.

(720  $\mu\text{m/hr}$ )이었다. 이러한 성장속도는 ferrocene-xylene 혼합물의 주입유량이 1 ml/hr일 때의 약 20배로, 나노튜브의 성장속도가 ferrocene-xylene 분압에 비례하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 결 론

Ferrocene-xylene 혼합물을 전구체로 기상합성법에 의해 탄소나노튜브를 제조할 때, ferrocene-xylene의 몰비, 수소의 농도, 반응시간 및 ferrocene-xylene 분압이 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 고찰해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ferrocene-xylene의 몰 비는 0.065일 때, 탄소나노튜브의 수율이 41.7%로 최고값을 보였고, 이 몰 비 이상에서는 생성되는 철 촉매입자가 너무 커져 나노튜브보다는 탄소섬유가 성장하여 ferrocene-xylene의 몰 비는 0.065가 최적의 조건이라는 것을 알 수 있었다.

2. 수소의 농도를 변화시키면 탄소나노튜브를 제조하였을 때, 탄소수율, 나노튜브의 순도 및 구조 면에서 수소/질소 유량이 40/250 sccm일 때가 최적의 반응조건임을 확인하였는데, 수소가 철 촉매의 활성화를 촉진하는 물질이지만, 수소의 농도가 너무 높으면, xylene의 열분해 과정에서 수소화 반응을 일으켜서 탄소 이외의 부산물 생성을 유발하여 탄소수율이 감소한다고 설명할 수 있었다.

3. Ferrocene-xylene의 주입유량 1 ml/hr에서 반응시간이 증가함에 따라 3시간부터 탄소나노튜브가 다층 구조로 성장함을 확인하였고, 각각의 탄소나노튜브 층은 도입기를 거쳐 일정속도로 성장하다가 점점 속도가 느려지는 전형적인 S자 성장곡선을 나타내었다. ferrocene-xylene 혼합물의 주입유량을 30 ml/h로 증가시켰을 때는 탄소나노튜브가 훨씬 빠른 속도로 성장하여 20분 내에 다층 구조를 확인하였고, 나노튜브의 성장속도가 ferrocene-xylene 분압에 비례하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연

신기능성 소재 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고문헌

- [1] Iijima, S. *Nature* **1991**, 345, 56.
- [2] deMHeer, W. A.; Bacsá, W. S.; Chatelain, A.; Gerfin, T.; Humphrey-Baker, R.; Forro, L.; Ugarte, D. *Science* **1995**, 268, 845.
- [3] Dai, H.; Wong, E. W.; Liber, C. M. *Science* **1996**, 272, 523.
- [4] Terrones, M.; Grobert, N.; Olivares, J.; Zhang, J. P.; Terrones, H.; Kordatos, K.; Hsu, W. K.; Hare, J. P.; Townsend, P. D.; Prassides, K.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Nature* **1997**, 388, 52.
- [5] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, 358, 220.
- [6] Bethune, Donald S.; Kiang, Ching-Hwa; Goddard, William A. III; Salem, Jesse R.; Beyers, Robert. *Proc.-Electro-Chem. Soc.* **1994**, 94, 1487.
- [7] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G.; Tomanek, D.; Fisher, J. E.; Smalley, R. E. *Science* **1996**, 273, 483.
- [8] Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Ren, Z. F.; Wang, J. H.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Phys. Lett.* **1998**, 73, 3845.
- [9] Tunistra, F.; Kocing, J. L. *Phys. Chem.* **1970**, 53, 1126.
- [10] Andrews, R.; Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C. *J. Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 467.
- [11] Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qain, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhao, R. A.; Wang, G. *Science* **1994**, 274, 1701.
- [12] Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tomblor, T. W.; Casell, A. M.; Dai, H. *Science* **1999**, 283, 461.
- [13] Lee, C. J.; Kim, D. W.; Lee, T. J.; Choi, Y. C.; Park, Y. S.; Kim, W. S.; Lee, Y. H.; Choi, W. B.; Lee, N. S.; Park, K. S.; Kim, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 461.
- [14] Baker, R. T. K. *Carbon* **1989**, 27, 315.