

주입온도가 Floating Catalyst 법으로 합성한 탄소나노튜브의 구조에 미치는 영향

강은진 · 문승환 · 임제석 · 함현식 · 박홍수 · 임연수* · 김명수†

명지대학교 공과대학 화학공학과
*명지대학교 공과대학 세라믹공학과
(2004년 5월 18일 접수 ; 2004년 7월 20일 채택)

Influence of Injection Temperature on the Structure of Carbon Nanotubes Synthesized by Floating Catalyst Method

Eun-Jin Kang · Seung-Hwan Moon · Jae-Seok Lim* · Hyun-Sik Hahm
Hong-Soo Park · Yun-Soo Lim · Myung-Soo Kim†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

†e-mail : myungkim@mju.ac.kr

(Received May 18, 2004 ; Accepted July 20, 2004)

Abstract : Although the structure of carbon nanotubes is important factor characterizing its properties, it is very difficult to control the structure of carbon nanotubes (MWNTs) and to predict the range of their diameter, which is the primary factor of MWNTs' physical properties. We tried to control the diameter of MWNTs by governing the feed injection temperature of floating catalyst method. The structure of MWNTs was influenced by the phase change of ferrocene fed as the catalyst. The carbon nanotubes were very narrow at injection temperatures close to the sublimation pt. of ferrocene, in which most MWNTs had diameters in the range of 20~30 nm. At injection temperatures between the boiling pt. and melting pt. of ferrocene, the diameters became larger and had broad distribution. However, at injection temperatures higher than the boiling pt., the diameters became narrow again and had very uniform distribution.

Keywords : carbon nanotube, floating catalyst method, injection temperature.

1. 서 론

1991년 multi-walled 탄소나노튜브가 발견된 후[1], 고순도, 고수율의 제조방법을 확립하기 위한 많은 연구들이 진행되게 되어왔다. 1996년 Smalley[2]는 laser ablation 방법을 이용해 다

량의 균일한 직경을 가진 single-walled 탄소나노튜브를 제조하였고, 1998년 Ren[3]은 플라즈마를 이용한 화학증기증착법을 개발하여 수직으로 성장한 고순도 탄소나노튜브의 제조에 성공하였다. 이 화학증기증착법은 기상의 화학물질이 고체의 표면에서 필름과 반응하면서 새로운

물질을 합성하는 기술로, 보통 알루미늄과 같은 담체에 전이금속 촉매를 담지하여 반응관 내에 준비한 후, 탄화수소를 불어넣어 탄소나노튜브를 합성한다. 아크방전법이나 레이저증착법과 같은 방법보다 생산 비용이 저렴하고 수율이 좋아 상업화에 성공한 방법으로, 비교적 낮은 온도에서 반응을 시킬 수 있고 수율이 높다. 하지만 불순물이 많고 순도가 떨어지기 때문에 정제가 필수적이며, 촉매에 따라 정제방법 역시 달라지므로 함께 연구해야 한다는 단점이 있다. 뿐만 아니라, 제조되는 탄소나노튜브의 물성을 정확히 예측하거나 조절하기 어려워 반도체와 같은 정교한 응용에 적용하기에 무리가 있다.

Floating catalyst 방법은 화학증기증착법 중 하나로 기판이 필요 없고, 촉매를 담지하는 것이 아니라 액상의 촉매와 탄화수소를 일정한 속도로 pumping하여 공급함으로써 기존의 화학증기증착법보다 연속식에 가까워 scale-up이 쉬우며, 탄소나노튜브의 수율 및 순도가 좋다는 장점이 있다[4~6]. 그러나 기존의 화학증기증착법과 같이 직경이나 길이와 같은 물성을 제어하는데 어려움이 있으므로 이 것에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다. 많은 연구자들이 반응온도가 탄소나노튜브의 직경 및 구조에 큰 영향을 미친다고 보고하고 있으나, 실제로 구조는 반응온도뿐만 아니라 다른 여러 인자들에 의해서 영향을 받고 있다. 본 연구에서는 탄소나노튜브를 floating catalyst 방법을 이용하여 제조할 때, 반응온도 외에 주요 인자인 주입온도가 탄소나노튜브의 직경 및 구조에 미치는 영향을 알아보 고자 하였다.

2. 실험

2.1. 주입용액의 제조

전이금속촉매를 함유한 주입용액을 제조하기 위하여 ferrocene (Acros Organic, 98%)과 자일렌(Junsei Chem. Co., extra pure)의 혼합물을 사용하였다. Ferrocene은 유기금속 분자의 형태를 가지고, 탄소 5개로 이루어진 5각형의 고리 2개 사이에 철 원자 1 개가 끼어 있는 구조를 가지므로 철 촉매 입자를 공급하는 좋은 전구체가 된다. Ferrocene은 온도에 따른 상변화 특성이 특이한 데, 100 °C부터 승화되고, 179 °C에서 녹으며, 249 °C에서 끓지만, 완전히 분해되는 온

도는 400 °C이다. Ferrocene은 방향족 탄화수소에만 용해되므로 방향족 탄화수소 중 탄소 수가 많은 자일렌을 탄소를 제공하기 위한 전구체 및 ferrocene을 녹이기 위한 용매로 이용하였다. 자일렌의 끓는점은 144 °C이다. Andrews[4]와 Song[5]의 실험결과에 따라 6.5 mol%의 비로 ferrocene을 xylene에 녹여 주입용액으로 사용하였다.

2.2. 탄소나노튜브의 합성

앞에서 제조된 주입용액을 25 ml의 실린지에 넣고, 실린지 펌프를 이용하여 이중의 석영관(외관: 외경 70 mm, 내경 65 mm, 길이 110 cm, 내관: 외경 60 mm, 내경 55 mm, 길이 50 cm)으로 된 반응기 내부로 1/16인치 SUS관(내경 0.8 mm)으로 된 capillary을 통해 다양한 유속(5.0~50 ml/h)으로 연속적으로 주입하였다. 반응기는 Fig. 6에 나타난 것처럼 2 단계로 되어있으며, 첫 번째 단계에서는 주입온도를, 두 번째 단계에서는 반응온도를 온도 controller를 사용하여 조절하였다. 캐리어 가스로는 250 sccm의 질소(JC가스, 99.99%)와 40 sccm의 수소(JC가스, 99.999%)의 혼합가스를 사용하였고, MFC(mass flow controller)로 유량을 조절하였다.

먼저 석영관 내 공기를 purge 시키기 위하여 250 sccm의 유량으로 질소를 흘려보내면서 원하는 주입온도와 반응온도로 가열한 후, 40 sccm의 유량의 수소와 함께 주입용액을 capillary를 통해 반응기 내로 주입하였다. 주입온도는 자일렌의 끓는점보다 높은 온도인 150~270 °C 사이에서 조정하였고, 반응온도는 750~850 °C, 주입용액의 유속은 5 ml/h 로 2 시간 동안 반응시켜 탄소나노튜브를 제조하였다.

2.3. 탄소나노튜브의 특성 분석

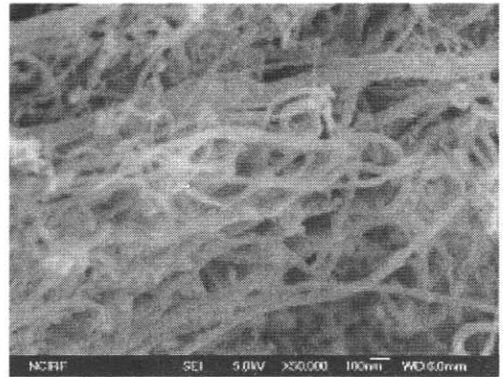
제조된 탄소나노튜브의 흑연화 정도 및 순도를 알아보기 위하여 X-ray diffractometer(M18XHF-SRA, Mac Science)를 이용하였다. Cu-k α 선으로 10~70°의 범위에서 수행하였고, scan step은 0.02, scan speed는 분당 10°로 조정하여 분석하였다. 또한, 탄소나노튜브의 defect 정도를 알아보기 위하여 Raman spectrometer(JOBIN YVON T64000, France)를 사용하였다. Raman은 FT-Raman 과 micro Raman이 있다. Micro Raman은 단파장을 사용

하고, FT-Raman 은 장파장을 사용하는데, 탄소시료의 경우 defect한 정도를 나타내는 무정형 탄소의 피크와 흑연 피크의 감도가 파장에 따라 달라지기 때문에 흑연의 감도가 좋은 단파장을 사용하는 micro Raman spectrum을 사용하여 분석하였다. 분석은 Ar laser로 514.532 nm 파장과 1 mW의 파워로 수행하였다. 탄소나노튜브의 일반적인 성장 특성을 확인하기 위하여 scanning electron microscope [SEM, (S-3500N, Hitachi)]을 이용하였고, 탄소나노튜브의 평균 외경 및 직경 분포도를 조사하기 위하여 60만 배까지 확대하여 관찰할 수 있는 field emission scanning electron microscope [FE-SEM (JSM6700F, JEOL)]를 사용하였다. 탄소나노튜브의 일반적인 구조는 transmission electron microscope [TEM, (JEM-2000EXII, JEOL)]로 확인하고, 탄소나노튜브의 벽의 미세 구조는 high resolution transmission electron microscope [HR-TEM, (JEOL 300kV, JEOL)]을 사용하여 확인하였다.

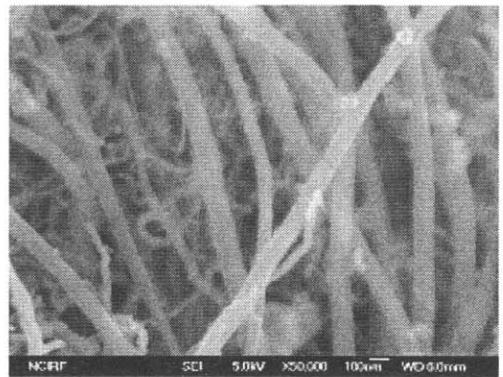
3. 결과 및 고찰

3.1. 승화 점과 녹는 점 사이에서 주입온도의 영향

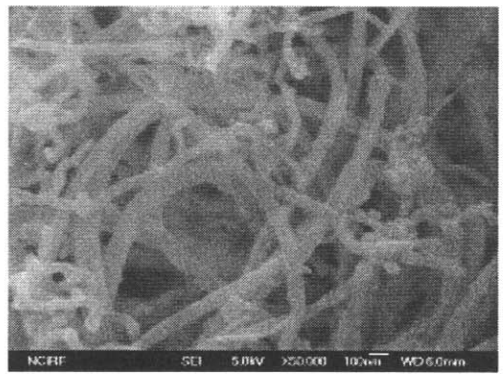
자일렌의 기화온도인 144°C 이상인 150°C 정도의 주입온도에서도 탄소나노튜브가 생성될 수 있지만, 반응온도가 800°C의 고온이므로 반응기 벽을 통한 열전달 효과로 인해 주입부분 온도를 165°C 미만으로는 제어하기 어려웠다. 주입온도를 165°C로 고정시키고, 반응온도를 750~850°C에서 변화시키면서 탄소나노튜브를 2 시간 동안 합성하고 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 보인 것처럼, 반응온도가 증가할수록 탄소나노튜브의 직경이 커지고, 그 분포도 넓어졌다. 이 결과를 토대로 Fig. 2에 165°C의 주입온도에서 반응온도에 따른 직경 분포도를 나타내었다. 직경이 10 nm 이하인 것에서부터 100 nm 이상까지 매우 다양한 직경을 나타냈지만, 대부분 20~30 nm의 직경 분포를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 주입부에서 ferrocene이 승화되고, 반응 존으로 이동하면서 얻어지는 철의 입자의 크기가 낮은 온도에서 가장 작게 되어, 대부분의 탄소나노튜브들의 직경이 작게 얻어졌다. 반면에 승화되지 못하고



(a) 750°C



(b) 800°C



(c) 850°C

Fig. 1. FE-SEM images of carbon nanotubes produced at 165°C of injection temperature and different reaction temperatures of 750 and 850°C for 2 hrs.

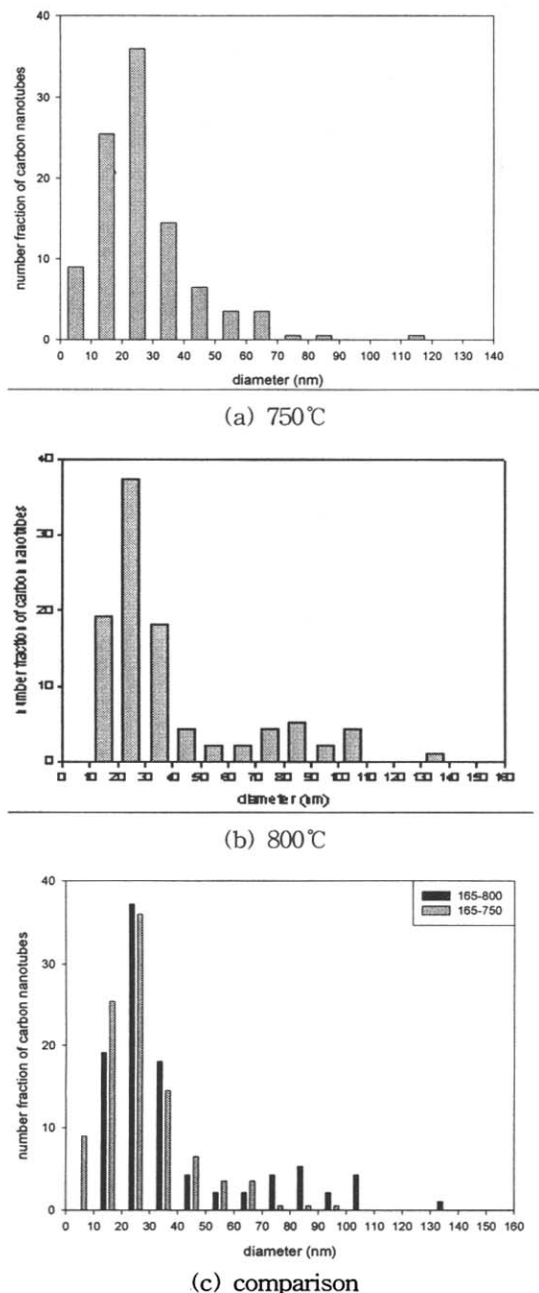


Fig. 2. Diameter distribution of carbon nanotubes produced with 165°C of injection temperature and different reaction temperatures.

고체로 남아있는 페로신 입자들은 반응 존에 이동 후, 높은 온도에서 승화됨으로 인하여 상대적으로 큰 철 입자를 형성하여, 100 nm 정도의 직경을 갖는 탄소나노튜브들이 생성되어 bimodal한 직경분포를 갖게 되는 것으로 판단되었다.

주목할 만한 것은 이 주입온도에서 750~850°C의 범위에서 반응온도를 변화시켜 실험하였을 때, 반응온도가 증가함에 따라 직경이 작은 튜브는 크기가 좀 더 커지고, 큰 튜브들의 직경 역시 커지므로 직경 분포도가 반응 온도 증가와 함께 옆으로 shift 되면서 좀 더 넓어짐을 알 수 있었다. 이 결과는 승화되지 못하고 고체로 남은 채 유입된 ferrocene 입자들의 크기는 비슷하므로 반응온도에 따른 영향을 거의 받지 않지만, 승화된 입자들은 입자 크기가 작고 그 운동량이 반응온도에 민감해 철 촉매끼리의 sintering 효과[7]에 의해 직경이 작았던 튜브들이 반응온도가 증가함에 따라 직경이 증가하는 경향으로 나타난 것으로 이해할 수 있었다.

3.2. 녹는 점과 끓는 점 사이에서 주입온도의 영향

주입온도를 ferrocene의 녹는점인 179~180°C로 조정하였을 때, 탄소나노튜브가 거의 성장하지 않았다. 액화온도에 가까운 낮은 온도상태에서는 액체 방울로 존재하는 ferrocene 입자들이 응집되기 쉬워 탄소나노튜브를 성장시키기 적당한 크기의 철 입자를 생성하기 어려웠을 것으로 생각된다. 주입온도를 녹는점(179°C)과 끓는점(249°C) 사이에서 조절하였을 때, 생성된 탄소나노튜브를 FE-SEM 및 TEM으로 관찰한 것을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 주입온도가 200에서 230°C로 증가함에 따라, 탄소나노튜브 직경이 작아지는 경향을 보였다. 하지만 230°C의 경우 Fig. 3의 (c)와 (d)에 나타낸 것처럼 직경이 작은 것과 큰 것의 차이가 매우 두드러졌는데, ferrocene의 기화온도에 가까워지면서 좀 더 많은 ferrocene 분자들이 기화되면서 직경이 작은 입자들이 많이 생성되지만, 기화되지 못한 액체 입자들은 반응 존으로 이동할 때 높은 온도에서 기화되어 크기가 큰 철 입자들을 제공하게 되면서 직경의 차가 두드러진 것 것으로 보인다. 이런 이유로 액화온도에서 기화온도 사이에서 주입온도를 230°C까지 증가에 시키면 직경 분포가

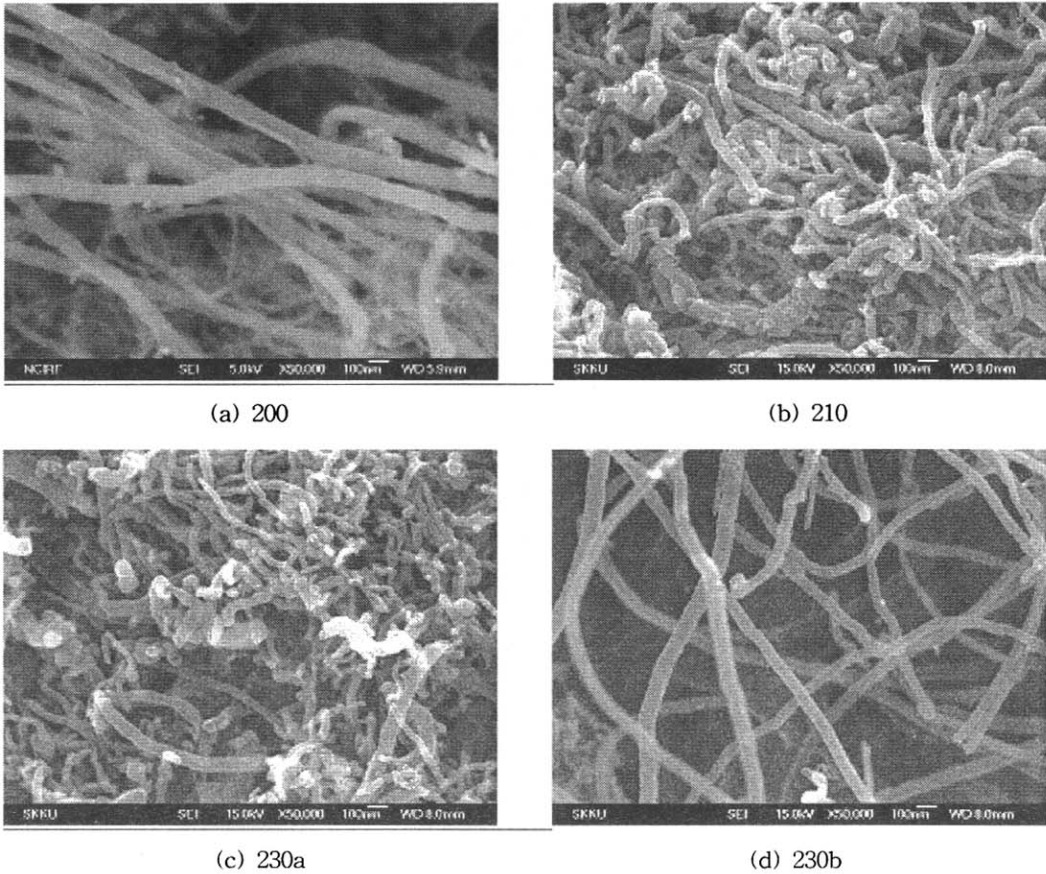


Fig. 3. FE-SEM images of carbon nanotubes synthesized at different injection temperatures between melting and boiling pt. of ferrocene.

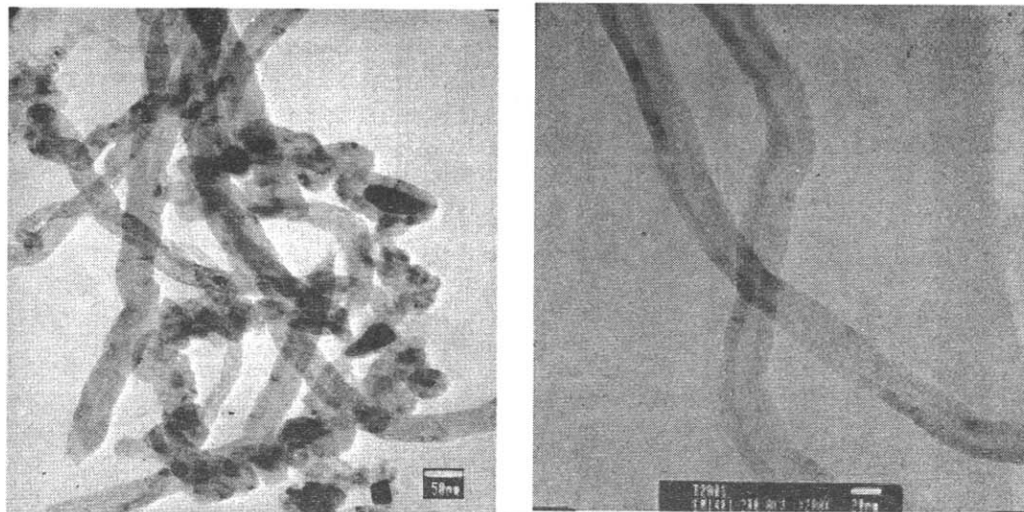
bimodal한 형태를 나타내며, 주입온도를 변화시켜 직경 조절이 가능한 것으로 판단되었다.

이 범위에서 주입온도에 따른 직경 분포도를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 주입온도 200°C의 경우에는 ferrocene이 작은 액체방울 상태로 주입되고, 반응 존으로 이동하면서 높은 온도에서 기화되어 상대적으로 큰 직경의 탄소나노튜브가 생성되었다. 주입온도가 210°C에서는 일부 ferrocene이 주입부에서 기화되어 생성하는 작은 철 입자들의 생성으로 직경이 작은 튜브가 생성하기 시작하고, 230°C가 되면 기화되는 철 입자들이 많아지면서 앞에서 설명한 것처럼 직경 분포가 bimodal한 형태를 나타낸다.

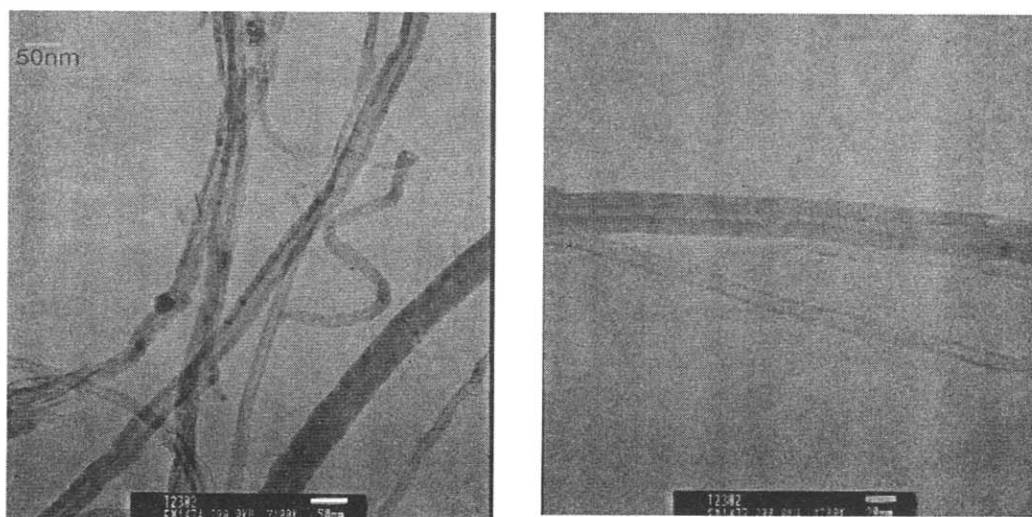
주입온도를 200°C로 고정하고, 반응온도를 750에서 850°C로 증가시켰을 때, Fig. 6에 나타난 것처럼 탄소나노튜브의 평균직경은 25에서 50 nm 정도로 커짐을 확인할 수 있었다. Ferrocene액체 방울들이 반응 존에서 기화될 때, 반응 존의 온도가 높을수록 형성되는 철 입자들이 커지는 것으로 설명할 수 있다[8].

3.3. 끓는 점 이상에서 주입온도의 영향

주입온도를 ferrocene의 끓는점인 249°C의 이상의 범위에서 변화시켜 제조한 탄소나노튜브의 특성을 관찰해 보았다. 주입온도 250°C에서 탄소나노튜브의 직경이 눈에 띄게 줄어들고, 튜브의 직경이 균일해짐을 확인하였다. 이 것은



(a) 200°C



(b) 230°C

Fig. 4. TEM images of carbon nanotubes synthesized at (a) 200 and (b) 230°C of injection temperature, and 800°C of reaction temperature.

ferrocene의 입자들이 주입부에서 모두 기화되면서 모두 기체 분자로 되고, 반응 존으로 같은 조건에서 이동하여 철 입자들을 형성하기 때문에 생각된다. 그러나 주입온도를 270°C로 증가시켜 제조한 탄소나노튜브의 경우에는 Fig. 7

에서 확인할 수 있듯이 직경 분포가 넓어짐을 확인할 수 있었다. 따라서, 주입되는 ferrocene의 상태가 제조된 탄소나노튜브의 직경에 크게 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 270°C 주입온도에서는 250°C로 주입했을 때보다 직경이 컸지

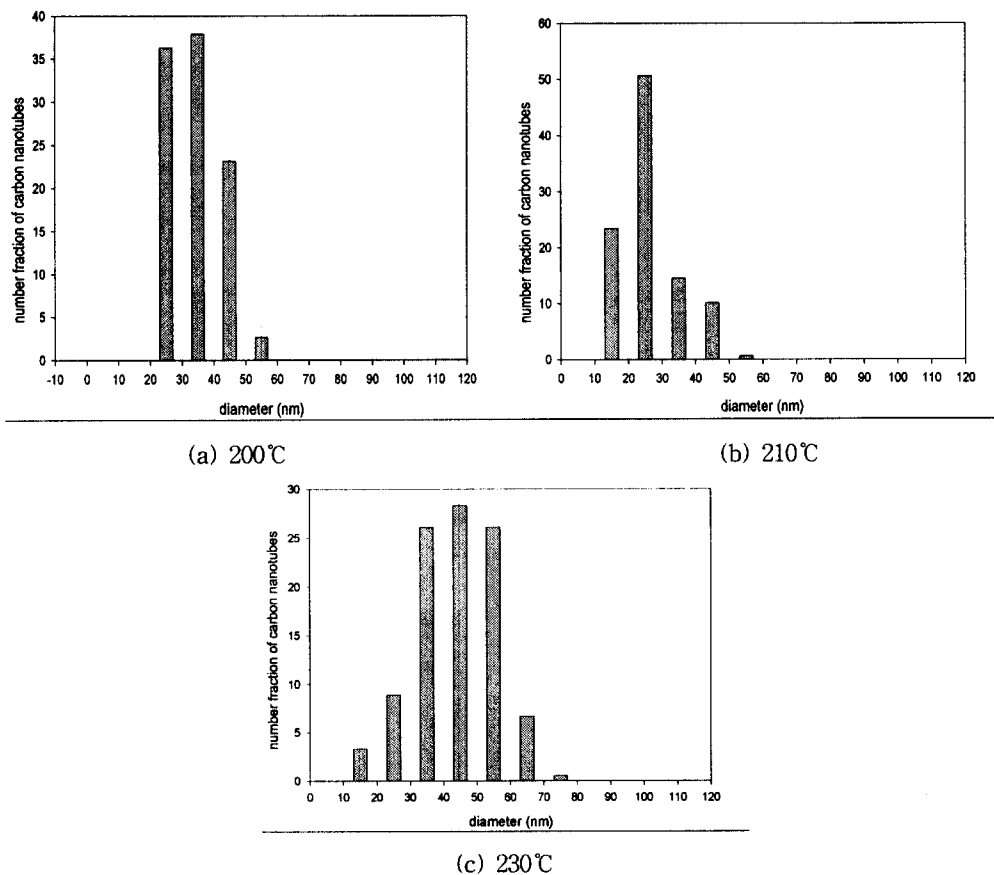
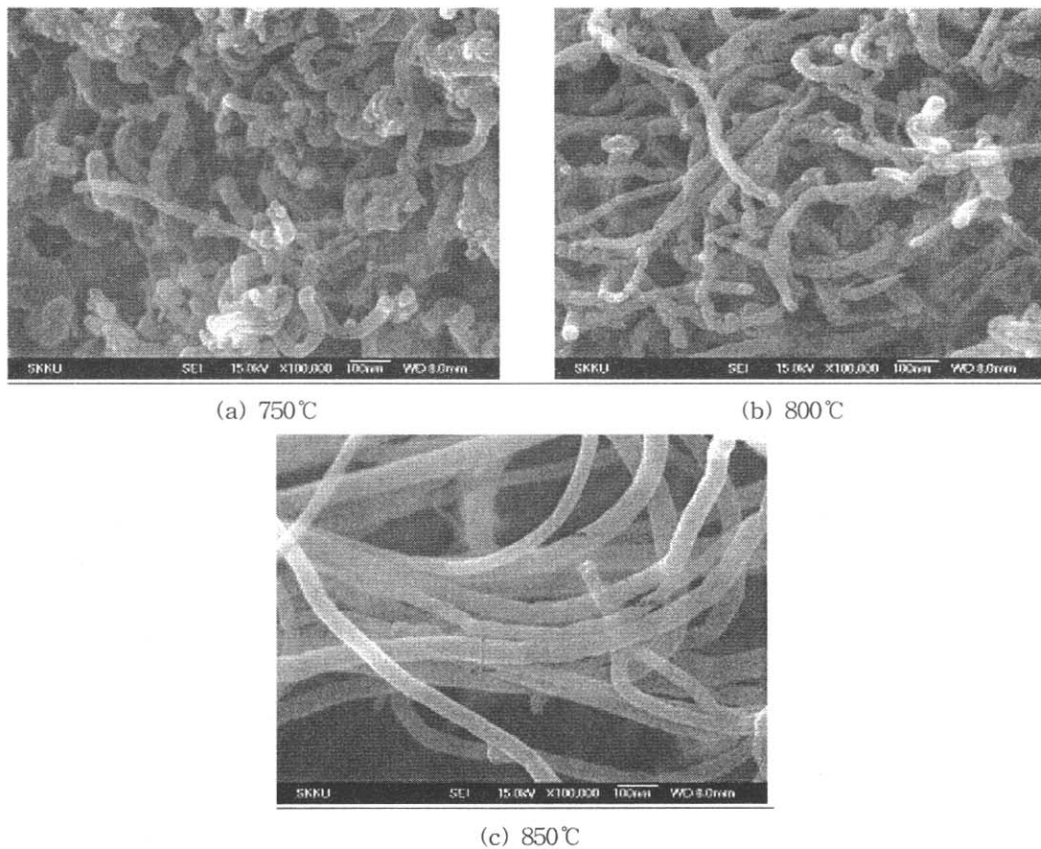


Fig. 5. Diameter distribution of carbon nanotubes synthesized at different injection temperatures between melting and boiling pt. of ferrocene and at 800°C of reaction temperature.

만, 230°C로 주입시킨 것보다는 직경이 작았다. 주목할 만한 사실은 끓는점 이상에서는 반응온도를 변화시켜도 직경 분포가 거의 일정하다는 점이다. 이것은 끓는점 이하의 온도에서는 ferrocene이 모두 기상의 입자 상태로 반응 존으로 유입되는 것이 아니기 때문에 반응온도가 ferrocene의 입자크기에 영향을 주지만, 주입온도가 끓는점 이상이 되면, 주입부에서 ferrocene이 모두 기화되어 철 입자들을 형성 후 반응 존으로 들어가기 때문에, 반응온도는 튜브의 직경에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

Fig. 8에 Raman spectrum과 그에 따른 ID/IG 값(intensity of D-peak / intensity of G-peak)을 나타내었는데, 끓는점 이하의 온도인 165와 200°C에서는 disorder한 탄소, 즉 defect

를 나타내는 1350 cm⁻¹대의 peak가 컸다. 하지만 끓는점 이상의 균일한 상태에서 주입해주는 온도인 250°C에서 그 peak 값이 눈에 띄게 줄었음을 알 수 있었고, 주입온도가 증가할수록 ID/IG 값이 0.86에서 0.73으로 점차 작아지는 것으로 보아 탄소나노튜브의 결정성이 좋아짐을 확인할 수 있었다. Peak의 넓이를 비교하여 integral area %로 나타내었는데 peak의 강도를 비교한 것과 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9에 주입온도에 따른 탄소나노튜브의 TEM 사진을 나타내었다. 주입온도가 끓는점에 가까워질수록 반응온도가 800에서 850°C로 증가하였음에도 불구하고 평균 외경 및 내경이 거의 변하지 않음을 볼 수 있었다.



(a) 750°C

(b) 800°C

(c) 850°C

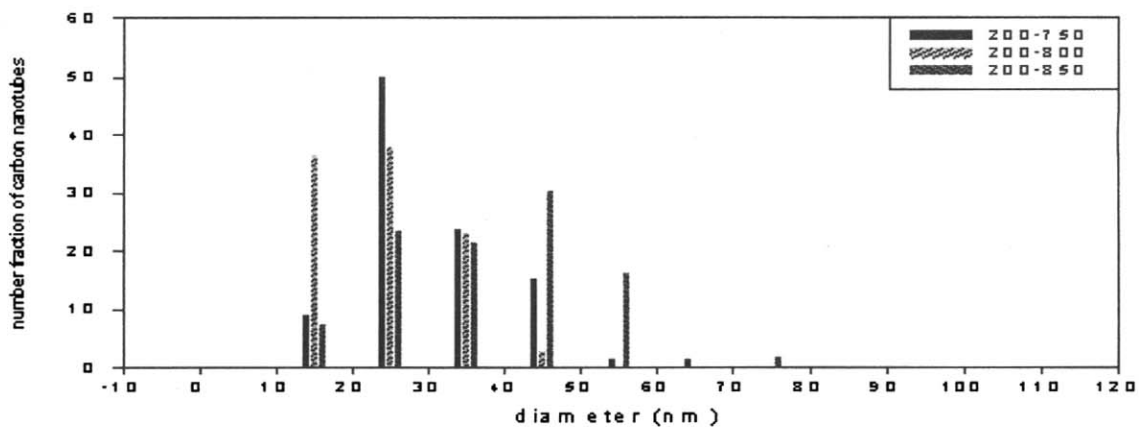


Fig. 6. FE-SEM images and diameter distribution of carbon nanotubes synthesized at different reaction temperatures with 200°C of injection temperature.

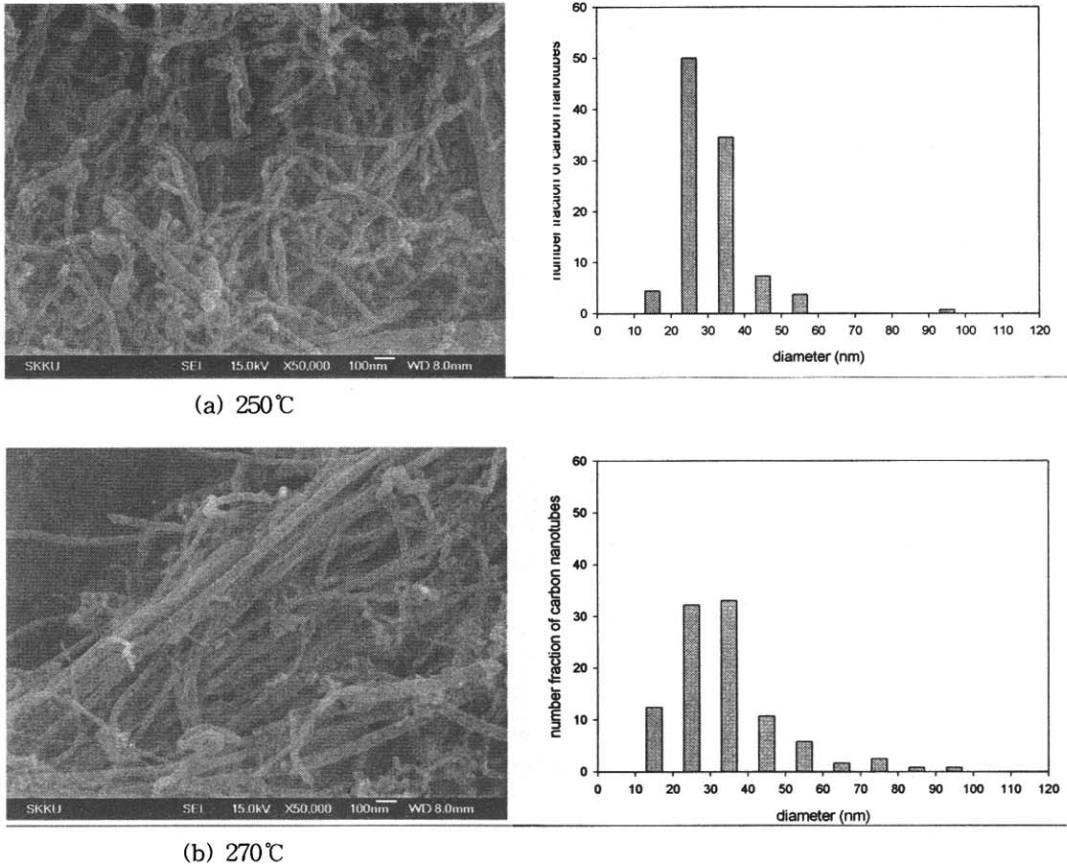


Fig. 7. FE-SEM images and diameter distribution of carbon nanotubes th different injection temperature over the boiling pt. of ferrocene at 800°C of reaction temperature for 2 hrs.

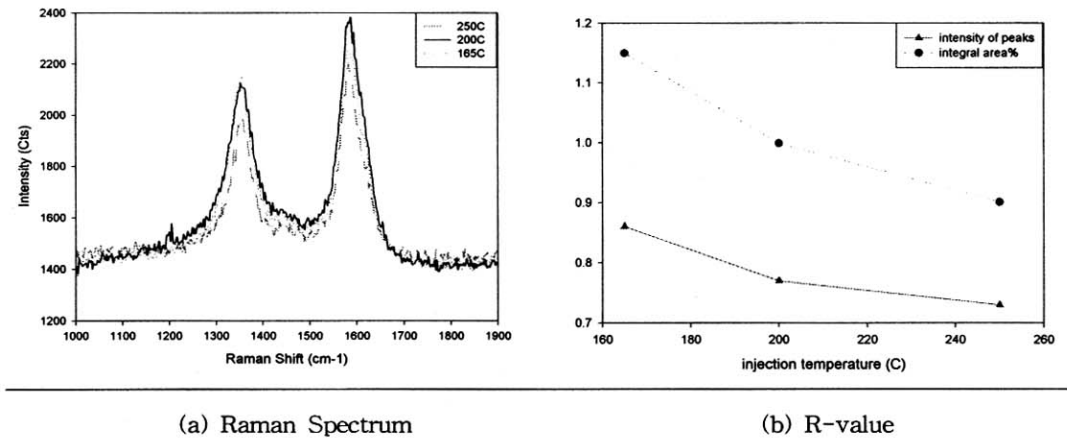


Fig. 8. Raman spectrum and relating R-value of carbon nanotubes synthesized with different injection temperature.

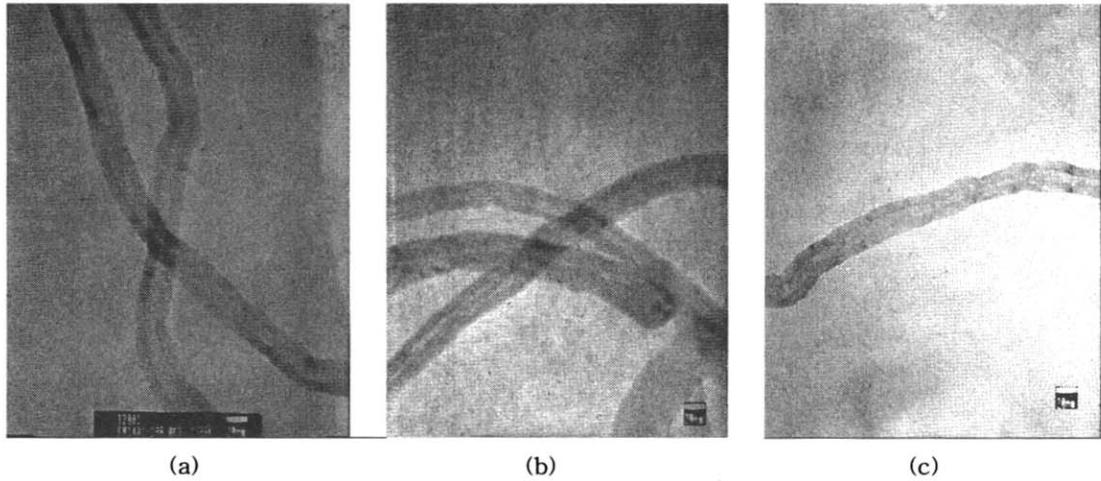


Fig. 9. TEM images of carbon nanotubes at the 850°C of reaction temperature and with the (a) 200°C, (b) 210°C, and (c) 230°C of injection temperature.

4. 결론

Ferrocene의 상이 녹는점 이하의 승화온도 범위에서 주입될 때 가장 직경이 작은 탄소나노튜브를 얻을 수 있었지만, ferrocene의 주입 상태가 기상과 고상이 같이 존재함으로써 인해 매우 넓은 직경 분포를 가졌으며, 얻어진 탄소나노튜브의 구조 역시 매우 구부러져 있음을 알 수 있었다. 주입온도가 녹는점과 끓는점 사이 일 때 주입된 ferrocene이 기상과 액상으로 존재하게 되어 탄소나노튜브의 직경 분포가 넓음을 확인할 수 있었다. 하지만, 주입온도가 끓는점 이상에서는 ferrocene이 기상으로만 주입되어 주입온도의 변화에 탄소나노튜브의 평균 직경이 크게 변하지 않았고, 전체적으로 균일한 직경을 가진 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 345, 56 (1991).
2. 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. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes *Science*, 273, 483, (1996).
3. Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, Growth of Large Scale Wall-Aligned Carbon Nanotubes by Plasma Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition, *Phys, Lett*, 73, 3845 (1998).
4. R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, and J. Chen, Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes: a Step Closer to Commercial Realization, *Chem, Phys, Lett.*, 303, 467 (1999).

5. H. S. Song, E. J. Kang, and M. S. Kim, Preparation of Multi-Wall Carbon Nanotubes by Floating Catalyst Method, *Carbon Science*, 3, 25 (2002).
6. C. Singh, M. P. Shaffer, and A. Windle, Production of Controlled Architectures of Aligned Carbon Nanotubes by Injection Chemical Vapour Deposition Method, *Carbon*, 41, 359 (2003).
7. Y. T. Lee, N. S. Kim, J. H. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, H. Ryu, and H. J. Lee, Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C, *Chem. Phys. Letters*, 372, 853 (2003).
8. T. W. Ebbesen, "Carbon Nanotubes ; Preparation and Properties", p. 164-184, CRC Press, New Jersey, (1997).