

벌크 금속 물질을 이용한 탄소나노튜브 합성

한국에너지기술연구원

박석주

1. 서론

금속 촉매 나노입자를 이용하여 열 또는 플라즈마 화학기상증착 (chemical vapor deposition, CVD) 장치로부터 탄소나노튜브를 합성하는 기술이 합성 비용 및 대량 생산의 측면에서 볼 때 가장 적합한 탄소나노튜브 제조 기술로 인식되고 있다. 레이저와 같은 아주 높은 고온 조건에서는 촉매입자의 개입이 없이도 탄소나노튜브의 제조가 가능하지만, 1000 °C 이하의 합성온도에서는 촉매입자를 이용하여야만 탄소나노튜브의 제조가 가능하다.

탄소나노튜브 합성에 사용되는 금속 촉매입자는 여러 방법에 의하여 직접 제조가 가능하다. 가장 일반적으로 사용되는 촉매입자 합성 방법은 금속 막을 이용한 기술이다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 지지체 상에 스퍼터링 (sputtering) 공정을 통하여 철, 니켈, 코발트 또는 합금 재질의 나노 두께의 금속 막을 코팅한 후, 금속 막 표면에 암모니아 가스를 공급하여 막 표면에 표면 결 경계 (surface grain boundary)를 형성시키면서 고온의 열을 이용하여 용융시켜 지지체 표면에 균일한 분포의 촉매 금속입자를 형성시킨다. 다음으로 많이 사용되는 촉매입자 합성 방법은 금속 성분을 함유한 전구체 (precursor)를 증기 상으로 반응기 내에 공급하여 열분해를 통하여 제조하는 기술이다. 이 기술은 다량의 촉매입자를 제조할 수 있기 때문에 탄소나노튜브의 대량 합성 공정에 사용될 수 있는 기술이다.

또한 이미 제조된 금속 촉매입자가 함유된 액상 콜로이드 용액을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키고자 하는 지지체 상에 코팅시켜 사용하기도 하는데, 이 경우는 콜로이드 상에 함유된 분산제와 같은 불순물들이 잔류하게 되거나, 복잡한 지지체 형상에 코팅할 경우 콜로이드의 균일 부착이 어렵고, 탄소나노튜브 합성 이전에 접착제인 바인더 물질을 제거해야하는 등의 여러 가지 번거로운 공정이 필요하게 된다.

그래서 최근에는 벌크 금속물질 상에 직접 탄소나노튜브를 합성 성장시킴으로써 금속 촉매입자의 합성 공정과 이미 제조된 탄소나노튜브의 이용 시 요구되는 여러 공정들이 필요 없는 새로운 접근 방법의 탄소나노튜브 및 그 소재의 제조에 관한 연구들이 수행되고 있다. 본 보고서에서는 벌크 금속물질들 중에서 전극 지지체, 필터 여재, 흡착 소재, 폴리머 강화 소재 등에 응용이 가능한 스테인리스 메시 (mesh)를 지지체로 이용하여 그 표면에 탄소나노튜브를 직접 성장시키는 기술과 그 메커니즘에 관하여 알아보려고 한다.

2. 금속 메시 상에서의 탄소나노튜브 직접 합성

금속 메시지를 이용하여 그 표면에 탄소나노튜브를 직접 성장시키기 위해서는 먼저 금속 메시 표면상에 활성화된 촉매점을 형성시켜야 한다. 금속 메시 표면에서의 촉매점 생성은 간단한 하소 (calcination), 산화, 환원, 탄화 처리를 통하여 이루어질 수 있다. 금속 메시 상에 직접 촉매점을 형성시킨 후, 탄소나노튜브 전구체 가스와 환원 가스인 수소를 공급함으로써 탄소나노튜브를 메시 표면에 직접 성장시킬 수 있으며, 이를 통하여 탄소나노튜브로 코팅된 메시지를 제조할 수 있다.

2-1. 촉매점 형성을 위한 금속 표면 전처리

하소 처리를 포함하여 산화 및 탄화와 같은 전형적인 금속 표면 처리 공정은 금속 표면에 응력 (stress)을 야기하여 표면상에 파쇄 (breakup) 현상을 일으킬 수 있다. 이와 같은 표면 파쇄 현상은 표면 거칠어짐 (asperities), 갈라짐 (cracks), 균열 (crevices) 등에 의하여 표면의 비표면적을 증가시킬 뿐만 아니라, 금속 표면에 결정학적 결함 (crystallographic defects)을 증가시킨다. 이러한 금속 표면의 지세 (features)들은 탄소의 용매화 (solvation)와 침출 (precipitation)을 위한 다양한 격자 면 (lattice planes)으로 작용하여 탄소나노튜브를 포함한 여러 가지 형상의 탄소나노 구조체의 촉매 합성에 기여하게 된다. 금속 표면을 파쇄하기 위해서 금속 표면상에 탄화물 (carbide) 또는 산화물 (oxide)을 형성시킨다. 금속 표면의 탄화물과 산화물은 그 자체가 촉매로서 작용하지는 않지만, 수소 가스를 이용한 간단한 환원 처리를 통하여 촉매점으로 활성화될 수 있다.

금속 표면의 탄화처리

나노 촉매점은 고온 조건에서 가스상 탄소의 활성도가 높은 환원 분위기 내에서 금속 표면상에 탄화물 형성을 통하여 생성될 수 있다. 탄화수소 가스는 금속 표면에 해리 흡착 (dissociative adsorption)되어 탄소 원소를 공급하고, 흡착된 탄소의 용매화에 의하여 금속 탄화물이 만들어진다. 표면에 형성된 금속 탄화물은 주위의 금속 물질과는 다른 격자 상수를 보유하기 때문에, 표면 응력이 작용하여 표면 파쇄 현상이 일어나게 된다. 이 표면 파쇄 현상은 표면 응력이 최대인 결함점 (defect sites)이나 표면 결 경계면 (surface grain boundaries), 작은 굴곡 반경의 미세한 지세 (fine features)들을 따라 발생된다. 그러므로 금속 탄화물의 형성은 금속 표면이 자체 보유하고 있는 표면 결의 지형학적 (topographic) 구조에 의하여 결정된다.

탄화처리에 의하여 금속 표면에서 분리된 단편 조각들 (fragments)은 금속 촉매 입자의 크기와 금속 표면의 격자 구조를 결정짓는 주요한 요소로 작용하게 되어 다양한 탄소나노구조물질들이 합성되게 한다. 다양한 지형학적 구조물들과 박편 (flakes)들로 이루어진 불규칙한 형상의 촉매입자들은 탄소 분해 (carbon

dissolution)의 공간적 변화율과 제휴하여 촉매입자의 가장 인접한 결정 면 (crystalline plane)과 접촉하는 탄소나노구조의 흑연 면 (graphitic plane)을 보유한 다양한 촉매 활성점이 최종 촉매 생성물의 형상 (morphology)과 흑연 구조 내에 반영되게 되어, 결과적으로 촉매의 결정 구조가 탄소나노튜브의 흑연 구조를 결정짓게 된다. 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소 덩불 (tufts) 등의 여러 형상의 탄소나노물질들은 여러 각도의 graphene layer의 방향성을 결정짓는 촉매의 특성에 의하여 지배된다.

금속 표면의 산화처리

일반적으로 금속 표면의 산화처리는 탄소나노튜브의 성장 밀도를 향상시키고, 탄소나노튜브의 직경 크기를 감소시킨다. 금속 표면의 산화 처리에 의하여 형성되는 산화물은 그 아래의 금속과 서로 다른 격자상수를 가지기 때문에 탄화 처리에서와 마찬가지로 표면 응력이 작용하여 표면 파쇄 현상이 발생한다. 그 결과, 금속 표면의 격자 단층 변위 (lattice dislocations), 구덩이 (pits), 균열 (crevices), 거칠어짐 (asperities) 등의 현상으로 인하여 촉매입자가 분리 생성된다. 금속 표면의 산화처리 시 표면 거칠기는 높아지며, Fig. 1과 같은 결정화된 각면 구조 (faceted structure)의 표면 형상을 보인다. 표면에 돌출된 많은 돌기들은 탄소나노튜브의 성장을 위한 표면적 크기를 향상시키며, 차후 환원 처리에 의하여 더 큰 촉매 반응성을 보이며, 격자의 경계 크기는 탄소나노튜브의 직경 크기를 지배하게 된다.

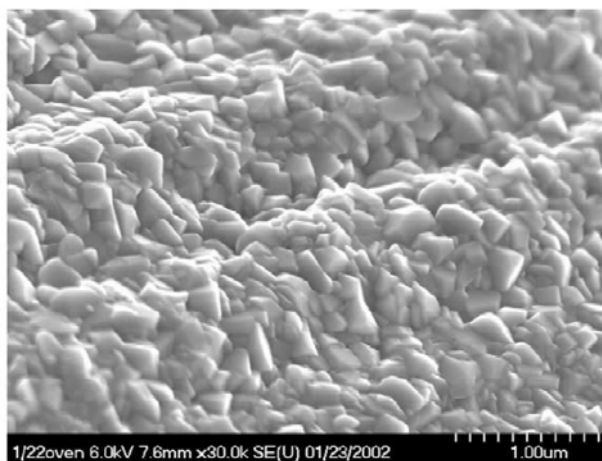


Fig. 1 산화처리에 의한 금속 표면 격자 형상.

금속 표면의 산화 처리를 통하여 기존 벌크 금속 표면이 보유하고 있던 표면의 결 (grain)이나 결함 (defects)을 제거할 수 있다. 탄화 처리는 금속 표면의 파쇄 현상을 야기하지만, 산화 처리는 훨씬 더 큰 비표면적을 가지는 더욱 더 파괴된 표면 구조를 형성시킨다. 금속 표면의 산화가 진행되면, 탄화 처리에서와 같은 큰 파쇄 조각이나 비늘들은 형성되지 않고, 대신 금속 표면에 산화층이 형성된다. 격자

상수가 다른 산화층은 거칠은 과립상 코팅 (granular coating)과 유사한 패턴을 보인다. 이렇게 형성된 산화층은 환원 처리에 의하여 산화 결 경계를 따라 더 많은 표면 파쇄 현상을 야기시켜, 산화물 표면의 결정성에 의하여 제한된 조밀한 크기 분포의 촉매 활성점을 생성시키고, 가장 많이 파쇄된 산화층일수록 가장 큰 촉매 활성도를 보인다. 그 결과, 산화 처리된 금속 표면에서는 균일한 크기의 탄소나노튜브가 합성 성장되고, 또한 상대적으로 다른 처리에 비하여 더 많은 탄소나노튜브의 수율을 보인다.

이러한 산화 처리는 산소 분위기의 열 화덕 (thermal furnace)을 이용하는 경우 보다 레이저를 이용하는 경우, 빠른 산화반응으로 인하여 금속 표면에서 일어나는 응력이 더욱 크게 작용하여 표면의 파쇄 현상을 가속화시키게 된다. 그 결과, 표면 결함의 크기가 더욱 작아져 촉매 활성점의 크기와 그 분포가 더욱 균일해져 더 작고 더 균일한 탄소나노튜브가 풍부하게 합성된다.

금속 표면의 환원처리

스테인리스 스틸 금속 표면상에는 천연 산화막이 존재하지만, 그 두께가 산소의 확산 한계로 한정된 두께를 유지한다. 그러므로 이 얇은 천연 산화막을 직접 환원 처리하여 촉매 활성점을 형성시키기는 쉽지 않다. 즉 천연 산화막은 인위적으로 산화 처리에 의하여 형성된 산화막에 비하여 너무 얇기 때문에, 산화 처리를 하지 않고 바로 환원 처리할 경우 오히려 금속 표면이 불림 (annealing)되어 기존에 보유되어 있던 표면 결 경계나 결함들이 제거되어 탄소의 해리 흡착이나 침출 영역이 줄어들어 탄소나노튜브의 합성이 잘 이루어지지 않게 된다.

산화처리된 금속 표면으로부터 환원과 동시에 탄소나노튜브의 합성이 이루어질 수 있지만, 환원과 합성 공정이 구분된 경우에 비하여 덜 효과적이다. 환원과 합성이 동시에 일어날 경우, 촉매점이 완전히 환원되지 않아서 탄소의 부분적인 용매화가 일어날 수 있고, 또한 탄소의 확산과 침출이 금속 산화층에 의하여 차단되기도 하고, 탄화물이 형성되어 촉매점의 활성을 잃어버릴 수도 있다. 만약 금속 산화물이나 탄화물이 높은 농도의 탄소 분위기에 노출이 되면, 환원 가스에 의하여 이루어질 수 있던 잠재적인 재활성 현상이 방해받아서 비정질 탄소물질이 생성될 수도 있다.

2-2. 활성화된 촉매점으로부터의 탄소나노튜브 합성

산화나 탄화에 의하여 금속 표면의 결 경계나 격자 크기를 작게하여 비표면적을 향상시킨 후, 환원 처리를 통하여 금속 산화물이나 탄화물을 촉매적으로 활성화시켜 그 촉매 활성점으로부터 우수한 상태의 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.

CSDP 모델

CSDP (carbon solvation, diffusion, and precipitation) 모델은 탄소나노튜브나

탄소나노섬유의 성장과 그 구조를 설명하는 모델이다. 탄소 소오스 가스가 해리되어 촉매입자 표면에 탄소가 흡착된 후, 표면 탄소가 용매화 (solvation)되고, 촉매입자의 갈라진 틈 격자 면 (interstitial lattice planes), 입자 표면 또는 입자의 체적 내부를 따라 확산 (diffusion)되고, 촉매입자와 지지체 사이의 경계면인 노출된 입자면의 반대쪽 면 (oppositing particle facets)에 상응하는 영역으로부터 흑연화된 탄소 (graphitic carbon)로 침출 (precipitation)되어 탄소나노튜브가 성장된다. 촉매입자의 표면이나 내부를 통한 탄소의 확산은 탄소의 농도 구배에 의하여 가능하며, 금속과 탄소 경계면 사이의 epitaxial relation에 의하여 흑연 층 (graphitic layer)의 방향이 결정된다.

탄소나노튜브 성장의 멈춤

탄소나노튜브 성장의 멈춤 (extinction)은 고체 흑연 상 (solid graphitic phase) 과 탄소가 포화된 금속 상 (carbon saturated metallic phase) 사이의 평형상태가 이루어질 때 일어난다. 즉, 촉매 입자 내에 용해된 탄소의 농도 구배가 존재하는 한, 촉매입자 내부 또는 표면을 통한 탄소의 전달은 계속 이루어지지만, 탄소의 농도 구배가 없어지면 탄소 농도가 가장 낮았던 침출 경계면 쪽으로 확산되던 탄소들이 촉매 입자 표면으로 확산되게 된다. 그 결과, 초과된 탄소들은 고체 용제 (solid solution) 밖으로 확산되어, 촉매입자의 표면층을 덮는 표면 흑연 (surface graphite)로 침출되게 된다. 탄소나노튜브의 graphen sheets는 촉매입자의 각면 (faceted surfaces)에 제동력을 가하여, 그 각면을 재구조화시켜 흑연 덮힘막 (graphitic overlayers)과의 상호작용 자유 에너지 (free energy)가 최소화되도록 촉매입자를 변형시킨다. 그 결과, 촉매입자의 활성도는 끝나고, 흑연에 의하여 피포 (encapsulation)된다.

탄소나노튜브 성장에 미치는 탄소 소오스 가스의 역할

탄소 소오스 가스의 선택에 있어서 가장 중요한 인자는 합성 온도이다. 합성 온도는 가스 상의 구성 (gas phase composition)에 영향을 미치기 때문에 탄소나노튜브의 성장속도를 결정짓는데 중요하게 작용한다.

예를 들어, 아세틸렌 C_2H_2 는 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 쉽게 분해되기 때문에, 임의의 합성 온도 조건에서 열분해 속도는 탄소나노튜브 합성의 반응속도와 경쟁 상대가 된다. 아세틸렌 가스의 열분해로 인한 생성물은 다핵방향족 탄화수소 (polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)이며, 이는 열역학적으로 아주 안정된 물질이다. 이 생성물은 탄소나노튜브의 성장에 필요한 탄소 소오스의 상대적인 농도를 고갈시킬 뿐 아니라 촉매 활성점을 차단함으로써 촉매를 비활성화시킬 수도 있다. 이러한 이유로 아세틸렌의 공급 농도를 높이는 데는 제한이 가해진다.

이에 비하여 벤젠 C_6H_6 는 아세틸렌에 비하여 더 높은 열적 안정성을 보유하기 때문에 더 높은 온도에서 합성이 가능하고, 그 결과 더 우수한 흑연 질의 탄소나노

튜브를 얻을 수 있다. 벤젠의 분해로부터 얻어지는 탄소의 농도는 아세틸렌에 비하여 높기 때문에, 촉매점으로서의 벤젠의 해리 흡착 시 아세틸렌에 비하여 촉매 표면으로 더 균일한 탄소 유속 (flux)이 이루어져, 더 우수한 탄소나노튜브의 성장을 이룰 수 있다.

탄소나노튜브 성장에 미치는 환원성 수소 가스의 역할

1000 K 이하 온도의 높은 환원 분위기에서 수소 가스는 비정질 탄소물질인 검댕 (soot)의 생성을 가속화시키기보다는 오히려 촉매입자로부터 표면 탄소를 에칭시킨다. 그러나 너무 높은 농도의 수소는 탄소나노튜브가 성장되는 동안 아주 빨리 표면 탄소를 제거할 수 있는 반면, 아주 낮은 농도의 수소는 해리된 탄소 원소의 축적 (buildup)을 야기하여 궁극에는 촉매 표면이 비정질 탄소로 덮히는 비활성화가 초래될 수도 있다. 그러나 수소 가스의 공급이 없는 경우는 원래 존재하던 천연 촉매점이나 금속 표면 처리에 의하여 인위적으로 만들어진 촉매점의 비활성도가 높아져, 탄소나노튜브의 성장을 저감시킨다.

탄소나노튜브의 합성과정에서 탄화물 형성은 촉매를 비활성화시키는 반면, 반응 가스에 수소를 추가함으로써 이러한 촉매의 비활성 현상을 저지하거나 지연시킬 수 있을 뿐만 아니라, 적절한 농도의 수소를 공급하여 촉매를 활성화시킬 수도 있다.

3. 결론

금속 메시와 같은 벌크 금속 물질의 표면에 탄소나노튜브를 성장시키기 위해서는 하소, 탄화, 산화, 환원 공정에 의한 금속 표면의 전처리를 통하여 촉매 활성점의 형성이 필요하다. 금속 표면의 전처리 공정에 의하여 금속 표면이 파쇄되어 촉매점이 발달되면, 그 촉매점으로부터 탄소의 용매화와 확산 및 침출 현상이 일어나 탄소나노튜브의 성장이 이루어진다. 금속 표면이 균일하게 파쇄될수록 금속 표면에서의 탄소나노튜브 성장 수율은 향상되고, 탄소나노튜브의 직경 균일도도 극대화될 수 있다. 금속 표면의 파쇄로 인하여 발달되는 표면 결 경계나 결함이 더 조밀하고 더 균일하게 형성되게 하기 위해서는 먼저 금속 표면의 산화, 환원, 합성의 공정이 각각 분리되어 수행되어야 한다. 탄소나노튜브 합성 과정에서 발달되어 있던 촉매점의 활성도를 계속 유지하기 위해서는 특정 온도에서 탄소와 수소의 공급이 최적화되어야 한다. 탄소의 농도가 높을수록 탄소나노튜브의 수율은 향상될 수 있지만, 그 농도가 너무 높을 경우는 오히려 촉매점을 탄화시켜 비활성화시킬 수도 있고 원하지 않는 비정질 탄소물질들이 생성될 수도 있다. 촉매점의 탄화나 비정질 탄소의 생성을 저감시키기 위해서 수소 가스를 동시에 공급할 수 있지만, 수소의 농도가 너무 높을 경우 탄소 소오스 가스의 해리도를 낮출 수 있으며, 촉매 표면의 탄소를 제거할 수도 있다. 그러므로 양질의 탄소나노튜브의 수율을 높이기 위해서는 탄소 소오스 가스와 환원 가스의 적절한 공급이 요구된다.

참고문헌

1. R. L. Vander Wal and L. J. Hall, "Carbon nanotube synthesis upon stainless steel meshes", Carbon, vol. 41, pp. 659-672, 2003.
2. D. F. Johnson, B. J. Craft and S. M. Jaffe, "Adhered supported carbon nanotubes", J. Nanopart. Res., vol. 3, pp. 63-71, 2001.