

촉매입자를 통한 열-화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 Section-Seal 성장 메커니즘

한국에너지기술연구원
박석주

1. 서론

1991년 이지마 교수에 의하여 탄소나노튜브가 발견된 이후로, 값싸게 더 쉽게 고품질의 탄소나노튜브를 제작하기 위한 연구 노력이 수행되어 오고 있으며, 현재 까지 다음과 같은 대표적인 합성 방법들이 개발되었다.

- 아크 방전법 (arc discharge)
- 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)
- 플라즈마 기법
- 레이저 애블레이션 기법

이들 중 아크 방전법과 화학기상증착법이 가장 많이 사용되는 합성 방법이며, 아크 방전법보다도 화학기상증착법이 사용하기에 용이하고, 값싸며, 공정이 단순하고, 대량의 고품질 탄소나노튜브를 생산할 수 있기 때문에 현재 널리 사용되고 있다. 그러나 화학기상증착 기법도 합성 장치의 대규모화 (scalability)와 합성의 재현성 (reproducibility)에 아직 문제가 있어 탄소나노튜브의 대량 생산화에 어려움이 남아 있다.

고품질의 탄소나노튜브 성장을 제어할 수 있는 방법을 알기 위해서는 탄소나노튜브의 성장 메커니즘을 이해하여야 하지만, 이 문제는 아직 미제로 남아 있다 [1-3]. 탄소나노튜브의 성장 메커니즘은 각 합성 방법에 따라 다르게 주장되고 있다. 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장은 일반적으로 다음과 같이 과정을 통하여 이루어진다고 알려져 있다 [1-8].

- ① 탄소를 포함하는 탄화수소 가스 분자들이 촉매 금속 입자 표면으로 흡착 (adsorption)되어 분해 (decomposition)된다.
- ② 분해된 탄소 원자들이 촉매 내로 용해 (dissolution)되어 확산 (diffusion)된다.
- ③ 그래파이트 층 (graphite-like layer)들이 침출 (precipitation)된다.

화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 여러 가지 성장 양식 (mode)에 따라 다음과 같은 다양한 종류의 성장 메커니즘이 제안되고 있다.

- Base growth mechanism [7-8]
- Tips growth mechanism [9]
- Yarmulk growth mechanism [9]

· Forward vapor-liquid-solid (VLS) mechanism [10-11]

VLS 성장 메커니즘에서는 고온의 액상 촉매입자들이 탄소 원자를 탄화수소 증기 (vapor) 가스로부터 흡수하여, 탄소로 과포화된 액상 (liquid)의 촉매입자를 이룬 후, 과포화된 탄소 원자들이 침출되어 고상 (solid)의 탄소나노튜브가 형성된다고 알려져 있다.

본고에서는 Ni-Cu-Al 촉매입자를 이용하여 열-화학기상증착법에 의하여 메탄가스로부터 성장된 탄소나노튜브의 특성에 대하여 알아보고, 새롭게 제안된 section-seal 성장 메커니즘에 대하여 알아보았다 [12].

2. 탄소나노튜브 합성 및 성장 메커니즘

2:1:1의 조성비로 이루어진 Ni-Cu-Al 촉매입자를 튜브 화로 속에 넣고 메탄가스를 공급하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 700 °C 조건에서 수소 가스를 2시간동안 공급하여 촉매입자를 환원시킨 후, 750 °C에서 메탄가스 200 ccm으로부터 탄소나노튜브를 합성하여, 다음과 같은 실험 변수에 따른 성장 특성을 살펴보았다.

- 합성 시간
- 수송가스 (carrier gas) 종류 : 수소 400 ccm, 질소 400 ccm, 공급치 없음

먼저 질소 수송가스 분위기에서 합성 시간에 따른 탄소나노튜브의 수율은 거의 선형적 관계로 증가하였고, 탄소나노튜브의 길이도 합성 시간이 증가할수록 길어졌다. 합성 초기에는 합성 시간이 탄소나노튜브의 직경 변화에는 큰 영향을 미치지 않았지만, 220 분까지 합성한 경우 두꺼운 탄소나노튜브가 발견되었다. 즉 합성 시간이 어느 이상 길어지면 탄소나노튜브의 직경 크기에도 영향을 미침을 알 수 있었다.

수송 가스로 수소가 사용된 경우, 높은 농도의 수소 가스는 메탄가스의 탈수소화 (dehydrogenation)을 방해하는 역할을 하여 탄소나노튜브의 수율을 낮추게 된다. 대신 수소는 탄소나노튜브보다 더 활성적인 비정질탄소와 반응하여 제거함으로써 비정질탄소가 적은 탄소나노튜브를 생성할 수 있다.

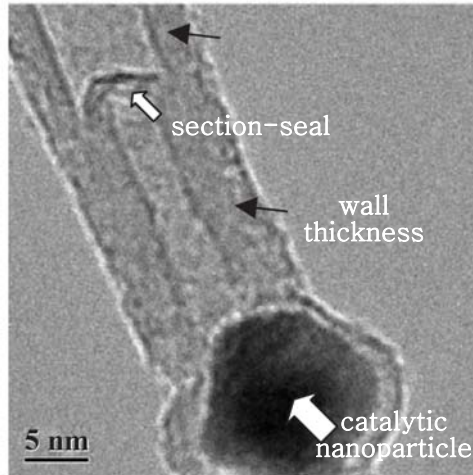
수송 가스의 공급 없이 메탄가스만 공급시켰을 경우, 메탄의 분해에 의한 탄소 농도의 증가는 탄소나노튜브의 합성량을 향상시킬 수도 있지만, 과도한 탄소 농도로 인하여 비정질탄소물질이나 탄소입자와 같은 불순물들이 다량 생성되기도 하였다.

질소가 수송 가스로 공급될 경우, 질소는 메탄의 열분해 반응에 개입하지 않고 단지 메탄가스의 농도를 희석시키는 역할을 하게 된다. 그러므로 메탄가스만 공급되는 경우보다 탄소의 농도가 낮아 비정질탄소의 생성이 거의 없고, 수소가 수송 가스로 공급되는 경우보다 탄소의 농도가 높아 더 많은 탄소나노튜브들이 생성되었다. 즉, 질소 가스와 같은 불활성가스를 수송 가스로 사용할 경우 양질의 탄소나노

튜브를 다량 생산할 수 있다.

탄소나노튜브의 성장 메커니즘에 있어서 가장 논쟁거리가 되고 있는 것은 탄소나노튜브의 끝단 (end tip)이 열려 있느냐 아니면 닫혀 있느냐 하는 것이다. 탄소나노튜브의 성장 메커니즘은 합성 기법에 따라 의존하기 때문에, 많은 연구자들에 의하여 다양한 성장 모델이 제시되고 있다.

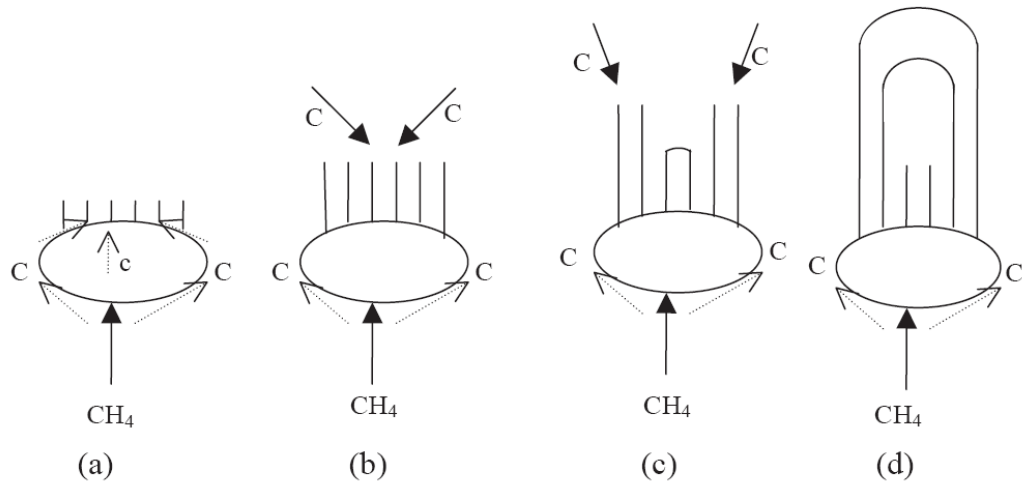
촉매입자를 이용한 화학기상증착 기법 (catalytic chemical vapor deposition)으로부터 생성되는 탄소나노튜브는 다음 그림과 같이 내부에 절단된 section-seal들이 존재하는 마이크로 구조의 형상을 보인다. 탄소나노튜브의 기초 (bottom)에 위치하는 촉매입자는 탄소 층에 의하여 덮여져 있고, 촉매입자로부터 성장된 탄소나노튜브의 내부에는 축 방향의 위치에 따라 seal들이 존재하여 벽 두께가 축 위치에 따라 줄어들음을 알 수 있다.



Section-seal이 존재하는 탄소나노튜브는 아래 그림과 같은 4단계의 성장 메커니즘을 통하여 합성되는 것으로 추측된다.

- ㉠ 열분해된 탄화수소 가스가 촉매입자 표면에 흡착되고, 촉매 반응에 의하여 탄소 원자와 수소 원자로 분해된다. 분해된 탄소 원자들은 촉매의 결정면 (catalytic crystal face)상에 재배열되어 튜브 형상 (tubular figure)을 보인다.
- ㉡ 주위의 탄소 원자들은 튜브와 C-C 화학적 결합 (chemical bonding)을 이루어 튜브가 점점 성장하게 된다.
- ㉢ 탄소나노튜브의 내부 (inner) 튜브에서 존재하는 탄소 원자들은 너무 밀집되기 때문에 그 개방 끝단에서 탄소 원자들이 서로 집적되어 seal을 형성하게 되고, 남은 탄소 원자들은 바깥 튜브를 성장시키는데 사용된다. 그 결과, 축 방향을 따라 탄소나노튜브의 벽 두께가 작아지는 마이크로 구조를 띄게 된다.
- ㉣ 결국에는 모든 튜브 층이 닫히게 되어, 최종적으로 탄소나노튜브의 성장이

멈추게 된다.



3. 결론

촉매를 이용한 열-화학기상증착 합성 기법에 있어서 탄소 원자의 공급 속도와 촉매입자로의 확산 속도가 동등하게 이루어질 경우, 가장 우수한 탄소나노튜브의 합성이 가능하다. 수소 가스가 수송 가스로 사용될 경우는 탄화수소 가스의 열분해가 수소에 의하여 방해받아 탄소 원자의 공급 속도가 줄어들었고, 수송 가스의 공급이 없는 경우는 과도한 탄소 농도로 인한 비정질탄소의 생성으로 촉매 입자의 활성도가 저감되어 촉매입자로의 탄소 원자의 확산 속도가 감소되었다. 그러므로 탄화수소 가스의 분해에 영향을 미치지 않고, 분해된 탄소 원자의 농도도 일정 수준 이하로 낮아지도록 비활성 가스인 질소 가스를 수송 가스로 공급함으로써 양질의 탄소나노튜브를 다량 생산할 수 있다.

축 방향을 따라 벽 두께가 감소하는 탄소나노튜브의 내부 마이크로 구조는 새롭게 제안된 section-seal 성장 메커니즘 모델에 의하여 잘 설명된다. 촉매를 통한 열-화학기상증착 반응에 의한 탄소나노튜브의 성장은 개방 끝단 성장 모델(open-tip growth model)에 기초하여 이루어지며, 내부의 seal은 성장 과정에서 내부 튜브에 밀집된 탄소 원자의 집적에 의하여 형성되고, 그 다음 바깥 튜브가 탄소 원자들에 의하여 성장되다가 최종적으로 닫히게 된다.

참고문헌

1. X. H. Chen, R. M. Wang, J. Xu, D. Q. Yu, Micron 35 (2004) 455.
2. P. A. Hu, et al., Carbon Science and Technology 13 (2003) 8.
3. B. Liu, J. X. Qu, Materials for Mechanical Engineering 27 (2003) 33.
4. X. Li, X. C. Ma, et al., Materials Review 17 (2003) 13.

5. H. B. Zhang, G. D. Lin, K. R. Tsai, J. Xiamen Univ. 40 (2001) 387.
6. M. Z. Wu, et al., J. Inorg. Mat. 18 (2003) 115.
7. Z. F. Li, et al., The Chinese J. Process Eng. 2 (2002) 224.
8. Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, et al., Chem. Phy. Lett. 204 (1993) 277.
9. J. Kong, A. M. Cassell, H. J. Dai, Chem. Phy. Lett. 292 (1998) 567.
10. H. X. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolacy, et al., Chem. Phy. Lett. 260 (1996) 471.
11. E. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov, Chem. Phy. Lett. 317 (2000) 65.
12. N. Zhao, C. He, Z. Jiang, J. Li, Y. Li, Mater. Lett. 60 (2006) 159.