

화염합성법에서 촉매입자의 물성에 따른 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유의 성장 메커니즘

한국에너지기술연구원
박석주

1. 서론

화염을 이용한 탄소나노튜브의 합성 공정은 다른 방법들에 비하여 대량 생산이 가능한 탄소나노튜브 합성법으로 기대되고 있다. 화염은 탄소나노튜브 합성을 위한 효율적인 에너지원이 될 수 있으며, 공급되는 연료는 화염을 형성할 뿐만 아니라 탄소나노튜브로의 성장을 위한 반응물질로 동시에 이용되기도 있다. 최근 연구들은 화염 분위기가 탄소나노튜브 합성에 미치는 영향에 관한 결과들을 발표하였다[1, 2]. 본고에서는 촉매 물성에 따른 화염 내에서의 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 합성에 관한 최근 연구[3]를 요약 설명한다.

2. 탄소나노튜브 합성 실험

초음파 분무기를 이용하여 질산 금속 용액 (metal nitrate solution)의 미세한 에어로졸 연무 (mist)를 만들어 아세틸렌 또는 일산화탄소와 공기의 혼합 가스로 점화된 화염 내로 공급시킨다. 화염에 의하여 합성되는 물질을 아주 짧은 시간동안 채집하여 TEM 분석을 통하여 생성물의 형상을 관찰할 수 있다.

철을 촉매로 사용할 경우 단일벽 탄소나노튜브 (SWNT) 내에 철 나노입자가 존재하지 않고, 오히려 SWNT와 혼합되어 나타나며 클러스터 형태로 나타난다. 반면에 니켈을 촉매로 사용할 경우는 SWNT는 거의 생성되지 않고 다중벽의 탄소나노섬유들만이 생성된다. 탄소나노섬유는 소위 chevroned 또는 herringbone로 불리는 배열 구조의 흑연 막 (graphitic lamella)들이 필라멘트의 축과 임의의 각도로 방향성을 가지고 배열된다. 그리고 철 입자의 경우와는 달리, 니켈 나노입자들은 고립된 상태로 거의 관찰되지 않고, 탄소나노섬유의 끝단에 위치한다. 철 입자로부터 성장된 단일벽 탄소나노튜브에 비하여, 니켈 촉매입자로부터 성장되는 탄소나노섬유들은 꼬인 형태를 취한다.

철의 경우도 CO 혼합가스와 반응할 경우는 SWNT가 다량 생성되지만, 아세틸렌 혼합가스와 반응할 경우는 어떠한 나노튜브도 탄소나노섬유도 생성되지 않고, 캡슐화된 금속 나노입자들과 그 밖의 debris가 생성된다. 철의 경우와는 반대로 니켈의 경우는 아세틸렌 가스와 반응성이 높아 탄소나노섬유들이 생성되지만, CO 가스와 반응할 경우 아무런 물질도 생성되지 않고 단지 촉매입자들이 비정질 탄소에 의하여 둘러싸인 형태를 취한다.

Table 1. Products from different catalytic nanoparticle and reactants mixture.

Catalytic nanoparticle (average diameter)	Reactants	Products
Fe (1 nm)	CO	SWNTs
	C ₂ H ₂	encapsulated nanoparticles & other debris
Ni (5 nm)	CO	nanoparticles encased within amorphous carbon
	C ₂ H ₂	Nanofibers

3. 탄소나노튜브 성장 메커니즘

Dai 등[4]에 의하여 SWNT의 성장을 묘사하는 yarmulke (skull-cap) 메커니즘이 제안되었다. 이 메커니즘에 의하면 탄소는 촉매입자의 표면상에서 확산에 의하여 공급이 되어 탄소나노튜브의 벽을 형성시킨다. 탄소의 표면 확산으로 SWNT가 합성되기 위해서는 촉매입자의 간극 격자점으로부터 탄소가 침출되는 것이 요구된다.

탄소-용해 (carbon-solvation), 확산 (diffusion), 침출 (precipitation)의 과정을 거치는 모델들이 나노섬유와 다중벽 탄소나노튜브 (MWNT)의 성장 메커니즘으로 제안되었다[5-7]. 이 메커니즘에 의하면 탄소는 탄화수소의 열해리 흡착에 의하여 촉매입자 내로 용해되어, 촉매입자의 뒷면 (rear facet)으로 확산 전달되어 침출됨으로써 MWNT나 나노섬유가 생성된다. 성장된 MWNT나 나노섬유의 흑연층의 결정 방향은 탄소가 침출되는 간극 격자면 (interstitial lattice plane)의 방향에 의하여 결정된다.

크기와 관련된 철 나노입자의 반응성과 촉매 성장 메커니즘은 철 촉매입자를 통한 SWNT의 성장과 MWNT의 부재를 설명해준다. (니켈 나노입자의 경우는 반대로 MWNT의 성장과 SWNT의 부재를 설명해준다.) 높은 촉매 활성도를 가지는 철 나노입자는 일단 나노튜브나 나노섬유가 합성되기 시작하면, 나노튜브나 나노섬유의 간섭에 의하여 응축과 용착에 의한 나노입자의 성장에 제한이 가해진다. 그렇기 때문에 화염 내에서의 금속 성분의 응축과 용착에 의한 촉매입자의 성장은 탄소 성분의 촉매 성장에 의하여 제한되는 크기까지만 이루어진다.

촉매입자를 통한 탄소나노물질의 성장은 촉매입자의 비활성으로의 민감성에 의하여 서로 다른 성장 메커니즘이 적용된다. ‘yarmulke’ 메커니즘으로 탄소나노물질이 합성되려면 SWNT의 직경 크기에 상응하는 반구 캡 (hemispherical cap)이 형성되도록 나노입자의 직경 크기가 풀러렌의 크기에 상응하여야만 한다[8, 9]. 일단

SWNT가 성장되면, helicity의 변화는 SWNT의 단일 흑연 시트 상에 강력한 비틀림과 굽힘 현상을 일으킨다.

화염 내에서 SWNT가 성장되는 동안, 철 원자들과 작은 클러스터들은 100개의 원자들로 이루어진 1 nm 크기의 철 나노입자의 노출된 표면으로 계속해서 전달되어 더해진다. 이렇게 더해진 철 원자들로 인하여 촉매입자의 크기가 증가되면서 비활성화되어 SWNT의 성장을 멈추게 한다. 이러한 촉매입자의 크기로 인한 민감한 반응성은 SWNT의 성장 초기부터 일어날 수 있다. 만약 촉매입자의 직경 크기가 풀러렌의 크기와 부합되지 않으면, 촉매입자들은 SWNT를 형성시키지 못하고, 소멸되어 버린다. 비록 철 촉매입자의 크기가 적절하다고 하더라도 급속히 일어나는 CO의 열해리 흡착으로 인한 촉매 활성점의 가로막힘으로 인하여 촉매입자들이 비활성화될 수도 있다[10, 11].

반면에 ‘carbon solvation/diffusion/precipitation’ 메커니즘을 따르는 니켈 나노입자의 경우는 그와 같은 촉매입자의 크기의 제한성을 따르지 않는다. 즉, 니켈 입자는 어떠한 크기에서도 나노섬유의 성장에 촉매로써 작용하며, 그 상대적인 반응도는 입자크기의 함수로 표현되는 물리/전기적 구조에 의하여 결정된다. 니켈 입자의 격자면 (lattice plane)을 따라 침출되는 탄소의 공급으로 탄소나노섬유가 성장되기 때문에, 풀러렌의 크기와 부합되어야 하는 촉매입자 크기의 제한성은 고려 대상이 되지 못한다. 또한 10^4 개의 니켈 원자들로 이루어진 5 nm 크기의 니켈 나노입자로의 원자 또는 작은 클러스터의 추가는 촉매입자의 격자 구조를 바꾸지도 못하고, 입자의 크기를 그다지 증가시키지도 못한다. 탄소나 탄화수소의 농도가 충분히 낮게 유지되는 한, 니켈 입자는 비정질탄소에 의하여 둘러싸이지 않고 활성을 유지하면서 나노섬유를 성장시킬 수 있다.

4. 결론

철 촉매입자로부터의 SWNTs와 니켈 촉매입자로부터의 나노섬유의 화염 합성법에 대하여 설명하였다. 철 나노입자는 CO 가스와 촉매 반응을 하지만, C₂H₂ 가스와는 반응하지 않는다. 니켈 나노입자는 그와는 반대로 C₂H₂와는 촉매 반응을 하지만, CO와는 반응하지 않는다. 철 촉매입자는 높은 반응성을 가지기 때문에 작은 직경크기로 제한된 SWNTs의 성장을 야기시킨다. 그러나 니켈 촉매입자는 촉매 반응을 일으키기 위해서는 큰 입자로 성장하여야만 한다.

철과 니켈의 뚜렷한 입자크기에의 의존 반응성 (size dependent reactivity)과 각 입자의 반응가스별 강한 의존성은 각 촉매입자들이 서로 다른 촉매 반응 메커니즘에 지배를 받고 있음을 설명해 준다. 철 나노입자에 의한 SWNTs의 합성은 ‘yarmulke’ 메커니즘으로 설명이 가능하며, 니켈 나노입자에 의한 나노섬유의 합성은 ‘carbon solvation/diffusion/precipitation’ 메커니즘으로 설명이 가능하다.

참고문헌

1. R. L. Vander Wal, Chem. Phys. Lett. 324 (2000) 217.
2. L. Yuan, K. Saito, C. Pan, F. A. Williams, A. S. Gordon, Chem. Phys. Lett. 340 (2001) 237.
3. R. L. Vander Wal, L. J. Hall, Chem. Phys. Lett. 349 (2001) 178.
4. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolavev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471.
5. N. M. Rodriguez, J. Mater. Res. 8 (1993) 3233.
6. R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, J. Catal. 30 (1973) 86.
7. G. G. Tibbets, M. G. Devour, E. J. Rodda, Carbon 25 (1987) 367.
8. C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R. E. Smalley, Appl. Phys. A 72 (2001) 573.
9. E. G. Gamaly, in: T. W. Ebbesen (Ed.), Carbon Nanotubes, Preparation and Properties, CRC Press, Boca Raton, 1997, pp. 163-109 (Chapter 6).
10. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. Kelley, K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 91.
11. K. Bladh, L. K. L. Falk, F. Rohmund, Appl. Phys. A 71 (2000) 372.