

## 탄소 나노 튜브 합성에서의 촉매

한국에너지기술연구원

이승재

탄소나노튜브 (CNT) 형성에 사용되는 촉매 금속으로 전이금속이 주로 사용되며, 이중 특히 철, 코발트, 니켈 등이 사용된다. CNT 성장과 관련된 수많은 문헌들이 나오고 있으며, 이들 중 MWNT와 SWNT와 관련하여 얻어진 결과들과 함께 사용된 촉매에 대해 살펴보고자 한다.

철 기반의 촉매에서 생성된 CNT에 대한 대부분의 논문들은 MWNT 성장에 대해 보고하고 있으며, 또한 많은 그룹들이 SWNT를 얻기도 하였다. 코발트 기반의 촉매를 사용한 대부분의 논문들은 주로 MWNT 성장에 관련된 것이며, 몇몇 소수의 논문이 SWNT에 관련되어 있다. 니켈 기반의 촉매들은 일반적으로 MWNT를 형성하며, SWNT는 잘 생성되지 않는 것으로 나타났다. 이들 전이금속들의 혼합물이 한 종류의 금속을 촉매로 사용하였을 때 보다 CNT 생산에 효율적인 것으로 나타났다. 철-니켈 합금은 MWNT를 생성하는 것으로 나타났으며, 철-코발트의 경우에는 오히려 SWNT가 생성되는 것으로 보였다. 한편, 니켈-코발트 합금을 사용하여 SWNT를 얻기도 하였다. 그밖에도 다양한 합금 촉매를 사용하여 주로 SWNT를 얻었다. 팔라듐은 자연 상태에서 CNT와 접촉하면 전기적 저항성을 가지기 때문에 탄소 나노 튜브와 관련하여 매우 흥미 있는 금속이다. 따라서 팔라듐 촉매의 나노입자는 Schottky barrier를 형성하여 CNT의 전자이동 성질을 방해하지 않을 것으로 보인다. 그러나 팔라듐을 이용한 CNT의 합성에 대한 논문은 많지 않으며, 관련된 논문에서는 MWNT가 합성되는 것으로 나타났다. 철, 코발트, 니켈 혹은 팔라듐을 제외한 다른 금속들은 조촉매로서 사용되었다. 이들 조촉매용 금속들은 혼자 사용될 때 반드시 활성이 없는 것은 아니나, 대개 서로 다른 양의 금속을 첨가하여 반응속도 면에서 “전통적인” 촉매의 성능을 향상시키기 위해 사용된다. 몰리브덴이 가장 중요하며, 철에 함께 첨가되거나 코발트에 첨가된다. 철-몰리브덴이나 코발트-몰리브덴 촉매를 사용한 경우에는 모두 SWNT가 생성되는 것으로 나타났다. 마그네슘-니켈 산화물이 MWNT 성장 촉매로 사용되거나, 마그네슘-코발트 산화물 촉매가 SWNT 성장 촉매로 사용되기도 하였다.

촉매 나노 입자의 크기와 결정 방향에 따른 CNT 성장 고정에 대해 살펴보면 다음과 같다.

문헌적으로 촉매 나노입자의 크기와 CNT의 지름과는 서로 상관관계가 있는 것에 대해서는 서로 일치하고 있다. 사실 많은 그룹들은 이 두가지 요소들이 서로 직접적인 의존성을 가지고 있는 것을 관찰하였다. 나노입자를 구멍이나 세공의 형태

로 제조된 경우에는 나노입자의 크기가 CNT의 지름에 영향을 주어, CNT의 지름이 거의 구멍이나 세공의 크기와 같아졌다. 또한 CNT 성장 후 촉매 입자의 크기가 CNT의 지름 보다 커지는 것이 관찰되어, 촉매 입자가 CNT성장을 위한 핵으로 작용한 후에도 계속 성장하는 것으로 보인다. 따라서, CNT의 지름에 대해 상응하는 촉매 나노입자의 크기는 핵형성 시간에서의 나노입자 크기이다. 폴리브덴-코발트 촉매가 담지된 오팔 담체에서 CO를 700 °C에서 분해하여 SWNT를 생성한 경우, 촉매 나노 입자와 나노 튜브 사이의 크기에 명확한 크기 관계가 존재하는 것이 관찰되었다.

보다 큰 입자들에서는 양과겹질 형태로 나타나며, CNT의 촉매 반응에 활성을 가지지 않는다. 철 함유량이 높은 철-실리카 촉매를 사용하였을 때, 탄소에 대한 비선택적인 형태로의 형성도 관찰되었다. 이러한 결과는 철의 함유량에 따라 금속 입자로 환원할 때 금속 철의 결집 정도가 달라지는 것에 기인하는 것으로 설명되고 있다. 따라서 철의 함유량이 높은 촉매는 보다 큰 금속 철 입자를 가지게 되어, 나노 튜브보다는 다른 형태의 탄소들이 형성된다. 결과적으로 촉매 입자의 크기가 큰 경우에는 CNT 성장을 위한 촉매로 작용할 수 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과를 설명하기 위한 여러 가지 주장들이 문헌에 나타나 있다. 먼저, CNT를 형성하기 위해 사용되는 촉매 입자들이 수 나노미터의 범위이기 때문에, 촉매의 성질에 영향을 미치는 “크기 효과 (size effect)”가 있을 수 있다. 입자 크기가 5 nm 보다 작은 경우에, 저배위 결합을 위한 위치를 가지는 원자들의 수가 전체의 10 %보다 크다. 이러한 현상에 의해, 촉매 나노 입자의 전자 밀도를 변화시키거나, 원자 결집체 표면의 비이상적인 면이나 점을 안정화시킬 수 있다. 이 두 가지 면들이 표면 전자 구조를 변화시켜, 차례로 촉매 과정에 영향을 미칠 수 있다. 더 나아가 Yarmulke 메커니즘은 원자당 높은 표면 에너지를 가지는 매우 작은 나노 입자에서만 유효하게 된다. 한편, 공급물이 제한적인 성장에서는 가장 낮은 에너지 구조를 활성화 시키기 위해 더 많은 시간이 필요하다. 따라서 작은 입자에서는 CNT가 생성되고 더 큰 입자에서는 캡슐처럼 싸이게 된다. 이러한 속도론적 주장은 소량의 Co가 함유된  $Co_xMg_{1-x}O$  촉매에서 SWNT가 형성되는 경우와 매우 유사하다.

촉매 나노입자의 크기 이외에도 형태학적인 요소, 즉 담지된 나노 입자들의 결정 방향이 촉매적 성장 과정에 영향을 미칠 수 있다. 탄소 필라멘트가 성장된 끝부분에 있는 촉매 입자의 결정학적 특성을 관찰한 결과, 입자의 방향성과 생성된 나노 튜브의 축 사이에 상관관계가 존재함이 나타났다. 최근에는 니켈에서 일어나는 탄화수소의 분해가 니켈의 비등방성 때문에 나노입자의 면에 따라 다르게 일어나는 것으로 관찰되었다. 필라멘트의 축은 니켈의 (111)면에 평행하게 존재하는 것으로 나타났다. 이론적 연구에 따르면, 성장과정 초기에 형성된 육각형태의 탄소 네트워크와 촉매 금속 원자들의 구조 사이에 강한 상호작용이 있는 것으로 나타났다. 따

라서 결정 방향성이 *chirality*를 결정하는 데 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 유사하게, 철(bcc)의 (1,-1,0)면과 코발트와 니켈(fcc)의 (1,1,1)면은 *graphene sheet*의 격자와 겹칠 수 있는 적절한 대칭성과 거리를 가지는 것으로 나타났다. 한가지 강조할 점은 이러한 CNT 성장에 대한 촉매 나노입자 결정 방향성의 영향은 나노입자들이 CNT 성장 동안 고체 형태로 유지될 때만 의미를 가진다는 것이다.

이러한 나노입자의 촉매를 얻기 위해 다양한 방법들이 사용되고 있으며, 제조 방법에 따라 촉매 성질이 달라지게 된다. 철-몰리브덴 나노입자들은 질소 분위기에서 *octyl ether* 용액에 용해된 촉매 금속의 카르보닐 착화합물의 열분해에 의해 만들어질 수 있다. 여기서에서는 반응물의 농도와 반응 시간, 금속 카르보닐과 보호제의 몰랄비에 따른 입자 크기에 대한 영향이 조사되었다. 반응물의 농도와 성질에 따라 입자의 크기가 16 nm에서 4 nm로 감소하는 것이 관찰되었다. 이러한 복잡한 시스템에서는 생성되는 나노입자의 크기가 여러가지 요소에 의존하여, 생성된 핵의 수와 반응물의 총 농도, 보호제의 영향 등이 고려된다. 이들 모든 요소들이 얻어진 입자의 크기에 한꺼번에 영향을 미친다.

금속산화물 표면에서 질산염 형태의 금속 전구체가 분해되는 것을 수성 현탁액에서 안정화된 *maghemite* 입자들의 경우와 비교 조사하였다. 그 결과, 얻어진 나노튜브의 형태와 크기는 철함유의 유체를 이용하는 경우에 보다 균일하게 나타났다. 나노튜브의 크기가 촉매 입자의 크기에 직접적인 영향을 받는다는 것을 생각하면, 미리 형성된 촉매 입자의 형태가 지지체에 의존하지 않기 때문에 이러한 결과가 얻어진 것으로 보인다. 입자의 크기 분포는 지지체가 사용된 경우와 용액 상태의 경우에 거의 같은 것으로 나타났다. 반면, *in situ*로 지지체위에서 금속 전구체를 분해하여 얻은 촉매 입자의 크기는 지지체의 물리적 구조, 특히 지지체의 공극 부피에 의해 결정된다. 이러한 촉매 입자의 *in situ* 제조에서는, CNT 성장 과정에서 500-1200 °C의 고온을 거침에 따라 나노입자들의 소결이 일어날 수 있다. 사실 *reverse micelle* 방법으로 코발트 나노 입자들이 잘 분리된 형태로 제조되어, 입자들의 평균 지름이 4 nm이었다. 그러나 얻어진 MWNT의 내경은 8-20 nm이었으며, 외경은 20-40 nm로 나타났다. 이러한 결과는 미리 제조된 코발트 입자들이 결집되어 보다 큰 클러스터를 형성하였기 때문으로 보여진다.

SiO<sub>2</sub> 위에 금속을 분산시킬 경우, 함침법 보다는 침전-이온교환법이 분산도를 높이는데 더 나은 것으로 나타났다. 염 용액에 지지체를 담귀 철 나노입자를 만들었을 때, 염의 종류에 따라 다른 결과를 얻었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 각각 사용하여 비교한 결과, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액을 사용한 경우에 SWNT의 성장이 뛰어난 것으로 나타났다. 촉매 물질의 구조를 조사한 결과, 사용된 염의 종류에 따라 만들어진 촉매의 구성 성질이 다르게 나타났다. 이러한 결과는 알루미늄의 표면과 황산염 이온이 수용액 속에서 강하게 상호작용을 일으켜, 알루미늄의 표면에 금

속 이온이 강하게 부착되어 균일하게 분산되는 것으로 설명된다. 이렇게 강하게 부착된 황산염이 분해되어  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 형성하기 위해서는 상대적으로 높은 온도가 필요하다. 이에 따라 조직 내에 많은 세공이 관찰되는 것으로 보인다.

원하는 지름의 CNT를 얻기위해 지지체 표면에 나노입자들을 충분히 작고 잘 분산되도록 만드는 것은 어려운 일이다. 이에 따라 많이 사용되는 방법이 세공을 가지는 지지체의 사용이다. 제올라이트의 경우에는 템플레이트로 사용된 것은 아니지만, 촉매 입자의 크기와 구조를 제한 시키는 역할을 하였다. 또한 다공성 실리콘에 형성된 철산화물의 나노입자는 좁은 크기 분포도를 가진다. 이러한 결과는 지지체와 생성된 나노입자들 사이에 강한 상호작용 때문에 일어난 것으로 보인다. 이러한 아이디어들은 제올라이트와 같이 기공율이 큰 지지체의 세공에 나노입자들을 잡아두는 것이다. 그럼으로써 생성된 나노입자들이 뭉치는 현상을 막을 수 있는 것이다.

다공성 지지체를 얻는 방법은 다양하지만, 한가지 가능성있는 방법은 알루미늄을 다양한 전해질 용액속에서 직류 전류를 흘려줌으로써 양극산화가 일어나도록하여, 양극산화된 알루미늄 산화물 (anodic aluminum oxide: AAO)를 만드는 방법이다. 양극산화 조건을 변화시킴으로써, 세공의 밀도와 지름, 길이 등을 조절할 수 있다. 또 다른 방법은 lithography에 의해 나노홀을 만드는 것이다. 졸-겔 방법은 조직 촉진제 (texture promoter)로 에어로겔이 사용된다. 이러한 물질은 높은 비표면적과 높은 세공율을 나타낸다. 이 방법으로는 겔안에 전이금속을 매우 균일하게 분산시킬 수 있어, CNT를 지지체에 수직 방향으로 성장시켜 정렬된 상태의 CNT 배열을 얻을 수 있다.

#### 참고문헌

- A.-C. Dupuis, “The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review”, Progress in Materials Science 50 (2005) 929–961.