

Edge-site가 많은 탄소 나노섬유의 촉매적 합성에 있어서의 열처리 효과

김상욱, 이건홍
포항공과대학교

Effect of annealing in Catalytic Synthesis of highly edge-sited carbon nanofiber

Sang-Uck Kim, Kun-Hong Lee

Pohang University of Science and Technology

서론

전기방전, 레이저 식각, 촉매적 화학증착법 등과 같은 여러 방법들로 탄소나노튜브(CNT) 혹은 탄소나노섬유(CNF)들이 합성되고 있다. 단일벽 탄소나노섬유의 경우 전형적으로 전기방전에 의해 만들어지며, 다중벽 탄소나노튜브 혹은 가장자리가 많아 노출된 탄소나노섬유의 경우 레이저 식각이나 촉매적 합성법이 주로 사용되어진다. 그 중 촉매적 화학증착법은 제조법이 간단하고, 비용이 적게 들므로 대량합성에 유리하여 많은 관심을 끌고 있다. 특히 흑연층의 edge-site가 섬유 생성 축에 경사진 형태로 많이 노출되어있는 탄소나노섬유는, (001) 면이 튜브 외벽으로 향하는 있는 튜브형태에 비해 에너지 상태가 낮음으로 수퍼커패시터 같은 응용 시 이온의 흡착이 용이하다는 장점이 있다.

일반적으로 열처리를 통해 비정질 탄소 입자들의 완전 흑연화에 필요한 온도는 대개 2400°C 정도이며, 낮게는 수 백 °C의 온도에서부터 비정질 입자들의 재배열에 의한 결정화가 일어난다. 단일벽 탄소 나노튜브의 합성 후의 열처리를 통한 구조적 변화에 대한 연구[1], ESR 분석을 이용한 다중벽 탄소 나노섬유의 합성 후 열처리가 탄소나노섬유의 구조에 미치는 영향에 대한 연구 등[2]이 있었다. 전기 방전법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브를 760°C 공기분위기에서 열처리·선택적 산화를 통하여 비정질 탄소 입자들로부터 탄소나노튜브를 분리·정제한 연구결과도 보고되었다[3]. 700°C의 온도에서 Fe 촉매상에서 CVD를 이용해 합성한 다중벽 탄소나노튜브를 Ar 분위기에서 1600~3000°C로 열처리 하여, 흑연 층의 재배열 유도 및 비정질 탄소 층의 제거와 동시에 탄소나노튜브 끝이나 내부에 포함되어 있는 촉매입자의 제거까지 함께 한 연구도 있었다.[4]

본 연구에서는 Fe-Cu 쌍의 금속촉매를 이용하여 450~650°C에서 edge-site가 노출된 탄소나노섬유를 합성하고, 그 구조적 특성 및 900 °C, Ar 열처리에 의한 영향에 대해 살펴보았다.

실험

탄소나노섬유를 Fe-Cu 금속쌍 촉매를 이용하여 촉매적 화학증착법으로 제조하였다. Cu-Fe 촉매는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 의 수용액을 섞어 aerosil 300[®] silica에 공침법을 이용하여 5% 촉매질량비로 제조하였다. C_2H_2 와 H_2 를 혼합한 반응가스, H_2 환원가스와 Ar 불활성 가스를 사용하였다. 반응시간은 30~90분, 반응온도는 400~700°C 범위에서 수행하였다. 0.2g의 촉매를 수정 재질의 용기에 골고루 잘 퍼서 담고 전로 내에 위치한 수정 재질의 관형 반응기 중앙부에 위치시켰다. 아세틸렌과 수소의 혼합비율을 3:1, 2:1, 1:1 그리고 1:3으로 하고 총 반응기체의 유량은 120sccm으로 하였다.

탄소나노섬유 합성 전·후의 촉매조성을 EDS(JEOL, JSM S10A)로 분석하였다. 탄소나노섬유의 열처리(Annealing)의 영향을 살펴보기 위해 350°C ~ 650°C에서 합성된 각각의

탄소나노섬유를 He 분위기에서 900°C·30시간 열처리한 뒤에 BET, FE-SEM(Hitachi, S-4200), HR-TEM(Hitachi, CM20T)과 Raman(Jasco, NRS 2100)을 이용하여 반응조건에 따른 세공특성, 형상분석, 흑연층의 결정화도 등에 대한 분석을 하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 450°C ~ 650°C·30분간, 반응가스비 $C_2H_2 : H_2 = 2 : 1$ 에서 합성된 탄소나노섬유의 FE-SEM 형상이다. Fe-Cu 금속쌍 촉매를 이용한 탄소나노섬유 합성은 550~600°C에서 잘 이루어 짐을 쉽게 알 수 있으며, Ar 분위기에서 열처리를 하였을 때 지름 300nm 정도의 큰 입자들이 450°C 와 500°C에서의 생성물에 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 2는 550°C 생성물에서 얻은 HR-TEM 영상으로, 탄소나노섬유 성장축에 약간 기울어진 흑연층때문에 다량 노출된 edge-site를 가졌다. 이러한 입자들은 EDS분석(Fig.3) 및 HR-TEM분석(Fig.4) 결과, 부분적으로 흑연층의 재배열이 매우 잘 된 탄소로 이루어진 입자임을 알 수 있었다. 550°C 및 600°C에서 합성된 탄소나노섬유는 섬유형태로 자란 것이 대부분이므로 이러한 재배열된 비정질 탄소덩어리가 적게 나타난 듯 하다.

아래의 Table 1.은 Raman peak 분석 결과이다. 열처리 전(As-prepared)·후(annealed)의 탄소나노섬유 두 경우 모두, 비정질 탄소 상태를 나타내는 D밴드 peak($1331 \sim 1349 cm^{-1}$)와 결정성 탄소 상태를 나타내는 G밴드 peak($1577 \sim 1601 cm^{-1}$)이 나타났다.

Table 1. Raman peak shift of CNF synthesized at the reaction gas ratio of 2:1 of $C_2H_2:H_2$ for 30min before and after annealing at 900°C, 30hrs and Ar environment.

synthetic temperature	as-prepared			annealed		
	P1	P2	(Area 2/Area 1)	P1'	P2'	(Area 2/Area 1)'
450°C	1334	1589	0.42	1342	1580	0.83
500°C	1340	1596	0.63	1349	1576	0.60
550°C	1331	1594	0.56	1347	1577	0.56
600°C	1340	1601	0.69	1344	1581	0.56
650°C	1344	1592	0.51	1343	1577	0.61

이때 초기 합성온도가 증가할수록 D밴드 peak는 $1350 cm^{-1}$ 쪽으로 에너지가 낮은 쪽으로 이동하였으며, G밴드 peak는 $1580 cm^{-1}$ 쪽으로 에너지가 높은 쪽으로 이동하여, 전체적으로 비정질 탄소 입자들은 결정의 배열이 국부적으로 좋아짐을 알 수 있다. 결정성 탄소 상인 나노섬유의 흑연층간거리가 단일벽 탄소나노섬유의 거리쪽으로 작아짐을 유추할 수 있다. G밴드 peak와 D밴드 peak의 면적 A_2/A_1 가 0.5 ~ 0.7정도로 결정성 탄소상이 많다고 볼 수 있으며, 450°C ~ 650°C에서의 촉매적 합성법으로 만든 탄소나노섬유의 경우, 900°C, Ar 분위기에서 30시간 열처리해도 결정상의 증가가 확연히 높지는 않음을 볼 수 있다. 다만, 450°C에서 합성한 탄소나노섬유의 경우, 위와 같은 열처리조건에서 결정상의 비율이 0.83으로 크게 증가한 것은, Fig.1과 Fig.3에서 보는 바와 같이 재배열된 비정질 탄소 입자들의 덩어리가 많이 생성되었기 때문인 것으로 유추된다.

합성된 탄소 나노섬유의 세공특성과 관련하여 열처리의 효과를 보고자, 비표면적과 세

화학공학의 이론과 응용 제8권 제2호 2002년

공크기를 BET분석하였다(Fig. 5). 탄소나노섬유의 합성온도가 350°C에서 600°C로 증가됨에 따라 비표면적이 162m³/g에서 59 m³/g으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 저온에서는 섬유형태로 흑연층이 자라지 못한 비정질 탄소 입자들이 많이 생성되거나 섬유상의 결합들이 많이 생성되어 질소 흡착량이 많아져 더 높은 비표면적을 나타낸 것으로 판단된다. 이는 세공크기분포를 확인한 결과, 저온부에서는 100Å 정도의 직경을 갖는 세공이 많은 것으로 Harkins and Jura 식을 통해 계산되었는데, 이는 비정질 탄소 입자들의 사이의 공간에 의한 것이며, 합성온도가 증가함에 따라 이러한 비정질 탄소 입자들이 적어지게 되어 전체적으로 비표면적이 급격히 감소한 것으로 판단된다.

900°C에서 30시간 Ar 하에서 열처리한 후에는 비표면적이 162 ~ 59 m³/g에서 171 ~ 78 m³/g으로 약간 증가하였는데, 이는 비표면적이 주로 비정질 탄소나노섬유에 의한 것임을 고려하면, 비정질 탄소 입자들의 결정성이 증가함에 따라 질소 흡착능이 증가한 것으로 판단된다.

이와 같이 FE-SEM 형상분석, Raman, HR-TEM 및 BET 세공특성 분석을 통해서, 아세틸렌의 촉매적 분해합성법을 통한 탄소나노섬유의 열처리에 의한 영향은 주로 탄소나노섬유보다는 외부의 비정질 탄소 입자들의 재배열에 의한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 탄소나노섬유의, 예를 들어 supercapacitor로의 응용[5]에 있어서 열처리를 고려할 때 결정상의 탄소나노튜브 뿐 아니라 비정질 탄소 입자들의 결정화에 주목해야 할 것이다. 비정질 탄소 입자들의 이러한 결정성의 증가는 이온의 흡착능 및 전기전도도의 증가를 가져올 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. Chattopadhyay et. al. "Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes", Carbon 40 (2002) 985-988.
2. Y. Ochiai et al. "Thermal annealing effect in multi-wall carbon nanotube", Physics B, in press.
3. Y. S. Park et al. "High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing", Carbon 39 (2001) 655-661.
4. R. Andrews et al. "Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures", Carbon 39 (2001) 1681-1687.
5. K. H. An et al. "Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes", Adv. Funct. Mater. 11 No.5 (2001) 387-392

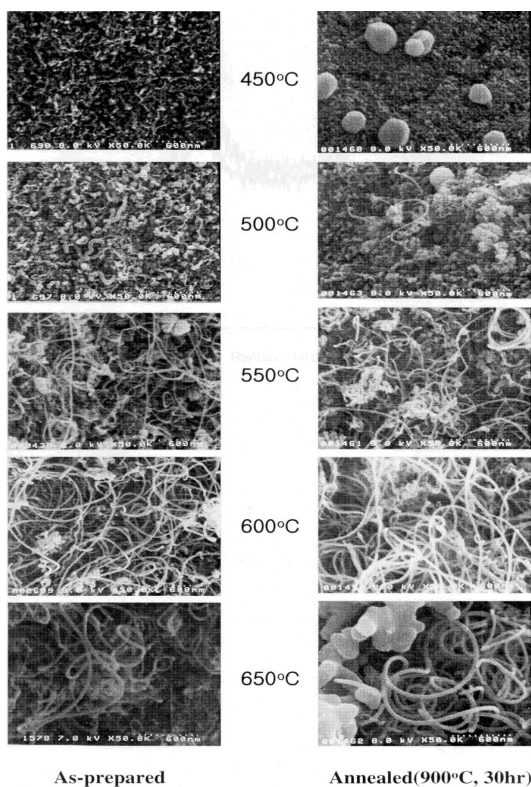


Fig. 1. SEM images of CNF before and after annealing at 900°C for 30hrs in Ar environment.

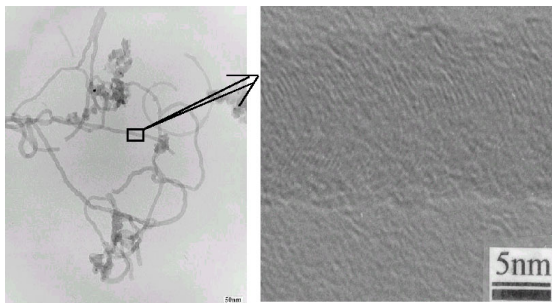


Fig. 2. The normal($\times 200k$) and HR($\times 2M$) TEM(Hitachi, CM20T) images of CNF synthesized using Fe-Cu catalyst at 550°C for 30 min at the reactant gas ratio of 1:1 of $C_2H_2:H_2$.

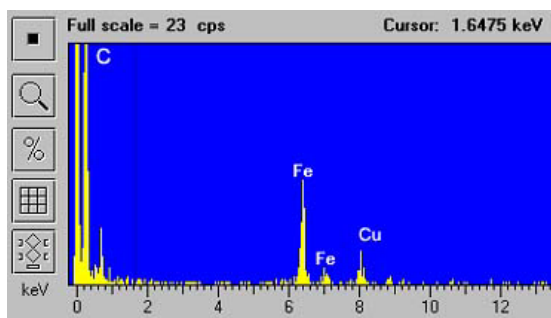


Fig. 3. EDS of rearranged amorphous
화학공학의 이론과 응용 제8권 제2호 2002년

carbon particle appearing after annealing step.

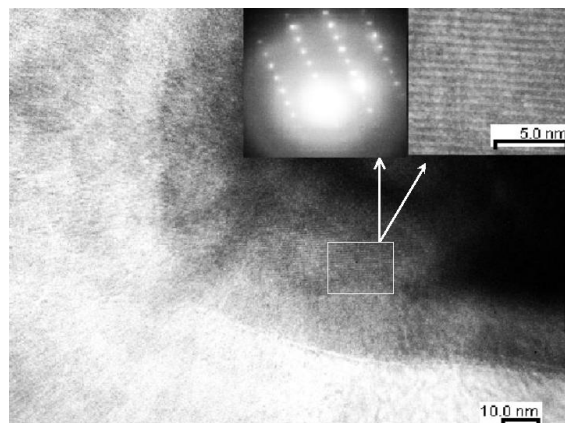


Fig. 4. Rearranged amorphous carbon particle coexisting with CNF synthesized at 450°C, for 30min and at the reactant gas ratio of $C_2H_2:H_2=2:1$, which is reordered after the annealing step whose diffraction pattern and HR-TEM image indicating graphene layers are highly ordered.

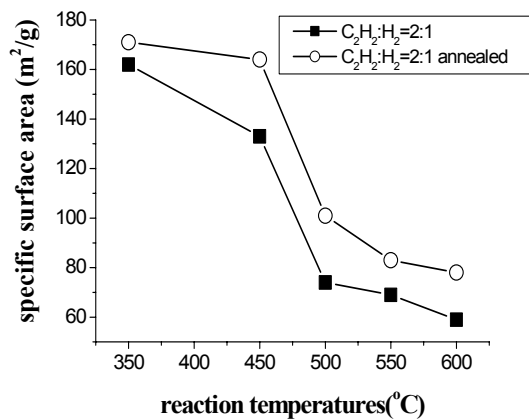


Fig. 5. Specific surface area of the CNF(■) catalytically synthesized at 450~600°C for 30 min at the reactant gas ratio of 2:1 of $C_2H_2:H_2$ and that of the CNF(O) annealed for 30hrs at 900°C after synthesis.