

Ni-W 합금 촉매를 이용한 carbon nanotube 제조 및 특성 분석

Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube Using Ni-W alloyed

Catalyst Substrate

정성희, 장건익
(Seong-Hoe Jeong, Gun-Eik Jang)

Abstract

Carbon nanotube(CNT) was successfully grown on Ni-W alloyed substrate by applying PECVD technique(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). As a catalyst, Ni-W alloyed substrate was prepared by mechanical alloying method. In order to find the optimum growth condition, initially two different types of gas mixtures such as $C_2H_2-H_2$ and $C_2H_2-NH_3$ were systematically investigated by adjusting results on the mixing ratio in temperature range of 500 to 800°C. In this work, we will report the preliminary results on the CNT processed by PECVD, which were characterized by XRD, SEM and TEM. Finally we will evaluate the effect on CNT growth by changing many processing parameters, such as typical gas, mixing ratio between 2 mixture, plasma power and etc.

Key Words(중요용어) : catalyst, carbon nanotube, PECVD

1. 서론

1991년 NEC의 Iijima 박사가 가늘고 긴 대롱모양의 튜브를 발견하여 Nature지에 논문을 발표하면서 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube : CNT)는 세상에 알려 지게 되었다.¹⁾ 이 탄소 나노튜브는 다양한 물리적 성질을 가지고 있어서 여러 분야에 무한한 응용 가능성을 보여 주고 있기 때문에 현재 전 세계적으로 활발한 연구가 진행중이다.

탄소 나노 튜브를 합성하는 대표적인 방법에는 Arc-discharge법, Laser vaporization법, CVD (Chemical Vapor Deposition)법등이 있다.²⁻⁵⁾ 이 중에서 대량 생산이 가능하고 생산비도 저렴한 CVD 공

정들이 많이 사용되고 있는 추세이다. 대표적인 탄소 나노 튜브 합성에 사용되는 CVD공정은 Thermal CVD, PE-HF-CVD, ECRCVD등 다양한 공정으로 탄소 나노 튜브의 합성이 가능하다.^{5,6)}

최근의 연구 경향은 기판에 Ni, Fe, Co등의 천이 금속을 촉매로 사용하여 탄소 나노 튜브를 합성하는 방향으로 많은 연구가 이루어지고 있다.^{7,8)} 촉매 사용시 탄소 함유가스가 촉매 입자 위에서 열분해되어 촉매의 작용으로 튜브 형태로 성장하며 직경은 촉매 입자의 크기에 따라 좌우된다. 사용되는 촉매는 particle의 직경이 수십 nm정도이고 형태가 구형인 것이 가장 좋다.

위와 같은 여러 가지 방법으로 합성된 탄소 나노 튜브의 문제는 탄소 나노 튜브 외에 비정질 탄소나 탄소 로드등의 불순물이 존재한다. 불순물이 없는 탄소 나노 튜브에서 가장 좋은 물리적 성질을 얻을 수 있기 때문에 최근에는 탄소 나노 튜브의 정제에

* 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 개신동 충북대학교,
Fax: 0431-271-8925
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

관한 연구들도 많이 이루어지고 있다.^{9,10)}

본 연구에서는 Ni-W합금 촉매를 각각의 C₂H₂-H₂, C₂H₂-NH₃의 혼합가스로부터 화학 증착법에 의해 탄소 나노 튜브를 합성하였으며, 촉매 조성, 온도, 반응가스등의 실험 조건을 변화해 가면서 조건에 따른 탄소 나노 튜브의 미세 구조를 SEM과 TEM을 이용하여 분석해 보았다.

2. 실험 방법

2.1 기판 제작

Table. 1 Ni-W 합금 촉매 기판 제작 공정도

Mixing	
- Ball milling 2 hour - Ball : Powder = 2:1 wt% - Composition Ni _{0.9} W _{0.1} wt%, Ni _x WC _{1-x} (X=0.5, 0.7) vol%	
	PCA
	-Methanol (3wt%)
Mechanical alloying	
- Ball : Powder = 10:1 wt% - Milling speed : 500 rpm - Milling time : 40 hour	
Forming	
- Pellet (thickness:1mm, diameter:8mm) - Pressure : 1ton/5min	
Sintering	
- Atmosphere : H ₂ /Ar = 1/10 - Sintering temp. : 1280℃ - Dwelling time : 10 hour	

원료 분말로는 Ni (Inco #255, 3 μ m)와 W(WC) (대한 증석, 10 μ m)를 사용하였으며 실험 방법은 Table.1의 방법에 따라 실시 하였다. Ni과 W의 목적조성에 따라 칭량한 후 1 l 용량의 stainless jar에 밀링 매체인 직경 5mm의 WC 볼을 원료분말과의 중량비 10:1의 비율로 혼합, 장입하여 500rpm의 회전속도로 기계적 합금화를 실시하였다. 이때 기계적 합금화 시간은 40시간 실시하였으며 용기내의 분위기는 기

계적 합금화 중 분말의 산화를 방지하기 위하여 Ar 가스 분위기로 하였다. 또 분말의 과잉 압적을 방지하고 효율적인 합금화를 위하여 공정 제어제인 메탄올(CH₃OH)을 3wt% 첨가하여 실시하였다. 제조된 합금분말은 막자사발을 이용하여 완전한 혼합이 될 때까지 섞어준 후 직경 0.8mm의 원형 몰드에 적당한 두께인 1mm가 되도록 Press에 넣고 1ton의 압력을 5분간 가해 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 관상 전기로를 이용하여 H₂/Ar=1/10의 분위기 중에서 500℃까지 1℃/min의 승온속도로 하였으며 소결온도까지 5℃/min의 승온속도로 승온한 후 10시간 유지시켜 소결하였다. Ni과 WC의 혼합 비율은 Ni 100%에서부터 W를 10%씩 첨가해 가면서 제작하였다.

2.2 PECVD를 이용한 탄소 나노 튜브 합성

Table. 2 합성 실험 조건

Parameter	condition
RF power	100~200W
Mixing(C ₂ H ₂ : H ₂ or C ₂ H ₂ : NH ₃) ratio	1:1, 1:3, 3:1
Base pressure	2×10 ³ torr
Temperature	550~800℃

탄소의 원료 가스로는 아세틸렌(C₂H₂) 가스를 사용하였으며 반응 가스로는 수소(H₂)와 암모니아(NH₃) 가스를 사용하였다. 실험 조건은 Table 2.와 같다. 실험시 위에서 제작된 기판은 플라즈마로 10분간 에칭을 실시하였다. 이 실험에서 C₂H₂와 H₂의 혼합비를 150sccm과 50sccm 비율로 넣어 주로 실험하였으며, 그 혼합비를 혼합 가스의 총 유량을 200sccm으로 정해 놓고 그 비율을 조절해가며 실험하였다. C₂H₂와 NH₃가스의 혼합 가스를 사용하여 실험시에도 같은 비율로 실험하였으며 증착 시간은 두 경우 모두 60분을 실시하였다. 이러한 공정을 통해서 합성된 탄소 나노 튜브는 SEM, TEM을 통하여 미세 구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

550~800℃의 온도에서 Ni-W 합금 촉매 기판위에 C₂H₂-H₂ 혼합 가스를 이용하여 합성한 탄소 나노 튜브를 합성한 SEM 사진이 Fig.1에 나타나있

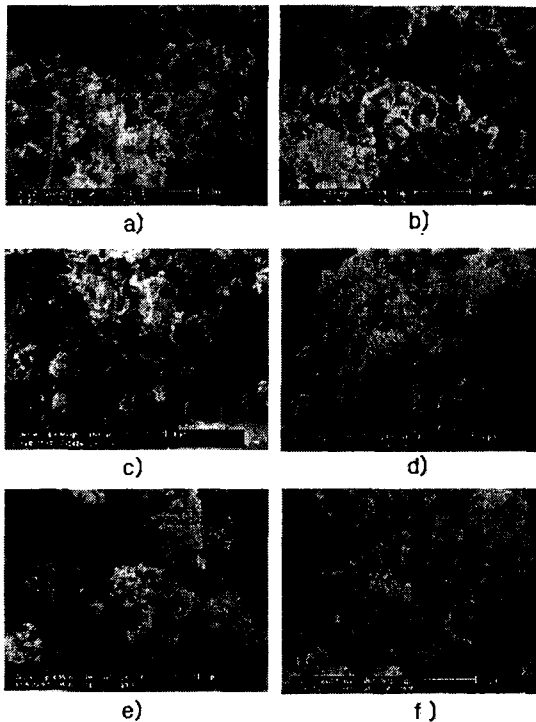


Fig.1 $C_2H_2-H_2$ 의 혼합 가스 사용시 온도에 따른 carbon nanotube의 SEM 사진. a) 550°C, b) 600°C, c) 650°C, d) 700°C, e) 750°C, f) 800°C

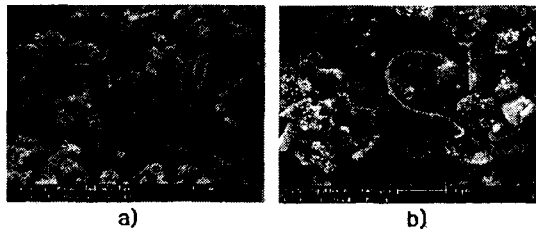


Fig.2 $C_2H_2-NH_3$ 혼합 가스 사용시의 carbon nanotube의 SEM 사진 a) 800°C b) 650°C

다. 위 그림에서 보면 알 수 있듯이 탄소 나노 튜브는 550~650°C 부근에서 가장 잘 합성 된 것을 알 수 있다. Fig.1의 b) 경우 직경이 60nm 정도인 탄소 나노 튜브가 합성되어 있었다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 탄소 나노 튜브 외에 탄소 로드도 형성되어 있다. 특이할만한 점은 고온으로 갈수록 탄소 나노 튜브의 직경이 작아 졌다. 800°C의 그림인 Fig.1의 f)에서는 20nm 정도의 탄소 나노 튜브가 합성되어 있었다. Fig. 2는 $C_2H_2-NH_3$ 의 혼합가스를 사용한 탄소 나노 튜브의 SEM 사진이다. 이 혼합

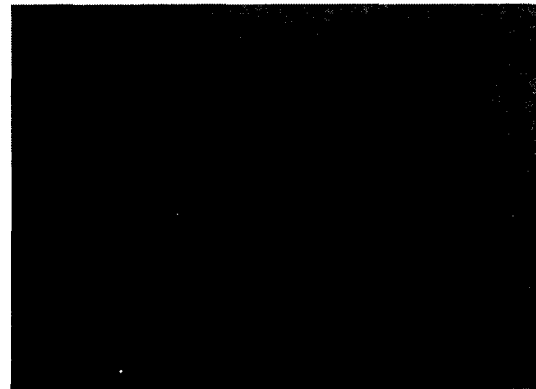


Fig. 3 $C_2H_2-H_2$ 혼합가스에 의해 합성된 carbon nanotube의 TEM 사진

가스 사용시에도 탄소 나노 튜브가 형성됨을 알 수 있다. 다음의 Fig.3은 650°C에서 $C_2H_2-H_2$ 의 혼합 가스 사용시 합성된 탄소 나노 튜브의 TEM 사진이다. 탄소 나노 튜브와 탄소 로드도 같이 존재함을 알 수 있다. 현재 Ni에 W의 함량에 따라 탄소 나노 튜브의 합성에 어떤 영향을 주게 되는지에 대한 연구와 $C_2H_2-H_2$ 혼합 가스와 $C_2H_2-NH_3$ 혼합 가스의 촉매 가스에 대한 비교 실험이 계속 진행 중에 있다.

4. 결론

$C_2H_2-H_2$ 의 혼합 가스의 PECVD법을 이용한 탄소 나노 튜브 합성 실험은 SEM 분석을 통해 550~650°C 부근에서 많은 양의 탄소 나노 튜브를 합성함을 알 수 있었고, 이때 생성된 탄소 나노 튜브의 직경은 60nm 정도 였다. 고온으로 갈수록 생성된 탄소 나노 튜브가 양이 적었으며, 탄소 나노 튜브의 직경도 20nm 정도로 작아 졌다. $C_2H_2-NH_3$ 의 혼합 가스에 의한 탄소 나노 튜브의 합성 실험에서도 탄소 나노 튜브가 합성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단의 '99 선도 연구 과제의 일환으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1]. S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
- [2]. Tatikawa H, Yatsuki M, Sakakibara T and Itoh S, "Carbon nanotubes in cathodic vacuum arc discharge", Journal of Physics D-Applied

- Physics V.33 N.7 (2000) 826-830
- [3] Poretzky AA, Geohegan DB, Fan X and Pennycook SJ, "In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization" *Applied Physics Letters* , V.76 N.2 , 182-184 , 2000
 - [4] Zhang Q, Yoon SF, Ahn J, Gan B, Rusli, Yu MB, Cheah LK and Shi X, "Field emission from carbon nanotubes produced using micro wave plasma assisted CVD" *International Journal of Modern Physics B* , V.14 N.2-3 , 289-294 , 2000
 - [5] Huang ZP, Wu JW, Ren ZF, Wang JH, Siegal MP and Provencio PN, "Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* , V.73 N.26 , 3845-3847 , 1998
 - [6] Che G, Lakshmi BB, Martin CR, Fisher ER, Ruoff RS, "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method", *Chemistry of Materials*, V.10 N.1, 260-267, 1998
 - [7] Sung SL, Tsai SH, Tseng CH, Chiang FK, Liu XW, Shih HC, "Well-aligned carbon nitride nanotubes synthesized in anodic alumina by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters* , V.74 N.2 , 197-199, 1999
 - [8] Masako Yudasaka, Rie Kikuchi, Yoshimasa Ohki, and Susumu Yoshimura, "Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation", *Appl. Phys. Lett.* Vol.70 No.14, 1817-1818, 1997
 - [9] Vaccarini L, Goze C, Aznar R, Micholet V, Journet C and Bernier P, "Purification procedure of carbon nanotubes", *Synthetic Metals* , V.103 N.1-3 , 2492-2493 , 1999
 - [10] Colomer JF, Piedigrosso P, Fonseca A, Nagy JB, Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis, *Synthetic Metals*, V.103 N.1-3, 2482-2483, 1999