

아세틸렌의 열 및 플라즈마 CVD법으로 제조한 탄소나노튜브의 물성과 구조적 특성

김명찬 · 문승환 · 임재석 · 함현식 · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 3월 15일 접수 ; 2004년 5월 20일 채택)

Physical Properties and Morphology of Carbon Nanotubes Prepared by Thermal and Plasma CVD of Acetylene

Myung-Chan Kim · Seung-Hwan Moon · Jae-Seok Lim
Hyun-Sik Hahm · Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : myungkim@mju.ac.kr

(Received March 15, 2004 ; Accepted May 20, 2004)

Abstract : Multi-walled carbon nanotubes (CNTs) were prepared by thermal chemical vapor deposition (CVD) and microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) using various combination of binary catalysts with four transition metals such as Fe, Co, Cu, and Ni. In the preparation of CNTs from acetylene precursor by thermal CVD, the CNTs with very high yield of 43.6 % was produced over Fe-Co/Al₂O₃. The highest yield of CNTs was obtained with the catalyst reduced for 3 hr and the yield was decreased with increasing reduction time to 5 hr, due to the formation of FeAl₂O₄ metal-aluminate. On the other hand, the CNTs prepared by acetylene plasma CVD had more straight, smaller diameter, and larger aspect ratio(L/D) than those prepared by thermal CVD, although their yield had lower value of 27.7%. The degree of graphitization of CNTs measured by I_d/I_g value and thermal degradation temperature were 1.04 and 602°C, respectively.

Keywords : carbon nanotubes, thermal CVD, plasma CVD.

1. 서론

탄소나노튜브는 나노미터 크기의 극 미세 영역에서 물리적 영역인 직경과 길이, 층간 구조 및 원자와 원자와의 결합에 의해 전자 구조의 변화를 일으키며, 성장하여 도체와 반도체 적인 특성을 갖게 된다. 이러한 물리적 특성으로 인해 전기적 특성, 기계적 특성 및 열적 특성이

우수하여 디스플레이 장치의 emitter, 백색광원, FED (field emission display), 리튬이온 2차전지 전극, 연료전지, 나노와이어, 각종 센서, 기능성 복합재료 그리고 의공학용 미세 부품 등의 분야에 적용이 가능하여 응용범위가 매우 크며 [1], 향후 첨단 전자 정보화 시대를 이끌어갈 21 세기의 핵심 물질로 대두 되고 있다.

탄소나노튜브는 여러 가지 방법에 의하여 합

성되었으며, 아크방전법 등은 고결정성을 가지지만 매우 소량의 탄소나노튜브만이 합성되어 대량생산에 적합하지 못하였다. 따라서, 상업화 및 실용화를 위하여 비교적 장치가 간단하며 대량 생산을 위한 방법으로 썬덜 CVD법으로 탄소나노튜브를 합성하게 되었으며, 비교적 낮은 온도에서 합성이 가능하였으나, 상압에서의 기상반응으로 인해 반응가스와 촉매와의 표면 반응이 용이하지 않고 가스의 유량 및 유속에 의해 결정형 탄소나노튜브의 구조 및 물성이 크게 영향을 받는 것이 단점으로 작용한다. 이는 여러 응용분야에 적용하기 앞서 graphene sheet의 결정성이 전기적 특성 및 다른 물성에 크게 영향을 미치므로 어느정도 이상의 고 결정성을 요한다. 따라서 비교적 외부에서의 열에너지 공급이 적게 드는 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있다는 장점을 가지며, 반응시간이 짧아 반응시간 대비 생성수율로 비교하여 본다면 썬덜 CVD법 이상의 큰 장점을 가지고 있는 플라즈마 CVD법이 현재 많이 사용되어지고 있으며, 플라즈마 CVD법으로 구조 및 물성 제어를 위한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 아직 탄소나노튜브의 구조 및 직경 제어기술과 고품질의 탄소나노튜브 합성기술 및 정제 기술과 그에 적정 가격 정책등의 이유로 응용분야의 상업화에 큰 어려움이 있다.

탄소나노튜브는 전이금속과의 촉매반응에 의해 합성되어 지는데, 전이금속과 가스상의 탄소 원자와의 반응할 수 있는 활성점의 수를 늘림으로서 효과적으로 반응을 일으키기 위하여 담지체를 사용한다. 본 연구에서는, 플라즈마 CVD의 장치적 비용이 매우 고가이므로 가정용 마이크로웨이브 오븐의 마그네트론을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 이성분의 전이금속 촉매를 알루미늄 담지체에 담지시켜 이성분계 담지 촉매를 제조하여 썬덜 CVD법으로 고수율의 탄소나노튜브를 합성하였으며, 같은 조건에서 플라즈마 CVD법을 이용하여 합성한 탄소나노튜브와 구조적 차이 및 그 물성의 차이를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

고수율의 탄소나노튜브의 합성을 위하여 이성

분계 담지 촉매를 사용하였으며, 담지체로 순도 99.0%의 Al_2O_3 (Samchung Chem. Co.)를 사용하였으며, 전이금속은 Fe (Junsei Chem. Co. 순도 98.0%), Ni (Duksan Phar. Co. 순도 97.0%), Co (Showa Chem. Co. 순도 97.0%), Cu (Showa Chem. Co. 순도 99.0%) 질산염을 에틸알코올(Daejung, 순도 95%)에 녹인 후 Al_2O_3 에 담지시켜 사용하였다. 기상반응용 가스로 C_2H_2 (순도 98.0%), H_2 (순도 99.999%) 및 N_2 (순도 99.99%) 혼합물을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다.

2.2. 촉매 제조

전이금속의 분산을 목적으로 담지체 Al_2O_3 10 g 대비 전이금속을 각 2.5 wt.% 함량으로 계산된 금속염을 두 가지 씩 첨가하여 혼합 후, 에틸알코올 50 ml에 용해시켰다. 혼합물을 기계적 교반기 위에서 60 °C로 6 시간 정도 교반하여 전이금속이 충분히 담지체 표면에 함침될 수 있도록 하고, 90 °C의 오븐기에서 건조시켰다. 건조된 담지 촉매를 세라믹 보트 위에 균일하게 펼친 후, 튜브형 전기로에 설치된 석영관 안에 넣고 질소 유량 100 mL/min으로 흘려주면서 10 °C/min으로 승온시켜 400 °C에서 4 시간 소성시켰다. 소성이 끝난 후, 450 °C로 승온시키고 수소 100 mL/min의 유량으로 흘려주면서 3 시간 동안 환원시킨 후 막자사발로 분쇄 후 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 이성분계 담지 촉매를 제조하였다.

2.3. 탄소나노튜브 합성

썬덜 CVD 반응기는 수평형 퍼니스를 이용하였으며, 플라즈마 CVD 반응기는 인버터 기능이 있는 가정용 전자렌지(LG electron Co. MS-342MV)를 개조하여 사용하였다. 대표적인 전이금속인 Fe, Co, Ni 및 Cu를 alumina 담지체 대비 각각 2.5 wt.%씩 5.0 wt.%를 담지시켜 제조한 이성분계 담지촉매를 사용하였고, 아세틸렌을 전구체로 하여 Kiricsi와 Nahme 등[2,3]이 적용했던 썬덜 CVD법을 이용하여 아세틸렌, 수소 및 질소를 각각 30, 30 및 300 mL/min의 유량으로 주입하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 각각의 이성분계 담지 촉매 0.5 g씩을 보트에 펼치고 전기로 안에 넣은 후, 반응온도 700 °C에서 1 시간 동안 기상반응을 통하여 탄소 생성물을 중착시켰다. 플라즈마 CVD법에서는 석

영관 내부의 압력을 20 torr로 유지한 후 마이크로웨이브 전자파를 이용하여 관내의 이성분계 담지 촉매와의 반응영역에 1 시간 조사하여 혼합가스의 이온화를 통한 기상반응을 유도하여 탄소나노튜브를 합성하였다.

2.4. 탄소나노튜브 물성 분석

서로 다른 합성법으로 합성된 탄소나노튜브의 형태 및 미세구조는 SEM (Scanning electron microscope, Hitachi, S-3500N)과 TEM (Transmission electron microscope, JEOL, JEM1010)을 통하여 관찰하였다. 탄소나노튜브의 흑연구조의 발달 정도는 XRD (X-ray diffraction spectrometer, MacScience, M18XHF-SRA)를 이용하여 측정하였으며, 흑연 구조 발달 및 탄소결합에서 결점의 정도를 Micro-Raman (JOBIN YVON, T64000)을 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 씨멀 CVD법을 이용한 탄소나노튜브 합성

탄소 전구체로 아세틸렌 가스를 사용하고 수소와 질소의 혼합가스를 이성분계 담지촉매와 반응시켜 얻어진 탄소 생성물의 수율(%)을 Table 1에 나타내었다. 단일성분의 전이금속만이 담지된 촉매의 사용으로 증착된 탄소 생성물의 수율은 Co-Co가 14.1 %로 최고 수율을 보여 알루미늄에 담지된 코발트가 탄소의 증착에 있어 다른 촉매에 비해 높은 활성도를 나타냈다[4]. Fe-Fe 촉매에서는 10.4 %, Cu-Cu와 Ni-Ni 촉매는 각각 5.2 % 그리고 7.3 %의 수율을 보였고, 일반적으로 Cu, Cr, Mn의 금속원자에서는 촉매활성도가 낮아[3] 극소량의 탄소물질이 증착되며, 그 결과와 상응하며, Cu촉매의 경우 5.2 %로 가장 낮은 수율을 보였다. 따라서 단일

성분계 촉매에서의 탄소물질 수율은 Kiricsi가 보고한 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 한편, 이성분계 전이금속 촉매에서는 Fe-Cu, Fe-Ni, Co-Cu, Co-Ni, 및 Cu-Ni의 경우 6.1~14.5 % 범위의 탄소 증착 수율을 보였으며, Fe-Co촉매의 경우가 가장 높은 43.6 % 수율의 탄소재료가 증착되어, 탄소 생성물이 철과 코발트 이성분계 담지촉매에서 가장 높은 수율로 합성됨을 알 수 있었다.

반응로 안으로 공급되는 열에너지와 반응조건이 일정하다는 조건 하에 사용된 이성분계 담지 촉매의 종류에 따라 수율이 크게 달라짐은 전이금속과 담지체의 특성이 탄소의 증착 수율을 변화시키는 원인으로 생각된다. 따라서 각 이성분계 담지 촉매의 전처리 조건이 촉매활성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여 수율이 가장 높았던 Fe-Co/ Al_2O_3 촉매의 환원시간에 따른 수율의 변화와 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. 촉매의 환원조건은 450 °C에서 수소 100 mL/min의 유량으로 각각 1, 3 및 5 시간으로 환원시간을 변화시켜 담지 촉매를 제조하고, 앞에서와 같은 씨멀 CVD 조건으로 1 시간 동안 아세틸렌의 기상반응을 통한 탄소 증착을 유도하였다. 환원시간이 3 시간일 경우 43.6%의 수율을 보였으며 1 시간과 5 시간 환원시켰을 때는 33.7%와 27.7%의 수율을 보였다. 환원시간이 1 시간으로 짧았을 경우, 촉매의 표면에서 산소기의 제거가 완전하게 이루어지지 않아서 전이금속이 부분적으로 M_xO_y 의 산화물(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 등)을 형성하여 탄소의 증착이 용이하지 않았고, 탄소나노튜브가 성장 할 수 있는 활성점의 수가 줄어드는 것에 기인하여 수율이 낮았다고 판단되었다. Emmenegger[5]의 보고에 의하면, 금속산화물이 환원과정과 탄화수소 가스의 분해로 생성되는 수소에 의해 준안정성의 M_xC 의 금속 카바이드로 형태가 변하면서 탄소나노튜브가 성장하였다고 설명하였다.

Table 1. Yield of Carbon Nanotubes with Different Binary Catalysts

	Fe	Co	Cu	Ni
Fe	10.4	43.6	8.2	14.5
Co	-	14.1	10.7	7.6
Cu	-	-	5.2	6.1
Ni	-	-	-	7.3

Table 2. Effect of Reduction Time with Fe · Co/Al₂O₃ on Yield of Carbon Nanotubes

Catalyst	Reduction time (hr)	CH ₄	H ₂	N ₂	Reaction Temperature (°C)	Yield(%)
Fe-Co/Al ₂ O ₃	1	30	30	300	700	33.7
	3					43.6
	5					27.7

한편, 5 시간의 충분한 환원시간으로 처리하였을 때 수율이 저하되는 현상은 산소기의 제거와 동시에 전이금속이 다른 원자와의 결합으로 그 형태 및 구조가 변하여 수율이 저하되었다고 판단되며, 이를 확인하기 위해 XRD를 통하여 그 구조를 분석하였으며[6,7] Fig. 1에 나타내었다. (a)는 실험에 사용한 α -알루미나의 XRD 패턴이며 (b), (c), (d)는 환원시간 1, 3 및 5 시간 처리한 촉매 XRD 패턴을 나타내었다. 각각의 시료에서 전이금속의 담지량이 2.5 wt.%로 낮기 때문에 생성화합물의 피크가 약하게 나타나서 (b), (c) 및 (d)의 패턴을 확대하였다. (c)의 3시간 환원과정을 거친 촉매에서 Fe₃C의 피크가 가장 많이 나타났는데, 이 Fe₃C는 알루미나 담지체의 표면에 분산·담지되어 탄소와의 반응으로 탄소재의 합성을 일으킬 수 것으로 알려져 있다[4]. Table 2의 수율 자료와 비교해 보면, 환원시간 3 시간일 때 가장 우수한 수율을 보인 것과 일치하였다. 그 외 생성된 α -Fe의 경우는 수소분위기에서의 환원에 따라 10 nm 이하의 금속 철 입자가 생성[8-10]되며, 이 금속 철 입자는 알루미나와 알루미나 사이의 안쪽에 분포하여 탄소와의 반응으로부터 제한을 받는다. 또한, 알루미나 담지체 위에서 생성된 Fe₂O₃는 약 30 nm 이상의 크기를 가지고 담지체 표면에 존재[11]하지만, α -Fe의 강한 피크와 겹쳐서 나타난다. (c)의 XRD 패턴에 나타난 FeAl₂O₄는 1000 °C 이하의 온도에서 환원하였을 경우 생성[4]되며, 이 피크는 α -Fe이나 Fe₃C 피크와 겹쳐져 나타난다. 알루미나는 금속과 반응하여 알루미네이트를 형성하기 쉬운데, 이런 금속 알루미네이트는 촉매 활성이 낮아 전환율을 저하시키는 원인[12]이 되기도 하며, 따라서 환원시간이 길어짐에 따라 수율이 감소하는 것은 환원 시 생성되는 Fe₃C보다 α -Fe와 FeAl₂O₄가 많이 생성됨에 따라 수율이 감소하는 경향이 나타남을

알 수 있었다.

2 θ /degree

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Fe-Co/Al₂O₃ catalyst with different reduction time : (a) Al₂O₃, (b) 1 hr, (c) 3 hr, and (d) 5 hr.

3.2. 플라즈마 CVD법을 이용한 탄소나노튜브의 구조 및 특성

써멀 CVD법과 동일한 조건에서 마이크로웨이브 오븐에서 발생하는 전자파를 이용하여 플라즈마를 발생시켜 1 시간 반응시켜 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브의 합성조건은 써멀 CVD를 이용한 실험 조건 중 가장 우수한 수율을 보였던 Fe-Co/Al₂O₃ 촉매를 사용하고, 20 torr의 진공상태를 유지한 후 1000 W의 출력으로 마이크로웨이브를 반응관 내부로 조사하였다. 마이크로웨이브 조사 시 생성되는 플라즈마 내부의 온도는 약 950 °C로 측정되었는데,

이는 외부에서 700 °C를 유지시킨 것을 감안하면 약 250 °C의 온도가 상승된 것이다. 외부온도를 가하지 않은 상태의 플라즈마 내부의 온도는 650~700 °C 사이로 측정되었다. 외부에서 700 °C로 가열한 경우와 가열하지 않은 경우의 온도차이는 200~250 °C로 외부온도의 상승률보다 플라즈마 내에서는 낮은 상승률을 보였다. 1 기압 상태에서의 1 °C의 온도 상승은 진공상태의 플라즈마 내부 전자온도의 10000 K의 열에너지 보다 크다. 이는 전자의 밀도와 온도로 설명할 수 있는데, 진공 상태의 플라즈마 내부는 $10^8 \sim 10^{13}/\text{cm}^3$ 범위의 전자 밀도를 갖는다. 그러나 대기압에서는 전자의 밀도가 $10^{19}/\text{cm}^3$ 정도 존재한다. 즉, 저진공 플라즈마 내의 전자 한 개의 온도는 높으나, 전자의 밀도가 낮아 촉매 표면 및 반응기 외벽에 쌓이는 에너지가 낮기 때문에 실제로 측정된 플라즈마 내에서의 온도 상승률이 낮은 것이다. 이를 감안하여 실제 700 °C의 외부 히팅으로 인한 플라즈마 상태의 200~250 °C 온도 상승을 전자의 온도로 환산하면, 실제 반응기의 플라즈마 내부에서 분해 및 이온화되어 생성되는 전자온도는 매우 높음을 의미하며, 외부에서의 열에너지 공급이 탄소의 수율에는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 플라즈마 내의 전자온도의 상승이 매우 크기 때문에 증착되는 탄소의 결정 구조나 형태 등에서 차이를 보일 것으로 예상된다.

써멀 CVD와 플라즈마 CVD에서 각각 합성한 탄소 생성물의 SEM사진을 Fig. 2에 나타내었다. 써멀 CVD에서 증착된 탄소 생성물은 수율은 43.6%로 매우 높았지만, 증착된 탄소나노튜브의 구조가 곧은(straight) 형태가 아니라 상대적으로 구불구불한(curly) 구조적 형태를 갖고 있었다. 한편 플라즈마 CVD의 경우 27.7 %의 수율을 보였으나, 증착된 탄소나노튜브는 써멀 CVD에 비해 그 길이가 길며 매우 곧음을 관찰할 수 있었다. 플라즈마 CVD에서 반응기의 압력이 20 torr의 저압이었고, 일반적으로 기체의 반응에서 반응가스의 압력이 반응속도에 민감하여 수율에 영향을 미치는 것을 고려할 때 27.7 %는 상당히 높은 수율로 판단된다. 즉 반응기 내부가 20 torr의 저압 상태로 주입되는 아세틸렌의 분압은 상대적으로 대기압 상태인 760 torr에서 수행된 써멀 CVD에 비해 주입가스의 분압이 낮은 상태로 반응에 참여하게 된다. 따라서 반응기 압력이 약 38 배 낮은 상태

(a) Thermal CVD

(b) Plasma CVD

Fig. 2. SEM images of carbon nanotubes over Fe-Co/ Al_2O_3 by (a) thermal CVD and (b) plasma CVD.

에서의 반응속도는 일반적으로 그에 비례하여 낮아진다. 낮은 분압에도 불구하고 높은 수율의 탄소나노튜브가 합성된 것은 플라즈마 상태에서의 특징인 분자의 이온화, 유효충돌의 증가, 플라즈마 반응에서의 활성화 에너지의 감소와 확산 속도의 증가[11] 등에 의해 기인한 것으로 판단된다. 이러한 요인 중 확산속도의 증가는 써멀 CVD에 비해 플라즈마 CVD에서 합성되어

지는 탄소나노튜브가 보다 끈은 구조를 갖는데 영향을 주는 요인으로도 작용된다. 탄소나노튜브의 합성 메커니즘은 주입되어진 탄소량의 플럭스(flux: 단위면적, 단위시간당 물리량)는 미세 금속 촉매입자에 흡착되어지며 금속 촉매 내부에서의 벌크 확산 플럭스에 의해 촉매 내부의 농도는 높아지게 되며, 그와 반대로 촉매 표면에서의 표면 확산 플럭스는 낮아져 다중 벽의 탄소나노튜브가 합성된다. 이를 고려할 때[13], 플라즈마 내부에서의 확산속도는 1 기압에서 반응이 이루어지는 씨멀 CVD보다 크기 때문에 플라즈마내에서의 탄소원자의 농도가 높아지게 되며 또한 금속촉매 내부에서의 벌크 확산 플럭스가 커져 플라즈마 CVD 법으로 합성되는 탄소나노튜브의 길이가 더 길어 질 수 있는 것으로 판단된다.

여러 가지 조건에서 합성된 탄소나노튜브의 구조를 상세히 알아보기 위해 TEM과 Raman 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 3와 Fig. 4에 나타내었다. 씨멀 CVD로 합성한 탄소나노튜브는 Fig. 3의 (a)에 나타낸 것 처럼, 직경이 30~60 nm로 다양하게 존재하였으며 속이 비어 있는 형태를 가지며, 튜브의 중간에 전이금속 촉매가 존재하였고 벽의 구조가 발달하지 못한 무정형의 탄소나노튜브와 혼재해 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 촉매가 존재하고 있는 부분에서 탄소의 구조적 결정면이 다시 성장하여 결점을 가진 흑연층을 이룸으로 탄소나노튜브의 물성이 저하되었을 것이라 판단된다. (b)는 플라즈마 CVD의 경우로, 30 nm 정도의 비교적 가는 직경을 갖고, 벽이 상대적으로 두꺼우며, 길이가 긴 탄소나노튜브가 합성되었다.

Fig. 4의 micro-Raman 분석 결과에서 플라즈마 CVD로 합성된 탄소나노튜브의 피크 강도는 씨멀 CVD로 합성한 탄소나노튜브에서 보다 높게 나타났다. 1350 cm^{-1} 부근의 D 피크와 1590 cm^{-1} 부근의 G 피크는 흑연질 탄소 시료에서 발견되며, G 피크는 완전한 흑연구조의 특성을 나타내고, D 피크는 탄소 입자, 구부러진 흑연 층에서의 결점(defect), 탄소나노튜브의 끝부분 및 제한된 크기의 탄소나노튜브 결정 영역 등을 나타낸다. 플라즈마를 통해 성장한 탄소나노튜브는 씨멀 CVD법으로 성장한 탄소나노튜브에 비해 G 피크의 증가로 인한 흑연구조의 발달이 증가하였음을 알 수 있었다. 그러나 상대적으로 흑연 결정구조 발달 및 생성 탄소나노튜브

의 품질(quality)의 척도로 사용되어지는 Id/Ig 값(Intensity of D peak per Intensity of G peak)은 플라즈마 CVD와 씨멀 CVD로 제조된 탄소나노튜브에 대해 각각 1.04과 1.23로 얻어졌다. 씨멀 CVD에서 제조된 탄소나노튜브의 D와 G 피크의 강도는 전체적으로 낮아 흑연구조 자체의 발달이 플라즈마 CVD에 비해 미약하며, 그 발달된 흑연구조 내 결점영역이 많이 존재함을 의미한다. 따라서 플라즈마를 이용하였을 때, 결점의 증가는 있지만 흑연구조 자체의 발달이 뚜렷한 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

(a) Thermal CVD

(b) Plasma CVD

Fig. 3. TEM images of carbon nanotubes over Fe-Co/Al₂O₃ by (a) thermal CVD and (b) plasma CVD.

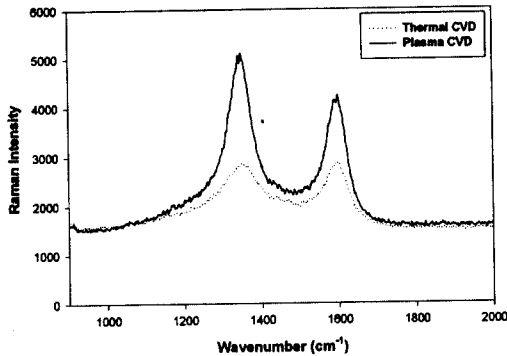


Fig. 4. Raman spectra of carbon nanotubes over Fe-Co/Al₂O₃ by thermal CVD and plasma CVD.

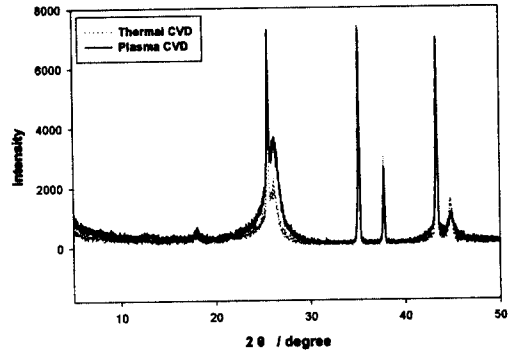


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of carbon nanotubes over Fe-Co/Al₂O₃ by thermal CVD and plasma CVD.

Fig. 5에 나타낸 TGA (thermogravimetric analysis) 곡선에서는 산소분위기에서 흑연을 연소시킬 때, 결정의 발달 정도에 따라 550~600 °C 사이에서 산화되어 제거 되는데, 플라즈마 CVD에 의한 탄소나노튜브의 열분해 온도는 무게 감량곡선의 미분곡선으로 분석한 결과 602 °C로 높게 나타났으며, XRD 회절 패턴을 나타낸 Fig. 6에서 26 °C 부근의 흑연 결정의 강도가 높게 얻어져, 플라즈마 CVD를 이용하여 고품질 흑연질 탄소나노튜브를 합성 할 수 있었다. 따라서 응용분야에 있어 진지의 음극 재료로 사용되어 지는 재료의 특성인 흑연의 결정성 발달 및 많은 수의 벽이 탄소나노튜브의 graphene sheet 층과 층 사이에 많은 이온의 흡탈착 사이트 역할을 하여 충·방전 용량이 증가 될 수 있는 재료로 사용가능할 것이라 판단된다.

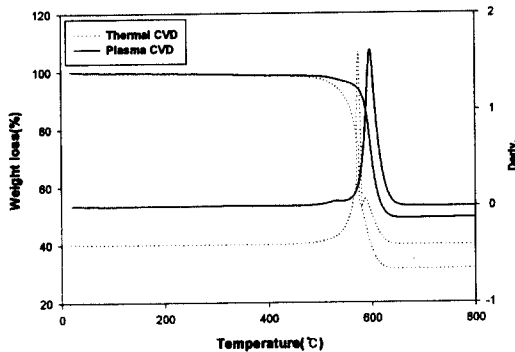


Fig. 5. TGA curves of carbon nanotubes over Fe-Co/Al₂O₃ by thermal CVD and plasma CVD.

4. 결론

1. 이성분계 담지 촉매 중 Fe-Co/Al₂O₃ 촉매를 이용하였을 경우 가장 우수한 43.6% 수율의 탄소나노튜브를 합성 할 수 있으며, 다른 여러 이성분계 촉매에서는 6.1~14.5%의 수율을 보였다.
2. Fe-Co/Al₂O₃ 촉매의 환원시간은 3 시간일 경우 가장 높은 수율을 보였으며, 1 시간과 5 시간의 환원과정을 거친 경우 수율이 3 시간의 경우보다 낮아졌다. 1 시간의 환원에서는 불완전한 산화로 인해 금속산화물이 존재하였고, 5 시간의 환원의 경우 금속 알루미늄이트 형성으로 증착되는 탄소와 촉매 표면에서의 반응활성 사이트가 감소하였기 때문으로 판단되었다.
3. 플라즈마 CVD법으로 합성된 탄소나노튜브는 27.7%의 고수율을 보였으며, 썬열 CVD에 비하여 직경이 가늘고, 그 구조는 곧게 자란 탄소나노튜브가 합성됨을 알 수 있었다. 또한 썬열 CVD에 비해 I_D/I_G 값이 1.23로 비교적 높았으나 G 피크의 강도가 큰 탄소나노튜브를 합성할 수 있었고, 602°C의 열분해 온도 증가와 26°에서의 흑연 피크의 증가로 인해 상대적으로 결정성이 우수한 것으로 판단되었다.
4. 플라즈마 내에서의 탄소나노튜브 합성은 진공반응의 특성에 기인하여 aspect ratio가 매우 크며, 벽의 두께가 두꺼운 탄소나노튜브가 합성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow and S. Iijima, Mass Production of Single-wall Carbon Nanotubes by the Arc Plasma Jet Method, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 580 (2000).
2. I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Siska, Z. Konya, K. Hernadi, J. B. Nagy, and Kiricsi, Production of Carbon Nanotubes on Different Metal Supported Catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74**, 329 (2001).
3. A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, and M. J. Kim, Synthesis of Narrow Diameter Carbon Nanotubes from Acetylene Decomposition over an Iron-Nickel Catalyst Supported on Alumina, *Carbon*, **40**, 1241 (2002).
4. A. Peigney, Ch. Laurent, O. Dumortier, and A. Rousset, Carbon Nanotubes-Fe-Alumina Nanocomposites, *J. Euro. Cera Soci.*, **18**, 1995 (1998).
5. Y. S. Lee, M. S. Kang, K. M. L, K. M. Lee, D. S. Kim, J. D. Ko, and C. K. Choi, Formation of the Diamond Thin Film by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Method, *J. Basic Sci.*, **11**, 15 (1998).
6. Powder Diffraction File, "Inorganic Phases I", JCPDS International Centre for Diffraction Data (1986).
7. Powder Diffraction File, "Inorganic Phases II", JCPDS International Centre for Diffraction Data (1986).
8. Ch. Laurent., A. Rousset, M. R. Kannan, A. R. Raju, and C. N. R. Rao, Reduction Behaviour of Fe^{3+}/Al_2O_3 Obtained from the Mixed Oxalate Precursor and The Formation of The Fe/Al_2O_3 Metal-Ceramic Composites, *J. Mater. Chem.*, **3**, 513 (1993).
9. M. Verest, K. R. Kannan, G. N. Subbanna, C. N. R. Rao, Ch. Laurent and A. Rousset, Investigations of The Reduction Behavior of Iron Impregnated Alumina Gels and The Formation of Fe/Al_2O_3 Metal-Ceramic Composites, *J. Mater. Res.*, **7**, 3072 (1992).
10. X. Devaux, Ch. Laurent, and A. Rousset, Chemical Synthesis of Metal Nanoparticles Dispersed in Alumina, *Nanostruct. Mater.*, **2**, 339 (1993).
11. X. Devaux, M. Brieu, and A. Rousset, Iron-Alumina Interface in Ceramic Matrix Nanocomposites, *J. All. Comp.*, **188**, 179 (1992).
12. S. W. Jung, Preparation of Carbon Nanofiber Support and Catalytic Activity in CO Hydrogenation, M.S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
13. O. A. Louchev, T. Laude, Y. Sato, and H. Kanda, Diffusion-controlled Kinetics of Carbon Nanotubes Forest Growth by Chemical Vapor Deposition, *J. Chem. Phys.*, **118**, 7622 (2003).