

알코올 촉매 화학기상증착법에 의한 단일벽 탄소나노튜브 성장 메커니즘

한국에너지기술연구원
박석주

1. 서론

단일벽 탄소나노튜브 (SWNT, single-walled carbon nanotube)는 특이한 물성을 가지는 새로운 소재로써 간주되고 있지만, 아직 그 성장 메커니즘은 완전하게 밝혀지지 않고 있다. 단일벽 탄소나노튜브의 직경과 chirality의 제어 기술이 탄소나노튜브를 여러 분야에 응용하기 위해서는 아주 중요한 문제로 간주되는데, 이를 제어하기 위해서는 먼저 단일벽 탄소나노튜브의 성장 메커니즘을 이해하는 것이 중요하다.

현재까지 몇몇 전도유망한 성장 메커니즘들 [1-4]이 제안되었다. 특히 Shibuta와 Maruyama [5] 그리고 Ding 등 [6]은 분자동력학적 전산수치해석을 통하여 탄소 원자가 촉매에 직접 공급되는 경우 단일벽 탄소나노튜브의 핵 형성에 관한 연구 결과를 발표하였다. Yudasaka 등 [7]은 이러한 모델들을 실험을 통하여 흑연 내에서의 금속 촉매의 흑연화 (graphitization)와 용해도 (solubility)로 설명을 하였다. 그러나 이 모델들은 탄소 원자가 촉매에 직접 공급되는 레이저 애블레이션이나 아크 방전 기술과 같은 합성 방법에 대해서만 설명이 가능하다.

본 고에서는 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 성장 메커니즘에 관한 최근의 적절한 이론으로 제안된 Inoue와 Kikuchi [8]의 성장 메커니즘에 대하여 설명하고자 한다.

2. 탄소나노튜브 합성 실험

에탄올을 탄소 소오스로, 제올라이트 상에 담지된 Fe/Co 혼합 금속을 촉매로 사용하여 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 제조하는 알코올 촉매 화학기상증착법 (ACCVD, alcohol catalytic CVD)이 사용되었다. 에탄올은 950 °C의 전기로 내에서 촉매 상에서 분해되고, 아래 <표. 1>과 같은 Fe/Co의 조성비에 따른 탄소나노튜브의 합성 결과를 분석하였다. 표 1에서 질량 퍼센트 (wt%)는 제올라이트 분말의 질량에 대한 촉매의 질량비를 의미한다. Series 1의 실험에서는 Fe과 Co의 조성비는 같지만, 제올라이트 상에 담지된 촉매 금속의 절대 질량이 증가함에 따른 탄소나노튜브 합성 상태를 비교하였다. Series 2의 실험에서는 Fe와 Co의 원자 질량이 거의 같으므로 촉매의 총 질량이 같은 조건에서 heterogeneous 촉매 금속의 지배적인 성분이 Fe 또는 Co이냐에 따른 탄소나노튜브의 성장 상태를 비교하였다.

Series 3의 실험에서는 homogeneous 상태의 Fe과 Co에 대한 탄소나노튜브 성장 상태를 비교하였다.

<표. 1> 실험 조건

실험 항목	촉매 금속의 조성비
series 1	Fe/Co 1.0, 2.5, 10 wt% each
series 2	Fe/Co 2.5 wt%/10 wt%, 10 wt%/2.5 wt%
series 3	Fe 5 wt%, Co 5 wt%

3. 단일벽 탄소나노튜브 합성 실험 결과

단일벽 탄소나노튜브의 존재를 나타내는 저주파수 라만 스펙트럼인 RBM (radical breathing mode) 분석을 통하여 각 실험 조건에 따른 탄소나노튜브의 직경 크기를 분석하였다. MALDI-TOF 질량 분광기로 촉매 금속 입자의 질량 스펙트럼을 분석한 결과, 촉매의 질량 퍼센트가 높을수록 촉매입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다.

Series 1의 경우, Fe/Co의 각 퍼센트 질량이 높을수록 촉매입자의 크기가 증가하여 큰 직경의 단일벽 탄소나노튜브들의 합성량이 증가하였다.

Series 2의 경우, 촉매금속의 총 퍼센트 질량이 같기 때문에 촉매입자의 크기는 거의 같다고 볼 수 있으므로, 촉매입자의 크기 영향은 무시하고 iron-rich 또는 cobalt-rich한 촉매입자에 대하여 탄소나노튜브를 합성할 수 있다. 실험 결과, iron-rich한 촉매에서는 3개의 RBM peaks가 나타났고, cobalt-rich한 촉매에서는 작은 직경의 두 RBM peaks는 약하게, 큰 직경의 한 RBM peak는 강하게 나타났다.

Series 3의 경우, homogeneous한 Fe 또는 Co 촉매입자로부터 탄소나노튜브 합성 실험을 한 결과, Fe 촉매입자에서는 단일벽 탄소나노튜브들이 합성되지 않았지만, Co 촉매입자에서는 큰 직경의 RBM peak가 지배적인 단일벽 탄소나노튜브들이 합성되었다. 그리고 Co 5 wt%와 Fe/Co 2.5wt % each의 경우를 통하여 같은 질량의 heterogenous한 촉매입자로부터 더 작은 단일벽 탄소나노튜브들이 합성됨을 알 수 있었다.

4. 단일벽 탄소나노튜브 합성 성장 메커니즘

Co 원자는 에탄올의 분해에 촉매로써 작용할 수 있지만, Fe 원자는 에탄올을 분해시킬 수 없었다. Fe로만 이루어진 촉매의 경우는 단일벽 탄소나노튜브가 전혀 합성되지 않았지만, Fe와 Co 원자가 혼합된 경우는 단일벽 탄소나노튜브의 성장이

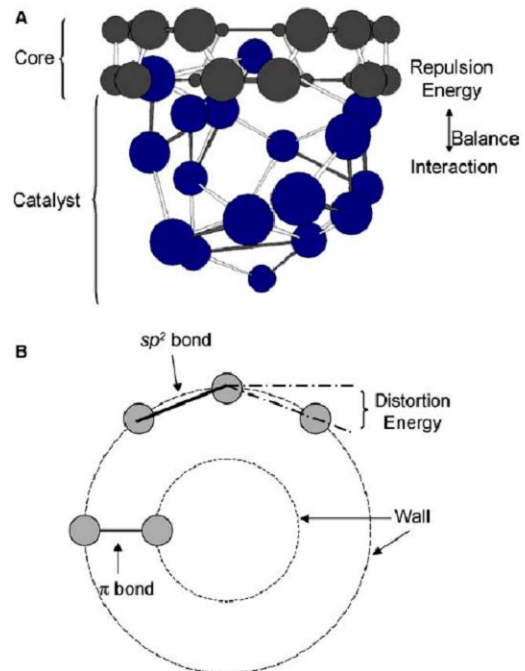
개선되었다. Fe와 Co 원자들은 [그림. 1A]와 같이 단일벽 탄소나노튜브의 core를 지지한다.

레이저 애블레이션이나 아크 방전법보다 time scale이 훨씬 긴 알코올 촉매 화학기상증착법의 경우는 낮은 압력 조건에서 탄소 원자들이 sp^3 구조는 만들지 못하고 sp^2 구조를 만드는 경향이 있다. sp^2 구조의 전자 궤도 (electric orbit)는 x-y 면을 따라 확산되기 때문에, 단일벽 탄소나노튜브가 원래의 원통 형상을 이루기가 어렵다. [그림. 1B]에서의 distortion energy에 반대하여 원통 형상을 유지하기 위해서는 지지체의 영향력이 요구된다. 특히 가는 직경의 단일벽 탄소나노튜브를 성장시키기 위해서는 탄소 원자들이 더 연합적인 (associative) 물질에 의하여 강력하게 지지되어야만 한다. Co보다는 Fe 원자가 훨씬 더 연합적이고 탄소 원자와의 상호 작용력이 강하기 때문에 iron-rich한 촉매 상에서 더 작은 직경의 단일벽 탄소나노튜브가 합성된다.

이상의 결과로부터 단일벽 탄소나노튜브의 단순한 성장 메커니즘을 정리하면 다음과 같다.

(1) Core는 촉매 입자상에서 핵 형성되어, sp^2 궤도의 distortion energy에 반대하여 지지된다. Core의 직경은 촉매입자 크기, 온도, 촉매와 탄소 원자들 사이의 상호작용력의 함수로 표현되는 에너지의 평형 상태 (energy balance)에 의하여 결정된다.

(2) 탄소 소오스는 Co 원자에 의하여 분해되어 core로 공급된 후, 일정 시간이 지나 단일벽 탄소나노튜브로 합성된다.



[그림. 1] 단일벽 탄소나노튜브 성장 메커니즘의 도식도.

5. 결론

현재까지 제안된 단일벽 탄소나노튜브 성장 메커니즘 모델 중에서 가장 단순한 모델이 제시되었다. 탄소나노튜브의 core와 지지체로 작용하는 촉매 사이의 상호 작용 에너지인 총 repulsion energy와 association energy 사이의 평형 관계가 단일벽 탄소나노튜브의 직경 크기를 결정한다. 이중 원자로 이루어진 촉매가 알코올 촉매 화학기상증착법에서 가장 이상적인 이유는 한 원자가 탄소 소오스의 분해 촉매로 작용하고 다른 원자가 core를 지지하는 역할을 하기 때문이다. 본 모델 이론

에 의하면 core의 지지체로 작용하는 촉매를 바꿈으로써 단일벽 탄소나노튜브의 직경 크기를 용이하게 제어할 수 있다.

참고문헌

1. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, T. Colbert Daniel, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smally, *Science* 273 (1996) 483.
2. M. Yudasaka, R. Yamada, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6224.
3. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon* 38 (2000) 1691.
4. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smally, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471.
5. Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 382 (2003) 381.
6. F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 2775.
7. M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow, S. Iijima, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 377.
8. S. Inoue, Y. Kikuchi, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 209.