

메탄 확산화염에서의 탄소나노튜브 성장 메커니즘

한국에너지기술연구원
박석주

1. 서론

최근 들어 화염을 이용한 탄소나노튜브 합성에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다 [1-5]. 화염을 이용할 경우, 탄화수소 가스의 연소로 인하여 높은 온도에서 탄화수소 가스들이 열분해되어 용이하게 탄소나노튜브를 합성할 수 있다. 화염합성법은 에너지 절약 합성법이며, 큰 체적의 상업적 합성이 가능한 방법으로 다루어지고 있다. 그러나 화염 내에서의 탄소나노튜브 성장 메커니즘에 관한 이해는 아직 부족한 상황이다.

본고에서는 메탄 확산화염 내에서의 탄소나노튜브 성장 메커니즘에 관한 최근의 연구 결과[6]를 요약하고자 한다.

2. 탄소나노튜브 합성 실험

탄소나노튜브를 합성하기 위하여 증류의 동축유동 메탄-공기 확산화염 장치[3]를 이용하였다. 탄소나노튜브는 Ni-Cr-Fe (60% Ni, 26% Cr, 14% Fe) 재질의 0.4 mm 직경 와이어 상에 증착되어 성장된다.

메탄 확산화염에서 합성 성장된 탄소나노튜브는 전형적인 휘어지고 얽혀진 형상을 보인다. 화염 초기 영역에서는 산소가 풍부하기 때문에 Ni-Cr-Fe 와이어 표면 상에 금속 산화물이 형성되어 촉매입자들로 작용한다.

메탄-공기 확산화염에서 탄소나노튜브가 성장되는 과정은 3가지의 주요단계들로 나뉘어 이루어진다. (1) 메탄가스가 열분해되고, 화염 초반부에 위치하는 금속 와이어 표면에서 촉매입자들이 형성된다. (2) 메탄으로부터 열분해된 탄화수소의 생성물이 산화니켈이나 산화철 촉매입자의 표면에 흡착되어, 더 작은 탄화수소나 탄소 전구체로 변형된다. 금속 와이어 표면에 흡착되는 가스의량은 각 가스 분자의 분압에 비례한다. (3) 탄소 전구체가 촉매입자를 통하여 확산 및 침출되어, 입자 표면에 탄소나노튜브의 핵을 생성시킨다.

금속 와이어 표면이 질산에 의하여 산화된 후 탄소나노튜브가 합성될 경우, 훨씬 많은 탄소나노튜브들이 성장되었다. 즉, Ni-Cr-Fe 와이어를 사전에 산화처리함으로써 탄소나노튜브의 성장을 촉진시킬 수 있다. 그러나 탄화수소의 흡착량이 충분하지 않거나, 촉매입자가 오염되어 탄소 공급이 중단되면, 탄소나노튜브의 성장을 멈추게 된다. 그러므로 탄소나노튜브의 성장시간을 길게 할수록, 더 많은 촉매입자들이 생성되고, 그 표면에 더 많은 열분해된 탄화수소 생성물들이 흡착되어, 더 많

은 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.

일반적으로 Cr이 Ni보다 훨씬 빠르게 산화된다. 그러므로 Ni-Cr-Fe 와이어가 화염 내에 위치하게 되면, 산화크롬이 즉각 와이어 표면 상에 생성되어 보호막을 형성하게 된다. 화염 내부 온도는 상당히 높기 때문에 니켈이나 철은 산화크롬 층을 통하여 확산 침출되어 산화크롬 층 위에 탄소나노튜브의 성장이 가능한 산화니켈이나 산화철의 촉매입자들이 생성된다. 더 많은 산화니켈 입자들이 생성될수록, 더 많은 탄소나노튜브가 합성된다는 것은 산화크롬 층을 통한 니켈/철의 확산 침출이 메탄 확산화염에서의 탄소나노튜브 합성에 있어서 중요한 제어인자임을 의미한다.

메탄-공기 확산화염에서의 탄소나노튜브 성장 메커니즘은 화염 내에서의 촉매입자의 생성 현상을 제외하고는 일반 화학기상증착 합성법과 거의 유사하다. TEM 분석 결과, 두 가지 형상의 탄소나노튜브가 관찰된다. 즉, 내부 캡(cap)이 없는 탄소나노튜브와 내부 캡이 있는 대나무 형상의 탄소나노튜브로 구분된다. 내부 캡이 없는 탄소나노튜브는 화학기상증착법이나 아크방전법에 의하여 합성되는 탄소나노튜브와 유사하지만, 그 흑연화 정도가 낮다. 반면에 대나무 형상의 탄소나노튜브는 화학기상증착법에 의하여 합성된 탄소나노튜브에 비하여 좀 더 독특한 특성을 지닌다. 대나무 형상의 탄소나노튜브는 닫힌 끝단에 촉매입자가 존재하지 않고, 내부 캡의 곡률은 항상 닫힌 끝단 쪽을 향한다. 내부 캡이 탄소나노튜브 전체 길이를 따라 존재하지만, 탄소나노튜브의 벽 두께는 거의 일정하게 유지된다. 단지 내부 캡의 연결부에서 흑연 시트가 내부 캡의 형성으로 인하여 굽어질 뿐이다. 화염 상에서 합성된 대나무 형상의 탄소나노튜브는 화학기상증착법에 의하여 합성된 것과는 달리 더 작은 내부 직경을 가지며, 더 두꺼운 벽 두께를 가진다[7-10]. 내부 캡이 형성되는데도 벽 두께가 감소하지 않는 이유는 튜브 내의 공동 코어(hollow core) 근처의 여러 층의 탄소 흑연 시트가 내부 캡 형성에 사용되지만, 그 단계에서 탄소나노튜브의 가장 바깥 층에서 같은 수의 흑연 층이 생성되기 때문이다.

일반적으로 촉매입자가 튜브에 위치할 경우는 탄소나노튜브의 내부 분리벽의 곡률은 뿌리 쪽을 향하고, 촉매입자가 튜브에 없는 경우는 내부 분리벽의 곡률이 튜브 쪽을 향한다. 즉, 내부 분리벽의 곡률은 촉매입자가 없는 쪽으로 향한다.

- Li 등[8]은 촉매입자가 튜브에 위치할 때 탄소 원자들이 촉매입자의 표면으로 확산되어 튜브 내로 침투하여 나노튜브 벽을 가로지르는 브리지 구조를 형성하여 대나무 구조의 탄소나노튜브가 합성된다고 제안하였다.

- Kukovitsky 등[9]은 또 다른 메커니즘으로 대나무 형상의 탄소나노튜브 성장을 설명하고 있다. 촉매입자가 튜브에 있을 때 연속적인 탄소 침출의 과정에서 접촉 면적이 증가하여 초기 고체상의 촉매입자의 액-고 천이 온도가 감소하게 된다. 일단 접촉 면 상에 액막이 형성되면 탄소의 확산-침출 속도와 입자의 이동속도는 급격히 증가하여, 입자의 jumping을 야기하고, 접촉 면적이 감소하게 되어, 입자의 용융 부분이 다시 고체로 변하게 된다. 이와 같은 촉매입자의 고-액 상태의 주기적인 변화

는 대나무 구조의 탄소나노튜브를 합성시키게 된다.

- Wang 등[10]은 촉매입자가 텅에 없을 경우 촉매입자 표면으로부터의 흑연 층이 미끄러져 나옴으로써 대나무 구조의 탄소나노튜브가 성장된다는 메커니즘을 제안하였다. 흑연 층이 미끄러져 나오게 하는 구동력은 흑연 층 내부로부터의 탄소 원자의 분리 (segregation)로 인하여 흑연 층에 축적되는 응력에 기인한다.

3. 탄소나노튜브 성장 메커니즘

대나무 구조 탄소나노튜브의 콘 형상의 뿌리를 가지는 반면, 내부 캡이 없는 (분리벽이 없는) 탄소나노튜브는 실린더 형상의 뿌리를 가진다. 그리고 내부 캡이 없는 탄소나노튜브 내부의 촉매입자는 구 형상이지만, 내부 캡이 있는 탄소나노튜브는 촉매입자가 원뿔 형상이다.

- 촉매입자가 구 형상일 때는 촉매입자들이 텅에 있지 않은 base growth model [11]에 의하여 내부 분리벽이 없는 탄소나노튜브가 성장된다. 열분해된 탄화수소 생성물들은 먼저 촉매입자 표면에 흡착되고, 촉매 작용으로 인하여 탄소 원자들이 유리된다. 유리된 탄소 원자들은 촉매 입자 내로 확산되어 촉매입자 표면이 과포화 되면 입자의 상부 표면으로 침출되어, 실린더 형상의 흑연 시트를 생성하게 된다. 촉매입자가 지지체 표면에 충분히 강하게 접촉되어 있으면, 촉매입자는 지지체 표면으로부터 떨어져 흑연 시트를 따라 시트 끝단으로 이동할 수 없다. 만약 촉매입자가 오염되거나 탄소의 공급이 충분하지 못하면, 탄소나노튜브의 성장은 멈추게 된다.

- 촉매입자가 원뿔 형상이면, Fig. 1에서와 같은 분리 (segregation) 성장 모델에 따라 대나무 구조의 탄소나노튜브가 성장된다.

(a) 초기 성장단계로 열분해된 탄화수소 생성물이 촉매입자에 흡착되어 촉매 내부로 확산된다.

(b) 촉매입자가 원뿔 형상이기 때문에 탄소 원자들이 촉매입자의 상부 표면으로부터 침출되어 콘 형상의 흑연 시트로 이루어지 캡을 형성한다. 일단 흑연 시트가 형성되면, 캡 모서리 상에서의 탄소 원자들의 연속적인 침출이 일어나게 되어, 촉매입자의 반응 영역에서의 침출 현상은 가속화되게 된다. 흑연 층수가 증가할수록, 흑연 층 내부에 압축 응력이 증가하게

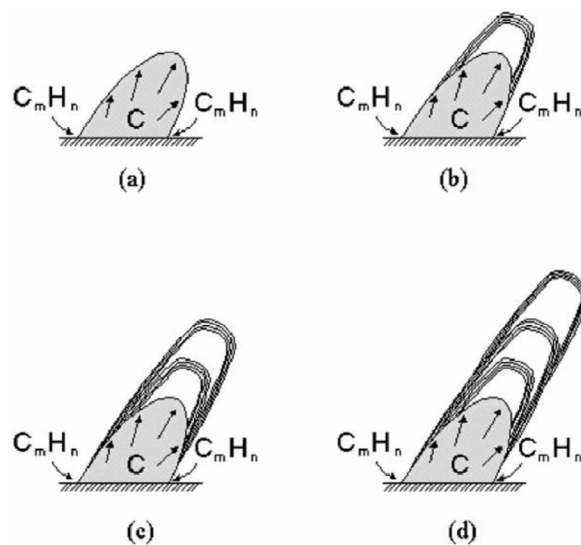


Fig. 1 Growth model of bamboo-like structure nanotubes.

되어 임계 수치에 도달하게 되면 흑연 층이 촉매입자로부터 미끄러져 나오게 되거나 또는 촉매입자가 흑연 층으로부터 밀려 나오게 된다. 촉매입자가 흑연 층으로부터 밀려 나오는 것은 촉매입자가 지지체 표면에 얼마나 강하게 박혀 있는가에 달려 있다. 박혀 있는 힘이 충분히 강하면, 촉매입자는 밀려나오지 않고 대신 흑연 층이 촉매입자로부터 미끄러져 나와 대나무 형상의 탄소나노튜브 내부에 분리벽으로 형성되게 된다.

(c) 축적된 압축 응력이 매번 와해될 때마다 새로운 흑연 시트의 분리벽이 형성된다.

(d) 흑연 시트의 분리벽이 계속 쌓이면서 최종적으로 대나무 구조의 탄소나노튜브로 성장되게 된다. 만약 촉매입자가 지지체 표면에 약하게 부착되어 있게 되면, 촉매입자는 위로 떠밀려 둘러싸인 상태로 (encapsulated) 탄소나노튜브의 팁에 위치하게 되거나, 대나무 구조의 탄소나노튜브 내부의 분리벽 사이에 위치하게 된다.

4. 결론

메탄 확산화염에서 Ni-Cr-Fe 와이어로부터 성장되는 탄소나노튜브는 다음과 같은 메커니즘에 의하여 합성된다.

(1) 먼저 메탄 가스가 화염 내에서 열분해되고, Ni-Cr-Fe 와이어의 표면에 탄소나노튜브의 성장에 사용될 촉매입자인 산화니켈 또는 산화철 입자가 형성된다.

(2) 열분해된 탄화수소 생성물들은 촉매입자 표면에 흡착되어 탄소 전구물질이 생성된다.

(3) 끝으로 탄소 전구물질은 촉매입자를 통하여 확산 침출되어, 탄소나노튜브의 핵을 형성한 후, 탄소나노튜브로 성장된다.

화염에 의하여 성장된 탄소나노튜브는 내부에 분리벽이 없는 탄소나노튜브들과 내부벽이 있는 대나무 구조의 탄소나노튜브들이 동시에 함께 생성된다. 내부벽이 없는 탄소나노튜브들은 구형의 촉매입자로부터 base growth model에 따라 성장되고, 대나무 구조의 탄소나노튜브들은 원뿔 형상의 촉매입자로부터 segregation model에 따라 성장된다.

참고문헌

1. Vander Wal RL, Ticich MT, Curtis VE. Chem Phys Lett 2000; 323; 217-223.
2. Vander Wal RL. Chem Phys Lett 2000; 324; 217-223.
3. Yuan L, Saito K, Pan C, Williams FA, Gordon AS. Chem Phys Lett 2001; 340; 237-241.
4. Yuan L, Saito K, Hu W, Chen Z. Chem Phys Lett 2001; 346; 23-28.
5. Merchant-Merchant W, Saveliev A, Kennedy LA, Fridman A. Chem Phys

- Lett 2002; 354; 20-24.
6. Yuan L, Li T, Saito K. Carbon 2003; 41; 1889-1896.
 7. Lee CJ, Park J. Carbon 2001; 39; 1891-1986.
 8. Li D-C, Dai L, Huang S, Mau AWH, Wang ZL. Chem Phys Lett 2000; 317; 65-70.
 9. Kukovitsky EF, L'vov SG, Sainov NA. Chem Phys 2000; 317; 65-70.
 10. Wang X, Hu W, Liu Y, Long C, Xu Y, Zhou S, Zhu D, Dai L. Carbon 2001; 39; 1533-1536.