

Y-junction 탄소나노튜브의 성장 메커니즘

한국에너지기술연구원

박석주

1. 서론

가지 (branch) 구조의 탄소나노튜브 합성은 그 물질이 뛰어난 기계적 전기적 물성을 가지고 있기 때문에 탄소 소재를 기초로 한 나노전자 장치를 개발하는데 있어서 중요한 기술로 다루어지고 있다. Y-junction 탄소나노튜브의 원자 구조와 전기적 물성을 밝히기 위한 많은 연구들이 수행되었다[1-5]. Y-junction 탄소나노튜브의 대량 생산 및 향후 응용을 위해서는 Y-junction 탄소나노튜브의 성장 메커니즘을 이해하는 것이 중요하다. 본고에서는 Y-junction 탄소나노튜브의 성장 메커니즘을 자세히 설명한 최근의 연구 결과[6]를 요약 정리한다.

2. 탄소나노튜브 합성 실험

유동화 촉매법 (floating catalyst method)은 탄소나노튜브의 대량 생산에 효과적인 방법이다[7]. 유동화 촉매법 장치는 수직의 전기로에 둘러싸인 석영관과 가스 공급부, 탄화수소와 촉매 용액의 증기를 만들기 위한 증발기로 구성된다. N-hexane이 액체 탄화수소로 사용되고, 황을 첨가하기 위한 소량의 thiophene이 공급된다. Ferrocene이 녹아 있는 탄화수소 용액을 수소가스를 이송가스로 이용하여 1150 °C로 가열된 반응기 내로 유입한다. 최적의 thiophene 량이 첨가될 때, 가지 구조의 탄소나노튜브가 합성된다.

3. 탄소나노튜브 성장 메커니즘

일반적으로 주요 탄소나노튜브 줄기 (stem) 상에 탄소나노튜브 가지가 붙은 상태로 Y-junction 탄소나노튜브가 합성된다. 그리고 탄소나노튜브 가지는 주요 탄소나노튜브 줄기에 비하여 훨씬 짧다. Y-junction 탄소나노튜브는 그 연결 부위에서 흑연 시트가 축적되어 결정성이 아주 좋지 않은 특성을 가진다. 가지의 각도도 일정하지 않으며, 어떤 각도는 아주 날카롭거나 뭉툭하기도 하다.

Y-junction의 전체 성장 과정은 다음과 같다.

- (1) 주요 탄소나노튜브 줄기에서 Y-junction 탄소나노튜브의 성장이 시작되는 점으로 작용하는 탄소나노튜브 싹 (burgeon)이 나타난다.
 - (2) 각 봉오리 (bud)는 성장하여 새로운 탄소나노튜브 가지를 형성한다.
 - (3) 가지가 최대 길이로 성장하고 나면 더 이상 성장하지 않고 성장을 멈춘다.
- 가지 탄소나노튜브의 끝단에는 촉매입자가 전혀 존재하지 않고, 종종 주요 탄소나노튜브 줄기 끝단에서 촉매입자들이 관찰되곤 한다.

Y-junction 탄소나노튜브의 성장에 주요하게 작용하는 요소는 황 성분이라고 추측되고 있다. Thiophene의 공급량에 따라 합성되는 탄소나노튜브의 형상이 달라지는 연구 결과[7, 8]가 그 추측을 뒷받침해준다. 탄소나노튜브의 성장에 황이 미치는 역할에는 여러 가지 관점들이 제안되고 있다. 그 중 하나의 관점으로 황이 촉매입자의 표면을 선택적으로 피독시켜, 탄소 층의 성장에 의한 비활성화를 막아줌으로써 탄화수소를 효과적으로 해리시켜준다[9, 10]. 황은 표면 활성 원소 (surface-active element)로서 촉매입자의 제일 바깥 표면에 흡착될 수 있다. 황 원자들이 촉매입자 표면에 최적 상태로 덮이게 되면, 촉매입자가 아주 높은 활성도를 가지게 된다. 그와 동시에 탄화수소 분자의 열분해로 공급된 탄소 원자들이 그 표면에 부착되어 탄소나노튜브로 성장하게 된다. 이렇게 성장된 탄소나노튜브를 산소 분위기에 태우고 남은 물질을 XRD로 분석해보면, FeS의 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 즉 탄소나노튜브의 성장은 미량의 thiophene에도 민감하게 반응한다.

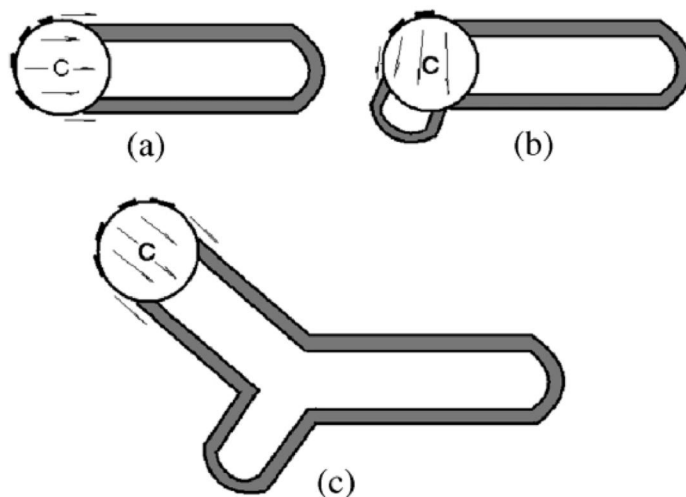


Fig. 1 Y-junction 탄소나노튜브의 성장 모델.

Y-junction 탄소나노튜브의 성장을 설명하는 새로운 성장 모델은 다음과 같다.

- (a) 촉매입자를 통하여 확산된 탄소 원자들에 의하여 형성된 흑연 층은 주요 탄소나노튜브 줄기를 형성한다. 증착된 흑연 층의 응력으로 인하여 촉매입자의 바닥면의 곡률은 더 커지게 되고, 그 결과 바닥면으로의 흑연 층의 증착이 어려워지게 된다.
- (b) 촉매입자의 표면에 황 도포가 최적 상태를 이루면 흑연 층이 촉매입자의 옆면에 선택적으로 증착되어, 탄소나노튜브 가지의 성장을 촉진시킨다.
- (c) 어느 정도 시간이 경과되고 나면 흑연 층은 다시 원래 위치로 되돌아오게 되고 다시 주요 탄소나노튜브 줄기로 계속 성장하게 된다. 그 결과 주요 줄기는 방향을 바꾸게 되고, 임의의 곡선을 띄게 된다.

촉매입자가 작은 경우는 흑연 층들이 입자 표면에 증착되기 위해서는 더 큰 곡률에 의하여 초래되는 위치에너지 벽 (potential barrier)을 뛰어넘어야 하기 때문에, 탄소나노튜브 가지를 성장시키기 위한 촉매입자 표면의 다른 선택적 촉매점을 만들기가 어려워 Y-junction 탄소나노튜브가 만들어지지 않는다. Y-junction 탄소나노튜브가 만들어지기 위해서는 촉매입자의 직경 크기가 50 nm 이상이어야 한다.

Y-junction 탄소나노튜브의 성장에 영향을 미치는 요소들은 그 외에도 여러 가지가 있을 수 있다. 유동화 반응기 내의 혼란한 분위기 속에서 부유되는 탄소나노튜브들은 결함 위치 (defect site)에서 부서질 수도 있고, 부러진 위치에서 탄소나노튜브 가지가 성장하기 위한 dangling bond가 제공되어 Y-junction의 탄소나노튜브로 성장될 수도 있다. 가지 구조는 아마도 육각형격자 네트워크 (hexagonal network)를 맞추기 위하여 위상 결함 (topological defect)이 제공되는 유사한 메커니즘에 의하여 제어될 수도 있다.

4. 결론

Y-junction 탄소나노튜브가 유동화 촉매 합성법에 의하여 생성될 수 있다. Y-junction 탄소나노튜브는 긴 주요 줄기와 유동화 촉매 조건 하에서의 독특한 금속 촉매 성장 메커니즘에 의하여 성장이 되는 짧은 가지들로 이루어져 있다. 유동화 촉매 합성법은 생성물을 연속적으로 수집할 수 있기 때문에 다른 합성법에 비하여 더 많은 탄소나노튜브를 생산할 수 있고, 공정 변수를 최적화함으로써 Y-junction 탄소나노튜브의 높은 수율을 이끌어낼 수 있다.

참고문헌

1. L. A. Chernozatonskii, Phys. Lett. A 172 (1992) 173.
2. G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. 195 (1992) 534.
3. J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, Nature 402 (1999) 253.
4. B. C. Satishkumar, P. John Thomas, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2350.
5. B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, et al., Chem. Phys. Lett. 333 (2001) 23.
6. H. Zhu, L. Ci, C. Xu, J. Liang, D. Wu, Diam. Rel. Mater. 11 (2002) 1349.
7. H. W. Zhu, L. J. Ci, B. Q. Wei, C. L. Xu, D. H. Wu, New Carbon Mater. 15 (2002) 48.
8. L. J. Ci, Y. H. Li, B. Q. Wei, et al., Carbon 38 (2000) 1933.
9. M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, J. Catal. 143 (1993) 449.
10. J. R. Rostrup-Nielsen, J. Catal. 85 (1984) 31.