

스테인리스 스틸 촉매 상에서 아세틸렌 분해에 의한 VGCF 나노물질의 성장 형태 연구 - 환원 전처리 및 수소공급 효과

박석주[†] · 이동근*

한국에너지기술연구원 청정시스템연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 기계공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2006년 5월 26일 접수, 2006년 9월 19일 채택)

A Study on the Growth Morphology of VGCF Nano-Materials by Acetylene Pyrolysis over Stainless Steel Catalyst - Effect of Reduction Pretreatment and Hydrogen Supply

Seok Joo Park[†] and Dong Geun Lee*

Clean Energy System Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 26 May 2006; accepted 19 September 2006)

요 약

스테인리스 스틸 메쉬 표면을 환원 전처리하여 그 표면에 직접 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유와 같은 VGCF (vapor grown carbon fiber) 나노물질을 합성 성장시켰다. 수소 가스를 이용하여 스테인리스 스틸 메쉬를 환원 처리함으로써, 금속 표면에 bi-modal 분포의 작은 촉매입자와 큰 촉매입자들이 함께 생성되었다. 환원된 스테인리스 스틸 메쉬로부터 VGCF의 합성 시, 수소 가스가 공급되지 않은 경우는 작은 촉매입자로부터 탄소나노튜브들이 주로 성장되었으나, 특정 량의 수소 가스가 공급될 경우 큰 촉매입자로부터 탄소나노섬유들이 주로 성장되었다.

Abstract – Vapor grown carbon fiber (VGCF) nano-materials such as carbon nanotubes and carbon nanofibers were directly grown on the surface of the stainless steel mesh pre-treated by reduction. The reduction of the stainless steel mesh by hydrogen formed small catalytic particles and large particles with bi-modal distribution on the metal surface. When the VGCFs were synthesized on the reduced mesh, carbon nanotubes (CNTs) were dominantly grown from the small catalytic particles without supplying hydrogen gas. However, carbon nanofibers (CNFs) were dominantly grown from the large catalytic particles with hydrogen.

Key words: Vapor Grown Carbon Fiber, Carbon Nanotube, Carbon Nanofiber, Stainless Steel Mesh, Catalytically Grown Carbon, Reduction Pretreatment

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 탁월한 물리화학적 특성을 보유하기 때문에 고분자소재 강화 첨가제[1], 전지 전극 탄소소재[2], 흡착 소재[3] 등의 여러 분야에 응용이 가능한 신소재로 활용될 것으로 기대되고 있다. 그러나 탄소나노튜브를 이들 분야에 활용하기 위해서는 응용하고자 하는 소재의 내부에 탄소나노튜브들을 균일하게 분산시키거나 또는 표면에 균일하게 부착시켜야 하는 어려움이 뒤따른다[4]. 탄소나노튜브를 지지체 상에 직접 성장시켜 탄

소나노튜브 활용 소재를 제조할 경우에는, 탄소나노튜브의 합성 이전에 지지체 표면에 탄소나노튜브의 성장에 필요한 촉매 나노입자를 분산 부착시켜야 하는 번거로운 공정이 수행되어야 한다[5]. 반면에 이미 제조된 탄소나노튜브를 지지체 상에 분산 부착시켜 탄소나노튜브의 활용 소재를 제조할 경우에는, 별도의 접착제(binder)와 분산제가 함유된 탄소나노튜브의 콜로이드 용액을 사용하여 활용 소재에 분산 부착시켜야 하기 때문에 탄소나노튜브가 접착제에 의하여 도포되어 탄소나노튜브 고유의 높은 비표면적 특성을 최대한 활용하는데 한계가 있다[6].

이와 같은 지지체 상의 촉매 나노입자의 분산 부착과 같은 번거로운 공정이나 접착제에 의한 탄소나노튜브의 도포와 같은 문제

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@kier.re.kr

점들은 금속 재질의 지지체 상에 탄소나노튜브를 직접 합성 성장시킴으로써 모두 해결될 수 있다. Johnson 등[7]은 스테인리스 스틸 메쉬 상에 직접 탄소나노튜브를 성장시켜 메쉬의 기공을 탄소나노튜브들로 성장시켜 채운 후, 스테인리스 스틸 메쉬를 녹여내어 탄소나노튜브로 이루어진 탄소 나노복합소재 페이퍼(carbon nano-composite paper)를 제조함으로써 탄소나노튜브 합성 공정과 패키징(packaging) 공정의 결합을 시도하였다. Vander Wal과 Hall[8]은 스테인리스 스틸 메쉬의 표면을 하소(calcination), 탄화(carbonization), 산화(oxidation), 환원(reduction)과 같은 전처리(pretreatment)를 한 후, 반응 가스 조성에 따른 탄소나노튜브의 성장 상태를 비교하는 실험을 수행하였다. 그러나 이들은 스테인리스 스틸 금속 메쉬 표면의 환원 처리 조건에 따른 탄소나노튜브 성장의 변화에 관한 상세한 연구는 수행하지 않았다. 본 연구에서는 스테인리스 스틸 재질의 금속 메쉬 표면상에서 환원 전처리 및 수소 공급 조건에 따른 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유와 같은 VGCF 나노물질의 성장 형태에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

별크 금속 물질 표면에 촉매입자를 생성시키고, 그 촉매입자로부터 탄화수소 가스를 이용하여 탄소나노튜브를 포함한 VGCF 나노물질을 합성 성장시키기 위한 화학기상증착 장치의 구성도는 Fig. 1과 같이 가스공급부, 반응기, 배기부로 나뉜다. 가스공급부로부터 일정 유량의 아세틸렌, 아르곤, 수소 가스 등이 질량유량계(mass flow controller)에 의하여 제어되어 반응기로 공급된다. 공급된 가스들은 열전대(thermocouple)에 의하여 일정한 온도로 유지된 전기로(electrical furnace)에 둘러싸인 반응기 내로 유입된다. 반응 가스는 반응기인 내경 54 mm의 석영관을 지나가면서 가열되거나 열분해되고, 그로 인하여 반응기 내부에 위치하는 금속 메쉬의 표면을 전처리하거나 그 표면에 탄소나노물질을 합성시킨다. 반응기를 빠

져나오는 배기가스는 배기부의 활성탄 비드 층에 의하여 정제된 후 배기 팬을 통하여 외부로 배출된다.

금속 메쉬를 가열하여 환원 처리한 후, 그 표면에 탄소나노물질을 직접 성장시키기 위한 실험 방법은 다음과 같이 수행되었다. 먼저 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 시편(15 mm×20 mm)인 400 mesh의 스테인리스 스틸(SUS 316L) 금속 메쉬를 장치의 석영관 내부에 위치시킨 후, 불활성가스인 아르곤 가스를 반응기에 공급하면서 반응기 내부의 온도를 특정 수준까지 상승시킨다. 반응기 내부 온도가 특정 온도에 도달하게 되면, 시편의 표면을 환원 처리하기 위하여 일정 유량의 수소 가스를 반응기 내로 일정 시간동안 공급한다. 수소 가스에 의한 메쉬 표면의 환원 처리가 완료되면, 탄소 성분의 소오스 가스인 탄화수소 가스를 공급하면서 시편 표면에 탄소나노물질을 직접 성장시킨다. 탄소나노물질의 합성이 완료되면, 전기로의 전원을 차단하고 불활성 가스를 공급한 상태에서 반응기의 온도를 상온까지 하강시킨다. 반응기가 충분히 식으면, 반응기로부터 탄소나노물질이 성장된 메쉬를 채취하여 SEM(scanning electron microscopy)과 TEM(transmission electron microscopy) 분석을 함으로써 VGCF 나노물질의 형상과 성장 상태를 비교 관찰한다.

3. 실험 결과

먼저 금속 메쉬 표면으로부터 촉매입자가 생성되게 하기 위하여 Table 1에서와 같이 반응온도 600 °C 조건에서 10 min 동안 불활성 가스인 아르곤 가스 1,000 sccm(standard cubic centimeter per minute)을 공급하고 동시에 환원 가스인 수소 가스 0, 200, 400, 600 sccm을 공급하면서 메쉬 표면을 환원 처리하였다. 또한 수소 가스 유량을 400 sccm으로 일정하게 유지한 상태에서 환원 시간을 10, 20, 30 min으로 증가시키면서 금속 표면을 환원 처리를 하였다. 그런 다음, 이와 같이 환원 처리된 메쉬를 이용하여 Table 2의 실험 조건에서와 같이 합성 온도 600 °C에서 합성 시간 10 min 동안 아세틸렌 10 sccm

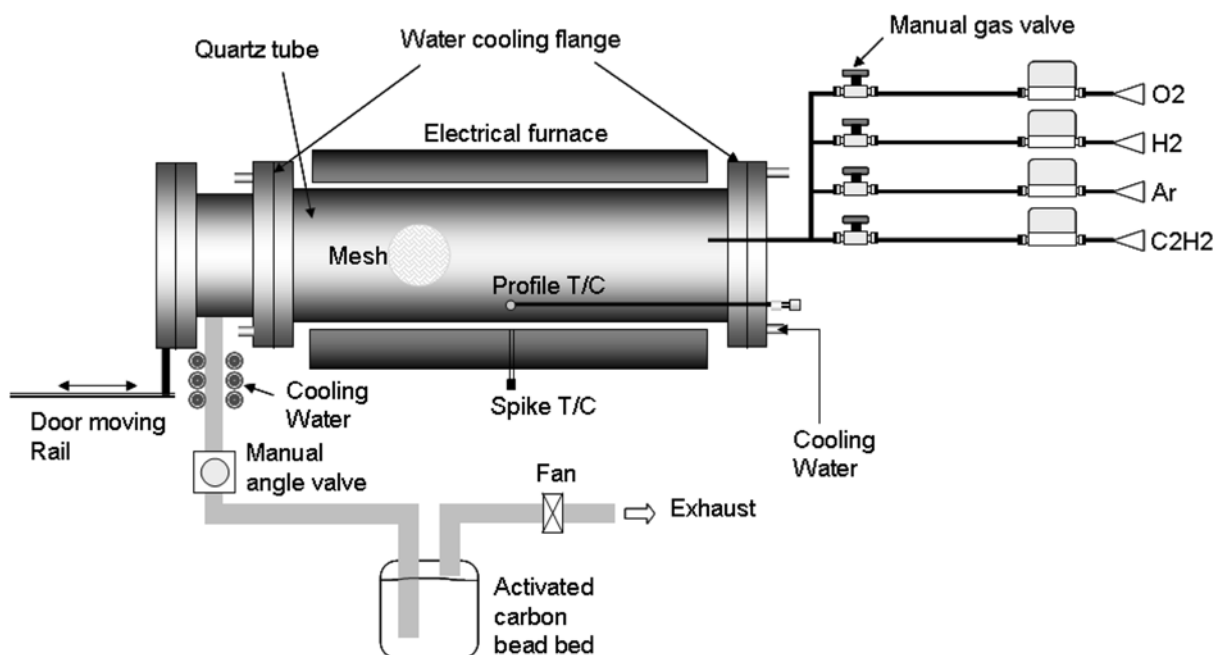


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Reduction conditions

Temp. (°C)	Time (min)	H ₂ (sccm)	Ar (sccm)
600	10	0	1,000
		200	
		400	
		600	
600	10	400	1,000
	20		
	30		

Table 2. Synthesis conditions for growing carbon nano-materials.

Temp. (°C)	Time (min)	C ₂ H ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	Ar (sccm)
600	10	10	0	1,000
			200	
			400	
			600	

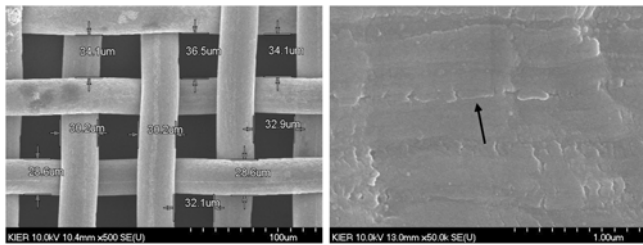


Fig. 2. SEM images of a stainless steel mesh and its nascent surface.

과 아르곤 1,000 sccm을 공급하면서 동시에 수소 가스 유량을 0, 200, 400, 600 sccm으로 증가시키면서 VGCF 나노물질을 합성하였다.

메쉬 표면을 처리하기 전에 금속 메쉬의 형상과 표면 상태를 살펴보기 위하여 SEM 사진을 촬영하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 메쉬 와이어의 직경은 약 30 μm 이며, 메쉬 기공 크기는 32~36 μm 임을 알 수 있었고, 또한 메쉬 와이어의 표면에는 화살표로 표시된 것과 같은 비늘 모양의 결 경계(grain boundary)들이 존재하는 것을 알 수 있었다.

금속 메쉬를 600 °C의 온도에서 10 min 동안 1,000 sccm의 아르곤 가스를 공급하면서 수소 가스 공급 없이 하소(calcination) 처리하였다. 그 결과, Fig. 3에서와 같이 하소 처리만으로도 본래 메쉬 표면과는 전혀 다른 미세한 면 격자(faceted lattice)들이 메쉬 표면

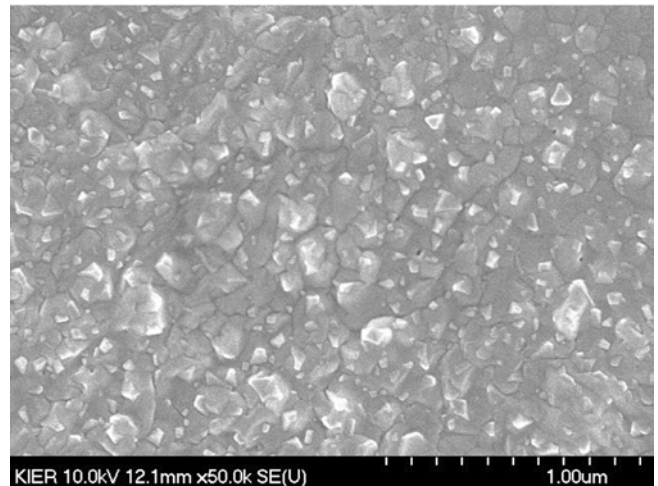
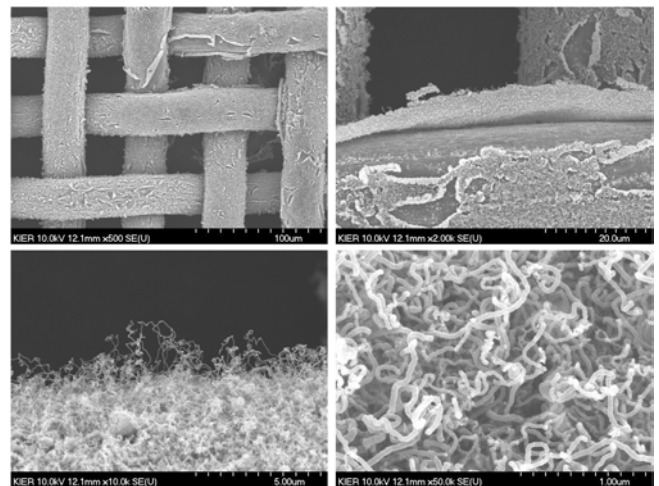
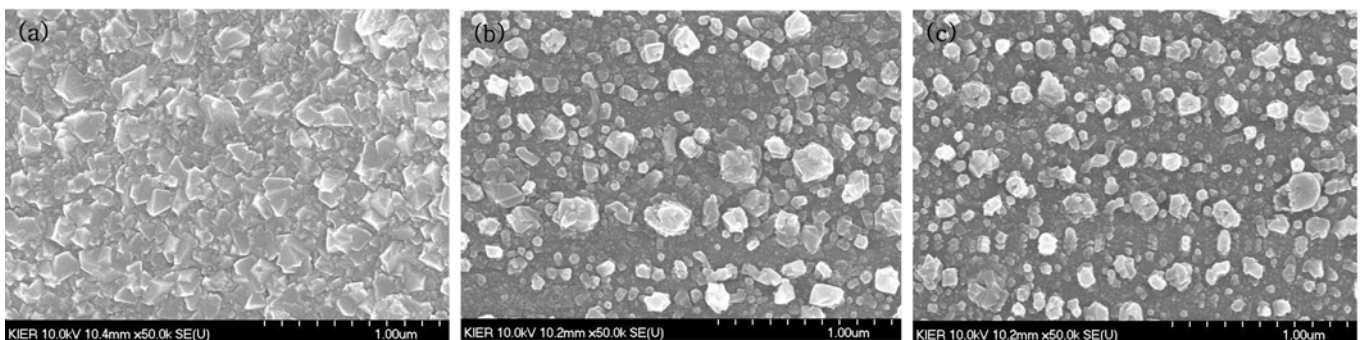


Fig. 3. SEM images of the surface of a stainless steel mesh calcined with Ar gas of 1000 sccm at 600 °C for 10 min.

Fig. 4. SEM images of carbon nano-materials upon the mesh calcined with Ar gas of 1000 sccm at 600 °C during 10 min. CNTs are grown at 600 °C for 10 min when the flow rates of C₂H₂ and Ar gases are 10 and 1000 sccm.

상에 생성되는 것을 볼 수 있었다. 이는 반응온도 600 °C 조건에서도 충분히 메쉬 표면이 하소 처리를 통하여 촉매점으로 작용될 수

Fig. 5. SEM images of catalytic sites or particles activated by the reduction with H₂ gas of different flow rates, (a) 200 sccm, (b) 400 sccm, and (c) 600 sccm, at 600 °C during 10 min. Ar gas of 1000 sccm is supplied as a mixed gas.

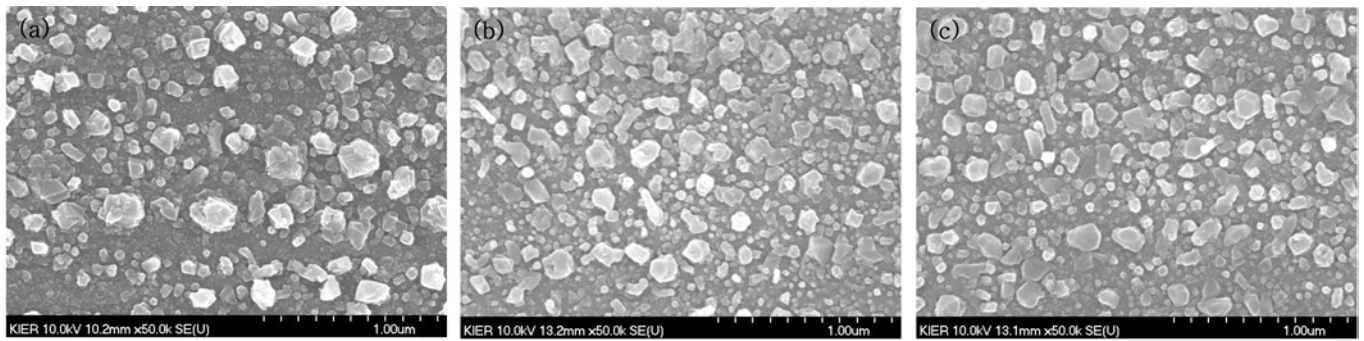


Fig. 6. SEM images of catalytic particles activated by the reduction with H_2 gas of 400 sccm at 600 °C during different reduction times, (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 30 min. Ar gas of 1000 sccm is supplied as a mixed gas.

있는 뾰족한 격자 꼭지점(lattice vertex)들이 형성됨을 보여준다. 이와 같이 하소 처리된 메쉬 표면에 아세틸렌 10 sccm과 아르곤 1,000 sccm을 공급하면서 600 °C의 합성온도에서 10 min 동안 탄소나노물질 합성시킨 결과, Fig. 4에서와 같이 직경 50 nm 이하

의 균일한 탄소나노튜브들이 성장됨을 알 수 있었다. 그러나 성장된 탄소나노튜브 층이 메쉬 표면으로부터 벗겨지는 박피 현상이 일어나 하소 처리만으로는 탄소나노튜브가 균일하게 코팅된 메쉬의 제조가 어려움을 확인할 수 있었다.

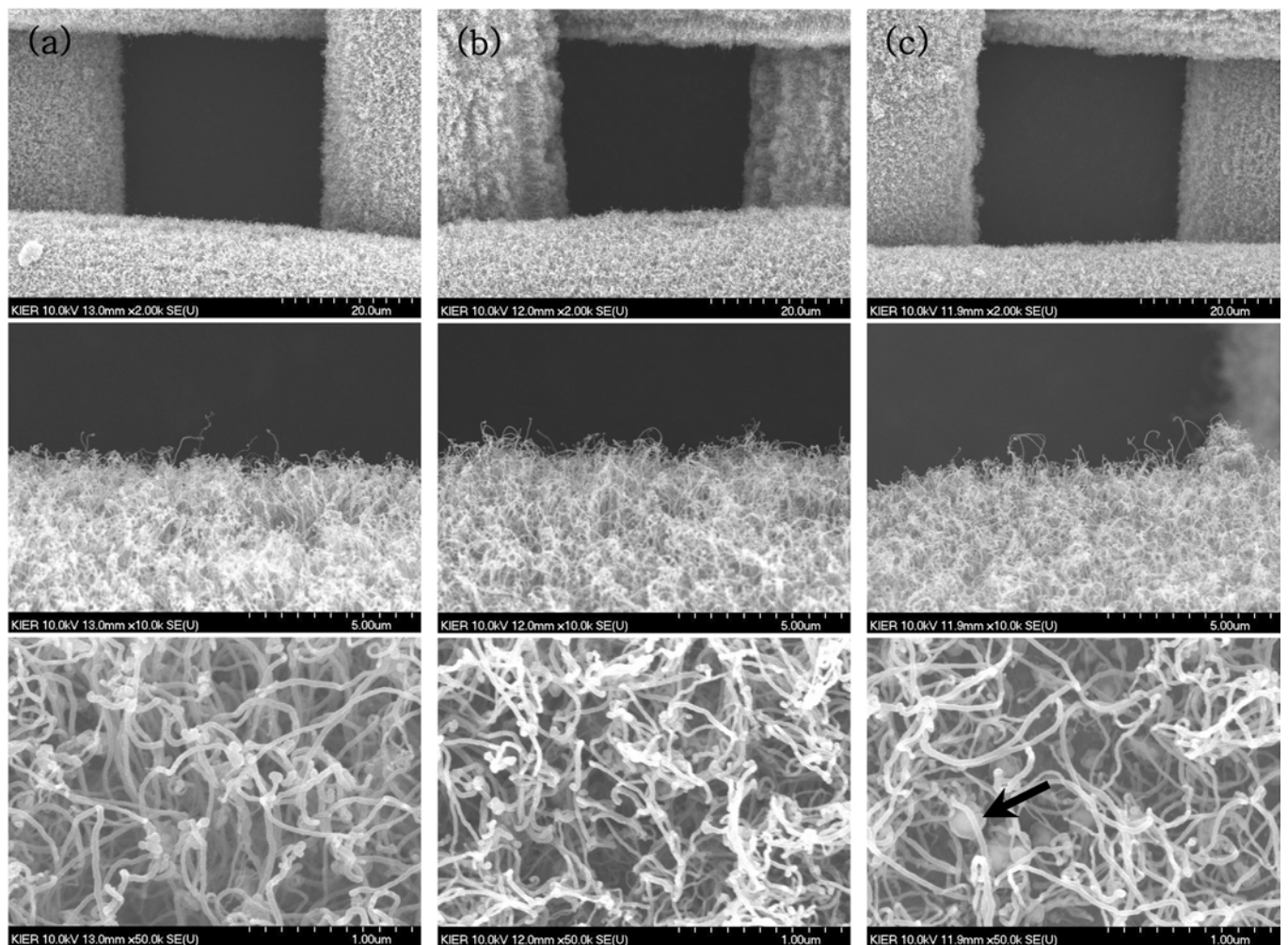


Fig. 7. SEM images of carbon nano-materials grown from catalytic sites or particles on meshes activated by the reduction with H_2 gas of different flow rates, (a) 200 sccm, (b) 400 sccm, and (c) 600 sccm, mixed with Ar gas of 1000 sccm at 600 °C during 10 min. CNTs are grown at 600 °C for 10 min when the flow rates of C_2H_2 , Ar, and H_2 gases are 10, 1000, and 0 sccm, respectively.

반응온도 600 °C의 조건에서 10 min 동안 아르곤 가스 1,000 sccm을 공급하면서 동시에 수소 가스 유량을 200, 400, 600 sccm으로 증가시키면서 금속 메쉬 표면을 환원 처리한 결과, Fig. 5(a)와 같은 SEM 사진을 얻었다. 수소 가스 유량이 200 sccm인 경우, 하소 처리의 경우보다 더 큰 격자 형상의 촉매점(catalytic site)들이 생성되었다. 그러나 수소 가스 유량이 400 sccm으로 증가함에 따라 구형상의 큰 촉매입자와 작은 촉매입자들이 이중 모드(bi-modal) 분포로 생성되었으며, 수소 가스 유량이 600 sccm으로 증가함에 따라 큰 촉매입자와 작은 촉매입자의 절대적인 수가 다소 증가하는 경향적 경향을 보였다. 반면에 600 °C의 온도에서 400 sccm의 수소 가스와 1,000 sccm의 아르곤 가스를 공급하면서 환원 처리 시간을 10, 20, 30 min으로 증가시키기에 따른 환원 처리된 금속 메쉬의 표면을 관찰한 결과, Fig. 6(a)와 같이 환원 전처리 시간이 10 min에서 20 min으로 증가한 경우는 생성된 촉매입자의 수가 다소 증가하는 경향을 보였으나, 20 min에서 30 min으로 증가한 경우는 촉매입자 수의 증가를 가지적으로 판단할 수 없었다.

수소 가스 유량을 200, 400, 600 sccm으로 증가시키면서 환원 처리한 금속 메쉬 상에 600 °C의 합성온도 조건에서 10 min 동안 수소 가스의 공급 없이 아세틸렌 10 sccm과 아르곤 1,000 sccm을 공

급하면서 탄소나노물질을 성장시킨 결과, Fig. 7(a)와 같이 직경 50 nm 이하의 균일한 직경의 탄소나노튜브가 성장됨을 확인할 수 있었다. 환원 전처리에 사용된 수소 유량이 200 sccm인 경우는 Fig. 5(a)와 같이 뾰족한 격자점들이 촉매점으로 작용하여 균일한 직경의 탄소나노튜브들이 높은 수밀도로 성장하였으나, 수소 유량이 400, 600 sccm인 경우는 상대적으로 다소 낮은 수밀도로 탄소나노튜브들이 성장되는 경향을 보였다. 이는 적은 수소 유량으로 환원 처리되어 금속 표면상에 형성된 격자 꼭지점(탄소나노물질 성장을 위한 촉매점으로 작용하는)의 수가 더 많은 수소 유량으로 환원 처리되어 생성된 촉매입자의 수보다 더 많음을 의미한다. 또한 Fig. 7(c)의 화살표로 표시한 것과 같이 큰 촉매입자들이 탄소 원자들을 흡수하여 그 표면에 탄소-셸(shell)을 형성함으로써 작은 촉매입자로부터의 탄소나노튜브의 성장을 저감시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

수소 가스 유량을 200, 400, 600 sccm 증가시키면서 환원 처리한 금속 메쉬 상에 600 °C의 합성온도 조건에서 10 min 동안 아세틸렌 10 sccm, 아르곤 1,000 sccm, 수소 200 sccm을 공급하면서 탄소나노물질을 성장시킨 결과, Fig. 8에 나타난 바와 같이 탄소나노물질의 성장상태에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 환원 전처리에 사용된 수소의 유량이 증가함에 따라 메쉬 표면에 성장된 탄소나노물질

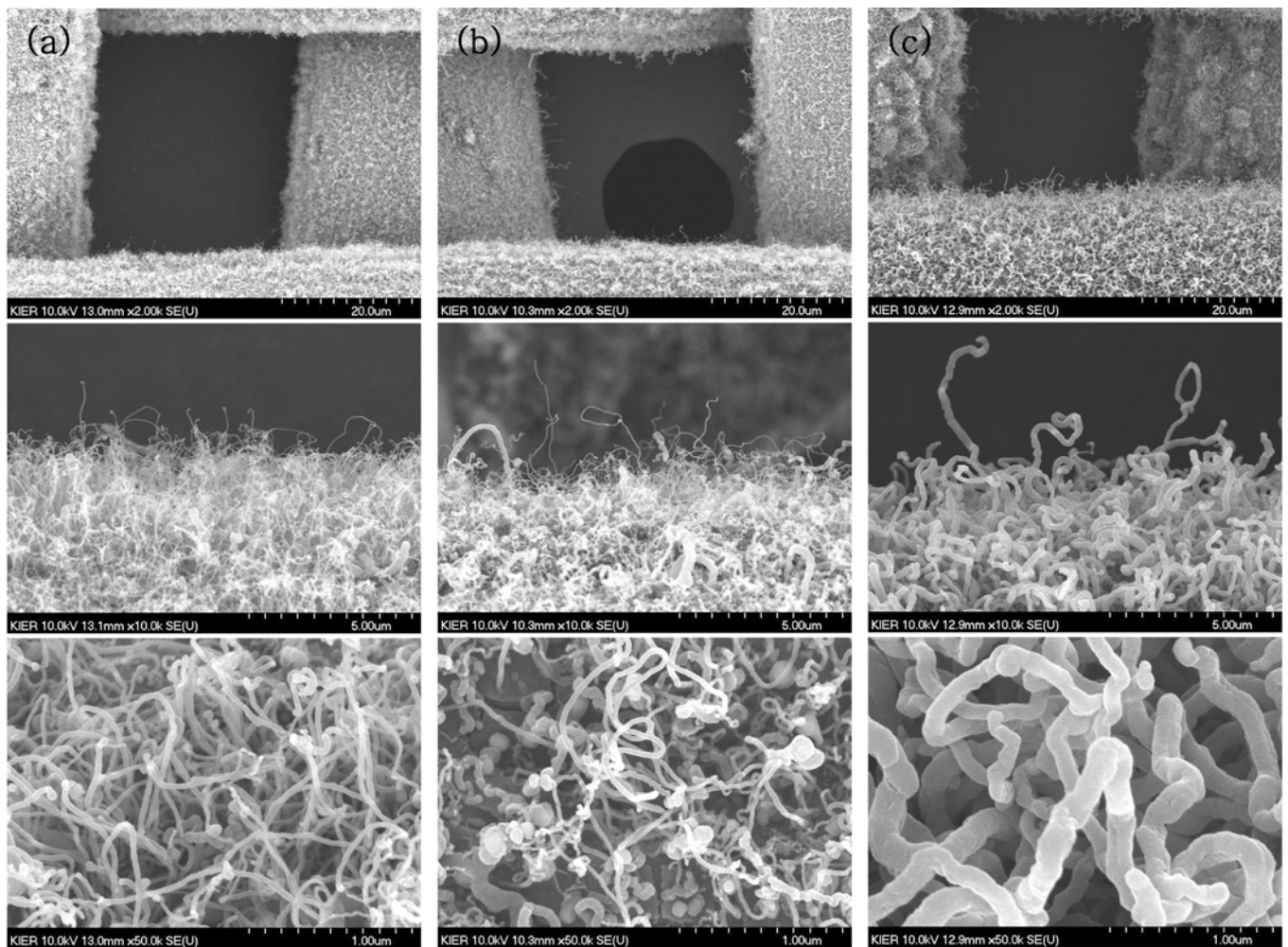


Fig. 8. SEM images of carbon nano-materials grown from catalytic sites or particles on meshes activated by the reduction with H_2 gas of different flow rates, (a) 200 sccm, (b) 400 sccm, and (c) 600 sccm, mixed with Ar gas of 1000 sccm at 600 °C during 10 min. CNTs are grown at 600 °C for 10 min when the flow rates of C_2H_2 , Ar, and H_2 gases are 10, 1000, and 200 sccm, respectively.

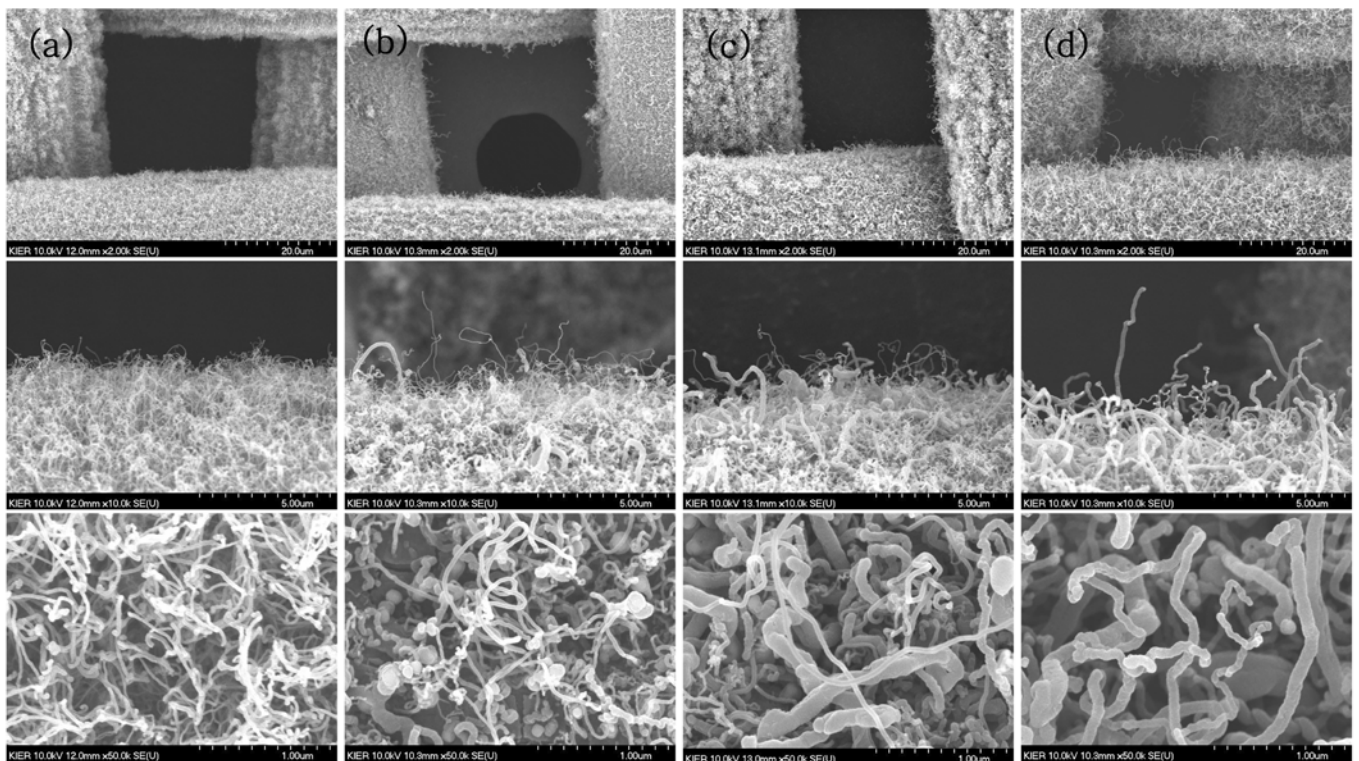


Fig. 9. SEM images of carbon nano-materials grown from catalytic particles on meshes activated by the reduction with H_2 gas of 400 sccm and Ar gas of 1000 sccm at 600 °C during 10 min. CNTs are grown at 600 °C for 10 min when the flow rates of C_2H_2 , Ar, and H_2 gases are 10, 1000, and (a) 0 sccm, (b) 200 sccm, (c) 400 sccm or (d) 600 sccm, respectively.

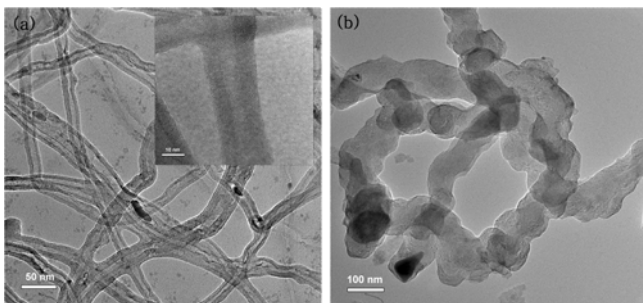


Fig. 10. TEM images of carbon nano-materials on meshes activated by the reduction with H_2 gas of 400 sccm and Ar gas of 1000 sccm at 600 °C during 10 min. Carbon nano-materials are grown at 600 °C for 10 min when the flow rates of C_2H_2 , Ar, and H_2 gases are 10, 1000, and (a) 0 sccm and (b) 600 sccm.

층의 성장 상태는 아주 불균일하고 울퉁불퉁한 거친 형상을 보였으며, 탄소 나노 필라멘트의 직경 또한 증가하는 것을 알 수 있었다. 환원 전처리에 사용된 수소 유량이 200 sccm인 경우는 직경 50 nm 이하의 균일한 탄소나노튜브의 성장이 이루어졌으나, 수소 유량이 400 sccm으로 증가한 경우는 탄소나노튜브들 사이에 탄소셀로 덮여진 큰 입자들이 형성되었고, 간간히 큰 직경의 탄소나노섬유들도 성장되었다. 수소 유량이 600 sccm으로 증가한 경우는 직경이 100 nm 이상인 탄소나노섬유들만이 균일하게 성장하였다. 이와 같이 금속 메쉬의 환원 전처리에 사용된 수소 유량이 증가함에 따라 작은 직경의 탄소나노튜브에서 큰 직경의 탄소나노섬유로 천이되는 현상은

다음과 같은 이유로 설명될 수 있다. 적은 유량의 수소로 금속 메쉬가 환원 전처리된 경우, 금속 표면에 생성된 작은 촉매입자들은 충분히 활성화가 되었을 수 있지만, 큰 촉매입자들은 충분히 활성화가 되지 않아 작은 촉매입자들에서만 탄소나노튜브들이 성장되며, 많은 유량의 수소로 환원 전처리된 경우는 작은 촉매입자뿐만 아니라 큰 촉매입자들도 충분히 활성화되었을 것이기 때문에 탄소 원자들이 큰 촉매입자에 주로 흡수됨으로써 큰 직경의 탄소나노섬유들이 지배적으로 성장하게 되기 때문이다. 이들 큰 촉매입자들은 그 표면뿐만 아니라 그 부피 전체가 활성화되어 탄소와의 친화도(affinity)가 높기 때문에 촉매입자에 용해(solvation)된 탄소 원자들이 촉매입자 부피 전체를 통하여 확산(diffusion)되고 침출(precipitation)되어 탄소나노섬유로 성장하게 되는 것이다. 일반적으로 촉매입자의 탄소와의 친화도가 낮은 경우 탄소나노튜브가 성장되고, 친화도가 높은 경우 탄소나노섬유가 성장되는 것으로 알려져 있다[9].

탄소나노물질의 합성 시 수소 가스의 영향을 관찰하기 위하여 환원 전처리가 동등하게 이루어진 메쉬를 사용하여 실험을 수행하였다. 메쉬 표면의 환원 처리는 수소 400 sccm과 아르곤 1,000 sccm을 공급하면서 600 °C의 온도에서 10 min 동안 이루어졌으며, 환원 처리된 메쉬의 표면으로부터 아세틸렌 10 sccm, 아르곤 1,000 sccm, 수소 0, 200, 400, 600 sccm을 공급하면서 600 °C의 합성온도에서 10 min 동안 탄소나노물질의 성장을 시킨 결과를 Fig. 9에 비교하였다. 전반적인 탄소나노물질의 성장 상태는 합성 시 함께 공급되는 수소의 유량이 증가할수록 그 성장층의 형상이 더 거칠어짐을 알 수 있었다. 고배율의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 탄소 나노 필라멘트들이 수소 유량이 증가할수록 작은 직경의 탄소나노튜브에서 큰 직경의 탄

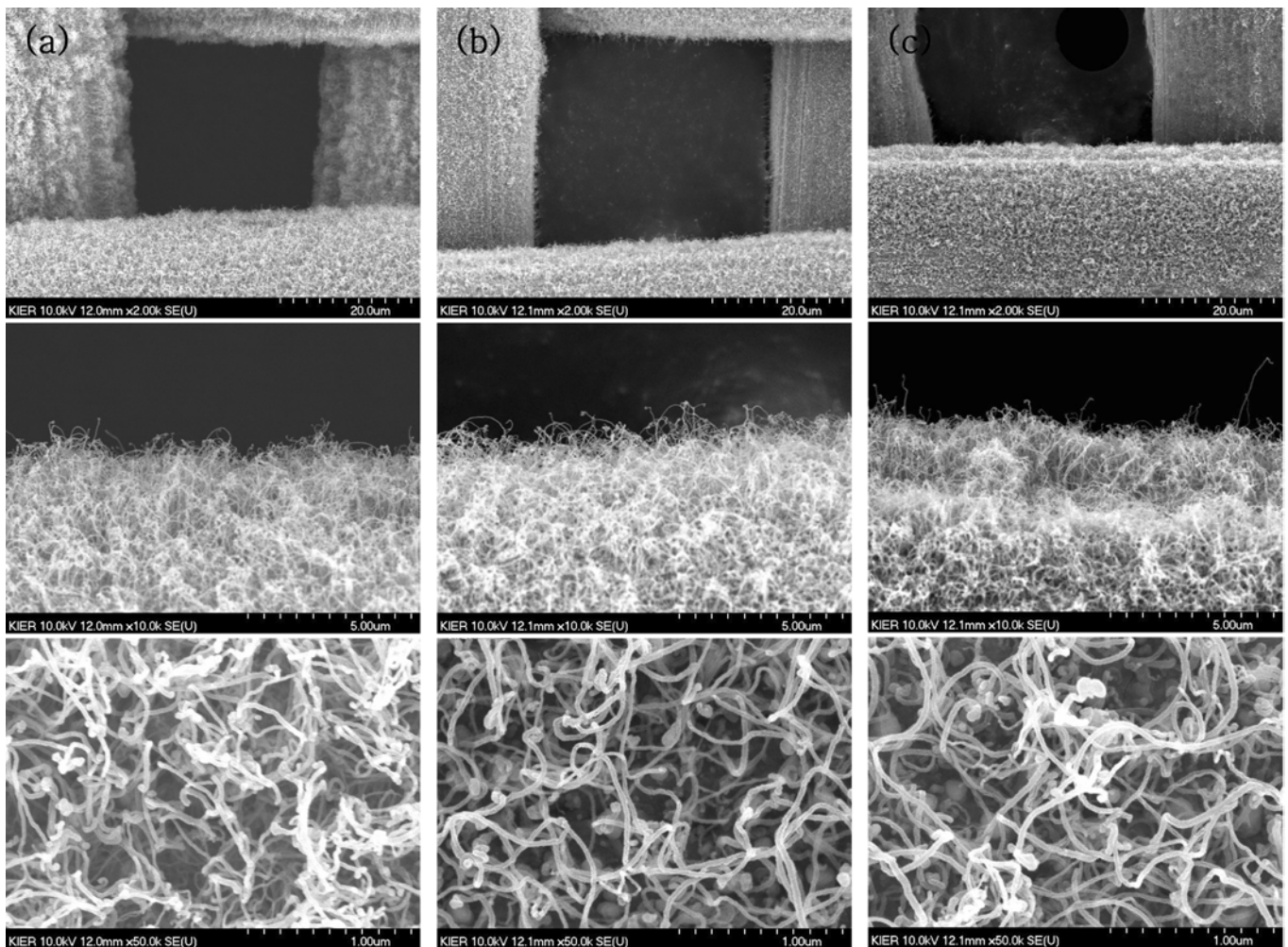


Fig. 11. SEM images of carbon nano-materials grown from catalytic particles on meshes activated by the reduction with H_2 gas of 400 sccm mixed with Ar gas of 1000 sccm at 600°C during different reduction times, (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 30 min. CNTs are grown at 600°C for 10 min when the flow rates of C_2H_2 , Ar, and H_2 gases are 10, 1000, and 0 sccm, respectively.

소나노섬유로 변하는 것을 알 수 있었다. 이는 탄소 나노 필라멘트 성장 시 다량의 수소 가스가 공급됨으로 인하여 큰 촉매입자들이 추가적인 환원으로 더욱 더 활성화되어 탄소와의 친화도가 더 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

지금까지의 SEM 사진에서 살펴보았던 작은 직경의 탄소 나노 필라멘트와 큰 직경의 탄소 나노 필라멘트의 내부 구조 형상을 관찰하기 위하여 TEM 사진을 촬영하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 작은 직경의 탄소 나노 필라멘트는 직경 10 nm 이하의 다중벽 나노구조의 속이 빈 탄소나노튜브였으며, 큰 직경의 탄소 나노 필라멘트는 속이 찬 직경 100 nm 수준의 탄소나노섬유임을 알 수 있었다. 합성된 탄소나노튜브는 그 내부에 신장된(elongated) 작은 촉매입자들이 산발적으로 존재하였고, 탄소나노섬유 내부에는 고깔모자형상의 큰 촉매입자가 존재하였으며, 이로부터 탄소나노튜브는 작은 촉매입자로부터 성장되었고, 탄소나노섬유는 큰 촉매입자로부터 성장되었음을 유추할 수 있다.

금속 메쉬의 환원 전처리 시간이 탄소나노물질의 성장에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, Fig. 6에서와 같이 수소 400 sccm과 아르곤 1,000 sccm을 공급하면서 600°C 의 온도에서 10, 20, 30 min 동

안 환원 전처리된 메쉬의 표면으로부터 수소의 공급 없이 아세틸렌 10 sccm과 아르곤 1,000 sccm을 공급하면서 600°C 의 합성온도에서 10 min 동안 탄소나노물질을 성장시킨 결과, Fig. 11에서와 같은 탄소나노튜브가 성장된 SEM 사진을 얻었다. 저배율의 SEM 사진으로부터 볼 수 있듯이 전반적인 탄소나노튜브의 성장 상태는 환원 전처리 시간이 길어질수록 더 양호하였으며, 고배율의 SEM 사진에서 나타난 바와 같이 균일한 탄소나노튜브들이 조밀한 분포로 더 길게 성장하는 경향을 보였다.

그러나 수소 400 sccm과 아르곤 1,000 sccm을 공급하면서 600°C 의 온도에서 10, 20, 30 min 동안 환원 전처리한 금속 메쉬의 표면으로부터 아세틸렌 10 sccm, 아르곤 1,000 sccm, 수소 400 sccm을 공급하면서 600°C 의 합성온도에서 10 min 동안 탄소나노물질을 성장시킨 결과, Fig. 12에서와 같이 Fig. 11과는 다른 SEM 사진을 얻을 수 있었다. 환원처리 시간이 작은 경우는 가는 직경의 탄소나노튜브와 굵은 직경의 탄소나노섬유가 혼재하여 성장되었지만, 환원처리 시간이 긴 경우는 큰 직경의 탄소나노섬유들이 높은 수밀도로 성장되어 탄소나노섬유 성장층이 박피되는 현상이 초래되었다.

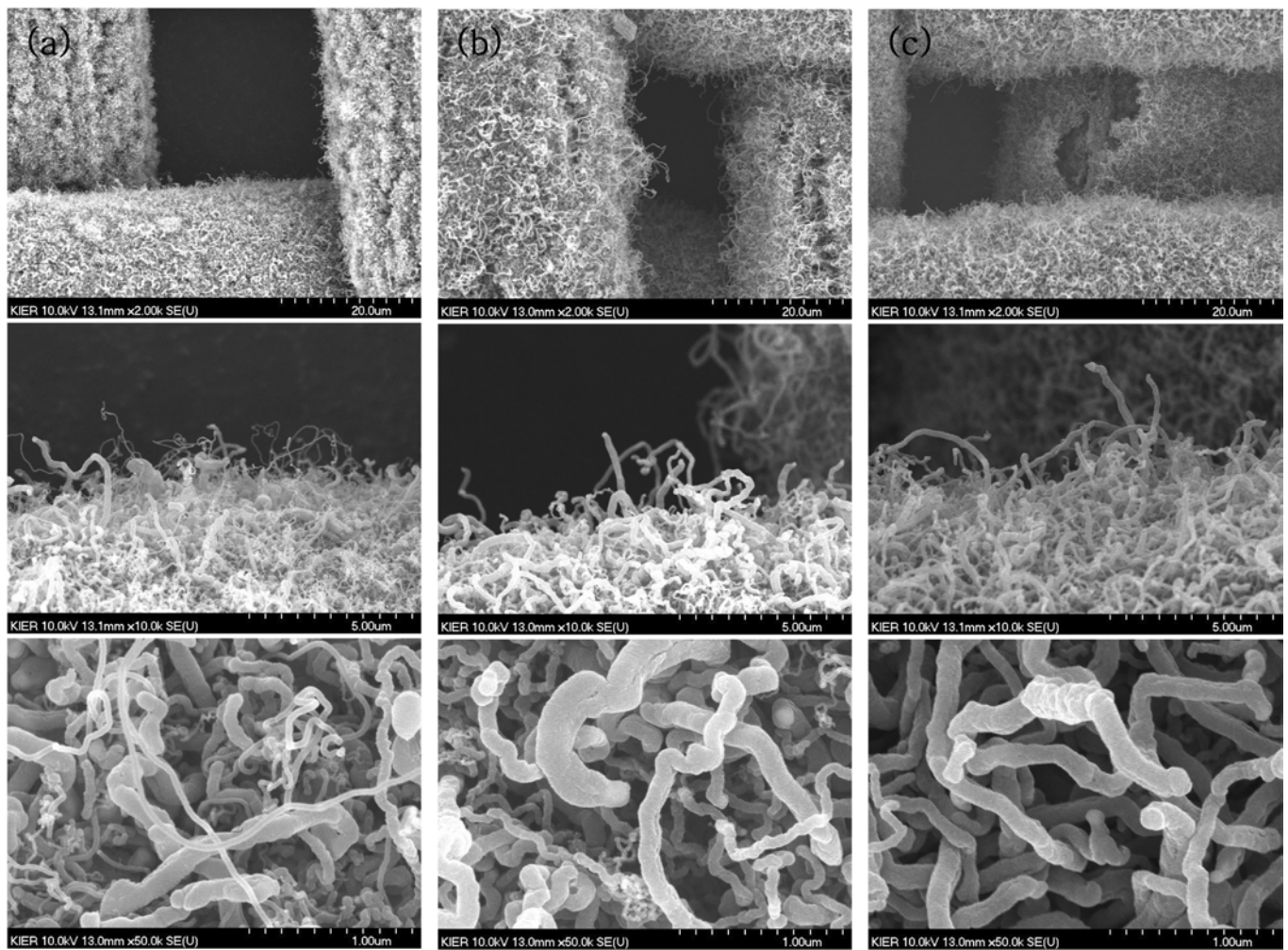


Fig. 12. SEM images of carbon nano-materials grown from catalytic particles on meshes activated by the reduction with H_2 gas of 400 sccm mixed with Ar gas of 1000 sccm at $600^\circ C$ during different reduction times, (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 30 min. CNTs are grown at $600^\circ C$ for 10 min when the flow rates of C_2H_2 , Ar, and H_2 gases are 10, 1000, and 400 sccm, respectively.

4. 결 론

스테인리스 스틸 재질의 금속 메쉬를 지지체로 사용하여 그 표면의 환원 전처리 조건과 수소 공급 조건에 따른 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유와 같은 VGCF 나노물질의 성장 상태를 비교 분석하였다.

수소 가스를 이용하여 금속 메쉬 표면을 환원 처리한 결과, 큰 촉매입자와 작은 촉매입자들이 그 표면에 이중 모드의 분포로 혼재하여 생성되었으며, 환원 전처리를 위하여 공급되는 수소 가스의 유량이 증가함에 따라 형성되는 촉매입자의 절대적인 수는 증가하는 경향을 보였다. 그리고 수소 가스가 일정하게 공급되는 조건하에서 환원 전처리 시간을 증가시키에 따라 생성되는 촉매입자의 수도 다소 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 생성된 큰 촉매입자와 작은 촉매입자들은 VGCF 나노물질의 성장에 직접적인 영향을 미쳤다.

금속 표면의 환원 전처리에 사용된 수소 가스 유량이 증가함에 따라, VGCF 나노물질 합성 시 수소 가스가 공급되지 않는 경우는 작은 촉매입자로부터 균일한 직경의 탄소나노튜브들이 성장되었으며 그 수밀도는 다소 감소하는 경향을 보였다. 그러나 VGCF 나노

물질 합성 시 수소 가스가 공급되는 경우는 성장되는 탄소나노물질이 작은 직경의 탄소나노튜브에서 큰 직경의 탄소나노섬유로 천이되는 현상이 나타났다. 그리고 금속 표면의 환원 전처리 시간이 길어짐에 따라, VGCF 나노물질의 합성 시 수소 가스가 공급되지 않는 경우는 균일한 직경의 탄소나노튜브들이 성장되었고 그 길이도 증가하는 경향을 보였으나, VGCF 나노물질 합성 시 특정 량의 수소 가스가 공급된 경우는 환원 전처리 시 수소 유량이 증가하는 경우에서와 마찬가지로 성장된 탄소나노물질들이 작은 직경의 탄소나노튜브에서 큰 직경의 탄소나노섬유로 천이되었다.

참고문헌

1. Thostenson, E. T., Ren, Z. and Chou, T.-W., "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review," *Composites Sci. Technol.*, **61**(13), 1899-1912 (2001).
2. Lu, W. and Chung, D. D. L., "Anodic Performance of Vapor Derived Carbon Filaments in Lithium-Ion Secondary Battery," *Carbon*, **39**(4), 493-496(2001).

3. Park, C., Engel, E. S., Crowe, A., Gilbert, T. R. and Rodriguez, N. M., "Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents from Water," *Langmuir*, **16**(21), 8050-8056(2000).
4. Shaffer, M. S. P., Fan, X. and Windle, A. H., "Dispersion and Packing of Carbon Nanotubes," *Carbon*, **36**(11), 1603-1612(1998).
5. Biro, L. P., Bernado, C. A., Tibbets, G. G. and Lambin, Ph., "Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins. Differing Applications?," *Nato Sci. Ser. Ser. E: Appl. Sci.*, **372**, 85-ff(2001).
6. An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J.-M., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. S. and Lee, Y. H., "Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes Electrodes," *Adv. Funct. Mater.*, **11**(5), 387-392(2001).
7. Johnson, D. F., Craft, B. J. and Jaffe, S. M., "Adhered Supported Carbon Nanotubes," *J. Nanopart. Res.*, **3**(1), 63-71(2001).
8. Vander Wal, R. L. and Hall, L. J., "Carbon Nanotube Synthesis upon Stainless Steel Meshes," *Carbon*, **41**(4), 659-672(2003).
9. Pan, C., Liu, Y., Cao, F., Wang, J. and Ren, Y., "Synthesis and Growth Mechanism of Carbon Nanotubes and Nanofibers from Ethanol Flames," *Micron*, **35**(6), 461-468(2004).