



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2012-0092344

(43) 공개일자

2012년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호

10-2011-0012339

(22) 출원일자

2011년02월11일

심사청구일자

2011년02월11일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

안화승

서울특별시 성북구 선잠로2길 128 (성북동)

윤한결

인천광역시 남구 인하로120번길 14, 세왕아트홈 203호 (용현동)

김준

서울특별시 양천구 오목로40길 17, 201호 (신정동, 럭키아파트)

(74) 대리인

이원희

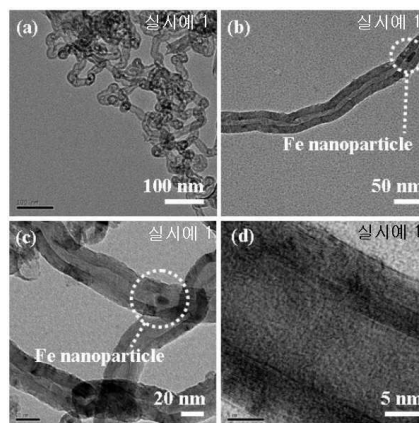
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 금속유기구조체(MOFs)를 이용한 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유

(57) 요약

본 발명은 금속유기구조체(MOFs)를 촉매로 이용한 탄소나노튜브의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브에 관한 것으로, 상세하게는 탄소나노튜브의 제조를 위한 원료가스 및 이송가스의 혼합비율을 조절하는 단계(단계 1); 및 화학기상증착 장치 내부에 금속유기구조체(metal-organic frameworks)를 장입한 후 상기 단계 1에서 조절된 혼합가스를 공급하고 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 금속유기구조체(MOFs)를 이용한 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법은 높은 비율의 금속이 화합물 내에 균일한 위치에 포함된 금속유기구조체를 추가적인 공정을 거치지 않고 바로 탄소나노튜브를 제조할 수 있는 촉매 지지체로 이용할 수 있다. 또한, 추가로 촉매금속을 첨가할 필요가 없으며, 금속유기구조체가 포함하는 아로마틱 벤젠 링은 탄소 원료 물질로서의 작용을 하여 탄소나노튜브의 제조를 촉진할 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010K000128

부처명 교육과학기술부

연구사업명 이산화탄소 저감 및 처리기술개발사업

연구과제명 CO₂ 흡착성능 향상을 위한 MOF 및 제올라이트계 다공성 흡착제 제조기술 및 표면 처리 공정기술 개발

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.04.01 ~ 2011.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브의 제조를 위한 원료가스 및 이송가스의 혼합비율을 조절하는 단계(단계 1); 및

화학기상증착 장치 내부에 금속유기구조체(metal-organic frameworks)를 장입한 후 상기 단계 1에서 조절된 혼합가스를 공급하고 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 원료가스는 아세틸렌 또는 에틸렌인 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 이송가스는 아르곤 가스인 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 원료가스는 50 내지 150 ml/min의 유량으로 공급되는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 원료가스와 이송가스의 혼합비율은 1 : 14 부피비인 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 조절된 혼합가스는 수소가스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 수소가스는 원료가스에 대하여 1 : 5의 부피비로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 금속유기구조체는 철, 니켈 또는 코발트를 포함하는 금속유기구조체인 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 금속유기구조체는 철-벤젠티리카르복실레이트(iron 1,3,5-benzenetricarboxylate)인 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 금속유기구조체는 금속유기구조체에 대하여 10 내지 30 중량%인 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 화학기상증착은 600 내지 900 °C의 온도에서 30 내지 60 분간 수행되는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 단계 2에서 성장된 탄소나노튜브를 열처리, 산처리, 또는 열처리 및 산처리하여 미반응 금속유기구조체와 무정형 탄소를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 열처리는 450 내지 500 °C의 온도에서 10 내지 30 분간 수행되는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 산처리는 불산을 이용하여 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 금속유기구조체를 촉매로 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 15

금속유기구조체를 촉매로 이용하는 화학기상증착법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속유기구조체(MOFs)를 이용하여 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유를 제조하는 방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 하나의 탄소 원자가 3개의 다른 탄소 원자와 결합하여 육각형 벌집 모양의 튜브 형태를 이루고, 직경이 수 내지 수십 나노미터 범위로 매우 작은 탄소 동소체이다. 탄소 동소체(allotrope)의 하나인 풀러렌(fullerene, C₆₀)은 1985년에 처음 발견되었고, 1991년에는 전기 방전법을 사용하

여 흑연 음극선상에 형성시킨 탄소 덩어리를 투과전자현미경(TEM)으로 분석하는 과정 중 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하여 Nature에 처음으로 발표되었다. 탄소나노튜브는 구조에 따라 한 겹으로 된 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube)와 여러 겹의 탄소나노튜브가 동심원 상을 이루는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube)로 크게 분류된다.

[0003] 탄소나노튜브의 합성방법으로는 아크방전법, 레이저 어블레이션(laser ablation)법, 화학 기상 증착법, 기상 합성법 등이 있고, 화학 기상 증착법은 다시 핫 필라멘트 플라즈마 화학 기상 증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학 기상 증착법 및 열 화학 기상 증착법으로 분류할 수 있으며, 탄소나노튜브를 대량으로 생산가능한 열화학 기상 증착법이 주로 이용되고 있다.

[0004] 열화학 기상 증착법은 주로 아세틸렌이나 에틸렌을 원료가스로 하여 철, 니켈 등의 촉매금속 박막 위에 탄소나노튜브를 형성하며, 촉매금속 박막의 표면을 HF나 NH₃로 전처리하여 나노튜브의 성장을 용이하게 한다. 열화학 기상 증착법에서는 원료가스를 분해하기 위한 에너지원으로 기판을 가열하기 위한 열만이 이용되므로 장비의 제작이 용이하고, 온도의 균일성만 보장된다면 대면적에 균일한 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나 철, 니켈, 코발트 등의 촉매금속을 기판상에 균일하고 고르게 분포하도록 증착시키는 것이 어려운 단점이 있다.

[0005] 이에 본 발명자들은 열화학 기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 제조하는 방법을 연구하던 중 촉매금속을 기판상에 고르게 분포시켜 탄소나노튜브를 제조할 수 있고 금속유기구조체를 촉매로 사용하여 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유를 제조할 수 있는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 금속유기구조체(MOFs)를 이용한 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄소나노튜브의 제조를 위한 원료가스 및 이송가스의 혼합비율을 조절하는 단계(단계 1); 및 화학기상증착 장치 내부에 금속유기구조체(metal-organic frameworks)를 장입한 후 상기 단계 1에서 조절된 혼합가스를 공급하고 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 금속유기구조체(MOFs)를 이용한 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유는 금속이 높은 비율로 화합물 내의 균일한 위치에 포함된 금속유기구조체를 촉매지지체로 사용하여 추가적인 공정없이 탄소나노튜브를 제조할 수 있고, 촉매 지지체로 이용할 수 있는 특징이 있다. 또한, 상기 금속유기구조체는 추가로 촉매금속을 첨가할 필요가 없으며, 금속유기구조체가 포함하는 아로마틱 벤젠링은 탄소 원료 물질로 작용하여 탄소나노튜브의 제조를 촉진할 수 있다. 탄소나노튜브를 제조하기 위한 탄소 원료 물질로 열에 의한 분해시 가장 낮은 활성화 에너지를 가지며, 촉매금속과의 고용도가 큰 아세틸렌을 사용하여 열분해에 의해 쉽게 탄소를 공급할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브는 뛰어난 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계방출 특성, 고효율의 수소저장매체 특성 등을 가짐으로써 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등 고부가 미래기술에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 철-벤젠트리카르복실레이트의 구조를 나타낸 원자모형도이고;
- 도 2는 본 발명의 제조방법에서 이용되는 탄소나노튜브 제조장치를 나타낸 개략도이고;
- 도 3은 철-벤젠트리카르복실레이트의 X-선 회절분석(a), 비표면적 분석(b), 열중량 분석 그래프(c) 및 주사전자현미경 사진(d) 이고;
- 도 4는 탄소나노튜브의 미세구조를 나타낸 주사전자현미경 사진이고;
- 도 5는 실시예 1의 탄소나노튜브의 미세구조를 나타낸 투과전자현미경 사진이고;
- 도 6은 실시예 1의 탄소나노튜브를 라만분광법으로 분석한 그래프이고;
- 도 7은 실시예 1의 탄소나노튜브를 열중량 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명은 탄소나노튜브의 제조를 위한 원료가스 및 이송가스의 혼합비율을 조절하는 단계(단계 1); 및
- [0011] 화학기상증착 장치 내부에 금속유기구조체(metal-organic frameworks)를 장입한 후 상기 단계 1에서 조절된 혼합가스를 공급하고 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 금속유기구조체를 이용한 다중벽 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0013] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 1은 탄소나노튜브의 제조를 위한 원료가스 및 이송가스의 혼합비율을 조절하는 단계이다. 상기 원료가스로는 아세틸렌(C_2H_2), 에틸렌 가스 등이 이용될 수 있으며, 아세틸렌(C_2H_2) 가스를 원료가스로 이용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 아세틸렌(C_2H_2)가스는 탄소나노튜브를 제조하기 위한 원료가스로, 고온에서 열분해가 되고, 분해된 탄소 원자들에 의해 탄소나노튜브를 형성시킬 수 있다. 상기 아세틸렌(C_2H_2) 가스는 열분해 시 가장 낮은 활성화에너지를 갖기 때문에 열분해에 의해 탄소공급이 원활하게 되는 장점이 있으며, 금속촉매와의 고용도가 큰 특징이 있다.
- [0014] 상기 이송가스는 아르곤 가스인 것이 바람직하다. 아르곤 가스는 탄소나노튜브가 고온에서 연소되는 것을 방지하고, 원료가스를 운송하는 역할을 한다.
- [0015] 상기 원료가스의 유량은 50 내지 150 ml/min인 것이 바람직하다. 원료가스의 유량이 50 ml/min 미만인 경우에는 탄소 나노 튜브의 생성에 필요한 충분한 양의 탄소원료가스를 제공하지 못하여 탄소나노튜브 전체 생성량이 저하되는 문제가 있고, 원료가스의 유량이 150 ml/min를 초과하는 경우에는 무정질 탄소가 과도하게 생성되는 문제가 있다.
- [0016] 이때 상기 단계 1에서 원료가스 및 이송가스의 혼합비율이 조절된 혼합가스는 원료가스와 이송가스의 부피비율이 1 : 14 인 것이 바람직하다. 상기 혼합가스 중 원료가스의 비율이 더 높아지는 경우에는 과도한 양의 탄소가 공급됨에 따라 무정질 탄소가 형성되는 문제가 있고, 이송가스의 비율이 더 높아지는 경우에는 탄소나노튜브가 성장할 수 있는 충분한 탄소가 공급되지 않는 문제가 있다.
- [0017] 또한, 상기 단계 1에서 원료가스 및 이송가스의 혼합비율이 조절된 혼합가스는 수소가스를 더 포함할 수 있다. 상기 수소가스는 탄소나노튜브의 원료인 탄화수소가스의 분해를 촉진시켜 탄소나노튜브의 성장을 촉진시킬 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 단계 1에서 원료가스, 이송가스 및 수소가스의 혼합비율이 조절된 혼합가스는 원료가스, 이송가스 및 수소가스의 부피비율이 1 : 14 : 5 인 것이 바람직하다. 상기 혼합가스 중 수소가스의 비율이 더 높아지는 경우에는 원료가스가 가열에 의해 과잉 분해되어 무정질 탄소가 다량 형성되고, 이에 따라 탄소나노튜브의 성장을 저해되는 문제가 있다.

- [0019] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 조절된 원료가스와 이송가스를 장치 내부에 장입되어 있는 금속유기구조체(metal-organic frameworks, MOFs)에 공급하고 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계이다. 상기 금속유기구조체는 금속 이온 또는 금속집합체(metal clusters)가 구조체의 꼭지점에 위치하고, 금속 이온 또는 금속집합체와 배위결합이 가능한 다양한 유기 리간드가 연결된 구조체로써, 넓은 비표면적을 가지므로 주로 가스의 분리/흡착 및 저장 등에 이용되고 있으며, 최근에는 제올라이트를 대체하는 촉매로도 이용되고 있다. 상기 단계 2에서는 상기의 특징을 가지는 금속유기구조체를 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 촉매지지체로 이용하며, 화학기상증착법을 통해 탄소나노튜브를 성장시킨다. 탄소나노튜브의 성장은 탄소나노튜브 내부에 있는 촉매입자의 위치에 따라 팁 성장(Tip growth)과 바닥 성장(base growth)으로 나눌 수 있다. 상기 팁 성장은 탄소나노튜브의 끝 부분에 촉매입자가 존재하는 것으로, 촉매금속의 바닥부분으로 탄소나노튜브가 성장된다. 상기 바닥 성장은 탄소나노튜브의 바닥 부분에 촉매입자가 존재하는 것으로, 촉매금속의 상부로 탄소나노튜브가 성장된다. 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장은 고온의 열이 가해져 열분해된 탄화수소가 촉매 입자 내로 침투, 포화되는 과정을 거치고, 포화된 촉매 입자로부터 탄소들이 석출되며 수행된다. 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 내부에는 금속입자가 존재하며, 상기 금속입자의 위치에 의하여 탄소나노튜브의 성장방식을 알 수 있다.
- [0020] 이때, 상기 단계 2의 금속유기구조체는 철, 니켈, 코발트 등의 금속을 포함하는 금속유기구조체인 것이 바람직하다. 상기 금속들은 탄소나노튜브를 제조하는데 촉매로 사용되는 금속들로, 지지체 물질에 상기 금속들을 담지한 후 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있으나, 많은 양의 촉매금속을 균일한 위치에 고르게 분산시키는 것이 매우 어려운 문제가 있다. 본 발명에 따른 금속유기구조체는 철, 니켈, 코발트 등의 금속들이 균일한 사이트(site)에 위치하고, 촉매지지체로 이용될 수 있어, 탄소나노튜브를 고르게 성장시킬 수 있다.
- [0021] 상기 단계 2의 금속유기구조체는 금속유기구조체에 대하여 10 내지 30 중량%인 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 금속유기구조체가 상기 범위의 금속을 포함함으로써, 추가적인 금속의 첨가 없이 바로 탄소나노튜브의 성장을 위한 촉매로 이용할 수 있다.
- [0022] 상기 단계 2의 금속유기구조체는 철-벤젠트리카르복실레이트(iron 1,3,5-benzenetricarboxylate)인 것이 바람직하며, 상기 철-벤젠트리카르복실레이트의 구조는 도 1에 나타내었다. 상기 철-벤젠트리카르복실레이트는 다량의 철(Fe)이 균일한 사이트(site)에 위치하고 있으며, 구조체 내에 방향족 벤젠고리를 포함함으로써 탄소나노튜브의 원료로도 이용될 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 단계 2의 탄소나노튜브의 성장은 600 내지 900 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 탄소나노튜브의 성장이 600 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우 탄화수소가스의 열분해가 원활하지 못하여 탄소가 공급되지 않으므로 탄소나노튜브가 성장되지 않는 문제가 있고, 탄소나노튜브의 성장이 900 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우 무정형 탄소물질이 과도하게 생성되어 추가적인 후처리 공정이 수행되어야 하며, 후처리 공정에 의해서도 무정형 탄소물질이 완벽하게 제거되지 않는 문제가 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법은 상기 단계 2에서 성장된 탄소나노튜브에 열처리, 산처리 각각을 사용하거나 산처리와 열처리 모두를 사용하여 미반응 금속유기구조체와 무정형 탄소를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계 2에서 성장된 탄소나노튜브에는 미반응 금속유기구조체와 일부 무정형 탄소가 존재하며, 상기 미반응 금속유기구조체와 무정형 탄소를 제거하는 공정이 수행되어야 한다. 상기 열처리 및 산처리에 의하여 미반응 금속유기구조체 및 무정형 탄소는 제거될 수 있으며, 탄소나노튜브로부터 미반응 금속유기구조체와 무정형 탄소를 연소시켜 제거하기 위하여 상기 열처리는 450 내지 500 °C의 온도에서 10 내지 30 분간 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위를 벗어나는 고온에서 열처리가 수행되는 경우에는 성장된 탄소나노튜브가 연소되는 문제가 있다.
- [0025] 또한, 탄소나노튜브로부터 미반응 금속유기구조체와 무정형 탄소를 제거하기 위하여 상기 단계 3의 산처리는 불산으로 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 불산의 농도는 50% 인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유의 제조방법은 종래의 탄소나노튜브 제조방

법과 비교하여 촉매로 이용되는 금속유기구조체에 Fe 등의 금속이 다량으로 포함되어 있어서 추가로 금속을 도핑할 필요가 없고, 금속원자가 금속유기구조체 내부의 균일한 위치에 존재하고 있기 때문에 탄소나노튜브가 균일한 위치에서 성장한다. 또한, 금속유기구조체 내의 아로마틱 벤젠링이 탄소나노튜브의 생성에 원료 물질로써 이용됨으로써, 탄소나노튜브의 수율이 우수한 효과가 있어, 탄소나노튜브의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0027] 본 발명은 금속유기구조체를 촉매로 이용하는 화학기상증착법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 제공한다.

[0028] 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 기계적 특성, 전기적 선택성, 전계방출 특성이 우수하며, 다량의 수소를 저장할 수 있어 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등의 고부가가치 기술에 이용할 수 있다.

[0029] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0030] <실시예 1> 탄소나노튜브의 제조 1

[0031] 단계 1: 이송가스인 아르곤, 원료가스인 아세틸렌 및 수소가스를 14 : 1 : 5의 부피비로 혼합되게 각각의 가스를 혼합한 후 아르곤, 아세틸렌 및 수소가스의 총 가스유량은 아르곤 100 ml/min 을 기준으로 조절하였다.

[0032] 단계 2: 철-벤젠트리카르복실레이트(iron 1,3,5-benzenetricarboxylate) 0.1g을 알루미늄아 보트에 고르게 분산시킨 후, 상기 알루미늄아 보트를 퀴즈관 내부에 장입하였다. 이 후 상기 단계 1에서 조절된 혼합가스를 퀴즈관으로 공급하며 2 ℃/min의 속도로 700 ℃까지 승온시킨 후 700 ℃의 온도를 1 시간 동안 유지시켜 열화학기상증착을 통해 탄소나노튜브를 성장시켰다. 상기 화학기상증착은 도 2에 도시한 탄소나노튜브 제조장치를 이용하여 수행하였다.

[0033] 단계 3: 상기 단계 2에서 성장된 탄소나노튜브를 470 ℃의 온도에서 20 분간 열처리한 후, 50% 불산으로 24 시간 동안 산처리하여 미반응 금속유기구조체와 무정형 탄소를 제거하였으며, 탈 이온수를 이용하여 수차례 세척한 후 60 ℃의 온도에서 건조하여 탄소나노튜브를 세척하였다.

[0034] <실시예 2> 탄소나노섬유의 제조 1

[0035] 상기 실시예 1의 단계 1에서 아르곤, 아세틸렌 및 수소가스의 총 가스유량이 아르곤 200 ml/min 을 기준으로 조절된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소나노섬유를 제조하였다.

[0036] <실시예 3> 탄소나노튜브의 제조 2

[0037] 상기 실시예 1의 단계 2에서 800 ℃의 온도를 1 시간 동안 유지시켜 열화학기상증착을 통해 탄소나노튜브를 성장시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소나노튜브를 제조하였다.

[0038] <실시예 4> 탄소나노튜브의 제조 3

[0039] 상기 실시예 1의 단계 2에서 900 ℃의 온도를 1 시간 동안 유지시켜 열화학기상증착을 통해 탄소나노튜브를 성장시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소나노튜브를 제조하였다.

표 1

	온도 (°C)	원료가스	아르곤 가스 (Ar, ml/min)	탄소나노튜브조성 (%)
실시예 1	700	아세틸렌	100	F(25), T(60), AC(15)
실시예 2	700	아세틸렌	200	F(70), T(20), AC(10)
실시예 3	800	아세틸렌	100	F(15), T(50), AC(35)
실시예 4	900	아세틸렌	100	F(10), T(30), AC(60)

[0040]

[0041]

F : 탄소나노섬유

[0042]

T : 탄소나노튜브

[0043]

AC : 무정형 탄소 물질

[0044]

분석

[0045]

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법에서 사용되는 철-벤젠티리카르복실레이트(iron 1,3,5-benzenetricarboxylate)의 특성을 분석하기 위하여, X-선 회절분석, 비표면적 분석, 열중량 분석 및 주사전자현미경을 이용한 미세구조 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0046]

도 3에 나타난 바와 같이, X-선 회절분석을 통하여 철-벤젠티리카르복실레이트가 결정형 금속유기구조체인 것을 알 수 있으며, 비표면적 분석을 통하여 880 m²/g의 높은 비표면적을 가지고, 0.44 cm³/g의 큰 기공을 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 열중량 분석을 통하여 약 300 °C의 온도에서 유기물질이 연소됨으로써 중량이 급격히 낮아지는 것을 알 수 있으며, 주사전자현미경을 이용한 미세구조 분석을 통하여 많은 기공을 가지는 미세입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

[0047]

<실험예 1> 미세구조 분석

[0048]

(1)주사전자현미경을 통한 미세구조 분석

[0049]

탄소나노튜브의 미세구조를 분석하기 위하여 실시예 1 내지 4의 탄소나노튜브를 주사전자현미경을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0050]

도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예들에 의해 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유가 제조되는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 4의 900 °C 온도에서 화학기상증착이 수행된 경우에는 무정질 탄소 성분이 제조되는 경향이 있지만, 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유가 제조되는 것을 알 수 있다. 열처리 및 산처리를 포함하는 후처리가 수행되지 않은 경우 무정질 탄소 성분 및 미반응 금속유기구조체가 잔류하는 것을 알 수 있다. 상기 무정질 탄소 성분 및 미반응 금속유기구조체는 열처리 및 산처리에 의하여 제거될 수 있으며, 이에 따라 본 발명에 따른 제조방법으로 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0051]

(2)투과전자현미경을 통한 미세구조 분석

[0052]

탄소나노튜브의 미세구조를 분석하기 위하여 실시예 1의 탄소나노튜브를 투과전자현미경을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0053]

도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 탄소나노튜브는 내부 공간이 비어있는 대나무 구조의 탄소나노튜브인 것을 알 수 있으며, 촉매지지체로 사용된 철-벤젠티리카르복실레이트의 철(Fe)이 탄소나노튜브내에 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 철(Fe)이 탄소나노튜브의 끝 부분에 존재함에 따라 팁 성장(tip growth)으로 탄소나노튜브가 제조된 것을 알 수 있다. 이를 통하여 본 발명에 따른 제조방법으로 탄소나노튜브가 원활히 제조된 것을 알 수 있다.

[0054]

<실험예 2> 라만분광분석

[0055] 본 발명에 따른 실시예 1의 탄소나노튜브를 라만분광법을 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0056] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 탄소나노튜브는 기존의 방법으로 제조된 탄소나노튜브들과 유사한 스펙트럼을 나타내어 본 발명에 따른 제조방법으로 탄소나노튜브가 제조되었음을 알 수 있다. 이때, D로 표기된 부분은 탄소나노튜브 외의 불순물 또는 무정형 탄소물질의 라만 활동도를 나타내며, G로 표기된 부분은 흑연화된 탄소나노튜브의 라만 활동도를 의미한다.

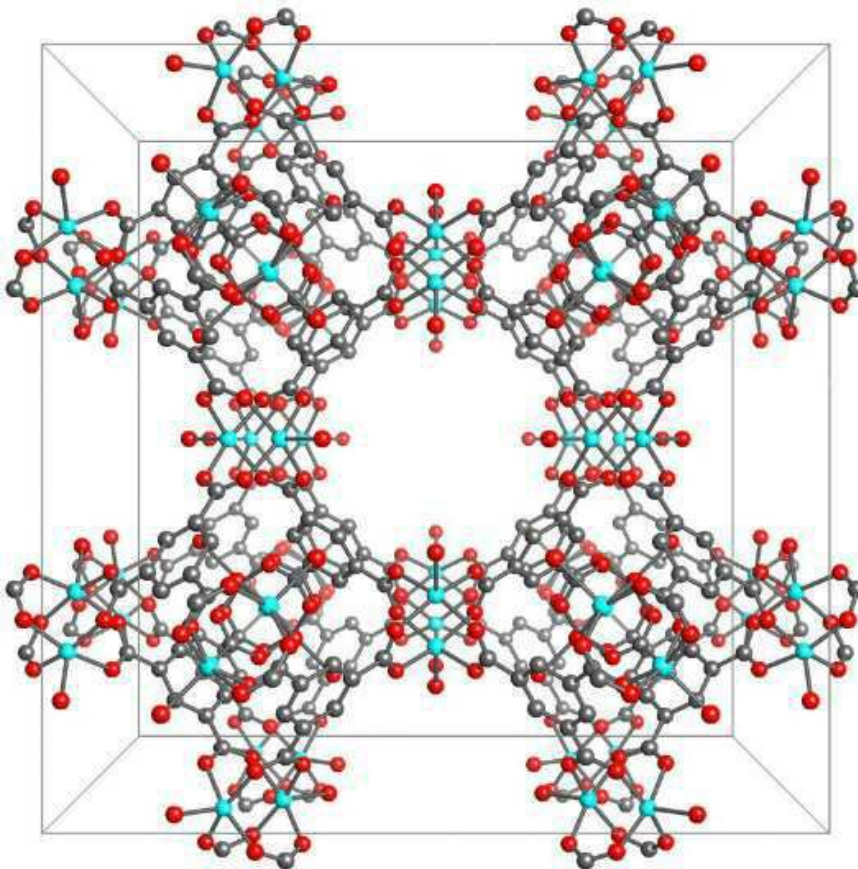
[0057] <실험예 3> 열중량 분석

[0058] 온도에 따른 중량변화를 관찰하기 위하여 본 발명에 따른 실시예 1의 탄소나노튜브를 열중량 분석하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

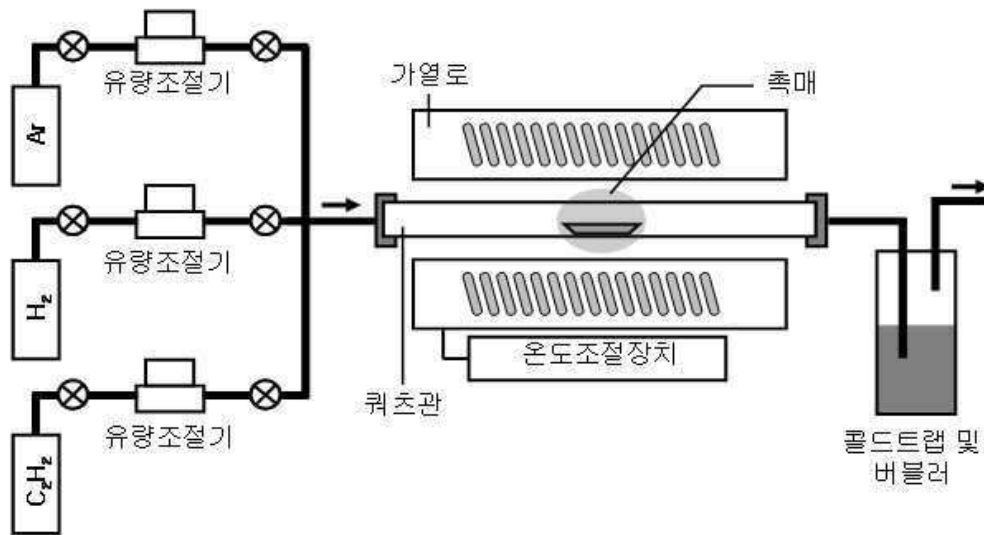
[0059] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 탄소나노튜브는 550 내지 650 °C의 온도에서 95% 이상 질량이 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브가 고온에서 연소됨에 따라 질량이 감소한 것으로, 종래의 방법으로 제조되는 탄소나노튜브의 열중량분석 결과와 일치한다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 제조방법으로 탄소나노튜브가 제조되는 것을 확인할 수 있다.

도면

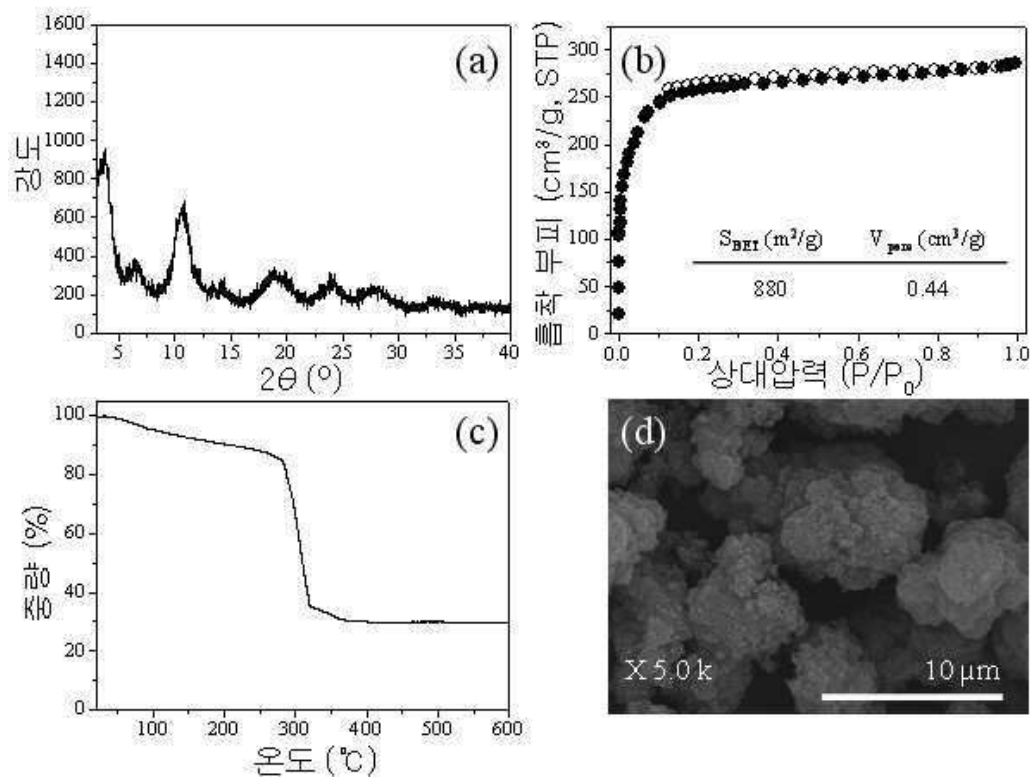
도면1



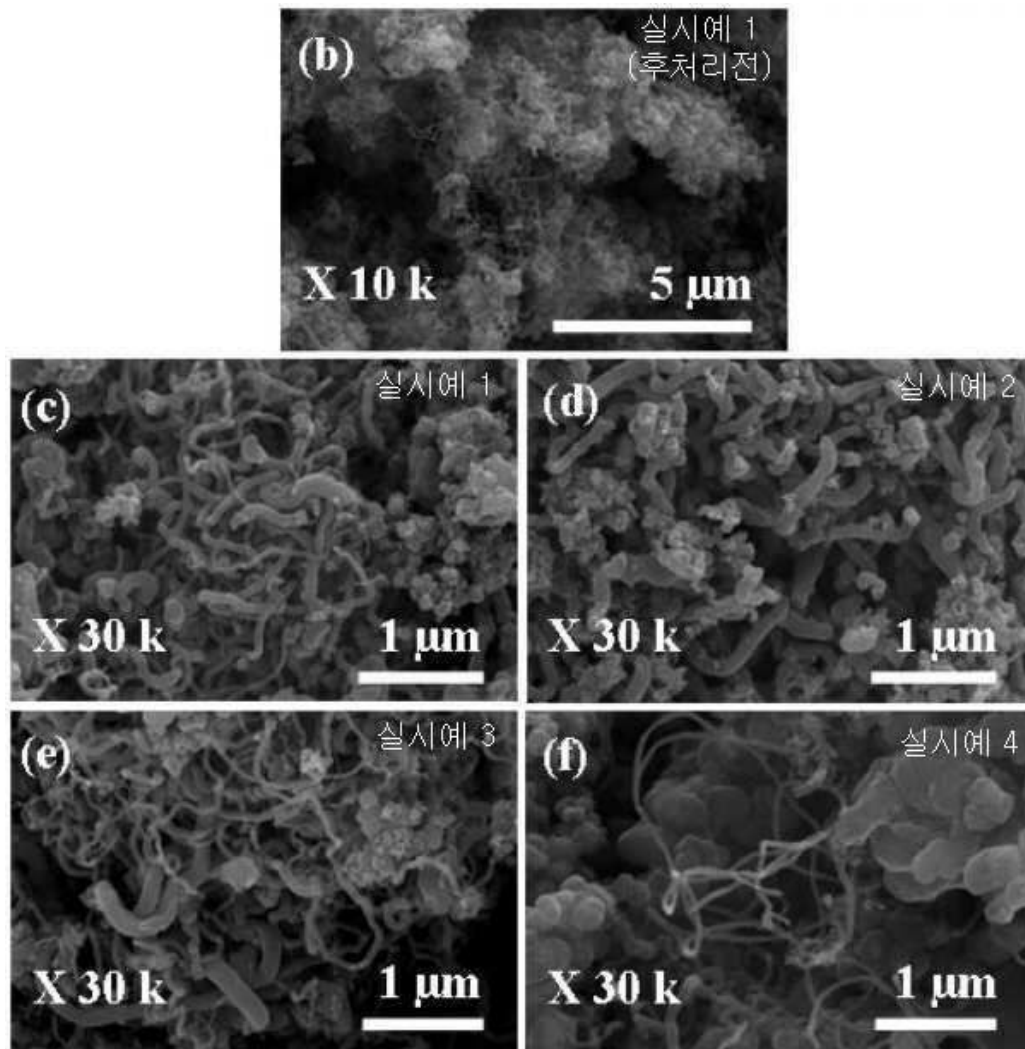
도면2



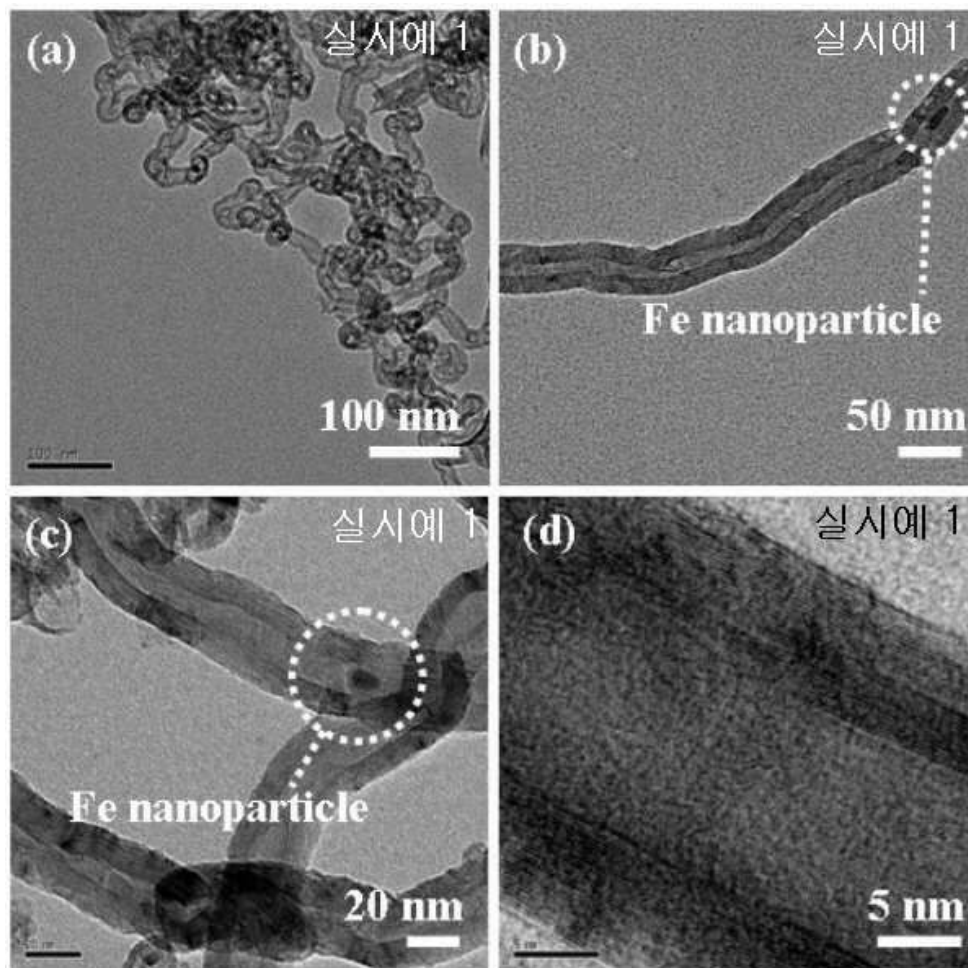
도면3



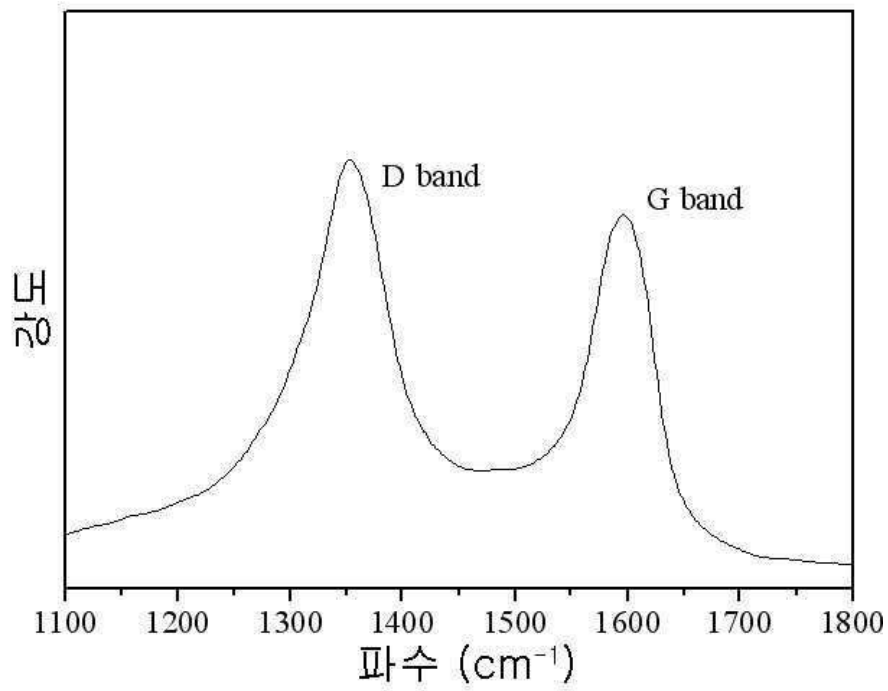
도면4



도면5



도면6



도면7

