



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0006111
(43) 공개일자 2011년01월20일

(51) Int. Cl.

B01J 23/88 (2006.01) *B01J 23/02* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0063600

(22) 출원일자 2009년07월13일

심사청구일자 2009년07월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이철진

서울특별시 강북구 수유5동 498-13

최상규

서울특별시 중랑구 묵동 240-52

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

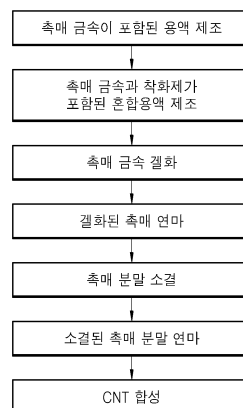
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 촉매 제조 방법 및 탄소나노튜브의 합성방법

(57) 요약

촉매화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 합성방법에 관련되며, 적절한 공정 조건의 졸-겔법에 의한 촉매 제조 및 이를 이용하는 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브의 합성방법이 개시된다. 촉매 제조에서 Fe, Co 또는 Ni : Mo : MgO의 몰 비율이 단일벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 경우 0.1~0.3 : 0.1~0.3 : 10~15, 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 경우 0.3~0.5 : 0.1~0.3 : 10~15로 조절된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최지훈

서울특별시 성북구 안암동5가 103-12 1층

노진우

경상남도 김해시 삼계동 부영아파트 105-904

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K2060100000209E010000210, R32-2008-000-10082-0, 2

부처명 한국과학재단, 한국과학재단, 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 해외우수연구기관유치사업, 세계적수준의연구중심대학육성사업, 중견연구자지원_도약연

구

연구과제명 [2단계1차]바텔연구소 유치활용을 통한 급성 호흡기 감염 및 중증 패혈증 조기진단용 나
노바이오 시스템 개발, 플렉서블 나노시스템 기반기술, 플렉서블 투명전도성 CNT-Polymer 박막 기술

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단, 고려대학교 산학협력단, 고려대학교 산학협력단

연구기간 2009년 07월 01일 ~ 2010년 06월 30일, 2008년 12월 01일 ~ 2009년 10월 31일, 2009년 06
월 01일 ~ 2010년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 촉매 금속을 함유하는 제1용액을 준비하는 단계;

Mo 원료 물질을 함유하는 제2용액을 준비하는 단계;

MgO 원료 물질을 함유하는 제3용액을 준비하는 단계;

상기 용액들을 혼합하되, 제 1 촉매 금속 : Mo : MgO의 몰 비율을 0.3~0.5 : 0.1~0.3 : 10~15로 조절한 혼합 용액을 준비하는 단계;

상기 혼합 용액을 가열하여 겔 상태의 촉매 전구체를 제조하는 단계;

상기 촉매 전구체를 분쇄하여 분말화된 촉매를 얻는 단계; 그리고

상기 촉매를 소결하는 단계:를 포함하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합용액을 준비하는 단계는: 상기 제1용액과 제2용액과 함께 착화제를 혼합하는 단계;

상기 혼합된 용액에 제3용액을 첨가하는 단계:를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 촉매 금속은 Fe, Co, Ni 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 소결 단계는 환원가스 또는 비활성 가스 분위기에서 진행하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 소결 단계는 500~900℃에서 1~6 시간 동안 진행하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 소결 단계는 700℃에서 6 시간 동안 진행하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 겔 상태의 촉매 전구체를 제조하는 단계는:

상기 혼합용액은 진공오븐을 이용하여 80~120℃에서 3~6시간 가열하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 제 1 촉매금속, Mo 및 MgO의 조성비(몰비)는 0.5:0.3:10 인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 제 1 촉매금속, Mo 및 MgO를 포함하는 촉매 금속과 착화제의 조성비(몰비)는 1 : 0.5~2인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 착화제는 카르복실기(COOH)와 수산화기(OH)를 동시에 갖는 유기산인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 착화제는 시트르산(Citric acid), 탈타릭산(Tartaric acid), 푸메릭산(Fumaric acid), 멜릭산(Malic acid) 중의 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 겔 상태의 촉매 전구체를 제조하는 단계는:

상기 혼합용액은 진공오븐을 이용하여 80~120℃에서 3~6시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항에 기재된 방법으로 제조된 촉매를 준비하는 단계:

상기 촉매를 반응기 내에서 탄소 소스 가스와 반응유도하여 탄소나노튜브를 합성하는 단계;를 포함하는 이중벽 탄소나노튜브의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 제 1 촉매금속, Mo 및 MgO의 조성비(몰비)는 0.5:0.3:10 인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 15

제 1 촉매 금속을 함유하는 제1용액을 준비하는 단계;

Mo 원료 물질을 함유하는 제2용액을 준비하는 단계;

MgO 원료 물질을 함유하는 제3용액을 준비하는 단계;

상기 용액들을 혼합하되, 제 1 촉매 금속: Mo : MgO의 몰 비율을 0.1~0.3 : 0.1~0.3 : 10~15로 조절된 혼합용액을 준비하는 단계;

상기 혼합 용액을 가열하여 겔 상태의 촉매 전구체를 제조하는 단계;

상기 촉매 전구체를 분쇄하여 분말화된 촉매를 얻는 단계; 그리고

상기 촉매를 소결하는 단계:를 포함하는 단일벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 혼합용액을 준비하는 단계는: 상기 제1용액과 제2용액과 함께 착화제를 혼합하는 단계;

상기 혼합된 용액에 제3용액을 첨가하는 단계:를 포함하는 것을 특징으로 하는 단일벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 제 1 촉매 금속은 Fe, Co, Ni 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 단일벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 착화제는 카르복실기(COOH)와 수산화기(OH)를 동시에 갖는 유기산인 것을 특징으로 하는 단일벽 탄소나노튜브 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 19

제 16 항 내지 제 18 항에 기재된 방법으로 제조된 촉매를 준비하는 단계:

상기 촉매를 반응기 내에서 탄소 소스 가스와의 반응을 유도하여 탄소나노튜브를 합성하는 단계:를 포함하는 단일벽 탄소나노튜브의 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 졸-겔 법에 의한 촉매의 제조 및 이를 이용한 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브의 제조방법에 관련된다.

배 경 기 술

[0002] 탄소나노튜브(Carbon Nanotube)는 흑연면(graphite sheet)이 나노크기(nano-sized)의 직경으로 둥글게 말린 실린더 형태이며, 흑연면이 말리는 각도 및 구조(Chirality)에 따라서 전기적 특성이 도체 또는 반도체 특징을 가지게 된다. 또한, 말린 실린더의 흑연면의 개수에 따라, 1개인 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 2개인 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 3개 이상인 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube)로 구분할 수 있다.

[0003] 단일벽 탄소나노튜브는 0.5~2nm 정도의 작은 직경과 수 μm 의 길이를 가지고 주로 다발형태의 구조를 가진다. 개개의 단일벽 탄소나노튜브는 구조에 따라서 전기적 특성이 도체 또는 반도체 특징을 가지며, 이를 이용하여 반도체 소자, 센서 등에서 활발한 응용이 기대된다.

[0004] 이중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브의 장점과 다중벽 탄소나노튜브의 장점을 갖는 특징으로 인하여 전자 방출 소자, 전자소자, 센서, 고강도 복합소재 등에서 활발한 응용이 기대되고 있다.

[0005] 상기 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브가 다양한 분야에서 유용하게 사용되기 위해서는 고순도, 고수율의 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브를 합성하는 방법이 필수적으로 요구되고 있다.

[0006] 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브의 합성에는 금속입자를 담지체의 기공에 담지시키는 담지법이 주로 사용되었는데, 종래의 방법인 담지법에 따르면 촉매 금속 입자가 담지체의 기공에 충분히 담지되지 않고 그 표면에 다량 존재하게 된다. 이러한 기공에 담지되지 못한 촉매 금속 입자들은 탄소나노튜브 합성시 고온에서 담지체 표면에서 상호 뭉치게 됨으로써 촉매에 의존하여 성장되는 탄소나노튜브의 직경이 불균일하게 되며, 이로 인하여 합성되는 탄소나노튜브의 수율도 감소하게 된다.

발명의 내용

- [0007] 실시 예들에 따르면, 균일한 촉매 크기를 제조할수 있는 졸-겔법 촉매 제조방법이 제시된다.
- [0008] 다른 실시 예들에 따르면, 직경의 균일도가 높고 수율이 높은 양질의 탄소나노튜브의 합성 방법이 제시된다.
- [0009] 실시 예에 따른 촉매의 제조방법은:
- [0010] 제 1 촉매 금속을 함유하는 제1용액을 준비하는 단계;
- [0011] Mo 원료 물질을 함유하는 제2용액을 준비하는 단계;
- [0012] MgO 원료 물질을 함유하는 제3용액을 준비하는 단계;
- [0013] 상기 용액들을 혼합하되, 제 1 촉매 : Mo : MgO의 몰 비율을 0.3~0.5 : 0.1~0.3 : 10~15로 조절한 혼합용액을 준비하는 단계;
- [0014] 상기 혼합 용액을 가열하여 겔 상태의 촉매 전구체를 제조하는 단계; 그리고
- [0015] 상기 촉매 전구체를 분쇄하여 분말화된 촉매를 얻는 단계;를 포함한다.
- [0016] 구체적인 실시 예는 상기 촉매를 소결하는 단계를 더 포함한다. 촉매를 소결하는 단계는 500~900℃의 범위 내에서 1~6 시간 동안 진행되며, 바람직하게는 700 도에서 6시간 동안 진행하여 1.5~3nm 의 입경을 가지는 촉매 담지체를 얻는다.
- [0017] 상기 실시 예에서 제 1 촉매 원료 물질은 Fe, Ni, Co 중에서 선택된 어느 하나를 포함한다. 상기 제 1 용액은 페릭 나이트레이트 노나하이드레이트(Ferric nitrate nonahydrate), 페릭 아세틸아세토네이트(Ferric acetylacetonate), 페릭 시트레이트(Ferric citrate), 코발토스 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cobaltous nitrate hexahydrate), 코발틱 아세틸아세토네이트(Cobaltic acetylacetonate), 니켈 나이트 레이트 헥사하이드레이트(Nickel nitrate hexahydrate), 니켈 아세틸아세토네이트(Nickel acetylacetonate) 중에서 선택된 어느 하나이다.
- [0018] 상기 실시 예에서 상기 Mo 원료 물질은 Bis(acetylacetonato) 디옥소몰리브덴(dioxomolybdenum), 암모니움 몰리브데이트(Ammonium molybdate), 암모니움 몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium molybdate tetrahydrate) 중에서 선택된 어느 하나이며, 제 2 용액은 Mo 원료 물질이 용해된 탈이온수를 포함한다.
- [0019] 상기 MgO 원료 물질은 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트 (Magnesium nitrate hexahydrate)이며, 상기 제 3 용액은 MgO 원료 물질과 착화제(complexing agent) 및 탈이온수를 포함한다. 상기 착화제는 시트르 산(Citric acid), 탈라릭 산(Tartaric acid), 푸메릭 산(Fumeric acid), 멜릭산(Malic acid) 중에서 선택된 어느 하나이다.
- [0020] 한 실시 예에 따른 이중벽 탄소나노튜브의 제조방법은 위의 과정에서 얻어진 촉매를 이용해 탄소나노튜브를 합성한다.
- [0021] 구체적인 실시 예에 따른 이중벽 탄소나노튜브 제조방법은: 상기 촉매 담지체는 반응로에 장입하는 단계; 상기 반응로에 탄소 소스 가스를 공급하는 단계; 고온 하에서 상기 촉매(담지체)에 담지된 촉매 금속 입자와의 촉매 반응에 의해 이중벽 탄소나노튜브를 합성하는 단계;를 포함한다.
- [0022] 다른 실시 예에 따르면, 탄소 소스 가스는 C₂H₄, C₂H₂, CH₄ 중의 어느 하나이다.
- [0023] 다른 실시 예에 따르면, 상기 촉매 반응시 탄소 소오스 가스와 함께 비활성가스가 같이 공급된다.
- [0024] 상기 실시 예에서, 상기 촉매의 제 1 촉매 : Mo : MgO의 몰 비율을 0.1~0.3 : 0.1~0.3 : 10~15로 조절하여 이중벽 탄소나노튜브와 같은 방법으로 단일벽 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 촉매의 제조 및 이를 이용한 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브의 제조방법의 실시 예를 설명한다.

- [0026] <촉매의 제조>
- [0027] 본 실시 예에서 제조되는 촉매는 산화마그네슘 지지체와 촉매 금속 입자를 포함하며, 이하에서 설명되는 졸-겔 법에 의해 제조되며, 전체적인 흐름은 도 1에 도시되어 있다.
- [0028] 제 1 촉매 물질(금속), 예를 들어 Fe, Co 또는 Ni 는 수용액 상태로서 준비된다. 제 1 촉매 금속을 포함하는 수용액(제 1 용액)으로서 페릭 나이트레이트 노나하이드레이트(Ferric nitrate nonahydrate), 페릭 아세틸아세토네이트(Ferric acetylacetonate), 페릭 시트레이트(Ferric citrate), 코발토스 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cobaltous nitrate hexahydrate), 코발틱 아세틸아세토네이트(Cobaltic acetylacetonate), 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel nitrate hexahydrate), 니켈 아세틸아세토네이트(Nickel acetylacetonate) 등을 이용한다.
- [0029] 제 2 촉매 물질로서의 Mo는 Bis(acetylacetonato)dioxomolybdenum, 암모늄 몰리브데이트(Ammonium molybdate), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium molybdate tetrahydrate) 중의 어느 하나로서 탈이온수에 용해하여 제 2 용액을 준비한다.
- [0030] 지지체, 즉 모체를 형성하는 MgO 원료 물질로서는 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트(Magnesium nitrate hexahydrate)가 이용될 수 있다. MgO 원료 물질은 시트르 산(Citric acid), 탈타릭 산(Tartaric acid), 푸메릭(Fumaric acid), 멜릭산(Malic acid) 등의 착화제(complexing agent)과 함께 탈이온수에 용해하여 제 3 용액을 준비한다. 상기 착화제는 카르복실기(COOH)와 수산기(OH)를 동시에 가지는 고용해성의 유기산이 적용될 수 있다.
- [0031] 상기와 같이준비된 제1, 2, 3용액을 혼합한 후 이를 가열하여 균일한 촉매 제조용 혼합 용액을 준비한다. 이때에, 가열은 80~90℃에서 20분 동안 진행할 수 있다. 여기에서, 상기 촉매 금속 입자 재료 및 지지체 재료가 포함된 혼합 용액에서 각 원료 물질의 조성비(몰비)는 이중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매의 경우 Fe:Mo:MgO의 몰 비율이 0.3~0.5:0.1~0.3:10~15, 단일벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매의 경우 Fe:Mo:MgO의 몰 비율이 0.1~0.3:0.1~0.3:10~15로 조절한다. 그리고, 촉매와 착화제의 조성비(몰비)는 1:0.5~2로 조절한다. 이 과정에서, 용해된 molybdate(MoO_4^{2-})와 착화제인 시트르 산(Citric acid) 간의 화학적 반응은 다음과 같다.
- [0032] $\text{MoO}_4^{2-} + \text{Citric acid} \rightarrow \text{Citratomolybdate complex}$
- [0033] 상기 화학반응에서, Citric acid에 포함되어 있는 히드록시(hydroxyl)과 카르복실레이트(carboxylate) 작용기가 Mg^{2+} , Fe^{3+} 및 Mo^{6+} 의 금속염(metal salts)과 결합하여 Fe-Mo-Mg 시트레이트(Citrate) 전구체를 형성한다.
- [0034] 다음은 졸 상태의 촉매의 겔(gel)화 단계로서, 상기 전구체(혼합용액)를 진공오븐을 이용하여 80~120℃에서 약 3~6시간 동안 가열한다. 혼합 용액 즉, Fe-Mo-Mg 시트레이트 전구체를 120℃에서 건조시키면 Fe-Mo-Mg가 나노크기로 균일하게 분포된 반고체상태의 겔(gel)형 촉매가 얻어진다. 이러한 촉매 안정성을 높여주는 금속염-리간드 교환반응은 복합 에이전트인 시트르 산에 의해 촉진된다. 결과적으로 전구체를 포함하는 혼합 용액에서 수분을 포함하는 액체 성분이 제거되어 촉매가 졸(sol)형태에서 겔(gel)형태로 부풀어 오른 솜털 형태의 고체가 형성된다.
- [0035] 겔화가 완료되면 솜털 형태의 고체를 체(sieve)에서 잘게 부수어 미세 분말화시킨다. 이 과정에서 촉매 금속 입자가 화학적 화합물(compound)을 형성하게 되는데, 상기 복합 에이전트는 겔(gel)화 과정에서 금속 하이드록소(hydroxo) 혼합체를 안정화 시켜주는 역할을 하며, 촉매 금속 Mo가 MoO_4^{2-} 형태로 침전이 되는 것을 방지하여, 균질한 시트라도몰리브데이트(citratomolybdate) 혼합체의 형성을 돕는다. 또한 착화제는 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트(Magnesium nitrate hexahydrate)와 반응하여 비표면적($< 200\text{m}^2/\text{g}$)이 매우 큰 담지체를 형성하는데 기여함으로써 균일한 나노크기의 금속촉매 입자를 얻을 수 있도록 한다.
- [0036] 마지막 단계로서, 상기 화학적 화합물 상태의 고체 분말을 소결한다. 이러한 소결과정에서, 상기 화학적 화합물(chemical compound) 내에서 각각의 촉매 금속 입자를 더욱 안정적으로 만들어서 촉매 입자 간의 뭉침을 방지하며, 이로써 이중벽 탄소나노튜브 합성에 적합한 1.5~3nm 크기의 촉매 입자와 단일벽 탄소나노튜브 합성에 적합한 1~2nm 크기의 금속 촉매 입자를 각각 얻을 수 있다. 이러한 소결은 촉매금속 입자를 활성화시키기 때문에 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브 합성 시 탄소나노튜브의 수율을 크게 증가시킬 수 있다.

- [0037] 이러한 소결은 화학적 화합물 상태의 촉매 금속 입자를 수소 분위기 하에서 500~900℃ 범위 내의 고온의 반응로에서 1시간 내지 6시간 동안의 열처리 과정, 구체적으로 700℃에서 6 시간 동안의 열처리 과정에 의해 이루어진다.
- [0038] 상기 소결 시 공기가 분위기 가스로 사용하면 산화반응에 의하여 균일한 크기의 촉매 금속 입자를 얻기 어려우며 따라서, 아르곤, 질소, 헬륨 등 비활성가스와 수소를 분위기 가스로 사용한다.
- [0039] 도 2는 위에서 설명된 실시예의 졸-겔법으로 제조된 Fe-Mo/MgO 촉매(담지체)를 수소분위기 하에 700℃에서 6시간 소결한 후의 TEM사진이다. 이것은 산화마그네슘(MgO) 지지체 위에 평균 3 nm미만의 크기를 가지는 촉매 금속 입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 보여준다. 이러한 소결과정은 아르곤, 질소, 헬륨 등의 분위기에서 진행될 수 있다.
- [0040] <이중벽 탄소나노튜브 합성>
- [0041] 촉매 금속 입자가 담지되어 있는 촉매를 보오트에 담은 상태에서 반응로에 로딩한다. 이에 이어 반응로 내에 C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 등의 탄소 소스 가스를 투입하여 탄소나노튜브 합성을 실시한다. 이때에 반응기 내부로 탄소 소스 가스와 더불어 비활성 가스를 같이 투입한다. 합성시의 반응로(내부 온도는 800~1000℃ 정도를 유지시킨다. 이때에 상기 반응로는 상압을 유지하며, 탄소나노튜브 합성 시, 반응로 내부를 800~1000℃ 까지 목표온도를 상승시키고 이 후에 탄소 소스 가스, 비활성 가스 및 수소 가스를 투입하여 목표하는 이중벽 탄소나노튜브를 제조한다.
- [0042] 도 3a는 위에 설명된 실시 예에 의하여 합성된 이중벽 탄소나노튜브들을 다른 배율로 보이는 SEM 이미지이며 도 3b는 고배율의 SEM 이미지이다. 그리고 도 4a는 상기 이중벽 탄소나노튜브의 TEM 이미지이며, 도 4b는 고배율의 TEM 이미지이다. 도 3에 도시한 이중벽 탄소나노튜브는 정제 과정을 거치지 않은 시료들이다. 도 3에 도시한 바와 같이 본 실시 예에 의하여 제조된 탄소나노튜브는 그 표면에 비정질 탄소 불순물이 없는 고품질의 이중벽 탄소나노튜브가 합성됨을 알 수 있다. 또한, 사용된 촉매를 볼 수 없을 정도로 이중벽 탄소나노튜브가 고밀도로 성장됨을 알 수 있다.
- [0043] TEM 이미지인 도 4를 참조하면, 본 실시 예에 의하여 합성(제조)된 탄소나노튜브는 이중벽 탄소나노튜브임을 알 수 있다. 도 4에 도시된 바와 같이 본 실시 예에 의해 합성된 이중벽 탄소나노튜브는 다발형태로 존재함을 확인할 수 있다.
- [0044] 도 5는 실시 예에 의하여 합성된 이중벽 탄소나노튜브의 TGA 그래프를 도시한 도면이다. TGA곡선에서 비정질 탄소불순물의 함유량은 매우 적으며, 탄소나노튜브를 의미하는 탄소 함유량은 60%정도임을 알 수 있다.
- [0045] 도 6은 본 실시 예에 의하여 형성된 이중벽 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다. 측정된 파장수를 직경으로 환산한 결과 본 실시 예에 의한 이중벽 탄소나노튜브가 3 nm 미만의 직경을 가지며, 탄소나노튜브의 결함정도는 현저히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0046] <단일벽 탄소나노튜브 합성>
- [0047] 촉매 금속 입자가 담지되어 있는 촉매를 보오트에 담은 상태에서 반응로에 로딩한다. 이에 이어 반응로 내에 C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 등의 탄소 소스 가스를 투입하여 탄소나노튜브 합성을 실시한다. 이때에 반응기 내부로 탄소 소스 가스와 더불어 비활성 가스를 같이 투입한다. 합성시의 반응로(내부 온도는 800~1000℃ 정도를 유지시킨다. 이때에 상기 반응로는 상압을 유지하며, 탄소나노튜브 합성 시, 반응로 내부를 800~1000℃ 까지 목표온도를 상승시키고 이 후에 탄소 소스 가스, 비활성 가스 및 수소 가스를 투입하여 목표하는 단일벽 탄소나노튜브를 제조한다.
- [0048] 도 7a는 위에 설명된 실시 예에 의하여 합성된 단일벽 탄소나노튜브들을 다른 배율로 보이는 SEM 이미지이며 도 7b는 고배율의 SEM 이미지이다. 그리고 도 8a는 상기 단일벽 탄소나노튜브의 TEM 이미지이며, 도 4b는 고배율의 TEM 이미지이다. 도 7에 도시한 단일벽 탄소나노튜브는 정제 과정을 거치지 않은 시료들이다. 도 7에 도시한 바와 같이 본 실시 예에 의하여 제조된 탄소나노튜브는 그 표면에 비정질 탄소 불순물이 없는 고품질의 단일벽 탄소나노튜브가 합성됨을 알 수 있다. 또한, 사용된 촉매를 볼 수 없을 정도로 단일벽 탄소나노튜브가 고밀도로 성장됨을 알 수 있다.
- [0049] TEM 이미지인 도 8을 참조하면, 본 실시 예에 의하여 합성(제조)된 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브임을 알

수 있다. 도 8에 도시된 바와 같이 본 실시 예에 의해 합성된 단일벽 탄소나노튜브는 다발형태로 존재함을 확인할 수 있다.

[0050] 도 9는 실시 예에 의하여 합성된 단일벽 탄소나노튜브의 TGA 그래프를 도시한 도면이다. TGA곡선에서 비정질 탄소불순물의 함유량은 매우 적으며, 탄소나노튜브를 의미하는 탄소 함유량은 40%정도임을 알 수 있다.

[0051] 도 10은 본 실시 예에 의하여 형성된 단일벽 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다. 측정된 파장수를 직경으로 환산한 결과 본 실시 예에 의한 단일벽 탄소나노튜브가 1.5 nm 미만의 직경을 가지며, 탄소나노튜브의 결함정도는 현저히 낮은 것을 알 수 있다.

[0052] 이와 같이 제조된 단일벽 또는 이중벽 탄소나노튜브는 전계방출원, 전도성 투명박막, 연료전지, 슈퍼 캐패시터 등의 제조에 이용될 수 있으며, 개시된 실시예에 의해 이해되는 본 발명은 특정 적용분야에 의해 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 한 실시 예에 따른 촉매(지지체)의 제조공정도이다.

[0054] 도 2는 한 실시 예에 따라 제조된 촉매의 TEM 이미지이다.

[0055] 도 3a, 3b는 한 실시 예에 따라 제조된 이중벽 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다.

[0056] 도 4a, 4b는 한 실시 예에 따라 제조된 이중벽 탄소나노튜브의 TEM 이미지이다.

[0057] 도 5는 한 실시 예에 따라 제조된 이중벽 탄소나노튜브의 TGA 그래프이다.

[0058] 도 6은 한 실시 예에 따라 제조된 이중벽 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 보이는 그래프이다.

[0059] 도 7a, 7b는 한 실시 예에 따라 제조된 단일벽 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다.

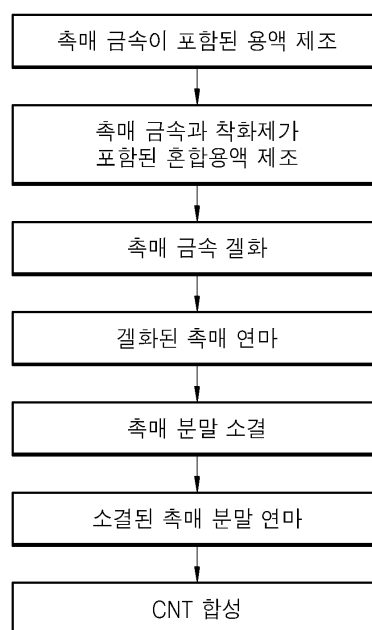
[0060] 도 8a, 8b는 한 실시 예에 따라 제조된 단일벽 탄소나노튜브의 TEM 이미지이다.

[0061] 도 9는 한 실시 예에 따라 제조된 단일벽 탄소나노튜브의 TGA 그래프이다.

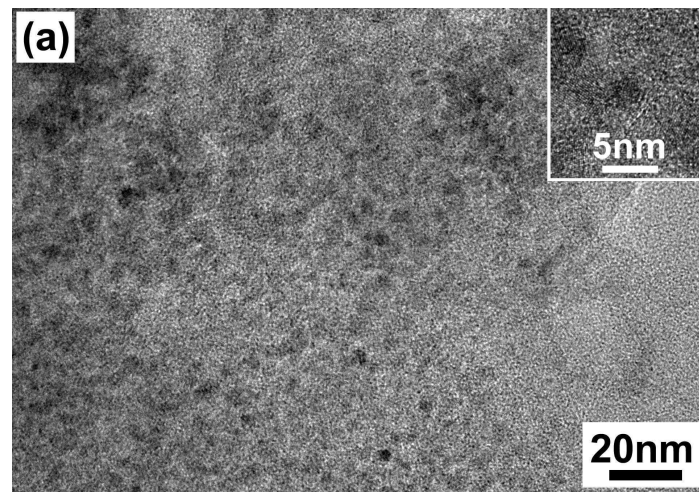
[0062] 도 10은 한 실시 예에 따라 제조된 단일벽 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 보이는 그래프이다.

도면

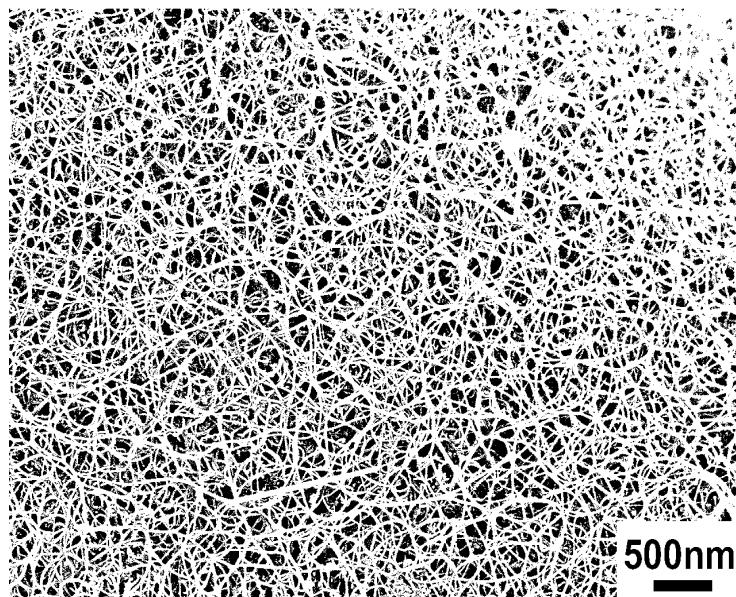
도면1



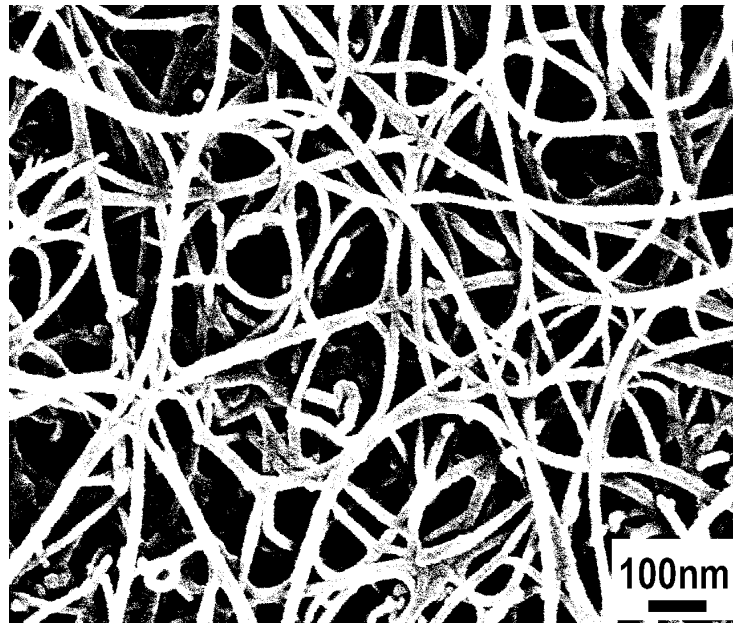
도면2



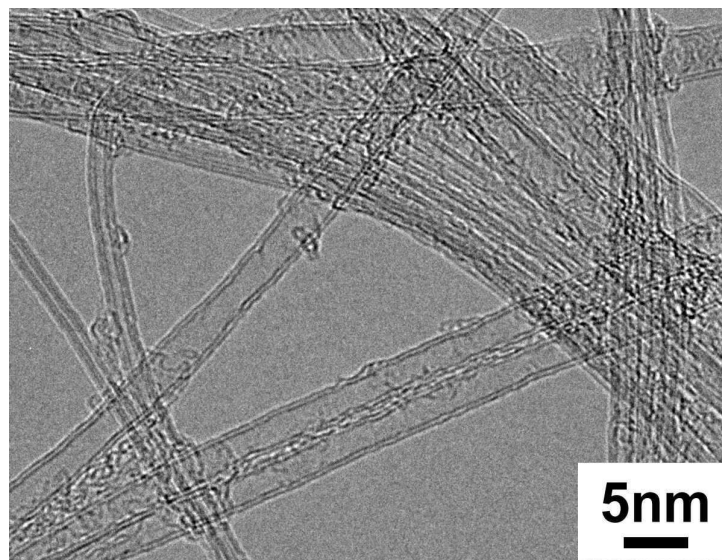
도면3a



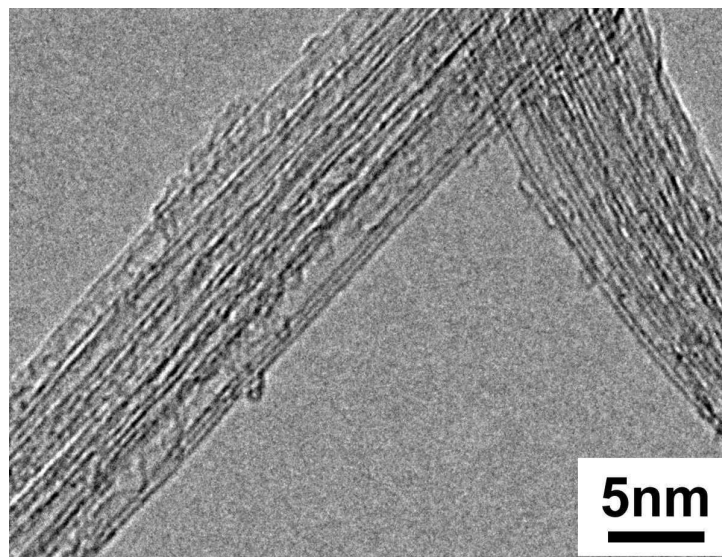
도면3b



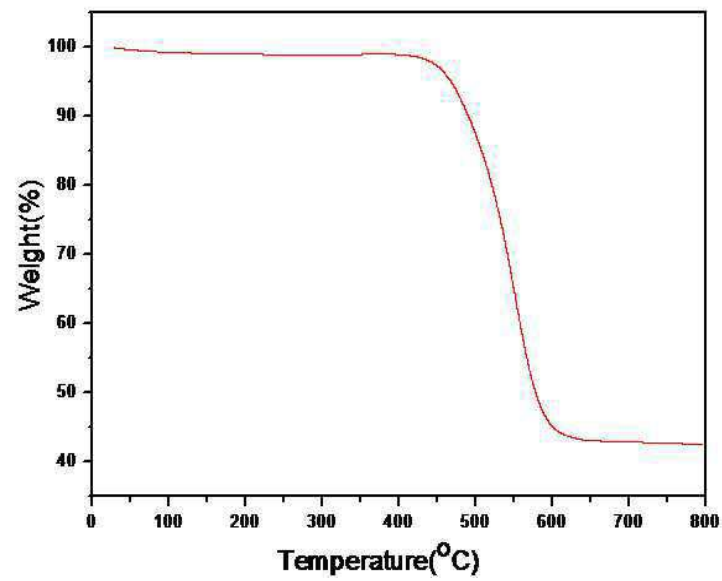
도면4a



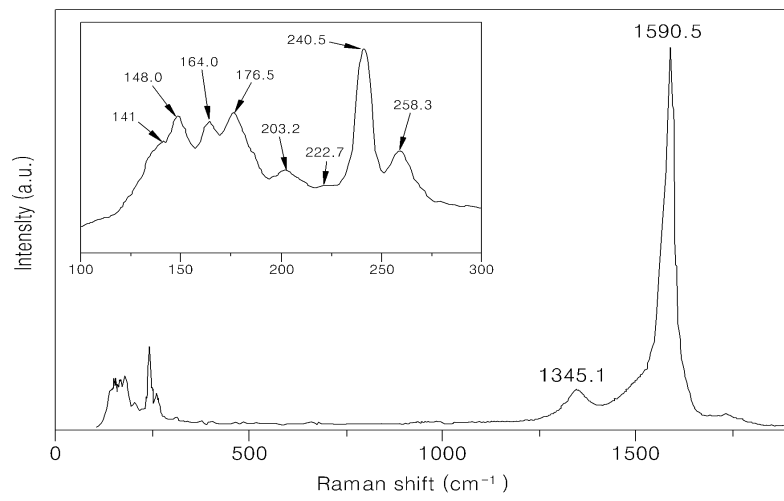
도면4b



도면5

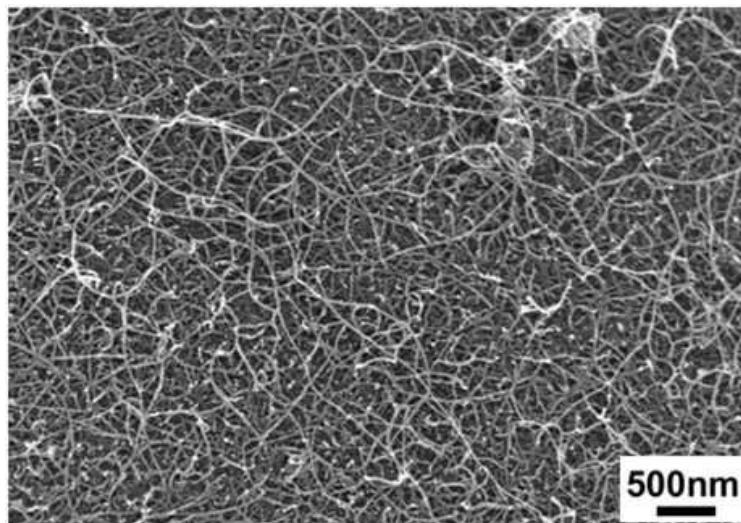


도면6

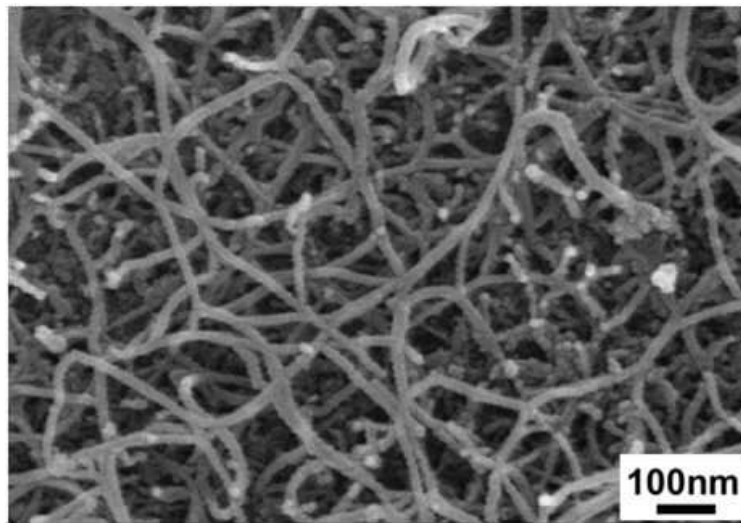


파장수 (cm ⁻¹)	141	148	164	176.5	203.2	222.7	240.5	258.3
직경 (nm)	1.67	1.58	1.42	1.31	1.13	1.03	0.95	0.88

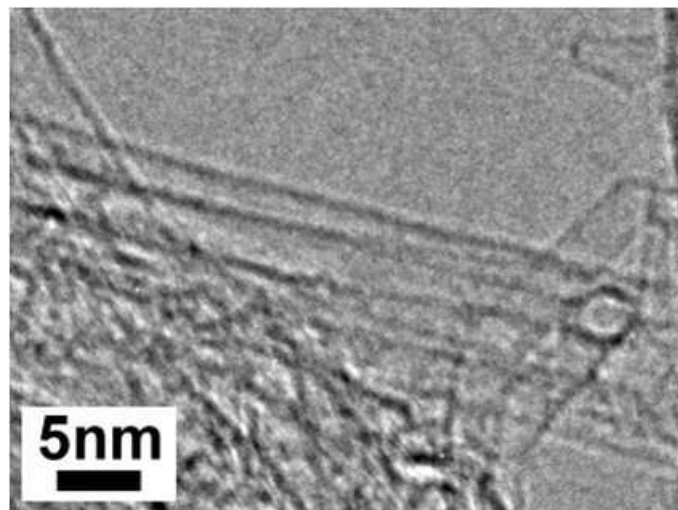
도면7a



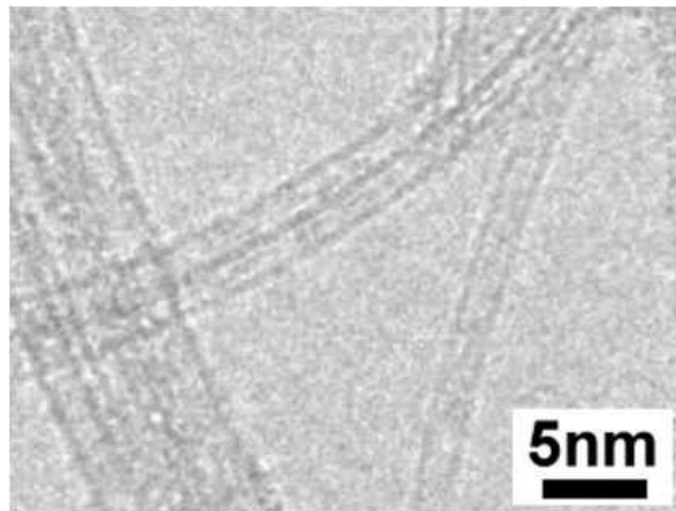
도면7b



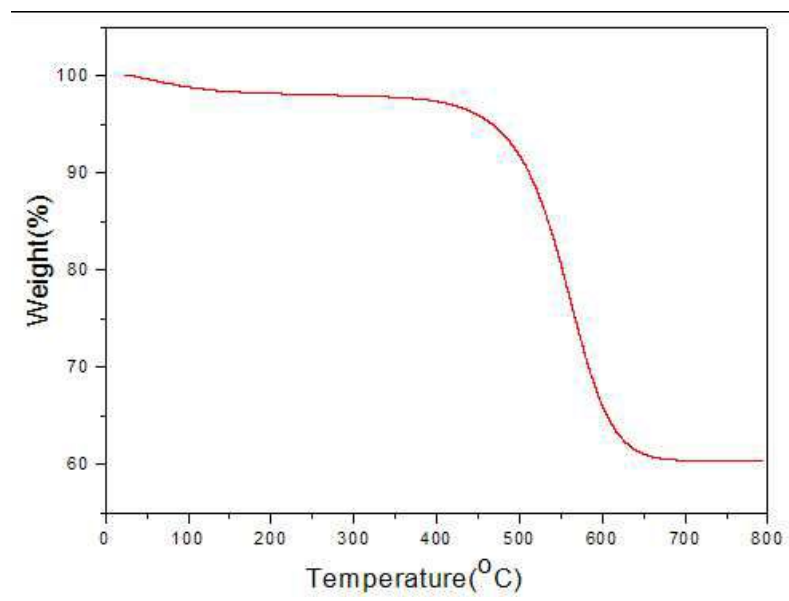
도면8a



도면8b



도면9



도면10

