



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월04일
(11) 등록번호 10-0791638
(24) 등록일자 2007년12월27일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0012577

(22) 출원일자 2007년02월07일

심사청구일자 2007년02월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR 1020040050355 A

KR 102006012408 A

KR 1020050064738 A

KR 1020030008842 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이철진

서울 강남구 삼성동 삼성아그레빌아파트 103호

전경용

서울 성동구 응봉동 대림강변아파트 112동 504호

(74) 대리인

현중철

심사관 : 변종진

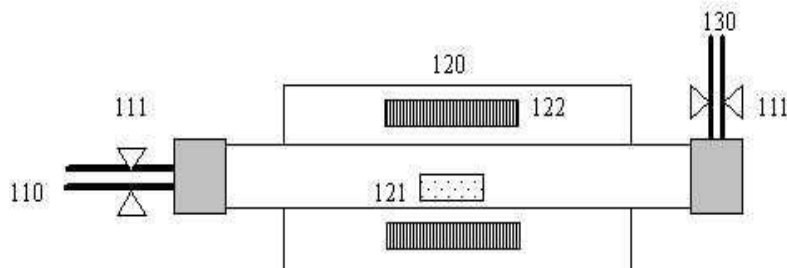
(54) 급속열화학기상증착법을 이용한 액상 촉매 전구체로부터의 탄소나노튜브의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 급속열화학기상증착법을 이용한 액상 촉매 전구체로부터의 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 액상 촉매 전구체를 열화학기상증착 장치 내부의 보트에 적재하고 불활성 기체 분위기 하의 500℃ 내지 600℃의 온도에서 연소시키는 단계; 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 600℃ 내지 1000℃까지 상승시킨 후, 일정 온도를 유지하면서 산소 기체를 공급하여 하소시키는 단계; 및 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 상기 하소 단계의 온도와 동일한 온도로 유지하면서 기상 탄소 공급원, H₂ 기체 및 불활성 기체를 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 종래에 탄소나노튜브 합성의 전 단계로서 수행되는 촉매 제조 공정과 탄소나노튜브의 합성 공정을 일괄적으로 수행함으로써 공정 단순화를 도모할 수 있고, 저렴한 비용으로 공정 제어가 간단하며 품질이 균일한 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

액상 촉매 전구체를 열화학기상증착 장치 내부의 보트에 적재하고 불활성 기체 분위기 하의 500℃ 내지 600℃의 온도에서 연소시키는 단계;

상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 600℃ 내지 1000℃까지 상승시킨 후, 일정 온도를 유지하면서 산소 기체를 공급하여 하소시키는 단계; 및

상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 상기 하소 단계의 온도와 동일한 온도로 유지하면서 기상 탄소 공급원, H₂ 기체 및 불활성 기체를 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액상 촉매 전구체는 Fe, Fe-Mo, Co, Co-Mo 및 Fe-Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 촉매 전구체를 사용하여 졸겔법, 침전법 또는 연소법에 의해서 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 연소 단계로부터 상기 하소 단계로의 온도 상승 속도는 50℃/분 내지 100℃/분인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기상 탄소 공급원은 C₂H₂, C₂H₄, CH₄, 알코올, 벤젠 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기체인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산소 기체 공급 속도는 300sccm 내지 500sccm이고, 상기 기상 탄소 공급원의 공급 속도는 100sccm 내지 500sccm이며, 상기 H₂ 기체의 공급 속도는 50sccm 내지 100sccm이고, 상기 불활성 기체의 공급 속도는 200sccm 내지 500sccm인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <11> 본 발명은 급속열화학기상증착법을 이용한 액상 촉매 전구체로부터의 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 종래에 탄소나노튜브 합성의 전 단계로서 수행되는 촉매 제조 공정과 탄소나노튜브의 합성 공정을 일괄적으로 수행함으로써 공정 단순화를 도모할 수 있고, 저렴한 비용으로 공정 제어가 간단하며 품질이 균일한 탄소나노튜브를 제조할 수 있는 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.
- <12> 탄소나노튜브는 그래파이트 시트가 나노 크기의 직경으로 둥글게 말려 튜브형태를 이루고 있는 카본동소체(allotrope)로서, 단일벽 나노튜브(single wall nanotube) 및 다중벽 나노튜브(multi wall nanotube)로 분류될 수 있다. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소 원자는 3개의 다른 탄소 원자와 결합되어 있으며, 육각형의 벌집무늬를 이루고 있고, 그 구조에 따라서 도전성 또는 반도체성을 나타내어 다양한 기술분야에 폭넓게 응용될 수 있는 가능성을 갖는다. 특히, 탄소나노튜브는 전자 전도성이 탁월하여 전계 집중 효과가 우수하고, 일함수가 낮고 전계 방출 특성이 우수하여 저전압 구동이 용이하며, 대면적화가 가능하다는 이유로 전계방출소자(Field Emmission Display)와 같은 디스플레이 장치의 이상적인 전자 방출원으로 기대되고 있다.
- <13> 종래에 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기 위한 다양한 방법들이 제안된 바 있으며, 그 중, 전기 방전법 또는

레이저 증착법은 탄소나노튜브의 합성 수율이 비교적 낮고, 합성되는 탄소나노튜브의 직경이나 길이를 조절하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 상기 방법들은 탄소나노튜브의 생성과 더불어 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 다량으로 생산되어 복잡한 정제 과정을 필수적으로 수반하여야 하는 문제점이 있으며, 대면적에서의 대량 생산이 용이하지 않다는 문제점이 있다.

<14> 또한, 다양한 형태의 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition: 이하, "CVD법"이라고도 함)으로서, 열 (Thermal) 화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposition: 이하, "CVD법"이라고도 함), DC 플라즈마 CVD법, RF 플라즈마 CVD법, 마이크로파 플라즈마 CVD법과 같은 CVD법을 이용하여 탄소나노튜브를 제조하는 것도 가능하다.

<15> 그러나, CVD법을 사용한 탄소나노튜브의 제조방법은 탄소나노튜브의 합성 공정과 전단계로서의 촉매 제조 공정이 별개의 공정으로 진행되어 공정이 복잡하다는 단점이 있으며, 촉매 제조의 최종 단계에서 입자들이 뭉치는 현상이 있기 때문에 촉매의 크기 변화와 불균일한 직경 분포를 초래한다는 문제점이 있었다. 더불어, 탄소나노튜브의 벽 개수 및 직경의 자유로운 조절도 제한된다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 따라서, 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하여, 종래에 탄소나노튜브 합성의 전 단계로서 수행되는 촉매 제조 공정과 탄소나노튜브의 합성 공정을 일괄적으로 수행함으로써 공정 단순화를 도모할 수 있고, 저렴한 비용으로 공정 제어가 간단하며 품질이 균일한 탄소나노튜브를 제조할 수 있는 탄소나노튜브의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<17> 본 발명은 상술한 기술적 과제를 달성하기 위해서,

<18> 액상 촉매 전구체를 열화학기상증착 장치 내부의 보트에 적재하고 불활성 기체 분위기 하의 500℃ 내지 600℃의 온도에서 연소시키는 단계;

<19> 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 600℃ 내지 1000℃까지 상승시킨 후, 일정 온도를 유지하면서 산소 기체를 공급하여 하소시키는 단계; 및

<20> 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 상기 하소 단계의 온도와 동일한 온도로 유지하면서 기상 탄소 공급원, H₂ 기체 및 불활성 기체를 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

<21> 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 액상 촉매 전구체는 Fe, Fe-Mo, Co, Co-Mo 및 Fe-Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 촉매 전구체를 사용하여 졸겔법, 침전법 또는 연소법에 의해서 제조될 수 있다.

<22> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 상기 연소 단계로부터 상기 하소 단계로의 온도 상승 속도는 50℃/분 내지 100℃/분일 수 있다.

<23> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 기상 탄소 공급원은 C₂H₂, C₂H₄, CH₄, 알코올, 벤젠 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기체일 수 있다.

<24> 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 산소 기체 공급 속도는 300sccm 내지 500sccm이고, 상기 기상 탄소 공급원의 공급 속도는 100sccm 내지 500sccm이며, 상기 H₂ 기체의 공급 속도는 50sccm 내지 100sccm이고, 상기 불활성 기체의 공급 속도는 200sccm 내지 500sccm일 수 있다.

<25> 본 발명에 따르면, 종래에 탄소나노튜브 합성의 전 단계로서 수행되는 촉매 제조 공정과 탄소나노튜브의 합성 공정을 일괄적으로 수행함으로써 공정 단순화를 도모할 수 있고, 저렴한 비용으로 공정 제어가 간단하며 품질이 균일한 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.

<26> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

<27> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위해서, 액상 촉매 전구체를 열화학기상증착 장치 내부의 보트에 적재하고 불활성 기체 분위기 하의 500℃ 내지 600℃의 온도에서 연소시키는 단계; 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 600℃ 내지 1000℃까지 상승시킨 후, 일정 온도를 유지하면서 산소 기체를 공급하여 하소시키는 단계; 및 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 상기 하소 단계의 온도와 동일한 온도로 유지하면서 기상 탄

소 공급원, H_2 기체 및 불활성 기체를 공급하여 탄소나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

- <28> 따라서, 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법은 액상 촉매 전구체의 연소 단계, 산소 기체 공급을 통한 하소 단계 및 기상 탄소 공급원의 공급을 통한 탄소나노튜브의 성장 단계를 포함하며, 액상의 촉매 전구체를 사용한 촉매 제조 공정과 기상 탄소 공급원을 사용한 탄소나노튜브의 성장 공정을 연속 공정에 의해서 수행함으로써 공정 단순화 및 합리화를 도모할 수 있다는 장점이 있다.
- <29> 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 제조방법에 사용가능한 열화학기상증착 장치에 대한 개략도를 도시하였다. 도 1을 참조하면, 상기 장치는 가스 공급부 (110), 반응로 (120) 및 가스 배기부 (130)을 포함한다.
- <30> 가스 공급부 (110)는 공급되는 가스의 유량을 조절하기 위한 밸브 (111)를 포함하며, 반응로 (120) 내부에는 액상의 촉매 전구체를 적재하기 위한 보트 (121)가 구비된다. 상기 보트 (121)는 이에 제한되는 것은 아니지만, 알루미늄 재질 또는 석영 재질의 보트일 수 있다. 한편, 반응로 (120) 외부에는 상기 반응로 (120)에 열 에너지를 공급하기 위한 열원이 배치되며, 도 1에는 이러한 열원의 일 예로서 저항 코일 (122)이 도시되어 있다. 가스 배기부 (130) 역시 반응 후 배기되는 배기 가스의 유량을 조절하기 위한 밸브 (111)를 포함한다.
- <31> 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법은 먼저 액상 촉매 전구체를 상술한 바와 같은 열화학기상증착 장치 내부의 보트에 적재한 다음, 아르곤 기체와 같은 불활성 기체 분위기 하에서 연소시키는 단계를 포함한다.
- <32> 본 발명에 있어서, 상기 연소 단계의 온도는 $500^{\circ}C$ 내지 $600^{\circ}C$ 인 것이 바람직한데, 이는 상기 온도가 $500^{\circ}C$ 미만인 경우에는 충분한 촉매 활성화가 이루어지지 않는다는 문제점이 있고, $600^{\circ}C$ 를 초과하는 경우에는 필요 이상의 과다한 열에너지 공급으로 인해서 반응이 효율적이지 못하다는 문제점이 있어서 바람직하지 않기 때문이다.
- <33> 상기 액상 촉매 전구체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, Fe, Fe-Mo, Co, Co-Mo 및 Fe-Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 촉매 전구체를 사용하여 졸겔법, 침전법 또는 연소법에 의해서 제조된 촉매 전구체 용액이 사용될 수 있다.
- <34> 이어서, 상기 연소 단계 이후에는 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 $600^{\circ}C$ 내지 $1000^{\circ}C$ 까지 상승시킨 후, 일정 온도를 유지하면서 산소 기체를 공급하여 하소시키는 단계를 수행하게 된다.
- <35> 상기 하소 단계는 상기 연소 단계의 온도인 $500^{\circ}C$ 내지 $600^{\circ}C$ 로부터 탄소나노튜브의 성장 온도인 $600^{\circ}C$ 내지 $1000^{\circ}C$ 까지 상승된 후, 고정된 온도에서 산소가 공급되는 것이 바람직한데, 이는 상기 온도가 탄소나노튜브의 성장 온도 미만인 경우에는 최종 탄소나노튜브의 성장을 위한 목표 온도까지 추가적인 열적 반응 단계를 더 필요로 하는 관계로 공정이 복잡해진다는 문제점이 있고, 상기 온도가 탄소나노튜브의 성장 온도를 초과하는 경우에는 불필요한 반응 에너지 손실 및 추가적인 냉각 공정으로 인해서 반응 공정이 효율적이지 못하다는 문제점이 있어서 바람직하지 않기 때문이다.
- <36> 특히, 상기 하소 단계에 있어서는, 상기 연소 단계로부터 상기 하소 단계로의 온도 상승 속도를 적당히 조절하는 것이 매우 중요한데, 본 발명에서는 상기 온도 상승 속도가 $50^{\circ}C/분$ 내지 $100^{\circ}C/분$ 인 것이 바람직하다.
- <37> 상기 온도 상승 속도가 $50^{\circ}C/분$ 미만인 경우에는 온도 상승으로 인해서 촉매의 응집이 감소되는 효과, 즉 급속 열적 반응 효과를 달성할 수 없다는 문제점이 있어서 바람직하지 않으며, $100^{\circ}C/분$ 을 초과하는 속도로 온도를 상승시키는 것은 통상적인 열화학기상증착 장치의 성능 특성상 용이하지 않다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <38> 또한, 상기 하소 단계 중 공급되는 산소 기체의 공급 속도 조절 역시 균일한 품질의 탄소나노튜브 제조에 중요한 영향을 미치며, 구체적으로 $300sccm$ 내지 $500sccm$ 인 것이 바람직하다.
- <39> 상기 산소기체의 공급 속도가 $300sccm$ 미만인 경우에는 반응로 내부에 충분한 산소 분위기를 형성할 수 없다는 문제점이 있어서 바람직하지 않으며, $500sccm$ 을 초과하는 경우에는 초과 용량으로 인한 산소기체 원료의 낭비를 초래할 수 있다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <40> 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법에서는 상술한 과정에 의해서 액상 촉매 전구체를 연소 및 하소시킨 후에, 마지막으로 기상 탄소 공급원을 공급함으로써 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 수행한다. 구체적으로, 탄소나노튜브의 성장 단계는 상기 열화학기상증착 장치 내부의 온도를 상기 하소 단계의 온도와 동일한 온도,

즉 600℃ 내지 1000℃로 유지하면서 기상 탄소 공급원, H₂ 기체 및 불활성 기체를 공급함으로써 수행된다.

- <41> 본 발명에 있어서, 탄소나노튜브 성장시 열화학기상증착 장치의 내부 온도는 600℃ 내지 1000℃로 유지되는 것이 바람직한데, 이는 상기 온도가 600℃ 미만인 경우에는 촉매와 기상 탄소 공급원간의 반응이 원활하지 못하여 탄소나노튜브의 성장이 잘 이루어지지 않는다는 문제점이 있고, 1000℃를 초과하는 경우에는 탄소나노튜브의 생산수율이 감소하거나 과도한 온도 유지로 인해서 열에너지가 낭비되는 문제점이 있어서 바람직하지 않기 때문이다.
- <42> 상기 기상 탄소 공급원으로는, 탄소나노튜브 제조시 통상 사용되는 기상 탄소 공급원이 제한 없이 사용가능하며, 그 구체적인 예로는 C₂H₂, C₂H₄, CH₄, 알코올, 벤젠, 테트라하이드로푸란 또는 그 혼합물을 들 수 있다.
- <43> 한편, 상기 기상 탄소 공급원, H₂ 기체 및 불활성 기체의 공급 속도 역시 균일한 품질의 탄소나노튜브 제조에 중요한 조절 인자가 되며, 구체적으로는 기상 탄소 공급원의 경우 100sccm 내지 500sccm, H₂ 기체의 경우 50sccm 내지 100sccm, 불활성 기체의 경우 200sccm 내지 500sccm인 것이 바람직하다.
- <44> 상기 기상 탄소 공급원의 공급 속도가 100sccm 미만인 경우에는 탄소나노튜브의 생산수율 저하 및 기상 탄소 공급원과 촉매의 반응유효 접촉 면적이 저하되는 문제점이 있고, 500sccm을 초과하는 경우에는 필요 이상의 기상 탄소가 공급되어 원료 기체가 낭비된다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <45> 상기 H₂ 기체의 공급 속도가 50sccm 미만인 경우에는 탄소나노튜브의 최종생산수율이 저하되는 문제점이 있고, 100sccm을 초과하는 경우에는 생산된 탄소나노튜브의 형태가 불균일해질 수 있다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <46> 또한, 상기 불활성 기체의 공급 속도가 200sccm 미만인 경우에는 촉매와 기상 탄소 공급원 또는 수소 기체와의 원활한 접촉이 이루어지지 않는다는 문제점이 있고, 500sccm을 초과하는 경우에는 기체 유속이 지나치게 증가하여 촉매와 반응기체와의 접촉시간이 단축되기 때문에 탄소나노튜브의 생산수율이 감소될 수 있다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- <47> 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 본 발명의 범위가 하기 실시예로만 제한되는 것은 아니다.
- <48> 실시예
- <49> 액상 촉매 전구체의 제조
- <50> Fe-Mo/Mg 액상 촉매 전구체를 하기와 같이 제조하였다.
- <51> Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (99%, Aldrich)와 ICP 스탠다드 몰리브덴 용액 (0.1M) 을 증류수에 함께 넣어 용해시키고, 또한 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (99%, Aldrich)와 시트르산을 증류수에 넣어 용해시켰다. 약 30분 동안 교반시킨 후, 상기 Fe-Mo 용액을 Mg-시트르산 용액 중에 첨가하고, 1시간 동안 교반함으로써, Fe-Mo/Mg-시트르산 촉매 전구체 용액을 제조하였다. 최종 촉매 전구체 용액의 pH를 암모니아수를 이용하여 7로 고정하였으며, 제조된 최종 촉매 전구체의 성분별 몰농도는 Fe/Mo/Mg/시트르산 (1:0.1:1:0.5)였다.
- <52> 탄소나노튜브의 제조
- <53> 하기 서술된 바와 같이 Ar/H₂ 분위기 하의 700℃에서 Fe-Mo/MgO 촉매를 이용하여 C₂H₂의 촉매 반응을 진행함으로써 90% 고순도의 얇은 다중벽 탄소나노튜브를 제조하였다.
- <54> 상술한 바와 같이 제조된 촉매 전구체 용액 약 20 ml를 알루미늄 보트에 부은 후 석영 튜브 (i.d.:100mm, 길이: 1000mm)의 중앙에 장입하였다. 석영 튜브 내를 Ar 분위기 하에서 급속히 온도를 올려 550℃ 까지 상승시킨 후, 약 5분 동안 유지시켰다. 다시 온도를 700℃까지 급속히 올려 약 2분 동안 산소 분위기 하에서 유지한 다음, Ar:H₂/C₂H₂의 혼합 기체를 400sccm (Ar:H₂/C₂H₂, 200:100/100)의 흐름 속도 및 700℃의 온도로 상기 석영 튜브 내로 도입하면서 탄소나노튜브를 성장시켰다. 반응이 끝나 후, Ar 분위기 하에서 상기 석영 튜브의 온도가 실온으로 냉각될 때까지 상기 흐름 속도를 유지하였다.
- <55> 평가예

- <56> 상기와 같이 제조된 탄소나노튜브 분말을 분석하기 위해서, 주사 전자 현미경 (SEM) (Hitachi S-4700), 고해상도 투과 전자 현미경 (HRTEM) (JEOL, JEM-3011, 300kV), 열적 분석기 (TGA, TA instrument, Q50) 및 라만 스펙트로미터 (Jobin-Yvon, LabRam HR, 514nm, Ar 레이저)를 사용하였다.
- <57> 도 2a 및 2b는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진이다. 도 2a는 저배율의 SEM 사진으로서, 수없이 얹힌 많은 양의 카본 필라멘트를 나타내고 있으며, 도 2b는 고배율의 SEM 사진으로서, 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브가 매우 균일한 직경과 균질한 표면을 갖는 것을 알 수 있다.
- <58> 도 3a 및 3b는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브에 대한 TEM 사진이다. 도 3a는 저배율의 TEM 사진으로서, 제조된 탄소나노튜브가 중공형의 표면층으로 이루어진 탄소나노튜브라는 사실을 알 수 있으며, 촉매인 Fe-Mo/Mg 입자가 거의 보이지 않는 것으로부터, 순도가 매우 높은 탄소나노튜브임을 확인할 수 있다. 도 3b는 고배율의 TEM 사진으로서, 탄소나노튜브 표면에 비정질 탄소가 거의 없음을 알 수 있었고, 형성된 그래파이트 시트의 결정도가 매우 우수하고, 결함이 적은 직선형태의 구조임을 확인할 수 있었다. 제조된 탄소나노튜브의 평균 외경은 약 8.2 nm 이었고, 평균 내경은 4.8 nm 이었다. 또한, 그래파이트 수는 11개가 넘지 않았으며, 대부분의 탄소나노튜브는 직경이 얇은 제품이었다.
- <59> 도 4a 및 4b는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브의 TEM 사진으로부터 112개의 독립된 탄소나노튜브를 추출하여 평균 외경, 내경 및 그래파이트 수를 막대 그래프로 나타낸 도면이다. 도 4a로부터, 제조된 탄소나노튜브의 외경은 약 4.6~11.5 nm의 범위를 나타내고, 내경은 1.9~6.5nm의 범위를 나타낸다는 사실을 알 수 있다. 한편, 도 4b로부터, 제조된 탄소나노튜브의 그래파이트 수가 약 4개에서 11개의 범위를 나타내지만, 주로 6~8개의 범위 값을 가진다는 사실을 알 수 있다.
- <60> 도 5는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브의 라만 스펙트로스코피 결과이다. 도 5로부터, 전형적인 다중벽 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 나타내는 G 밴드 (1589.2 cm^{-1})와 D band (1352.9 cm^{-1})를 확인할 수 있었다. 또한, 낮은 대역의 radial breathing mode (RBM) 또한 볼 수 없었으며, 이는 제조된 탄소나노튜브에 단일벽 혹은 이중벽 탄소나노튜브가 포함되지 않음을 나타낸다.
- <61> 도 6은 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브의 열적 분석 결과이다. 도 6은 공기 상에서 승온 속도를 $5^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 하여 800°C 까지 측정한 결과이며, 잔여물질이 약 10.5%로서, 이는 MgO 및 소량의 잔여 촉매인 것으로 판단되고, 전체적인 탄소나노튜브의 생산 수율은 약 90%로서 매우 높은 값을 나타내었다.

발명의 효과

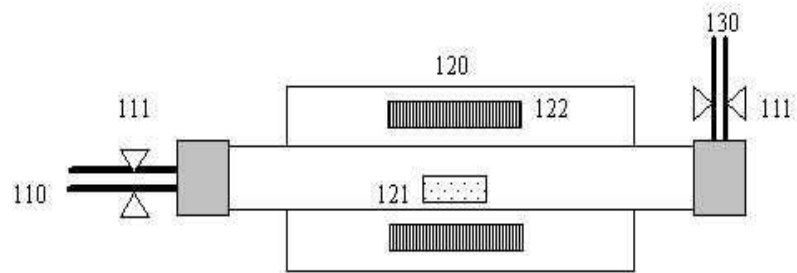
- <62> 본 발명에 따르면, 종래에 탄소나노튜브 합성의 전 단계로서 수행되는 촉매 제조 공정과 탄소나노튜브의 합성 공정을 일괄적으로 수행함으로써 공정 단순화를 도모할 수 있고, 저렴한 비용으로 공정 제어가 간단하며 품질이 균일한 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

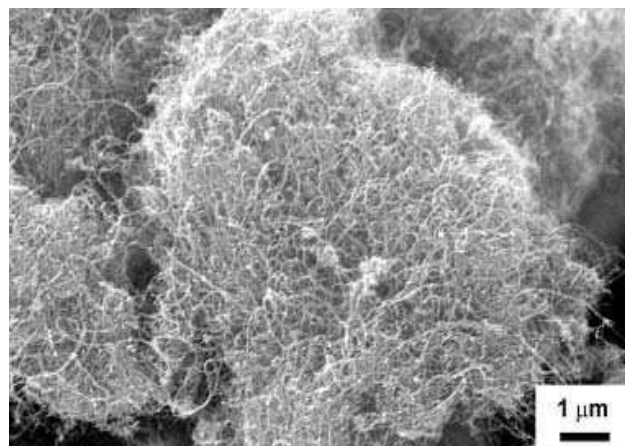
- <1> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 제조방법에 사용가능한 급속열화학기상증착 장치에 대한 개략도를 도시한 도면이다.
- <2> 도 2a 및 2b는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진이다.
- <3> 도 3a 및 3b는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브에 대한 TEM 사진이다.
- <4> 도 4a 및 4b는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브의 TEM 사진으로부터 112개의 독립된 탄소나노튜브를 추출하여 평균 외경, 내경 및 그래파이트 수를 막대 그래프로 나타낸 도면이다.
- <5> 도 5는 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브의 라만 스펙트로스코피 결과이다.
- <6> 도 6은 본 발명에 따라서 제조된 탄소나노튜브의 열적 분석 결과이다.
- <7> <도면의 주요 부호에 대한 설명>
- | | |
|-----------------|-------------|
| <8> 110: 가스 공급부 | 111: 밸브 |
| <9> 120: 반응로 | 121: 보트 |
| <10> 122: 저항 코일 | 130: 가스 배기부 |

도면

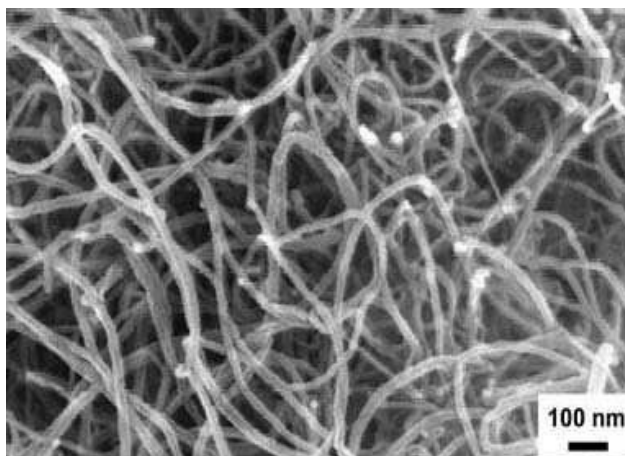
도면1



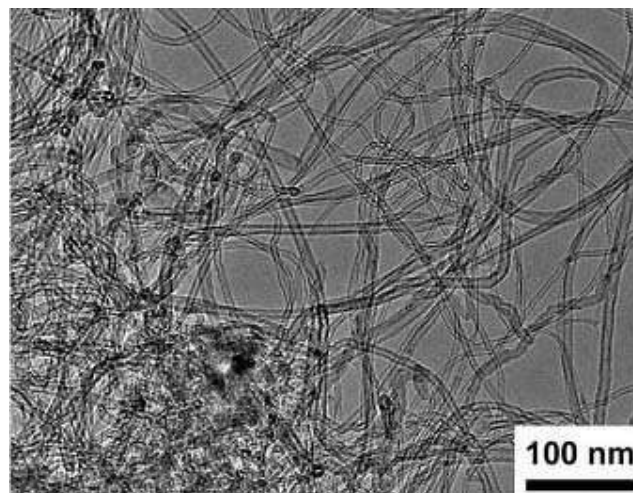
도면2a



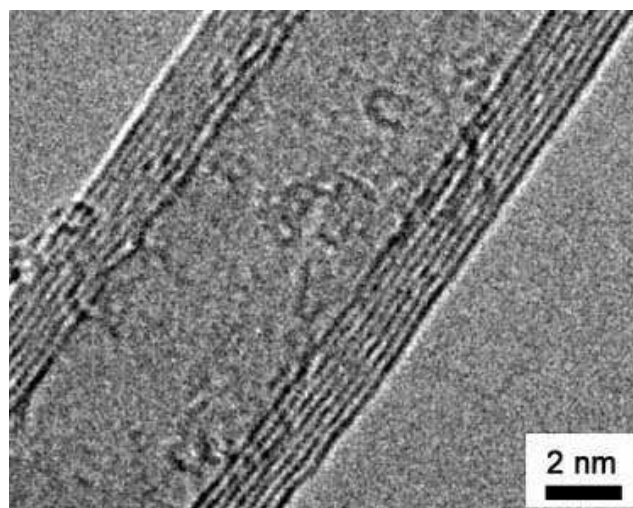
도면2b



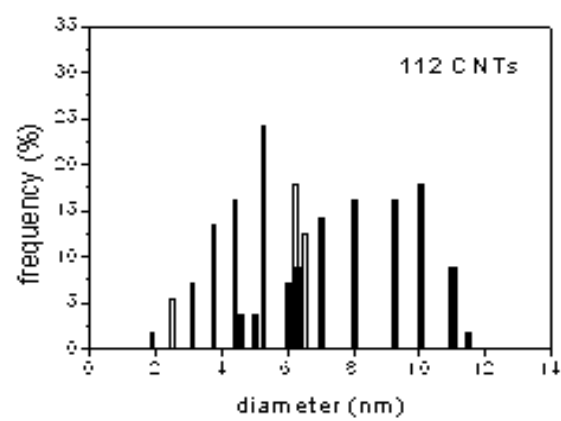
도면3a



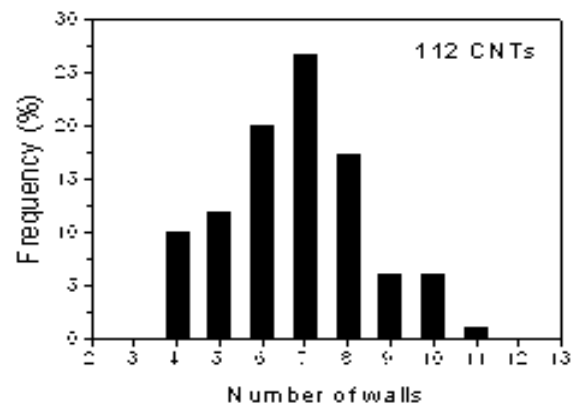
도면3b



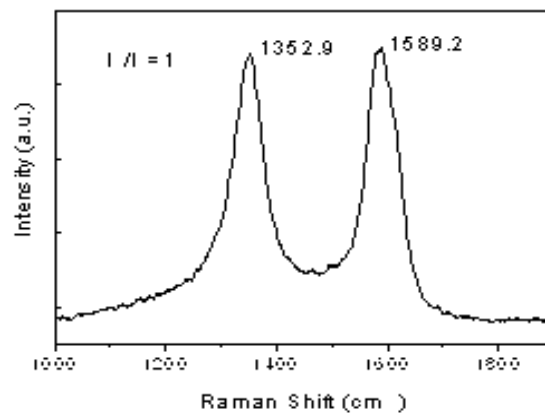
도면4a



도면4b



도면5



도면6

