(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0122008
(43) 공개일자 2014년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/127 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0038473
(22) 출원일자 2013년04월09일
심사청구일자 2013년04월09일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
한국이엔에쓰 주식회사
대구광역시 달서구 달서대로85길 74 (호림동)
(72) 발명자
이창섭
대구 달서구 조암남로10길 21, 104동 1001호 (월성동, 월성자이아파트)
현유라
경북 경산시 경산로16길 2-1, 202호 (옥곡동, 인디빌)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 9 항

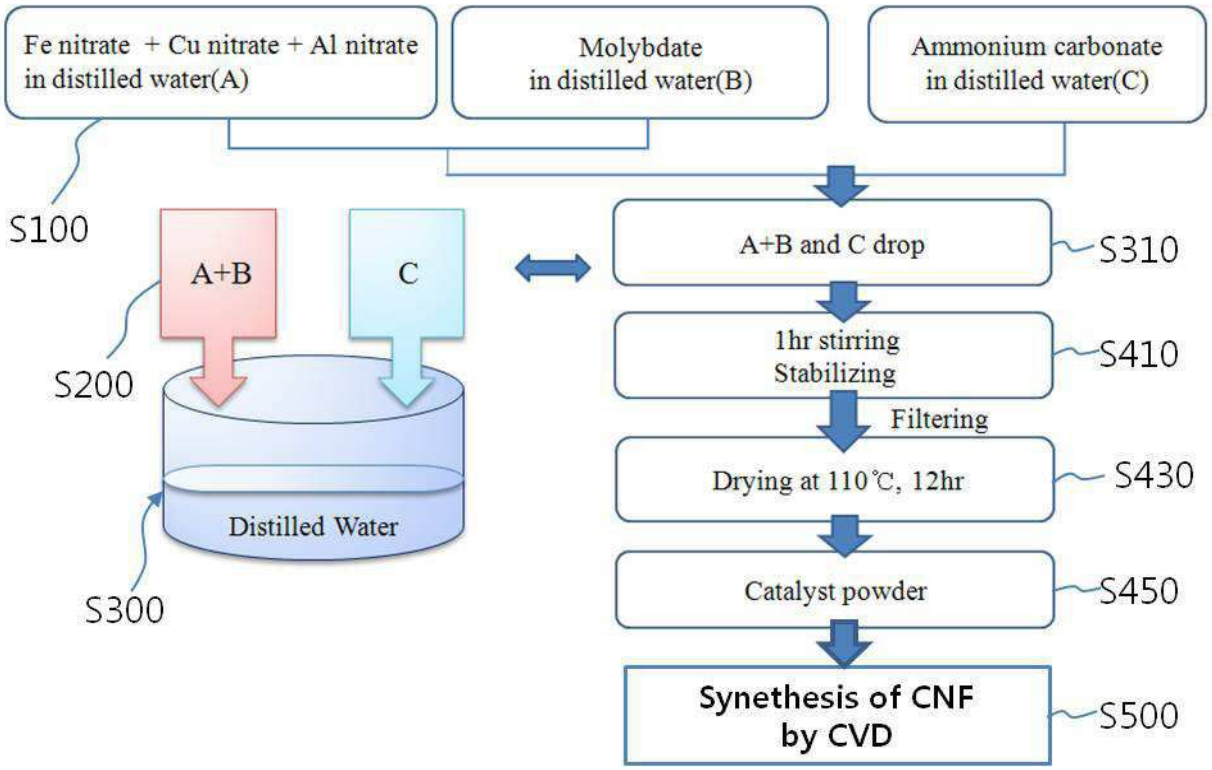
(54) 발명의 명칭 **전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법 및 이 방법으로 제조된 탄소나노섬유**

(57) 요 약

본 발명은 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법에 관한 것으로, (a) 소정 무게비를 갖는 전이금속 질산염(nitrate)과 상기 전이 금속을 지지하는 지지체를 증류수에 용해시켜 A 용액을 형성하는 단계; (b) 암모늄-몰리브덴산염을 증류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여, 상기 A 용액과 혼합하는 단계; (c) 암모늄 카보네

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



이트(ammonium carbonate)를 증류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고, 상기 A 용액 및 B 용액이 혼합된 용액에 상기 C 용액을 혼합하시켜 침전물을 형성하는 단계; (d) 상기 침전물을 교반 및 건조 과정을 거쳐 분말로 형성하여 촉매를 합성하는 단계; 및 (e) 상기 합성된 촉매에 에틸렌 가스(C_2H_4), 수소가스 및 질소가스를 이용하여 화학증기증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명은 전이금속 촉매를 화학증기증착법(CVD)에 의하여 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안함으로써, 촉매금속의 선택에 따라 선택적 영역에서 탄소나노섬유를 합성할 수 있고, 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유와 무정형성 및 비표면적이 높은 양질의 탄소나노섬유를 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 탄소나노섬유의 성장 효율을 높일 수 있는 합성방법을 제공한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012026209
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국과학재단
연구사업명	지역혁신인력양성사업
연구과제명	전이금속촉매를 기반으로 한 탄소나노섬유의 합성 및 전극재료로의 응용
기 여 율	1/1
주관기관	계명대학교산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 소정 무게비를 갖는 전이 금속 질산염(nitrate)과 상기 전이 금속을 지지하는 지지체를 증류수에 용해시켜 A 용액을 형성하는 단계;

(b) 암모늄-몰리브덴산염을 증류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여, 상기 A 용액과 혼합하는 단계;

(c) 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)를 증류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고, 상기 A 용액 및 B 용액이 혼합된 용액에 상기 C 용액을 혼합하시켜 침전물을 형성하는 단계;

(d) 상기 침전물을 교반 및 건조 과정을 거쳐 분말로 형성하여 촉매를 합성하는 단계; 및

(e) 상기 합성된 촉매에 에틸렌 가스(C_2H_4), 수소가스 및 질소가스를 이용하여 화학증기증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

소정 무게비의 철 질산염($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 및 구리 질산염($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)에 상기 지지체인 알루미늄 염을 상기 증류수에 용해시켜 A 용액을 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지지체는,

알루미늄 나이트레이트($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)인 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 철(Fe) 및 구리(Cu)의 무게비가 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 및 0.1:0.9 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

상기 A 용액에 비활성 금속 입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

상기 A 용액, B 용액 및 C 용액을 pH 6을 유지하여 혼합시켜 침전물을 생성하는 단계인 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 침전물이 생성된 혼합용액을 교반시키는 단계;

교반된 상기 혼합용액을 필터를 이용하여 수분을 제거하고, 오븐에서 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 에틸렌 가스, 수소 가스 및 질소 가스를 반응로에 유입시켜 600℃ 내지 800℃에서 반응시키는 단계;

상기 반응이 종료된 후, 상기 에틸렌 가스를 차단하고 질소 가스를 통과시켜 상기 반응로 분위기를 불활성으로 유지시키는 단계; 및

상온까지 냉각한 후 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 9

상기 제4항의 방법으로 합성된 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노섬유 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전이금속 촉매를 기반으로 하여 화학증기증착법을 이용한 탄소나노섬유의 합성방법 및 이 방법으로 제조된 탄소나노섬유에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소는 여러 가지 형태로 존재하는 물질로 탄소원자들 사이의 결합 방법에 의해서 물질의 구조와 물리적 성질이 달라진다. 탄소원자는 2개의 2s 오비탈과 다른 2개의 2p 오비탈로 구성된 4개의 가전자를 가지고 있고 근접한 탄소원자들과 여러 가지 공유결합형태로 전자들이 결합되어 다양한 동소체가 존재할 수 있다. 즉, 탄소원자가 다른 원자와 공유 결합한 경우에는 최외각에 존재하는 4개의 전자가 s오비탈과 p오비탈의 혼성에 의해서 sp^3, sp^2 및 sp 혼성오비탈을 형성한다.

[0003] 각 혼성오비탈의 대표적인 탄소동소체는 sp^3 혼성오비탈로 구성된 다이아몬드, sp^2 혼성오비탈로 구성된 흑연(graphite), sp 혼성오비탈로 구성된 카빈(carbin)이 있다. 이외에도 최근 각광받고 있는 탄소나노소재로 탄소나노섬유(carbon nanofiber: CNF), 탄소나노튜브(carbon nanotube : CNT) 그리고 풀러렌(fullerene)이 있다. 이 물질들은 sp^2 혼성오비탈로 구성되었으나 구조적인 형태가 다르기 때문에 물질의 성질에서 차이가 있다.

[0004] Hughese 등은 1890년대 철 도가니 안에서 수소와 메탄(CH_4)의 혼합물로부터 기상성장 탄소섬유(Vapor-Grown Carbon Fiber)를 합성하였고, 화학증기증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)에 의해 만들어진 섬유가 약 20 μm의 직경을 가지는 탄소 필라멘트 형태임을 보고하였다.[Science sharing association, *Carbon fibers with various types and thousands faces* (2010)] 그 후 고성능 전자현미경이 발달되어 1950년대 Davise 등이 나노 크기의 직경을 가지는 탄소 필라멘트를 처음으로 관찰하여 그 구조가 구체적으로 밝혀지기 시작하였고, 1970년대 초기부터 Baker 등에 의해 본격적인 연구가 시작되었다.

[0005] 지름 수십~수백nm이고 수백~수천의 장경비(aspect ratio)를 가지는 탄소나노섬유의 합성기술 중 화학 증기증착법으로 탄소 화합물 가스나 일산화탄소를 열분해하여 전이금속인 Ni, Fe 및 Co와 같은 촉매를 이용하여 탄소나노섬유를 합성시키는 기술을 확립하였다. 화학증기증착법은 소스로 작용하는 반응가스가 적당한 온도에서 반응하여 고체의 박막을 형성 시키는 오랜 역사를 가진 증착 기술이다. 이 기술을 이용한 탄소 섬유의 합성 시 중요한 실험 조건으로는 소스 가스, 촉매 층, 온도, 반응시간 등의 변수를 생각할 수 있다.

[0006] 이때 촉매금속 입자의 크기는 합성되는 탄소나노섬유의 직경에 영향을 주며, 금속입자의 크기조절을 통하여 탄소나노섬유의 직경 제어가 가능하다. 탄화수소로 표현되는 소스 가스로는 주로 CH_4, CO, C_2H_2, benzene, toluene 등의 가스들이 사용되며, 이러한 반응가스와 함께 수송을 위한 비 반응성 가스인 H_2, Ar, N_2 등이 사용된다. 합성온도는 600~900℃에서 합성이 이루어지며, 탄소나노섬유의 합성 시 Ni, Co, Fe 등의 촉매금속은 필수적으로 요구된다. 따라서 이러한 촉매금속의 선택적 증착을 통하여 탄소나노섬유의 선택적 영역에서의 합성이 가능하다.[C. P. Stemmet, M. Meeuwse, J. Van der Schaaf, B. F. M. Kuster and J. C. Schouten: *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 62(2007), p.5444.]

[0007] 탄소나노섬유는 사용하는 촉매 종류 및 합성 조건에 의하여 다양한 구조를 이루고 있는데, 그래핀 시트(graphene sheet)가 동심원으로 감겨 있는 나선형 구조, 섬유길이 방향으로 배향된 판형 구조, 생선뼈 모양처럼 배향된 헤링본 구조 등이 있으며, 그 구조에 따라서 여러 가지 물리화학적 특성을 가질 수 있다.

[0008] 특히, 탄소나노섬유는 알루미나와 실리카보다도 열과 화학적 안정성, 높은 비표면적 및 전기 전도성을 이용하여 여러 분야에 응용되고 있다. 무엇보다 오늘날 화석연료 고갈, 환경 오염 등 에너지 위기를 극복하기 위한 기술 중 하나로 응용되어 탄소나노섬유는 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대하고 있다.[S. M. Han and S. M. Park: *RIST Research Paper*, Vol. 18(2)(2004), p.124]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상술한 문제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 촉매금속의 선택에 따라 선택적 영역에서 탄소나노섬유를 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 탄소나노섬유의 성장 효율을 높일 수 있는 합성방법을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 제1 특징은 (a) 소정 무게비를 갖는 전이 금속 질산염(nitrate)과 상기 전이 금속을 지지하는 지지체를 증류수에 용해시켜 A 용액을 형성하는 단계; (b) 암모늄-몰리브덴산염을 증류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여, 상기 A 용액과 혼합하는 단계; (c) 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)를 증류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고, 상기 A 용액 및 B 용액이 혼합된 용액에 상기 C 용액을 혼합하시켜 침전물을 형성하는 단계; (d) 상기 침전물을 교반 및 건조 과정을 거쳐 분말로 형성하여 촉매를 합성하는 단계; 및 (e) 상기 합성된 촉매에 에틸렌 가스(C_2H_4), 수소가스 및 질소가스를 이용하여 화학증기증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

[0011] 여기서, 상기 (a) 단계는, 소정 무게비의 철 질산염($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 및 구리 질산염($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)에 상기 지지체인 알루미늄 염을 상기 증류수에 용해시켜 A 용액을 형성하는 단계인 것이 바람직하고, 상기 지지체는, 알루미늄 나이트레이트($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)인 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 바람직하게는 상기 철(Fe) 및 구리(Cu)의 무게비가 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 및 0.1:0.9 중 어느 하나인 것일 수 있고, 상기 (a) 단계는, 상기 A 용액에 비활성 금속 입자를 혼합하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 (c) 단계는, 상기 A 용액, B 용액 및 C 용액을 pH 6을 유지하여 혼합시켜 침전물을 생성하는 단계인 것이 바람직하고, 상기 침전물이 생성된 혼합용액을 교반시키는 단계; 및 교반된 상기 혼합용액을 필터를 이용하여 수분을 제거하고, 오븐에서 건조시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 더 나아가, 상기 에틸렌 가스, 수소 가스 및 질소 가스를 반응로에 유입시켜 600℃ 내지 800℃에서 반응시키는 단계; 상기 반응이 종료된 후, 상기 에틸렌 가스를 차단하고 질소 가스를 통과시켜 상기 반응로 분위기를 불활성으로 유지시키는 단계; 및 상온까지 냉각한 후 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 상술한 탄소나노섬유의 합성방법으로 합성되어 제조된 탄소나노섬유를 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 이와 같은 본 발명은 전이금속 촉매를 화학증기증착법(CVD)에 의하여 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안함으로써, 촉매금속의 선택에 따라 선택적 영역에서 탄소나노섬유를 합성할 수 있고, 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유와 무정형성 및 비표면적이 높은 양질의 탄소나노섬유를 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 탄소나노섬유의 성장 효율을 높일 수 있는 합성방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 합성방법에 적용되는 화학증기증착법(CVD:Chemical Vapor Deposition) 장치를 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 합성방법으로 합성된 탄소나노섬유의 SEM 사진이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu를 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 무게 비율로 제조한 촉매를 가지고 합성한 탄소나노섬유를 측정한 100000X의 SEM이미지이고,

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu를 무게 비율로 제조한 촉매를 가지고 합성한 CNFs의 SEM 이미지이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu 무게 비율에 따라 합성한 탄소나노섬유의 Raman shift를 나타낸 그래프이고,

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu의 무게 비율에 따른 탄소나노섬유의 결정성 변화에 대한 XRD 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 촉매와 CVD를 이용한 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 합성방법은, (a) 소정 무게비를 갖는 전이 금속 질산염(nitrate)과 상기 전이 금속을 지지하는 지지체를 증류수에 용해시켜 A 용액을 형성하는 단계(S100); (b) 암모늄-몰리브덴산염을 증류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여, 상기 A 용액과 혼합하는 단계(S200); (c) 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)를 증류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고, 상기 A 용액 및 B 용액이 혼합된 용액에 상기 C 용액을 혼합하시켜 침전물을 형성하는 단계(S310); (d) 상기 침전물을 교반(S410) 및 건조 과정(S430)을 거쳐 분말로 형성하여 촉매를 합성하는 단계(S450); 및 (e) 상기 합성된 촉매에 에틸렌 가스(C_2H_4), 수소가스 및 질소가스를 이용하여 화학증기증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계(S500)를 포함한다.

[0020] 이처럼 본 발명의 실시예는 소정의 무게비를 갖고 혼합시키고 암모늄 몰리브덴산염 및 암모늄 카보네이트 용액을 혼합시킨 후 반응시켜 전이금속 촉매를 형성하고, 형성된 전이금속 촉매를 화학증기증착법(CVD)에 의하여 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안하는 것으로, 촉매금속의 선택에 따라 선택적 영역에서 탄소나노섬유를 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 탄소나노섬유의 성장 효율을 높일 수 있는 합성방법을 제공한다.

[0021] **합성공정**

[0022] 본 발명의 실시예에서 사용한 기본적인 재료와 가스를 [표 1]과 [표 2]에 나타낸다. 본 발명의 실시예에서는 기본적으로 촉매합성을 위해서 전이금속 촉매를 사용하였다. 촉매로 iron nitrate($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), copper nitrate($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)를 사용하였고, 전이금속을 지지해주는 지지체 역할로서는 aluminium nitrate($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 전이금속 입자를 고온에서 반응하는 동안 입자간의 응집을 억제하기 위한 ammonium molybdate($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) 그리고 침전제인 ammonium carbonate($(NH_4)_2CO_3$)를 사용하였다. 탄소나노섬유의 합성을 위한 탄소소스로는 C_2H_4(20/80vol%) 가스를 사용하였고, 기상반응 촉진 가스로는 H_2/N_2 (20/80vol%)를 그리고 캐리어 가스(carrier gas)로 N_2를 사용하였다.

표 1

[0023]

Name of reagents	Grade	Manufacturer
Iron(Ⅲ) Nitrate Nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	98%	DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO.
Copper(Ⅱ) Nitrate Trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)	99%	DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO.
Aluminum Nitrate Nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	98%	DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO.
Ammonium Molybdate Tetrahydrate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$)	98%	DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO.
Ammonium Carbonate ($(NH_4)_2CO_3$)	30%	DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO.

표 2

[0024]

Gas	Size	Manufacturer
Ethylene (C_2H_4/N_2)	20%	KOREA STANDARD GAS CO.
Hydrogen (H_2/N_2)	20%	KOREA STANDARD GAS CO.
Nitrogen (N_2)	99%	KOREA STANDARD GAS CO.

[0025] **전이금속 촉매 제조**

[0026] 본 발명의 실시예에서 공침법을 이용하여 철(Fe)-구리(Cu)계 금속촉매를 제조하여 탄소나노섬유 합성에 이용한다. 철 금속원과 구리 금속원으로 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$와 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$를 사용하여 순수한 Fe, 또는 Fe_x:Cu_{1-x}를 무게비(x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7)로 촉매로서 제조한다.

[0027] 도 1에 나타낸 바와 같이, 각 조성의 금속촉매들을 제조하기 위하여 먼저 원하는 금속의 비율대로 전구체의 양을 계산한다. 여기서, 철(Fe)과 구리(Cu)를 포함하는 nitrate 외에도 Ni, Co, Mo을 전이금속을 포함하는 nitrate도 가능하다. 그리고 전이금속 nitrate에 포함된 전이금속을 지지해주는 지지체 역할을 하는 알루미나(Al_2O_3)를 생성하는 알루미늄 나이트레이트($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)와 함께 증류수에 용해시켜 A용액을 형성한다.(S100)

[0028] 상기 지지체는 나노 크기의 금속 촉매를 붙잡아 두는 역할을 하며 지지체를 사용하지 않고 나노 입자의 금속 촉

매만을 제조하여 탄소나노섬유를 합성하게 되며, 나노 금속 촉매만을 퍼니스에 넣고 합성 온도까지 온도를 올리면 나노 금속 입자는 불안해지게 되며, 불안한 것을 안정화시키기 위하여 여러 개의 금속 촉매가 서로 달라붙어 덩어리를 형성하게 된다.

[0029] 이처럼 덩어리가 형성하게 되면 탄소나노섬유가 합성되지 않기 때문에, 합성 온도까지 온도를 올렸을 때 금속 촉매가 서로 달라붙지 않게 하도록 하기 위해서 지지체를 사용하고, 그 지지체는 높은 온도에서도 금속 촉매가 서로 달라붙지 않도록 고정시켜 주는 일종의 매트릭스 역할을 한다.

[0030] 또한 반응 가스에 대해 촉매 활성을 보이는 Fe, Co, Ni 등의 전이금속 입자들을 고온에서 반응시간 동안 입자간의 응집을 최대한 억제하기 위해서는 Mn, Cr, Mo, W, Zr, Ti 등 비활성 금속 입자를 혼합해주는 것이 바람직하다. 그래서 암모늄 몰리브덴산염(amonium molybdate)를 증류수에 용해시켜 B용액을 제조한 후 A와 B용액을 혼합한다.

[0031] 그리고 나서, 상기 A용액에 포함된 전이금속과 알루미늄을 침전시켜 주는 역할을 하는 침전제인 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)를 용해시켜 C용액을 제조한다. A와 B를 혼합한 용액과 C용액을 pH 6.0을 유지하면서 조금씩 혼합시켜 침전물을 얻고, 침전물을 안정화시키기 위해서 충분히 교반시킨 후 필터를 이용해 수분을 제거하여 110℃의 오븐에서 24시간 이상 건조한다. 충분히 건조된 침전물은 분말로 제조하여, 최종 전이금속 촉매를 제조하고, 이 촉매를 화학증기증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 합성한다.

[0032] **탄소나노섬유의 합성**

[0033] 본 발명의 실시예에서는 탄소나노섬유를 상기 제조된 전이금속 촉매를 이용하여, 화학증기증착법(CVD:Chemical Vapor Deposition)에 의해서 합성하며 실험 장치는 도 2에 나타낸다. 탄소나노섬유를 증착하기 위한 탄소원으로는 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하였고, 기상반응 촉진가스(promoting gas)로 수소를, 캐리어 가스(carrier gas)로 질소가스를 사용한다.

[0034] 먼저, 상기 제조된 Fe-Cu 촉매를 석영보트에 고르게 깔아 반응로에 투입한 후, 질소 분위기를 유지하며 10℃/min로 온도를 올려준다. 700℃에 도달하면 30분간 그 온도를 유지하며 질소 가스와 20% 수소(N_2 balance)가스를 같이 흘려준 뒤, 1시간 동안 수소(N_2 balance)가스와 20%에틸렌(N_2 balance)가스를 흘려준다. 반응이 끝난 후 에틸렌과 수소 가스를 차단하고 질소를 통과시켜 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 상온까지 냉각시켜 탄소나노섬유를 합성한다.

[0035] **분석기기**

[0036] 본 발명의 실시예에 따라 합성된 탄소나노섬유를 분석하기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM, Hitachi, S-4800)을 사용하여 전체적인 섬유의 형태와 탄소나노섬유의 성장 유무를 분석하였다.

[0037] 그리고, Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS, ThermoARL, ARL 3460)를 사용하여 탄소나노섬유의 특정 부분을 정성·정량 분석하기 위해서 SEM 이미지의 특정 부분에 대하여 정성·정량 분석하였다.

[0038] Raman spectroscopy(Raman, Horiba Jobin-Yvon, LabRam HR)를 사용하여 Fe와 Cu 촉매를 기반으로 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 비교하기 위하여 분석하였다.

[0039] X-ray Diffractometer(XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD)를 사용하여 Fe와 Cu 촉매를 기반으로 합성된 탄소나노섬유의 결정성 분석을 실시하였다.

[0040] Specific Surface Area Analyzer (BET, Micromeritics, ASAP-2010)를 사용하여 탄소나노섬유의 Surface area (m^2/g)을 측정하여 비교하였다.

[0041] **결과**

[0042] 본 발명의 실시예에서는 CVD 방법을 이용하여 Fe와 Cu 촉매를 기반으로 한 탄소나노섬유를 합성한다. 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 합성방법으로 합성된 탄소나노섬유의 SEM 사진이다. 즉, CVD 방법을 이용하

여 Fe와 Cu 촉매를 기반으로 합성한 탄소나노섬유 나타낸 사진으로, 상부 사진은 CVD 전 Fe와 Cu 촉매을 나타낸 것이고, 하부 사진은 CVD 방법을 이용하여 합성한 탄소나노섬유를 나타낸 사진이다.

[0043] 화학증기증착법(CVD)를 이용한 탄소나노섬유의 합성 시 중요한 실험 조건으로는 소스 가스, 촉매 층, 온도, 반응시간 등의 변수를 생각할 수 있다. 촉매 금속의 표면 형상에서 나노 사이즈의 입자화가 우선적으로 수행되어야 탄소나노섬유의 합성이 이루어진다. 이때 촉매금속 입자의 크기는 합성되는 탄소나노섬유의 직경에 영향을 주며, 금속입자의 크기조절을 통하여 탄소나노섬유의 직경 제어가 가능하다.

[0044] 탄화수소로 표현되는 소스 가스로는 에틸렌(C_2H_4) 가스가 사용되었으며, 이러한 반응가스와 함께 수송을 위한 비반응성 가스인 H_2/N_2, N_2 가 사용되었다. 합성온도는 700℃에서 합성이 이루어졌으며, 탄소나노섬유의 합성 시 Fe과 Cu 촉매금속이 필수적으로 요구된다. 따라서 이러한 촉매금속의 선택에 따라 탄소나노섬유의 선택적 영역에서의 합성이 가능해진다.

[0045] 탄소나노섬유는 열분해된 탄화수소가 고온에서 Fe, Co, Ni 등 금속 입자와 접촉하여 합성된다. 금속 촉매 입자와 접촉한 탄소종이 금속 촉매에 용해되고, 평형 용해도 이상이 되면 그로부터 성장을 위한 핵이 형성되며, 금속 입자 내부의 용해 탄소 또는 금속 입자에서의 표면확산을 통해 지속적으로 탄소원이 공급되어 섬유상 탄소가 성장하게 된다. 이렇게 성장시킨 탄소나노섬유의 전체적인 형태와 성장 유무를 확인하기 위해 SEM 이미지를 측정하였다.

[0046] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu를 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 무게 비율로 제조한 촉매를 가지고 합성한 탄소나노섬유를 측정한 100000X의 SEM이미지이다. 도 4의 (a)는 Fe 촉매만으로 합성한 탄소나노섬유의 SEM이미지이고, (b)는 Fe과 Cu를 0.7:0.3무게 비율로 합성한 탄소나노섬유의 SEM 이미지이다. (c)와 (d)는 각각 Fe과 Cu를 0.5:0.5무게 비율로 합성한 탄소나노섬유와 Fe과 Cu를 0.3:0.7무게 비율로 합성한 탄소나노섬유의SEM 이미지이다.

[0047] 도 4에 나타낸 바와 같이, 모두 탄소나노섬유가 성장된 것을 확인할 수 있었고, Fe 촉매만을 가지고 합성한 것과 Fe:Cu촉매의 무게 비율이 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 모두 탄소나노섬유가 균일하게 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 섬유의 직경은 평균 25nm ~ 35nm를 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 직경 크기에 따라 물리적 성질이 달라질 수 있기 때문에 특정한 목적에 맞도록 촉매의 무게 비율에 따라 탄소나노섬유의 직경을 조절할 수 있다.

[0048] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu를 무게 비율로 제조한 촉매를 가지고 합성한 CNFs의 SEM 이미지이다. 도 5의 (a)는 Fe과 Cu의 무게 비율이 0.1:0.9으로 합성한 SEM 이미지이고, (b)는 Cu만으로 합성한 SEM 이미지이다. 도 5의 (a)의 SEM 이미지는 탄소나노섬유가 조금 성장된 것을 확인 할 수 있었으나, (b)의 경우는 탄소나노섬유가 성장되지 않았음을 확인할 수 있었다.

[0049] 그래서, 도 4와 비교해 보면 촉매 Fe만을 가지고 합성한 것과 Fe과 Cu를 합성한 것은 잘 성장되었음을 볼 수 있었고, 반면 Fe과 Cu를 합성한 것 중 Fe: Cu가 0.1:0.9인 경우와 Cu만을 합성시킨 것은 성장이 잘 되지 않았거나 합성이 되지 않았음을 확인할 수 있었다. 여기서 Fe는 정촉매, Cu는 부촉매 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0050] 탄소나노섬유의 특정 부분을 정성·정량 분석하기 위해서 EDS를 측정하였다. [표 3]은 Fe와 Cu 비율에 따라 각 원소의 종류와 평균 값을 나타내었다. 탄소 원소 평균 값을 비교 해보았을 때 Fe:Cu의 비율이 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7인 경우는 각 84.18%, 86.63%, 92.79%, 89.82%인 반면에 0.1:0.9인 비율은 31.26%로 다소 낮음을 알 수 있었다. SEM 결과에서 보면 Fe:Cu의 비율이 0.1:0.9인 경우 탄소나노섬유가 잘 성장되지 않았음을 볼 수 있었는데, EDS 결과와 비교해 보았을 때 탄소 원소의 평균 값이 다른 Fe:Cu 비율에 비해 낮음을 볼 수 있었다. 이 결과 탄소나노섬유가 잘 성장되지 않았을 때 EDS의 탄소 원소의 평균 값이 작게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

표 3

All results in atomic (%) Average values					
Fe:Cu	1:0	0.7:0.3	0.5:0.5	0.3:0.7	0.1:0.9
C	84.18	86.63	92.79	89.82	31.26
O	15.38	12.79	6.53	8.54	47.19
Al	0.28	0.37	0.41	1.01	14.41
Fe	0.16	0.15	0.14	0.26	1.03
Cu	0	0.07	0.1	0.36	5.59
Mo	0.01	0	0.02	0.01	0.51

[0051]

[0052] 탄소나노물질은 탄소 나노 구조를 가진 다양한 종류들을 말하며, 이러한 것들은 대부분 탄소 동소체라고 불리는 순수탄소에서 만들어 지는 것이다. 이러한 물질은 잘 알려진 탄소 동소체인 Diamond, Graphite에서부터 Fullerene(C60), Graphene, 복잡한 구조로 이루어져 있는 CNT(Carbon nanotube)와 CNF(Carbon nanofiber)들이 있으며, 이들은 전체가 C-C결합으로 구성되어 있고 방향성(Orientation)만 다르다. 그러므로 C-C 결합의 방향성의 약간의 차이에도 민감하게 반응할 수 있는 라만 분광기가 있다.

[0053] 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유의 CVD 후의 섬유 결정성을 비교하기 위하여 Raman 분석을 실시하였으며, 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu 무게 비율에 따라 합성한 탄소나노섬유의 Raman shift를 나타내었다. 도 6에 나타낸 바와 같이, G-band(Graphite-like band)와 D-band(Defect-like band)라 불리우는 피크가 나타난다. G-band는 흑연 결정체로 흑연화된 탄소나노섬유를 나타내고, D-band는 탄소나노섬유 이외의 탄소질의 불순물이나 graphite의 구조적 결함에 의한 피크를 나타냄을 알 수 있다.

[0054] 또한 G-band와 D-band의 intensity ratio로써 그 재료의 결정성을 상대적으로 알 수 있다. 탄소나노튜브보다 결함이 많은 탄소나노섬유는 상대적인 D/G peak intensity ratio가 클수록 무정형도가 높다고 할 수 있다. 탄소나노섬유의 D/G값이 0.61~1.04이며 보고된 D/G값이 0.28인 천연 흑연보다 커 무정형도가 높았음을 확인하였다.

[0055] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 Fe와 Cu의 무게 비율에 따른 탄소나노섬유의 결정성 변화에 대한 XRD 결과이다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 전형적인 탄소나노섬유에서 XRD 결과에서 보이는 26° (=2Θ)부근에서 나타나는 C(002)면의 결정성 피크는 Fe와 Cu의 무게 비율이 0.1: 0.9인 경우를 제외하고 대부분 뚜렷한 강도의 탄소 피크가 확인되었다. 그 중에서도 Fe 촉매만으로 합성한 탄소나노섬유와 Fe:Cu 촉매의 무게 비율이 0.7:0.3, 0.5:0.5로 합성된 탄소나노섬유가 가장 뚜렷하고 높은 강도의 탄소 피크가 확인되었다.

[0056] 탄소 파편들이나 탄소나노섬유가 비정질 탄소 형태로 형성되는 경우 폭이 넓은 피크는 나타나고, 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유의 비율이 높을수록 뚜렷하고 강도 높은 XRD 피크가 확인된다.

[0057] Fe와 Cu의 무게 비율이 0.1: 0.9인 경우를 제외하고 대부분 뚜렷하고 높은 강도의 탄소 피크가 확인되므로 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유의 비율이 높은 것으로 확인되었다.

[0058] 비표면적 측정기를 이용하여 본 발명의 실시예에 따라 합성된 각 탄소나노섬유들의 surface area(m^2/g)을 측정하여 비교하였다. [표 4]는 Fe과 Cu의 무게 비율에 따라 합성한 탄소나노섬유의 각각의 BET 측정값을 나타낸 표이다. Fe과 Cu의 무게 비율이 0.3:0.7일 때 가장 높은 BET surface area 305 m^2/g을 나타내었다. 그 다음으로는 Fe과 Cu의 무게 비율이 1:0, 0.5:0.5, 0.7:0.3 그리고 0.1:0.9일 때 각각 289 m^2/g, 264 m^2/g, 250 m^2/g, 77 m^2/g 을 나타내었다. 합성한 탄소나노섬유는 대체로 높은 비표면적이 크기 때문에 에너지를 저장하는데 우수하여 캐패시터나 납축전지, 리튬이온 이차전지 전극재료로 사용될 수 있다.

표 4

[0059]

Sample		BET surface area(m^2/g) of carbon nanofibers
Fe : Cu	0.1 : 0.9	77
	0.3 : 0.7	305
	0.5 : 0.5	264
	0.7 : 0.3	250
	1 : 0	289

[0060] 이처럼, 본 발명에서는 전이금속 Fe과 Cu촉매를 기반으로 화학증기증착법을 이용하여 에틸렌 분해에 의해 탄소나노섬유를 합성하였고, SEM 측정 결과 합성된 탄소나노섬유의 경우 직경이 15~35nm을 가졌으며, 탄소나노섬유가 잘 성장되었을 경우 EDS 측정을 비교해 보았을 때 탄소 원소의 평균값이 탄소나노섬유가 잘 합성되지 않았을 때 보다 높음을 확인하였다.

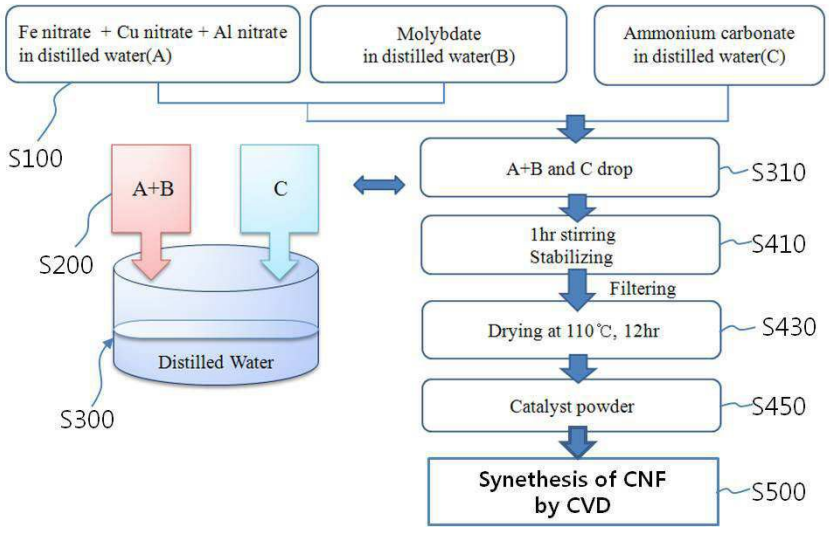
[0061] 그리고, Raman spectra에서는 흑연 결정체로 흑연화된 탄소나노섬유를 나타내는 G-band와 탄소나노섬유 이외의 탄소질의 불순물이나 graphite의 구조적 결함에 의한 D-band가 관찰되었다. 또한 탄소나노튜브보다 결함이 많은 탄소나노섬유는 상대적인 D/G peak intensity ratio가 클수록 무정형도가 높다고 할 수 있는데, 탄소나노섬유의 D/G값이 0.61~1.04로 종래의 논문에서 보고된 0.28인 천연 흑연보다 커 무정형도가 더욱 높음을 확인하였다.

[0062] 또한, 전형적인 탄소나노섬유의 XRD 결과에서 보이는 Fe와 Cu의 무게 비율이 0.1: 0.9인 경우를 제외하고 26°(=2θ)부근에서 뚜렷하고, 높은 강도의 탄소 피크가 확인되었다. 탄소 파편들이나 탄소나노섬유가 비정질탄소 형태로 형성되는 경우에 얻어지는 폭이 넓은 XRD 결과가 나타나지 않았으며, 뚜렷한 강도의 XRD 피크로부터 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유가 합성되었다는 것을 알 수 있다.

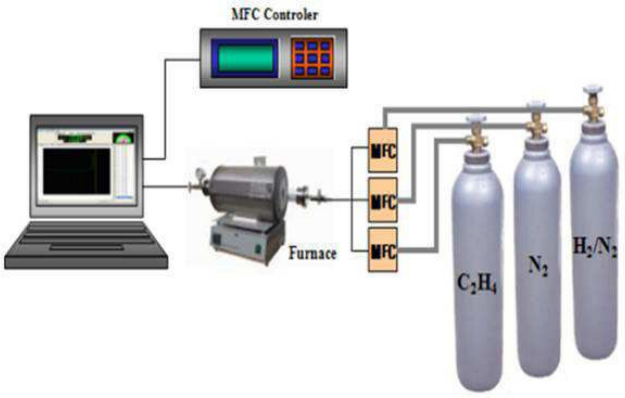
[0063] 또한 비표면적 측정기를 이용하여 각 탄소나노섬유들의 surface area(m^2/g)을 측정하여 비교한 결과, 합성한 탄소나노섬유는 77~305(m^2/g)의 높은 비표면적을 가지는 것으로 나타났으며, 그 중 Fe과 Cu의 무게 비율이 0.3:0.7일 때 합성한 탄소나노섬유가 가장 높은 BET surface area인 305 m^2/g을 나타내었다.

도면

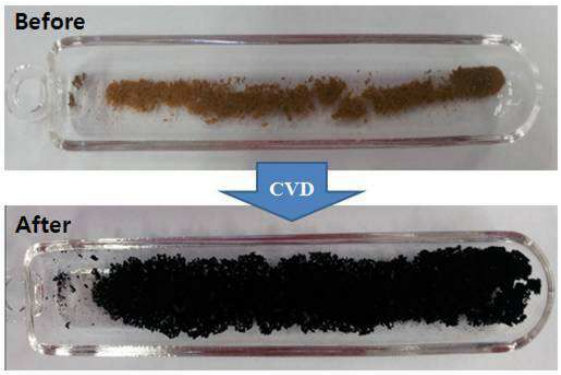
도면1



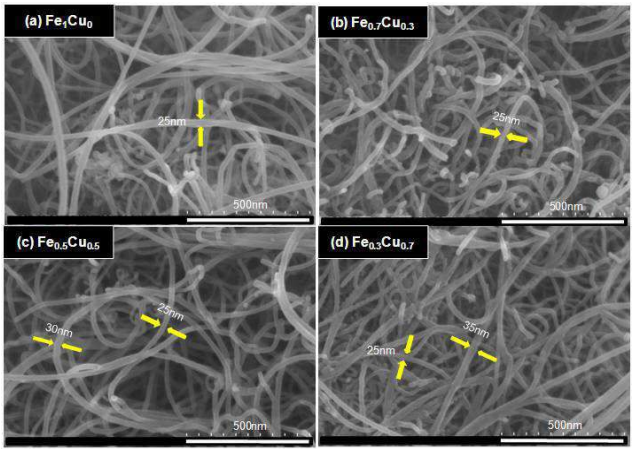
도면2



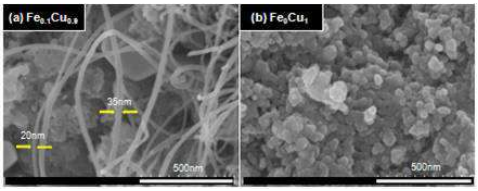
도면3



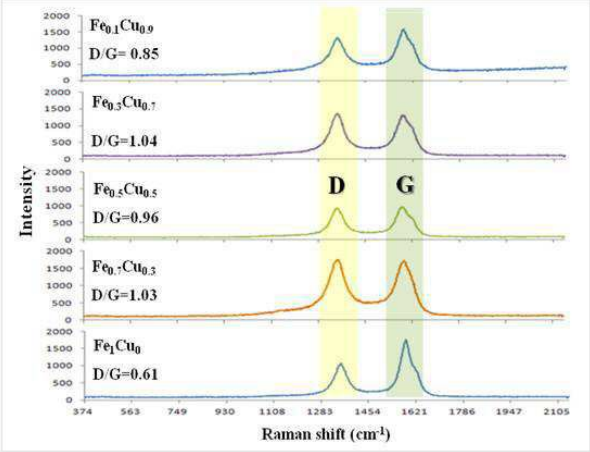
도면4



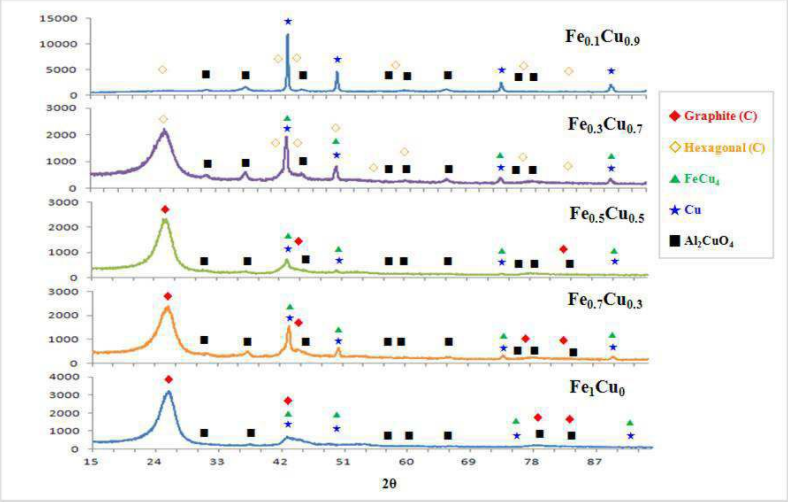
도면5



도면6


Fe0.1Cu0.9
D/G= 0.85
Fe0.3Cu0.7
D/G=1.04
Fe0.5Cu0.5
D/G=0.96
Fe0.7Cu0.3
D/G=1.03
Fe1Cu0
D/G=0.61
D
G
Intensity
Raman shift (cm-1)

도면7


Fe0.1Cu0.9
Fe0.3Cu0.7
Fe0.5Cu0.5
Fe0.7Cu0.3
Fe1Cu0
Graphite (C)
Hexagonal (C)
FeCu4
Cu
Al2CuO4
2θ