탄소나노튜브 합성 시 촉매 금속의 분산도 향상을 위한 Ti Substrate의 표면 개질 연구

곽성열 · 김호규 · 변종민 · 박주혁 · 석명진^a · 오승탁^b · 김영도*

한양대학교 신소재공학과, ^a강원대학교, ^b서울과학기술대학교

Study on Surface Modification of Ti Substrate to Improve the Dispersion of Catalytic Metals on Synthesis of Carbon Nanotubes

Seoung Yeol Kwak, Ho Gyu Kim, Jong Min Byun, Ju Hyuk Park,
Myung-Jin Suk^a, Sung-Tag Oh^b and Young Do Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^aDepartment of Materials and Metallurgical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received December 23, 2013; Accepted February 3, 2014)

Abstract This paper describes the surface modification effect of a Ti substrate for improved dispersibility of the catalytic metal. Etching of a pure titanium substrate was conducted in 50% H₂SO₄, 50°C for 1 h-12 h to observe the surface roughness as a function of the etching time. At 1 h, the grain boundaries were obvious and the crystal grains were distinguishable. The grain surface showed micro-porosities owing to the formation of micro-pits less than 1 μm in diameter. The depths of the grain boundary and micro-pits appear to increase with etching time. After synthesizing the catalytic metal and growing the carbon nano tube (CNT) on Ti substrate with varying surface roughness, the distribution trends of the catalytic metal and grown CNT on Ti substrate are discussed from a micro-structural perspective.

Keywords: Metal filter, Surface modification, Surface roughness, Nano-catalyst, Carbon nanotube

1. 서 론

산업의 발전으로 인해 수반된 환경오염문제의 해결은 더 이상 선택적 개선의 경제논리가 아닌 21세기 국가경쟁력의 근간을 이루고 나아가 인류 생존에 있어서 필수적인 과제로 대두되었다[1]. 이에 따라, 각종 수질 및 대기 환경오염물질의 제거기능을 가지는 다공성 재료의 효율성 증대 연구는 환경문제 해결을 위한 핵심적인 분야가 되었다[2]. 하지만 현재 다공성 재료의 효율 개선을 위한 연구는 재료 내 기공 크기나 분포 제어를 통해 비표면적을 증가시키는 등의 연구[3, 4]에 국한 되어 있으며 비표면적 극대화에는 한계에 다다른 실정이다. 이에 따라 우수한 비표면

적 및 오염물질 흡착성을 가진 탄소나노튜브(Carbon Nano Tubes, CNT)를 다공성 재료 내에 성장시킴으로써 높은 비표면적을 갖는 고 기능, 고 효율성 다공성 금속 재료를 개발 하는 것은 기존 다공성 재료의 문제점 및 한계성을 극복할 수 있는 기술이라 할 수 있다.

CNT를 이용한 다공성 금속 재료의 제조에 관한 기존 기술들은 CNT가 함유된 슬러리에 다공성 재료를 침지(dip-coating)[5] 시키거나 슬러리를 다공성 재료에 여과시켜 CNT를 재료 표면에 분산, 부착[6] 시키는 방법을 사용한다. 이러한 방법들을 사용할 경우 CNT들이 바인더 등에 의하여 쉽게 묻혀버리기 때문에 다공성 재료의 표면에 균일한 CNT를 형성시키기 어렵다. 또한, 이미 제조된

*Corresponding Author : Young Do Kim, TEL: +82-2-2220-0408, FAX: +82-2-2220-4230, E-mail: ydkim1@hanyang.ac.kr

CNT를 슬러리로 만드는 공정과 모재를 침지 시키는 복잡한 공정에 의해 제품의 제조에 소요되는 시간이 길어지는 등의 여러 가지 문제점들이 있을 수 있다. 따라서 기존 방식의 문제점을 개선하기 위해 다공성 재료에 Bottom-Up 방식으로 CNT를 직접 합성, 성장시켜 공정 단계를 획기적으로 줄이고 이에 따르는 비용저감을 구현 하고자 한다 [7, 8].

한편, CNT의 합성에 있어 직경, 결정성 등과 같은 성장 거동 해석[9-11]은 이미 많은 연구진에 의해 수행되어 왔으나, 기판표면에 균일하게 제조하고 분산 시키는 연구는 미흡한 실정이다. 일반적으로 CNT는 기판표면에 분포된 촉매금속 입자에서 성장되어 합성 되므로 촉매금속의 크기 및 분포도가 고 수율의 CNT를 기판 내에 균일하게 분산시키기 위한 핵심 변수로 작용한다. 따라서 기존 연구에서는 촉매금속을 기판표면에 박막형태로 증착시키고 불산(Hydrofluoric acid)으로 전 처리를 한 다음, 고온에서 암모니아(NH₃)로 금속 박막의 표면을 식각하여 나노 크기의 촉매금속을 형성 시키는 방법을 사용한다[12]. 하지만 이러한 방법은 공정이 비교적 복잡하므로 공정 시간 단축과 비용 저감을 위해 기판의 표면 개질 만으로도 촉매 금속을 균일하게 분산시키는 연구가 필수적이다. 본 연구에서는 기판의 표면 특성이 촉매금속 입자의 크기 및 분산도에 미치는 영향을 고찰하고자 50% 황산(H₂SO₄)을 이용하여 50에서 1시간-12시간 식각(etching)을 실시한 후 기판의 표면 거칠기(roughness)를 관찰하였다. 또한 기판 위에 철(Fe) 촉매금속을 석출시키고, 기판의 표면 거칠기에 따른 철 촉매금속의 크기 및 분포도를 관찰함으로써 철 촉매금속의 분산도 향상을 위한 최적의 기판 표면 개질 조건을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 황산을 이용한 티타늄(Ti) 기판의 표면 개질

티타늄 기판(99.5%, 1×10×10 mm, Nilaco Corp.)의 표면 개질을 통해 표면의 거칠기를 변화시키고자 50% 황산을 이용하여 50°C에서 1시간~12시간 동안 표면식각을 실시하였다.

2.2. 철 촉매금속의 제조 및 분산

50 ml의 에탄올에 0.2 g의 Fe-질산염수화물 (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 99.9%, Sigma aldrich)을 첨가한 후 40°C로 가열하여 0.01M의 Fe-질산염수화물 용액을 각각 제조하였다. 제조된 Fe-질산염수화물 용액을 표면 개질된 티타늄 기판 표면에 침지시킨 후 건조기에서 80°C, 24시간 건조 하여 증착시켰다. 이후 Fe-질산염수화물을 산화철(Fe₂O₃)로 산

화시키기 위해 400°C 아르곤(Ar) 분위기에서 2시간 하소(calcination)를 실시하였으며, 산화철을 철로 환원시키기 위해 600°C 수소(H₂) 분위기 에서 2시간 동안 환원을 실시하였다.

2.3. 열화학기상증착법(thermal CVD)에 의한 CNT 합성

CNT를 성장시키기 위해 촉매금속이 분산된 티타늄 기판을 반응로 내부에 장착하고 10°C/min의 승온속도로 850°C까지 승온하였다. 이때 촉매금속의 산화를 방지하기 위해 1000 sccm의 아르곤 가스를 흘려주었으며, 850°C도부터는 탄소를 포함하는 메탄(CH₄) 가스를 50 sccm 유량으로 20분간 흘려 CNT를 합성하였다.

2.4. 특성 분석

식각 처리한 티타늄 기판의 표면 거칠기를 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, Nova Nano SEM 450), AFM(Atomic force microscope, XE-100) 분석을 실시 하였으며, 철 촉매 금속제조 시 건조, 하소, 환원의 각 단계별로 제조된 촉매금속이 분산된 티타늄 기판의 상분석을 위해 XRD(X-ray diffraction, D/MAX RINT 2000) 분석을 실시하였다. 또한, EPMA(Electron probe micro-analyzer, JXA-8500F)분석을 통해 티타늄 기판의 표면 거칠기에 따른 철 촉매금속의 분산도를 확인하였다. 촉매금속이 분산된 티타늄 기판표면에서 합성된 CNT의 수율, 결정성 및 구조를 확인하기 위해 SEM, Raman(MonoRa750i/ELT1000), TEM(Transmission Electron Microscopy, JEM 2100F) 분석을 각각 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 50% 황산을 이용하여 50°C에서 1시간-12시간 동안 티타늄 기판을 식각한 후 표면을 관찰한 SEM 이미지이다. 그림 1(a)는 초기(as-received) 티타늄 기판의 표면 이미지이며, 1(b)와 같이 식각 1시간 후에는 티타늄 기판 전반에 걸쳐 1 μm 이하의 홈(pit)이 생성됨을 알 수 있었다. 이후 식각 시간이 증가함에 따라 홈의 깊이 및 반경은 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 식각 시간에 따른 티타늄 기판의 표면 거칠기를 좀더 명확히 평가하고자 AFM 분석을 실시 하였다. 그림 2는 식각 시간에 따른 티타늄 기판 시편의 거칠기 3D 이미지로써 Rq(Root mean squared) 값, 즉 측정 영역에서의 표준 편차 값을 구할 수 있는데 이 값이 증가하면 표면 거칠기는 증가하게 된다. 따라서 식각 시간에 따른 시편의 Rq 값을 구해 표 1에 나타내었으며 이를 도식화 하여 그림 3과 같이 그래프로 나타내었다. 결과적으로 8시간까지는 식각 시간이 증가 할수록 Rq

Fig. 1. Surface roughness of Ti substrate according to the etching time: (a) Without etching, (b) 1h, (c) 2h, (d) 4h, (e) 6h, (f) 8h, (g) 10h and (h) 12h.

값은 57 nm에서 890 nm까지 증가 하였으며 8 시간 이후 부터는 Rq 값이 유지되는 경향을 보였다. 기존 연구에 의 하면 티타늄 기판이 황산용액과 반응하여 아래의 반응식 (1)과 같이 $Ti(SO_4)_2$ 형태로 용해됨에 따라 표면의 거칠기가 증가하는 경향을 보인다.

이때 발생하는 수소는 반응식 (2)와 같이 티타늄 기판과 결합하여 부식생성물 티타늄하이드라이드(TiH_2)를 기판 표면에 형성한다. 식각 시간이 경과함에 따라 부식생성물이 기판 표면 전체를 덮게 되고, 황산 용액과 반응할 수 있는 티타늄 사이트가 제한된다. 즉, 표면의 거칠기가 더 이상 증가하지 않게 된다[13]. 본 실험 조건에서는 티타늄 기판의 표면 거칠기가 8시간 이후로 더 이상 증가하지 않음을 확인 할 수 있었다. 티타늄 기판의 표면 거칠기가 철

Fig. 2. 3D AFM images of Ti substrate according to etching time: (a) Without etching, (b) 1h, (c) 2h, (d) 4h, (e) 6h, (f) 8h, (g) 10h and (h) 12h.

Fig. 3. Graph of Rq value corresponding to the etching time.

촉매금속의 분산도에 미치는 영향을 확인하고자 초기 티타늄 기판과 가장 큰 표면 거칠기를 가지는 8시간 식각 티타늄 기판시편을 이용하여 철 촉매를 분산한 후 특성을 평가 하였다.

각 공정 단계별 상 분석 및 철 촉매금속의 분산도를 확인하기 위해 XRD 분석과 EPMA mapping 분석을 각각 실시하였다. 그림 4는 건조, 하소, 환원 후의 XRD결과로써 건조 후의 시편 (a)에서는 결합수(bound water)를 가진 비정질 상태의 Fe-질산염수화물의 특별한 피크는 관찰되지

Table 1. Rq value corresponding to the etching time

Etching time	Raw	1	2	4
Rq(nm)	57	153	275	537
Etching time	6	8	10	12
Rq(nm)	781	890	884	882

Fig. 4. XRD pattern after drying, calcination, reduction of Fe nitrate.

않았으며 주로 티타늄의 피크로만 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 하소 후의 시편 (b)에서는 티타늄과 산화철 상이 혼재 되어 나타나는 것으로 보아 Fe-질산염수화물은 하소 온도인 400°C에서 결합수가 증발되고 이후 산화 과정을 거친 것으로 판단된다. 그림 4(c)는 하소 후 시편에서 금속산화물 형태인 산화철을 철 금속으로 변환하기 위하여 600°C, 수소 분위기에서 2시간 동안 환원 처리한 시편의 XRD 결과로써 모재인 티타늄 기판과 촉매 금속인 철의 피크 이외에 다른 피크는 관측되지 않는 것으로 보아 하소 후 존재하던 산화철 상은 모두 철의 상으로 환원된 것으로 판단된다.

그림 5는 초기 티타늄 기판과 8시간 동안 식각한 티타늄 기판의 표면 거칠기에 따른 철 촉매 금속의 분산도 차이를 평가한 EPMA 분석 결과이다. 그림 5(a)와 같이 초기 티타늄 기판 표면의 철 촉매 금속은 기판의 낮은 표면 거칠기에 의해 Fe-질산염수화물이 티타늄 기판 표면에 균일하게 도포되지 못하였을 뿐만 아니라 환원 중 인접 나노 입자와 소결되어 최대 2 μm 이상의 크기로 성장한 것으로 판단된다. 또한 촉매 입자의 소결에 의해 분산도 역시 감소한 것으로 판단된다. 즉, 불균일하고 조대한 철 촉매 입자가 티타늄 기판 표면에 불규칙적으로 분포하는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해, 8시간 동안 식각한 티타

Fig. 5. EPMA analysis after drying, calcination, reduction of Fe nitrate: (a) Raw Ti substrate and (b) Etched Ti substrate for 8h.

늄 기판 표면에 증착된 철 촉매 금속은 나노크기로 기판 전체에 걸쳐 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일차적으로 Fe-질산염수화물 용액 내에 티타늄 기판을 침지시킨 후 건조시키는 과정에서 초기 기판에 비해 상대적으로 표면이 거친 8 시간 식각한 티타늄 기판 표면에서 균일하게 잘 증착되었기 때문으로 판단된다. 또한, 하소, 환원 과정 중 8 시간 식각한 티타늄 기판의 거친 표면 굴곡이 장애물 역할을 하여 입자간의 소결 작용을 억제함으로써 고온에서도 촉매 입자의 크기, 수, 균일도는 유지된 것으로 판단된다. 한편, 촉매금속의 표면에서 탄소 입자가 석출되어 CNT가 성장되는 것을 고려 할 때 촉매 입자의 크기 및 분산도는 CNT의 직경 및 수율에 있어 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다[14].

그림 6은 초기 티타늄 기판과 식각을 통해 표면 거칠기가 증가된 티타늄 기판 표면에 CNT를 성장 시킨 결과이다. 그림 6(a)는 식각 처리를 하지 않은 초기 기판에 CNT를 성장 시킨 결과로써 표면에 불균일하게 탄소나노튜브가 성장되었으며 수율 또한 상대적으로 낮음을 확인할 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 낮은 표면 거칠기에 의해 Fe-질산염수화물이 초기 티타늄 기판 표면에 균일하게 증착하지 못하였을 뿐만 아니라 철 촉매 금속이 고온

Fig. 6. Carbon nanotubes grown on different substrates: (a) Raw Ti substrate and (b) Etched Ti substrate for 8h.

Fig. 7. Raman spectrum from Carbon nanotubes grown on the etched Ti substrate.

에서 소결됨으로써 분산된 촉매 입자 수 감소에 의해 합성된 CNT의 수율이 감소한 것으로 판단된다. 또한 불규칙적인 소결에 의해 CNT의 분산도 역시 감소한 것으로 판단된다. 하지만 그림 6(b)와 같이 식각 처리된 티타늄 기판 표면에서는 고수율의 CNT가 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있다. 이는 증가된 표면 거칠기에 의해 Fe-질산염수화물이 티타늄 기판 표면에 균일하게 잘 증착되었을 뿐만 아니라 표면 굴곡에 의한 소결 억제 작용에 의해 나노 크기의 철 촉매금속이 티타늄 기판 표면에 고르게 잘 분포 됨으로써 결과적으로 CNT의 성장에 있어 효율적인 촉매작용을 한 것으로 판단된다. 이러한 일련의 실험 결과로부터 티타늄 기판의 표면 거칠기가 촉매 금속의 분산도 및 CNT의 성장에 미치는 영향을 고찰 할 수 있었다.

제조된 CNT의 결정성을 평가 하고자 라만 분광기를 이용하여 분석을 하였다. 그림 7은 식각 처리한 티타늄 기판에서 성장한 CNT의 라만 스펙트럼으로써 1597.11 cm^{-1} 에서 나타나는 명확한 G band는 C-C의 늘어진 Raman 활성 Eg mode에 기인하여 나타난 것으로 그래파이트(graphite)에

Fig. 8. TEM and EDS results of carbon nanotubes: (a) TEM and (b) X-ray spectrum from the nanoparticle indicated at arrow A.

서도 동일하게 나타난다. 그리고 저주파 영역에서의 피크 ($100\sim300 \text{ cm}^{-1}$)는 RBM(radial breathing mode)와 관련이 있으며 원심방향의 탄소 대칭운동과 관련되는 피크이다. 이러한 피크는 CNT에서만 특징적으로 나타나는 피크로써 제조된 나노구조체가 CNT임을 확인시켜 준다. 즉, G band와 RBM 피크로써 생성된 나노 형상의 물질은 CNT로 판단된다. 한편, 1300 cm^{-1} 영역에서 D band(disordered band) 피크가 관찰 되는데 이는 그래핀(graphene) 가장자리에서 나오는 육각고리 구조의 무질서함에서 비롯된 것

으로 CNT의 결합여부에 대한 정보를 제공해준다. D band의 강도(intensity)로 판단하였을 때 합성된 CNT 내부에 비교적 많은 결합이 존재함을 알 수 있다. 그리고 G band보다 상대적으로 강한 D band의 강도를 가진 것으로 보아 그래핀 가장자리의 불규칙적 구조의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

그림 8(a)는 식각 처리한 기판 위에서 합성된 CNT의 미세구조를 보여주는 TEM 이미지이다. CNT는 직경 50 nm인 튜브 형태를 띄었으며, 튜브의 중심부는 비어있는 것을 확인 할 수 있다. 그리고 튜브 양 옆으로 다수의 그래파이트 면이 0.34 nm 정도의 일정한 간격을 두고 정렬되어 있는 것을 통해 다중벽(multi-wall) CNT가 제조되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 화살표 A와 같이 어떠한 입자 위에서 성장이 되었으며 입자의 성분을 확인하기 위해 EDS 분석을 실시 하였다. 그림 8(b)의 결과를 통해 CNT를 합성하기 위해 제조된 철 촉매 입자임을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

티타늄 기판의 표면 특성이 촉매 금속입자의 크기 및 분산도에 미치는 영향을 고찰하였다. 초기 기판에서는 철 금속 촉매가 최대 2 μm 이상의 크기로 성장했으며 기판에 불규칙적으로 분포하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 고온에서 인접한 촉매입자간에 소결이 발생했기 때문이다. 반면, 8시간 동안 식각 처리된 티타늄 기판표면에 증착된 철 촉매 금속은 나노크기로 기판 전체에 걸쳐 고르게 분포하는 것을 확인 할 수 있었다. 거친 표면에 의해 분산된 촉매입자는 흡의 물리적인 장벽에 막혀 고온에서의 응집이 제한되기 때문이다. 또한 식각 처리된 티타늄 기판에서 성장된 CNT는 초기 기판에서 성장된 CNT보다 균일하고 높은 수율을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 본 연구의 결과로부터 티타늄 기판의 표면에 미세하고 균일한 철 촉매금속을 분포 시키기 위한 티타늄 기판의 식각 조건을 정량화 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국 연구 재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012R1A2A2A02046179).

참고문헌

- [1] G. C. Kim: KONETIC, Global green growth policy, **1** (2010).
- [2] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu and X. Wang: Chem. Eng. J., **170** (2011) 395.
- [3] J. G. Kim, H. C. Shin, J. H. Shim, W. S. Cho and J. H. Oh: Ceramist., **4** (2001) 47.
- [4] R. W. Rice: Marcel Dek-Ker Inc, Porosity of Ceramics, New York, 1998.
- [5] J. Kristy, R. P. Carlos, M. K. John, P. Volker, H. Min, D. Genevieve and G. Yury: Energy Environ. Sci., **4** (2011) 5060.
- [6] B. T. Ahn, H. T. Jeon, B. Y. Hur, K. B. Kim and J. W. Park: Solid state phenomena., **124** (2007) 1125.
- [7] P. R. Bandaru: J. Nanosci. Nanotechnol., **7** (2007) 1.
- [8] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu and Wen Xu: ASC., **112** (2012) 1957.
- [9] G. Hong, Y. Chen, P. Li and J. Zhang: Carbon., **50** (2012) 2067.
- [10] Y. Gao, S. P. Adusumilli, J. Turner, L. Lesperance, C. Westgate and B. Sammakia: J. Nanosci. Nanotechnol., **12** (2012) 7777.
- [11] C. J. Lee, J. H. Park and J. A. Yu: Chem Phys Lett., **360** (2002) 250.
- [12] K. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, D. J. Kim and H. J. Kim: J. Korean Phys. Soc., **39** (2001) S7
- [13] S. Ban, Y. Iwaya, H. Kono and H. Sato: Dental Materials, **22** (2006) 1115.
- [14] M. Kumar and Y. Ando: J. Nanosci. Nanotech., **10** (2010) 3779.