

W-Co 합금촉매를 이용한 SWCNT의 Chirality-Specific 성장 기술

<2016.09.30. 한국에너지기술연구원 천동현>

1. 서론

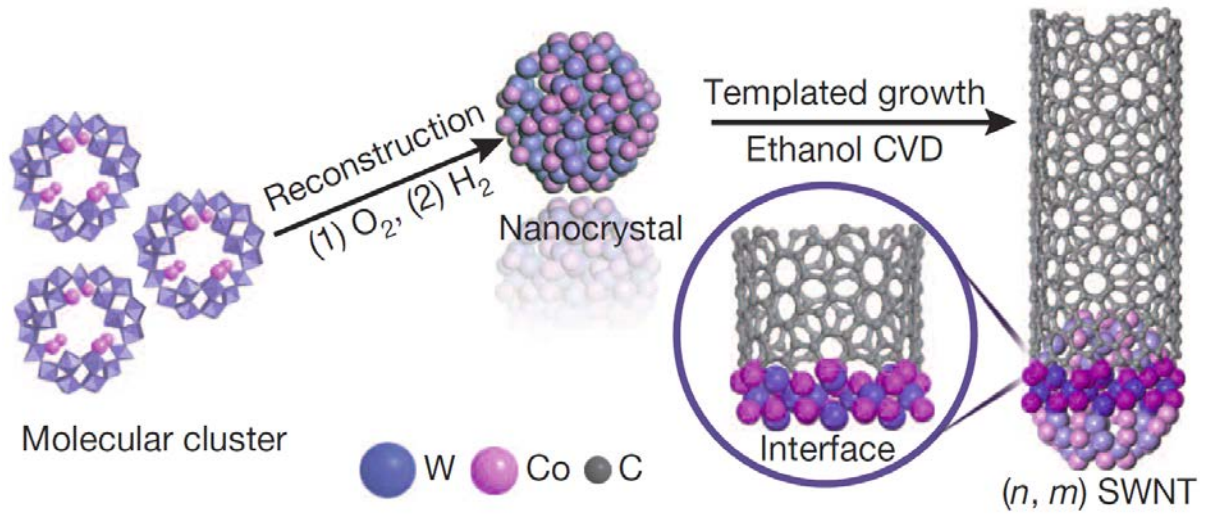
최근 들어 CNT(Carbon Nanotube: 탄소나노튜브)를 다양한 분야에 기능소재로 적용하려는 노력이 꾸준히 이루어지고 있다[1]. 특히 SWCNT(Single-Walled CNT: 단일벽으로 구성된 탄소나노튜브)의 경우, 키랄 지수(튜브의 직경 및 wrapping angle을 (n,m)의 정수로 표현한 값)의 미세한 변화를 통해 샘플의 전기 전도도를 금속 수준부터 반도체 수준까지 변화시킬 수 있기 때문에, 나노전자 분야에서 크게 각광을 받고 있다[2]. 그러나 특정 키랄 지수를 갖는 한 가지 형태의 SWCNT만을 선택적으로 생산하는 것은 매우 어려운 일이며[3], 현재까지는 55%의 선택도로 단일 키랄성(Chirality) SWCNT를 생산한 사례가 가장 우수한 결과로 보고되고 있다[4]. 본고에서는 Peking University의 Li 교수 연구진이 2014년도 Nature지에 게재한 W-Co 합금촉매를 이용하여 (12,6)의 단일 키랄성 SWCNT를 약 92%의 선택도로 생산한 결과[5]를 소개한다.

2. W-Co 합금촉매를 이용한 (n,m) SWCNT 성장

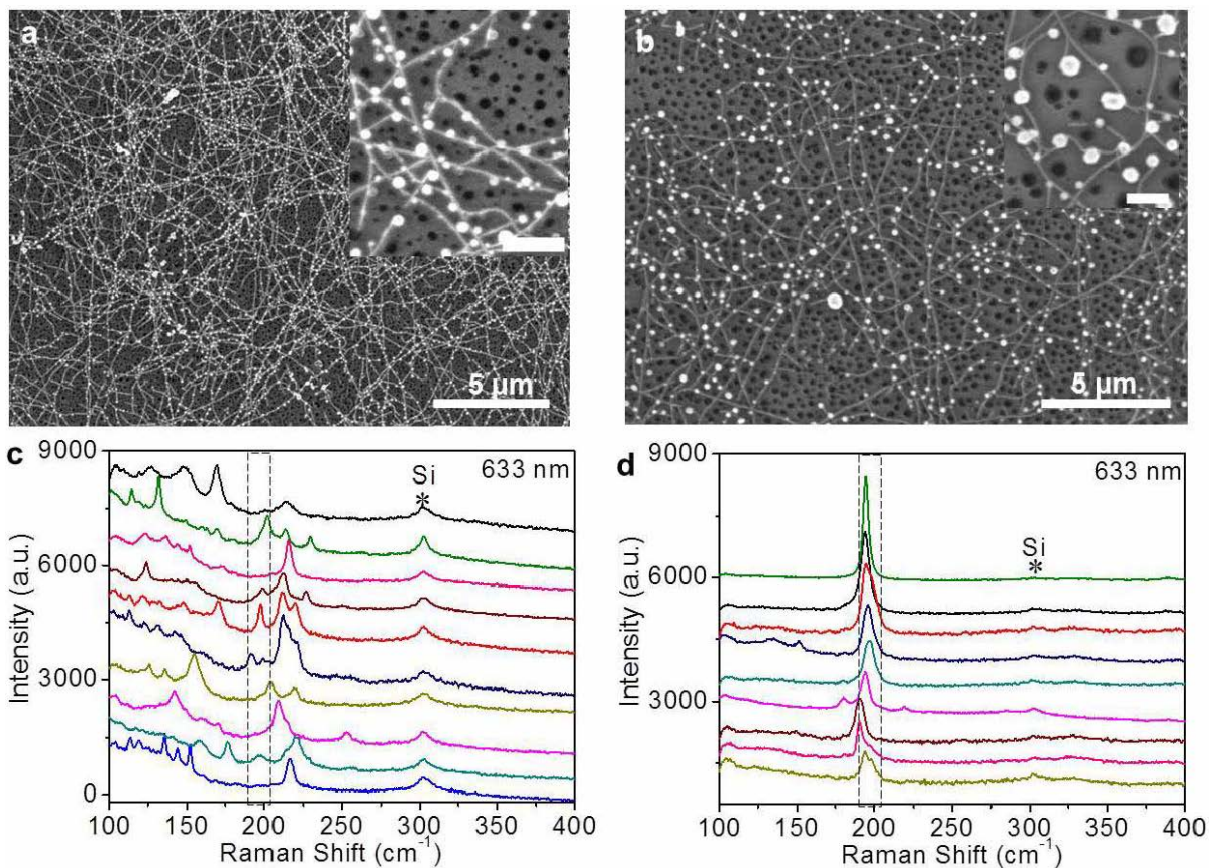
Peking University의 Li 교수 연구진이 제시한 W-Co 합금촉매를 이용한 (n,m) SWCNT 성장방법의 개략도를 그림 1에 나타내었다. W-Co 합금촉매는 그림 1의 왼편에 나타낸 것과 같은 구조의 분자 클러스터를 전구체 물질로 사용하여 제작하였으며, 전구체 분자 클러스터의 화학식은 아래와 같다.



위의 화학식에서 "C" 기호는 동 기호 앞에 표기한 3개의 Na가 동 기호 뒤에 표기한 분자들에 의해 싸여있는 구조임을 의미한다. 제조된 W-Co 합금촉매를 SiO₂/Si 기판에 장착한 후, 그림 1의 오른편에 나타낸 것과 같이 에탄올을 이용한 CVD(Chemical Vapor Deposition) 기법을 이용하여 SWCNT를 성장시켰다.

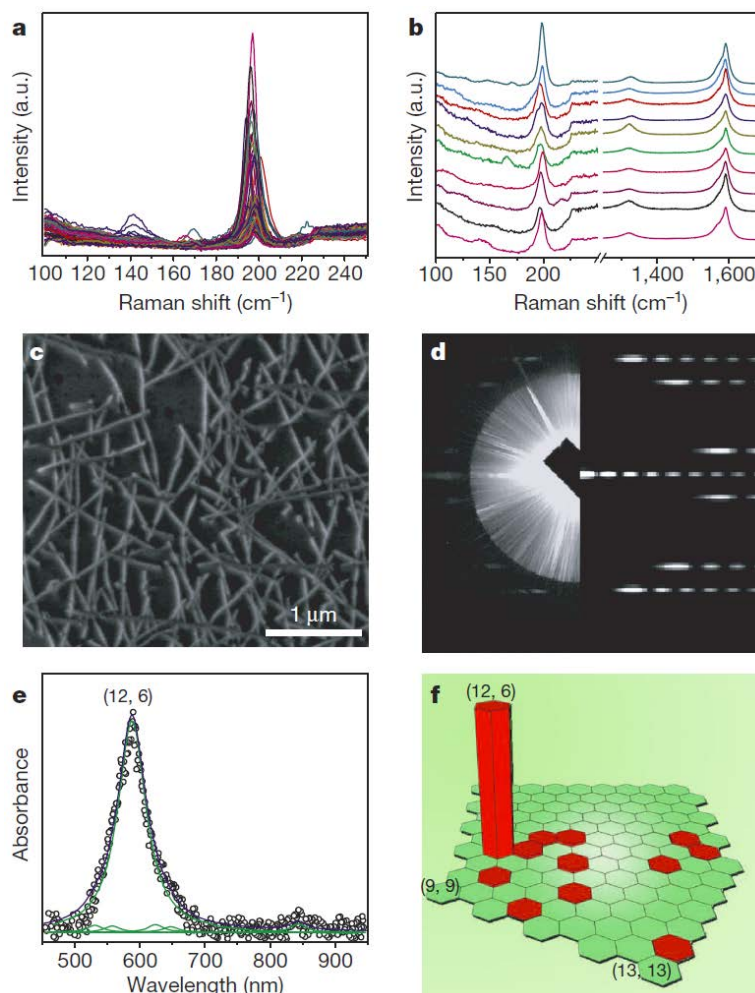


[그림 1] Peking University의 Li 교수 연구진이 제시한 W-Co 합금촉매를 이용한 (*n*,*m*) SWCNT 성장방법[5]



[그림 2] (a,c) 950 °C 및 (b,d) 1030 °C에서 성장시킨 SWCNT의 (a, b) SEM 사진 및 (c,d) Micro-Raman 스펙트럼[5]

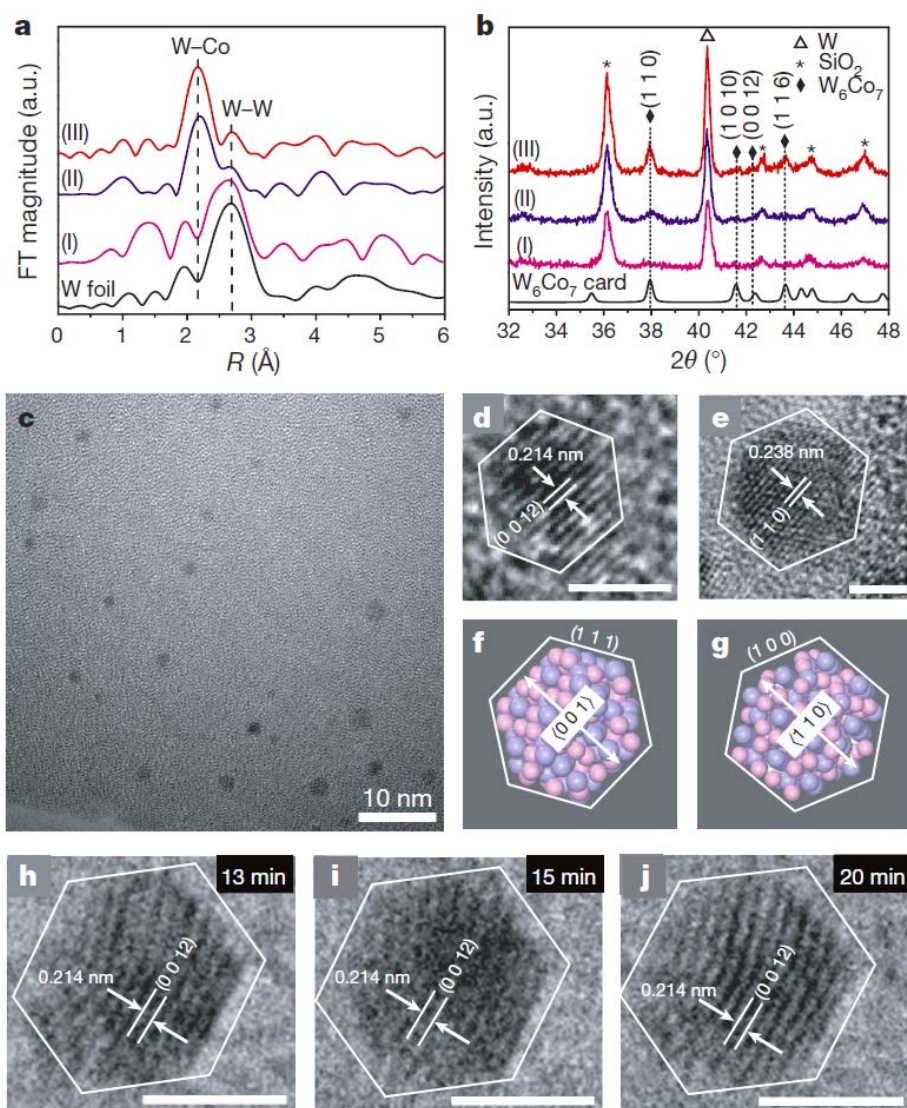
Chirality-Specific (n,m) SWCNT 성장에 영향을 주는 가장 큰 변수 중의 하나는 성장온도였으며, 1030 °C의 온도에서 SWCNT를 성장시킬 때 특정 키랄 지수를 갖는 SWCNT가 지배적으로 형성됨을 확인할 수 있었다. 그림 2는 950 °C 및 1030 °C의 온도에서 각각 성장시킨 SWCNT의 SEM(Scanning Electron Microscopy: 주사전자현미경) 사진 및 Micro-Raman 스펙트럼을 나타낸 결과이다. SEM 사진은 표면에 Au 나노입자를 도포한 후 측정하였고, Micro-Raman 측정은 레이저 빔 크기를 10 μm로 조절하여 수행하였다. 그림 2에 나타낸 바와 같이, 950 °C에서 성장시킨 경우와는 다르게 SWCNT를 1030 °C에서 성장시킬 경우 ~197 cm⁻¹에서 RBM(Radial Breathing Mode) peak이 집중됨을 확인하였다.



[그림 3] 1030 °C에서 성장시킨 SWCNT의 구조: (a) Micro-Raman 결과(레이저 빔 크기: 1 μm), (b) Micro-Raman 결과(레이저 빔 크기: 5 μm), (c) SEM 사진, (d) 전자 회절패턴, (e) UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼, (f) Raman 측정을 통해 계산한 키랄 지수 분포[5]

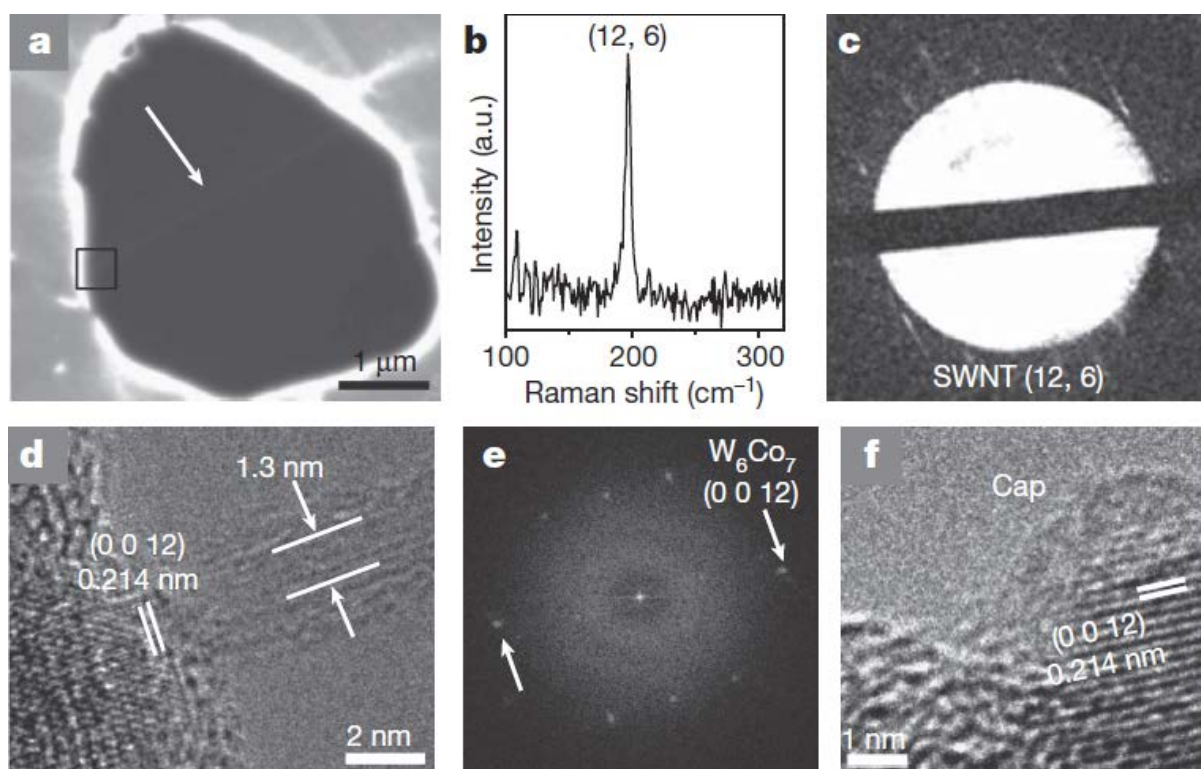
1030 °C에서 성장시킨 SWCNT의 자세한 구조를 그림 3에 나타내었다. Kataura plot[6] 및 그림 3d의 전자회절측정을 통해 그림 2d, 3a, 3b의 $\sim 197 \text{ cm}^{-1}$ 에 집중된 RBM peak이 크랄 지수 (12,6)을 나타냄을 확인하였다. (12,6) SWCNT의 선택도는 Micro-Raman 스펙트럼을 통해 계산할 경우 94.4%였고, UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼으로부터 계산할 경우에는 약 92.5%였다.

3. W-Co 합금촉매의 구조분석



[그림 4] 환원처리 온도가 950 °C(I), 1000 °C(II), 1030 °C(III)인 경우 W-Co 합금촉매에 대한 (a) EXAFS 및 (b) XRD 분석결과, 환원처리 온도가 (c-g) 1030 °C 및 (h-j) 1100 °C인 경우 W-Co 합금촉매에 대한 TEM 분석결과[5]

Li 교수 연구진이 제조한 W-Co 합금촉매의 구조를 EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure), XRD(X-Ray Diffraction), TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. W-Co 촉매에 대한 환원처리 온도가 950 °C인 경우에는 그림 4a의 EXAFS 결과에서 W-W에 해당되는 결합길이만 관찰되었지만, 환원처리 온도가 1000 °C 및 1030 °C인 경우에는 2.2 Å의 W-Co 결합이 관찰되었다. 그림 4b의 XRD 결과도 그림 4a의 EXAFS 결과와 잘 일치하였는데, 환원처리 온도가 1000 °C 및 1030 °C인 경우에는 W_6Co_7 합금의 XRD 패턴이 관찰되었다. 또한 TEM 분석결과를 통해 W_6Co_7 합금의 결정구조가 1030 °C(그림 4c-g)뿐만 아니라 1100 °C(그림 4h-j)에서도 잘 유지되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 W_6Co_7 합금 나노입자가 (12,6) SWCNT 성장을 촉진하는 주요 활성점임을 의미한다. 또한 W_6Co_7 합금의 높은 융점(~2400 °C) 및 우수한 열적 안정성(그림 4h-j)이 CVD 과정에서 (12,6) SWCNT이 안정적으로 성장하게 할 수 있었던 주요 원인인 것으로 판단된다.



[그림 5] W-Co 합금촉매 및 (12,6) SWCNT의 계면부분에 대한 관찰결과: (a) SEM, (b) Micro-Raman, (c) 전자회절, (d-f) TEM[5]

W-Co 합금촉매와 (12,6) SWCNT의 계면부분을 관찰한 결과를 그림 5에 나타내었다. 계면 윗부분에는 (12,6) SWCNT가 형성되어 있음을 Micro-Raman(그림 5b) 및 전자회절패턴(그림 5c)로부터 확인할 수 있었다. 또한 TEM 분석결과(그림 4d-f)로부터 SWCNT의 cap nucleation이 W_6Co_7 합금 (0 0 12)면 부근에서 시작하여 W_6Co_7 합금 (0 0 12)면과 수직한 방향으로 (12,6) SWCNT이 성장하는 것을 관찰할 수 있었다.

5. 시사점 및 전망

Peking University의 Li 교수 연구진이 제시하고 있는 결과는 최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세인 (1) multi-metallic 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석, (3) DFT(density-functional-theory)를 바탕으로 한 원자단위 촉매 모델링을 잘 반영하고 있는 결과라 할 수 있다. W_6Co_7 합금 나노입자 합성을 통해 열적 안정성이 우수한 활성점을 찾아내었고, (12,6) SWCNT이 선택적으로 성장할 수 있는 합금의 결정학적 정보까지 얻어내는데 성공하였다. Li 교수 연구진이 논문에서 주장하고 있는 바와 같이, 향후 추가적인 연구가 수행이 된다면 99% 이상의 키랄 순도를 갖는 SWCNT 합성도 가능할 것으로 크게 기대된다.

6. 참고문헌

- [1] M.M. Shulaker et al., Nature 501 (2013) 526-530.
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363 (1993) 603-605.
- [3] S.M. Bachilo et al., J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 11186-11187.
- [4] G. Lilli et al., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 2108-2115.
- [5] F. Yang et al., Nature 510 (2014) 522-524.
- [6] M.S. Dresselhaus et al., Phys. Rep. 409 (2005) 47-99.