

논문 20-10-9

카복실산으로 표면개질된 다중층 탄소나노튜브의 구조분석

Structural Analysis of Carboxylic Acid-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes

김정수¹, 이건웅², 오원태^{1,a}
(Jungsoo Kim¹, Geon-Woong Lee², and Weontae Oh^{1,a})

Abstract

Carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were in detail characterized by XRD, XPS, FTIR, and thermogravimetric measurements. Carboxylic acid groups were functionalized to MWNTs under aqueous acid condition. The changes of sonication and reflux conditions rarely influenced the degree of carboxylation on MWNTs, but decreased the thermal stability of the resultant carboxylated MWNTs. XRD results showed that the diffraction peaks (100), (101), and (102) of pristine MWNTs disappeared after acid treatment, but the diffraction peak (002) was preserved in the carboxylated MWNTs. The introduction of carboxylic acid groups on MWNTs caused to improve the dispersibility of the resultant carboxylated MWNTs in water.

Key Words : Carbon nanotubes, Surface modification, Thin film

1. 서론

최근 탄소나노튜브 (CNT; carbon nanotube)의 독특한 전기적, 물리적, 기계적, 광학적인 특성을 응용해 TFT, FED, 수소저장, 센서 등으로 응용하기 위한 연구가 활발하다[1-6]. 특히, 단일벽 탄소나노튜브 (SWNT; single-wall carbon nanotube)는 우수한 기계적 강도와 유연성, 전기전도성을 가지고 있어 투명하고 유연한 박막트랜지스터로 응용가능하다. SWNT 필름을 사용한 투명전극 소재는 ITO와 같은 무기산화물을 대체할 수 있음이 확인되었다[1-3]. 한편, 다중벽 탄소나노튜브 (MWNT; multi-wall carbon nanotube) 또한 상대적으로 가격이 낮아 다양한 분야에서 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같이 다양한 장점을 가진 탄소나노튜브는 용매 또는 고분자와의 분산성 개선이

큰 과제로 대두되고 있는데, 튜브-튜브사이의 강한 van der Waals 힘으로 인하여 CNT는 일반적으로 다발 형태로 존재한다[7]. 따라서, CNT의 분산특성 및 가공성을 개선시키는 방법으로 직접적인 표면개질이나 계면활성제를 이용한 개별튜브의 분리 방법 등의 연구가 널리 수행되어지고 있다 [8-10]. 더욱더 다양한 형태로의 표면개질은 CNT를 산처리함으로써 표면이 카복실산으로 개질되면 많은 화학적인 표면개질이 가능해진다.

본 연구는 다양한 산처리 조건에서 표면 개질된 MWNT의 구조분석과 산처리 조건의 영향에 대한 결과를 고찰하였다. 산처리된 MWNT (NT)의 구조적, 물리적 특성은 x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), FT-IR spectroscopy를 사용하여 분석하였고, 다양한 산처리 조건으로 표면개질된 MWNT의 열분해 특성을 TGA를 사용하여 분석하였다.

1. 동의대학교 나노공학과
(부산시 부산진구 엄광로 995)
2. 한국전기연구원 CNT 전극 전문연구팀
a. Corresponding Author : wtoh2005@deu.ac.kr
접수일자 : 2007. 7. 6
1차 심사 : 2007. 8. 28
심사완료 : 2007. 9. 5

2. 실험

본 연구에 사용된 MWNT (CMP 310F, Iljin Nanotech Co. Ltd.)는 3~5 nm의 직경, 10~20 μm 의

표 1. MWNT의 산처리 조건 및 XPS 분석에 의한 카복실산으로 표면개질된 MWNT (NT)의 산소비율(%).

Table 1. Acid treatment conditions of MWNTs and oxygen percent (%) of carboxylic acid-functionalized MWNTs (NTs) calculated from XPS data.

	P-NT ^a	NT-1 ^b	NT-2 ^b	NT-3 ^b	NT-4 ^c
Sonication/Reflux (h/h)	-	2/2	4/2	2/4	2/2
Oxygen (atomic %)	1.7±0.3	6.1±0.6	6.3±0.4	6.4±0.5	7.9±0.7

^a Pristine MWNT; ^b HNO₃ 사용; ^c HNO₃/H₂SO₄ 사용

길이를 갖는 제품으로 5 wt% 이하의 잔류 촉매를 포함하고 있다. 따라서, 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 수 개의 튜브들이 다발 형태로 구성되어 있다. 이 실험에서는 300 mg의 MWNT를 60 mL의 산 수용액에서 처리하였다. 수용액 중 산의 농도는 30 %로 조절하였다. MWNT가 포함된 산 수용액을 2~4 시간동안 초음파 수조에서 처리하였고, 그 후 2~4 시간동안 100 °C에서 환류하면서 반응을 수행하였다. 세부 반응조건은 표 1에 정리하였다. 반응 후 산처리된 MWNT (NT) 분산액을 상온에서 냉각시킨 후, 2 L의 증류수를 더 넣어 희석하였다. 희석된 분산액을 거름종이(Fisher Scientific, no.1)로 필터하고 증류수로 세척하였다. 여분의 산을 완전히 제거하기 위해 희석/세척과정을 몇차례 반복해준다. 그 후 NT를 vacuum oven에서 80 °C로 12시간 동안 건조시켜 준비하였다.

산처리된 MWNT의 구조분석은 FE-SEM (Quanta, FEG model, 25 kV), x-ray diffractometer (PANalytical X'pert Pro MPD), FT-IR (Bomem DA 8)과 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG Scientific Escalab 250)를 사용하여 수행하였다. 산처리된 MWNT의 열분해 특성은 TGA (Pyris 1, PerkinElmer)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1에서 보는 바와 같이 산 수용액 조건에서 MWNT의 표면을 카복실산으로 개질하였다. 일반적

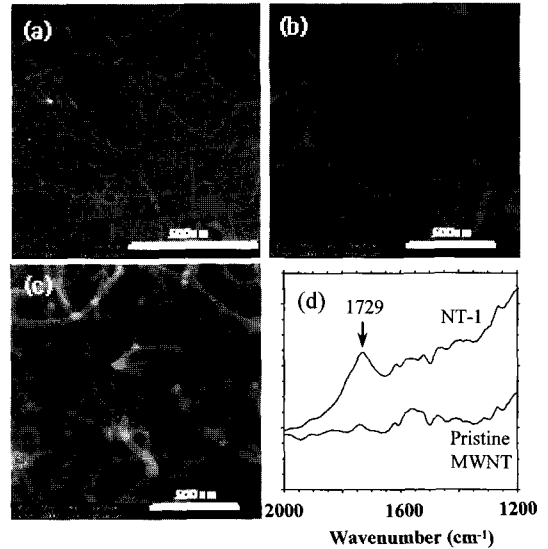


그림 1. FE SEM 이미지 및 MWNT 시료들의 FT-IR 스펙트럼; (a) 산처리 전의 MWNT (b) NT-1 (c) NT-4 (d) MWNT 시료들의 FT-IR 스펙트럼.

Fig. 1. FE SEM images and FT-IR spectra of Pristine and carboxylated MWNTs; (a) Pristine MWNT (b) NT-1 (c) NT-4 (d) FT-IR spectra of MWNTs.

으로 질산/황산 수용액이 탄소나노튜브의 산처리를 위하여 많이 사용되지만, 강한 산성으로 인하여 나노튜브 사슬의 절단과 표면결함 등의 손상을 야기한다. 이와 같은 나노튜브에 대한 손상을 피하기 위하여 산 수용액을 사용한 CNT의 표면개질에는 질산 수용액의 사용이 선호되는 추세이다[11,12].

그림 1(a)~(c)는 산처리 조건에 따른 표면처리된 MWNT의 FE-SEM 이미지를 비교하여 보여준다. 산처리 전의 시료(그림 1(a))에서 보여지는 나노튜브 다발들이 산처리 후 모두 없어진 것을 확인할 수 있다. 한편, 질산 수용액을 사용하여 준비한 시료(그림 1(b))는 나노튜브 사슬의 절단면이 확인되지 않았지만, 질산/황산 혼합수용액을 사용하여 처리한 시료(그림 1(c))에서는 많은 나노튜브 사슬의 절단면을 확인할 수 있다. 이것은 사용하는 산의 조건에 따라 화학적 안정성이 SWNT 보다 상대적으로 우수한 MWNT의 경우에도 표면의 손상에 심각하게 영향을 미친다는 것을 보여준다. FT-IR 스펙트럼(그림 1(d))으로부터 산처리된 MWNT에서 카복실산 그룹의 C=O 특성피크(1729 cm⁻¹)가 확인됨을 알 수 있다.

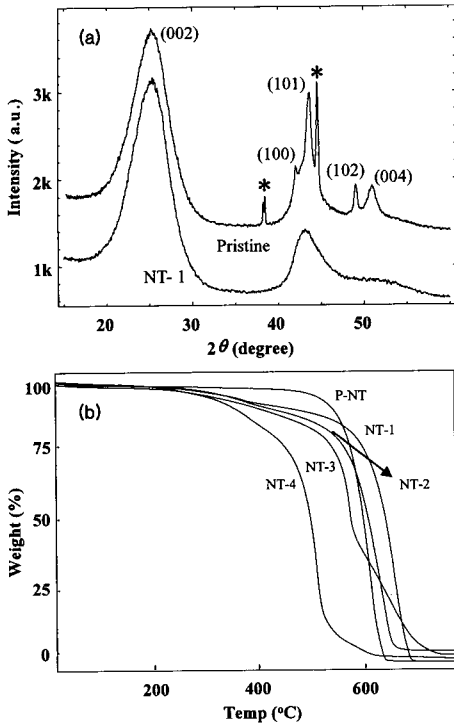


그림 2. MWNT 시료들의 (a) XRD patterns 과 (b) TGA thermograms; P-NT는 pristine MWNT이다.

Fig. 2. (a) XRD patterns and (b) TGA thermograms of MWNT samples; P-NT indicates pristine MWNT.

좀 더 정량적인 분석을 위해서는 XPS 측정이 필요하다. 표 1에는 산 처리 전후의 MWNT 시료에서 분석된 산소의 조성비를 비교하였다. 산 처리된 MWNT에서 측정되는 미량의 산소피크는 잔류 산소 또는 대기 중의 산소흡착에 의한 결과이다. 산처리된 MWNT (NT-1,2,3,4)의 산소 양이 산 처리 전의 경우와 비교하여 현저하게 증가하였다. MWNT에서 관측되는 탄소의 산화상태에 대한 자세한 정보를 알기 위해서 C1s peak에 대한 peak 분해를 실시하였다. 이를 통하여 284.6 eV의 C-C 피크 근처에 보다 높은 결합에너지 286.1 eV와 289.3 eV의 위치에서 카복실산 그룹의 $-C=O$ 와 $-O-C=O$ 의 탄소피크가 각각 확인되었다. 높은 결합에너지를 갖는 탄소피크 성분은 산 처리반응으로 MWNT에 도입된 카복실산 그룹의 높은 산화상태 탄소에 의해 나타난다.

표면개질된 카복실산 그룹의 산소 양은 대략

6-8 % 정도의 값을 보이거나 산 처리 과정의 초음파처리 및 환류 조건의 변화에 큰 영향을 받지 않았다. 예를 들어 초음파/환류 처리를 각각 2 시간씩 실시한 NT-1 시료의 산소함량이 6.1 % 이었으나 초음파처리 또는 환류를 더 오랜 시간동안 처리한 NT-2 와 NT-3의 산소함량도 오차범위 내에서 같은 수준의 값으로 확인되었다. 하지만, 질산/황산 혼합수용액을 사용하여 만들어진 NT-4에서 산소의 함량은 약간 증가하였다. 이것은 산 처리에 의해 도입되는 카복실산 그룹이 주로 나노튜브의 말단부에 도입되기 때문이다. 앞서 기술한 바와 같이 질산/황산 수용액에 의해 탄소나노튜브의 표면손상이 더 심해지고 나노튜브 사슬의 절단현상도 증가함을 알 수 있었다. 따라서, 단위부피당 나노튜브 말단부의 양이 더 많은 NT-4에서 카복실산 그룹의 양이 더 많이 분석된다.

그림 2(a)는 산 처리 전후의 MWNT에서 측정된 x-선 회절 패턴과 특징적인 회절피크들의 분석 결과를 보여준다. 선행 연구결과들[13-15]에서 확인된 바와 같이 $2\theta = 25.3^\circ$ 와 51.0° 에서 순수한MWNT의 층간거리(interlayered spacing)에 해당하는 (002)와 (004)의 반사면을 각각 확인할 수 있다. 이 밖에 $2\theta = 42.1^\circ, 43.6^\circ, 49.1^\circ$ 에서 각각 (100), (101), (102)의 면방향 질서(in-plane ordering)에 해당하는 회절피크를 분석하였다. 산 처리 후, 카복실산 그룹들이 MWNT 표면에 도입되어 기존의 MWNT 구조는 변형된다. 그 결과 산처리된 MWNT에서 (100)과 (102) 반사면의 피크는 사라지게 되고 (101) 피크는 약해지며 넓어진다. 하지만, 산처리된 MWNT의 (002) 반사면은 산 처리 후에도 원래의 MWNT와 비슷한 위치에서 비슷한 강도를 유지하였다. 이러한 결과는 산 처리 과정을 통하여 나노튜브는 면과 수직인 방향(out-of-plane)으로는 구조가 유지되지만 면방향(in-plane)으로는 많은 변형이 일어남을 보여준다. 즉 탄소나노튜브는 산 처리 반응에 의해 주로 사슬의 말단부에 카복실산 그룹이 도입되어 층간거리(interlayered spacing)에는 큰 영향을 주지 않는 것이다. 순수한 MWNT의 XRD 패턴에서 별표(*)는 MWNT에 잔류하고 있던 촉매로부터 확인되는 피크들이다. 이 잔류촉매는 산 처리 반응에 의해 완전히 제거됨을 알 수 있다.

MWNT 열분해 특성은 그림 2(b)의 TGA 분석으로부터 확인할 수 있다. 본 실험은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 질소 분위기에서 실시되었다. 산처리된 MWNT의 열안정성은 화학적, 구조적 변형에 크게

영향을 받는다. 순수한 MWNT는 500~700 °C의 온도 범위에서 주로 열분해가 나타나지만 산처리된 MWNT의 열분해 특성은 산 처리 조건에 따라 조금씩 변화된다. 즉, 산 처리에 의해 도입되는 카복실산 그룹은 나노튜브 구조의 질서를 파괴하여 열안정성을 감소시킨다. 그림 2(b)에서 보는 바와 같이 순수한 MWNT에 비해 산 처리된 NT-1,2,3,4 시료의 열분해 시작온도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 나노튜브의 손상이 심하고 카복실산 그룹의 도입량이 약간 더 많은 NT-4의 경우 열안정성이 가장 떨어지는 결과를 확인할 수 있다.

산처리된 MWNT는 표면의 극성이 증가되어 극성 용매에 대한 분산특성이 상당히 개선됨이 잘 알려져 있다. 본 연구에서 만든 산처리된 MWNT의 수용액 분산특성도 상당히 우수함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

산처리된 MWNT는 잘 알려진 산 처리 방법을 사용하여 준비하였고, 산처리 조건에 따른 구조적 특성을 분석하였다. 황산을 넣지 않은 질산 수용액의 사용은 MWNT 표면의 손상을 줄일 수 있는 적절한 산 수용액임을 확인하였다. MWNT에 대한 카복실산 그룹의 도입은 초음파 처리 또는 환류 조건에는 큰 영향을 받지 않았으나 산의 종류에는 많은 영향을 받았다. MWNT의 산 처리 조건은 MWNT의 손상을 줄이기 위해서 주의 깊게 조절되어야만 한다. MWNT의 구조는 카복실산 그룹의 도입에 의해 크게 영향을 받는다. MWNT의 층간 거리는 산 처리 후에도 유지가 되지만, 면방향 질서는 거의 파괴됨을 알 수 있었다. 이와 함께 산처리에 의해 표면개질된 MWNT의 구조규칙성 파괴는 열적 안정성 저하를 야기한다.

감사의 글

본 논문은 2007학년도 동의대학교 교내연구비(2007AA192)에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

[1] Q. Cao, S.-H. Hur, Z.-T. Zhu, Y. Sun, C. Wang, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers, "Highly bendable, transparent thin-

film transistors that use carbon-nanotube-based conductors and semiconductors with elastomeric dielectrics", *Adv. Mater.*, Vol. 18, p. 304, 2006.

- [2] H. E. Unalan, G. Fanchini, A. Kanwal, A. D. Pasquier, and M. Chhowalla, "Design criteria for transparent single-wall carbon nanotube thin-film transistors", *Nano Lett.*, Vol. 6, p. 677, 2006.
- [3] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films", *Science*, Vol. 305, p. 1273, 2004.
- [4] S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. J. Dai, "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties", *Science*, Vol. 283, p. 512, 1999.
- [5] A. Cao, H. Zhu, X. Zhang, X. Li, B. Wei, C. Xu, J. Liang, and D. Wu, "Hydrogen storage of dense-aligned carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 342, p. 510, 2001.
- [6] H. W. Chen, R. J. Wu, K. H. Chan, Y. L. Sun, and P. G. Su, "The application of CNT/Nafion composite material to low humidity sensing measurement", *Sens. Actuators B*, Vol. 104, p. 80, 2004.
- [7] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, Vol. 273, p. 483, 1996.
- [8] A. Hirsch, "Functionalization of single-walled carbon nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, p. 1853, 2002.
- [9] C. A. Dyke and J. M. Tour, "Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of sidewall functionalization", *Chem. Eur. J.*, Vol. 10, p. 812, 2004.
- [10] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, and M. Prato, "Soluble carbon nanotubes", *Chem. Eur. J.*, Vol. 9, p. 4000, 2003.

- [11] G.-W. Lee and S. Kumar, "Dispersion of nitric acid-treated SWNTs in organic solvents and solvent mixtures", J. Phys. Chem. B, Vol. 109, p. 17128, 2005.
- [12] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, "Solution properties of single-walled carbon nanotubes", Science, Vol. 282, p. 95, 1998.
- [13] D. Reznik, C. H. Olk, D. A. Neumann, and J. R. D. Copley, "X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles", Phys. Rev. B, Vol. 52, p. 116, 1995.
- [14] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima, and Y. Ando, "Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An x-ray diffraction study", Phys. Rev. B, Vol. 64, p. 73105, 2001.
- [15] F. Y. Wu and H. M. Cheng, "Structure and thermal expansion of multi-walled carbon nanotubes before and after high temperature treatment", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 38, p. 4302, 2005.