

탄소 나노튜브의 길이와 지름에 따른 분류 및 절단 메커니즘에 대한 연구

백승현(성균관대 기계공학과), 오영석(성균관대 기계공학과), 홍승현(성균관대 기계공학과), 이덕진(성균관대 기계공학과), 장윤석(성균관대 기계공학과), 김영진(성균관대학교 기계공학과), 최재봉(성균관대학교 기계공학과)*

Length and Diameter Separation of Single Walled Carbon Nanotubes

S. Baik(Mech. Eng. Dept., SKKU), Y. S Oh(Mech. Eng. Dept., SKKU), S. H Hong(Mech. Eng. Dept., SKKU), D. J Lee(Mech. Eng. Dept., SKKU), Y. S Chang(Mech. Eng. Dept., SKKU), Y. J(Mech. Eng. Dept., SKKU), J. B Choi(Mech. Eng. Dept., SKKU)

ABSTRACT

The Sonication method is widely used with surfactants to suspend individual single walled nanotubes in solution, and it is well known that sonication-induced tube cutting occurs. Recently, it is found out that ultrasonicated nanotubes yield simultaneous separation by tube length and diameter. Nanotubes that have been cut shortest possess the greatest enrichments of large-diameter species. In this study, we cut single walled carbon nanotubes using a ball milling method and find out similar behavior compared to the sonication process Cutting mechanisms are also investigated using continuum approaches.

Key Words : Single walled Carbon Nanotubes(SWNT, 단일벽 탄소 나노튜브), 초음파(sonication), Ball Milling, 전기 영동(Gel electrophoresis), 절단 메커니즘, 라만 스펙트로스코피(Raman Spectroscopy)

1. 서론

Hipco 방법으로 제작된 Single Walled Carbon Nanotube(SWNT)는 지름 약 0.6 ~ 1.3nm로 이루어진 graphite tube이다. SWNT는 전기적, 광학적, 기계적으로 매우 우수한 특성을 지니고 있어 다양한 분야에서의 적용 가능성이 크다. 금속성 탄소 나노튜브는 우수한 전기 전도도로 인해 전자소자 재료로서 이용하려는 노력이 시도되고 있으며, 반도체성 나노튜브를 이용하여 field-effect transistor를 제작하는 연구들이 보고되고 있다.¹⁾ 또한 이를 위해 SWNT를 다룰 수 있는 방법(Manipulation)이 함께 연구되어지고 있다.²⁾ 한편으로, SWNT는 약 1Tpa의 Young's Modulus와 1Gpa의 Shear Modulus를 갖고 있기 때문에 기존의 재료와 섞음으로써 더 나은 기계적 특성을 가진 복합체를 만들려는 연구 또한 활발히 이루어지고 있다.³⁾ 뿐만 아니라 SWNT는 강한 근적외선 형광 및 라만 신호를 가지고 있어, 바이오

분자와의 결합을 통한 바이오 마커로서의 사용 가능성이 최근 제시되고 있다.^{4),5)} 즉, SWNT를 Bacteria, Virus, Protein과 같은 100nm이하 길이의 Bio-Material과 결합시킴으로써 나노바이오 마커 및 센서로 이용하려는 것이다. 이를 위해서는 100nm이하 길이의 짧은 나노튜브가 필요하나 현재 Hipco 방법에 의해 제작된 튜브의 평균 길이는 0.9 μ m정도로써 나노튜브를 효과적으로 절단하는 방법이 절실히 요구되고 있다.

SWNT를 포함한 모든 탄소나노튜브는 강한 반테르 발스힘(500eV/ μ m)에 의해 고체 상태에서 복합체를 이루고 있다. 따라서 앞서 기술한 바와 같이 다양한 분야에 SWNT를 적용시키기 위해서는 복합체 상태의 SWNT를 개개로 분산시켜주는 것이 필요하다. 이는 액상에서 Surfactant와 SWNT를 적절한 비율로 섞은 후 Sonication과 원심분리를 수행하는 과정을 통해 가능하다. 그런데 이 과정에서 Sonication에 의해 SWNT가 잘라진 것을 관찰할 수 있었으며, 잘라진

SWNT는 Gel Electrophoresis를 사용한 연구에 의해 길이와 지름에 따라 분리됨을 알게 되었다.⁶⁾ 따라서 본 연구진은 Sonication 방법 외에 Ball Milling법⁷⁾을 이용하여 SWNT를 자르고 지름과 길이에 따른 분리를 시도하였다. 또한 Sonication에 의해 잘라지는 SWNT의 절단 메커니즘을 Continuum적으로 해석하였다. SWNT 길이 조절을 위한 기초 연구를 수행하여, 구조에 큰 손상 없이 짧게 잘라 나노-바이 센서 연구에 활용하고 있다.

2. 실험

2.1 배경 이론

SWNT는 Chirality 벡터에 따라 전기적 특성 및 지름이 결정된다. Chirality 벡터(C_h)란 Graphite 격자 위 임의의 점을 벡터의 원점으로 하여 등골게 말았을 때, 이 원점과 접하게 되는 점을 벡터의 종점으로 하고 이 두 점을 연결함으로써 생기는 벡터이다. Chirality 벡터는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

이 식에서 $|n-m|$ 이 3의 배수일 경우 금속성 탄소 나노튜브로, 그렇지 않을 경우 반도체성 나노튜브로 구분이 된다.⁸⁾

Raman Spectroscopy는 탄소나노튜브의 존재 유무 및 특성을 파악하기 위한 대표적인 분석 장비이다. Raman Spectroscopy의 G-Peak, D-peak, Radial Breathing Mode(RBM)등을 통해 특성 파악이 가능하며⁹⁾, 특히 RBM은 식(2)를 이용하여 탄소나노튜브의 지름을 측정할 수 있다.¹⁰⁾

$$\omega_{rhm} = 223.5nm \text{ cm}^{-1}/(D_{CNT}) + 12.5 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

fig.1은 785nm와 633nm excitation에서 측정된 SWNT의 RBM 신호 및 그에 상응하는 chirality vector를 보여주고 있다.

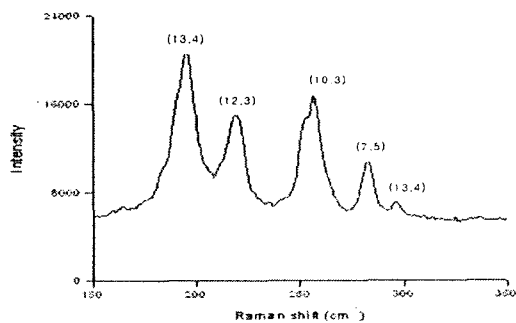


Figure 1(a) RBM at 785nm Laser Excitation

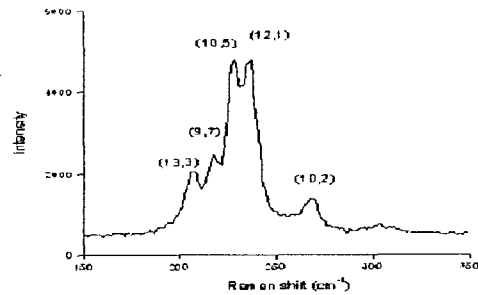
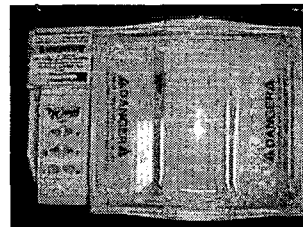


Figure 1(b) RBM at 633nm Laser Excitation

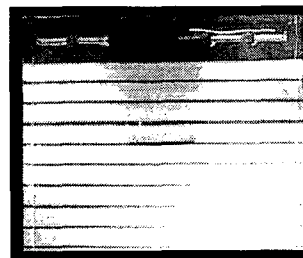
2.2 실험 내용

본 실험에서는 Rice University에서 개발한 Hipco 방법으로 제조된 SWNT를 사용하였다.¹¹⁾ Ball Milling은 원통 안에 SWNT 100mg과 지름 1mm의 세라믹 볼을 함께 넣어 150rpm에서 48시간동안 가공하였다. 그리고 SWNT를 볼 표면으로부터 채취하고 각각으로 분산시키기 위해 DI Water, Sodium Cholate를 섞어 30분간 Ultra Sonication(540W, 20khz)과정을 수행하였다. 마지막으로 10분간 13000rpm으로 원심분리를 수행한 후 부유물(Decant)을 수집하였다.

이러한 방법으로 액상 안에서 분산된 SWNT는 TAE Buffer 0.5X가 첨가된 Agarose 1.1% Gel에 각각 100 μ l씩 담았다. 그런 다음, DC 100V로 20분간 전기영동을 실시하였다.



(a)



(b)

Figure 2 (a) Gel Electrophoresis System (b) Ball Milled SWNT after gel electrophoresis for 20min

Figure 2(a)는 전기영동장치를 보여주고 있으며, Fig.2(b)는 ball milling 처리된 나노튜브를

이용하여 전기 영동한 이후의 사진을 보여주고 있다. 나노튜브가 존재하는 부분은 검게 나타나 있음을 알 수 있다. 전기영동을 마친 Gel은 Laser Excitation 633nm에서 라만 측정을 하였다. 측정은 sample well을 기준으로 전기영동으로 인해 생긴 SWNT 띠의 끝부분까지 거리의 함수로 실시하였다.

2.3 sonication을 이용한 선행 연구 결과

SWNT 부유물(Decant)을 Sonication(10h, 540W)하여 전기영동한 결과는 Fig. 4와 같이 보고되어 있다.⁶⁾

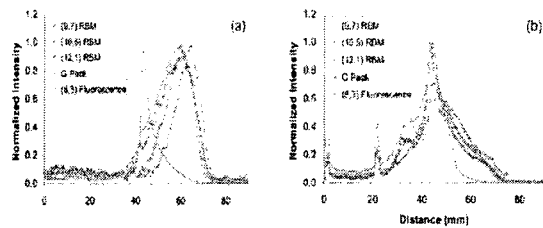
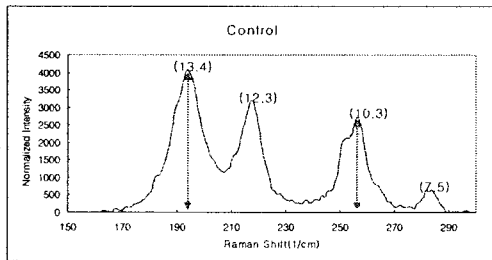


Figure 3 (a) Profile of SWNTs sonicated for 10h (b) Profile of SWNTs sonicated for 10min, Reproduced from ref.(6)

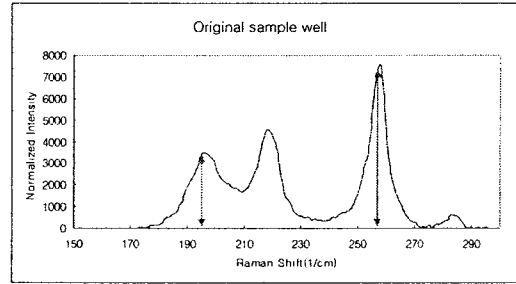
Figure.3(a)는 Sonication 수행 및 전기영동 한 후 라만 측정을 한 결과로서 거리에 따른 SWNT의 분리가 이루어졌음을 보여주고 있다. 그리고 지름이 가장 큰 (9,7)SWNT(지름 1.103nm)의 RBM이 가장 먼 곳에서 관찰되었으며, 그 다음으로 작은 지름을 가진 (10,5)(지름 1.050nm), (12,1)(지름 0.995nm)의 RBM이 측정되었다.⁶⁾ Fig.4b는 sonication을 10분만 수행한 후 전기영동을 수행한 결과로서 기본적으로 다른 지름의 SWNT들이 동일한 길이를 가지고 있음을 보여준다.

2.4 Ball milling 수행 결과

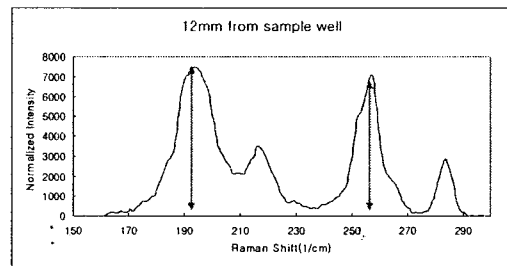
Ball Milling에 의해 절단 과정을 거친 SWNT에 대해 전기 영동한 모습은 Fig.2(b)와 같다. Sample well에서부터 길게 SWNT 띠가 관찰되는 것으로 보아 크기에 따른 분리가 이루어졌음을 알 수 있다. 이 시편에 대한 라만 측정은 전기영동 전, 전기 영동 후 sample well 표면, 그리고 sample well 로부



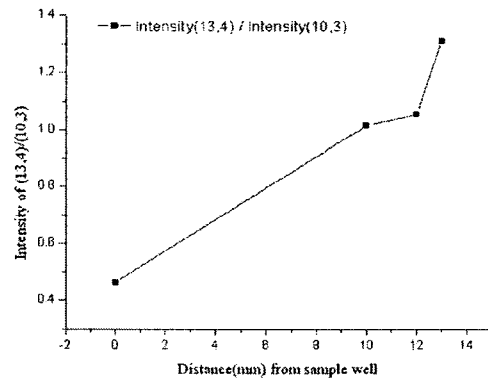
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4 (a) RBM of individually suspended SWNT (b) RBM at the sample well after gel electrophoresis (c) RBM at 12mm from the sample well after gel electrophoresis

터 각각 10mm, 12mm, 13mm 떨어진 곳에서 수행을 하였다. 측정 결과, 전기 영동 전 SWNT solution에서는 Fig.5(a)와 같은 데이터가 나왔으며, 이를 통해 각각 (13,4), (12,3), (10,3), (7,5)의 SWNT가 검출되었다¹²⁾. 데이터 분석은 지름이 큰 (13,4)와 지름이 작은 (10,3)의 거리에 따른 Normalized Intensity 비율을 이용하였다.

분석 결과, 전기 영동 전 SWNT 부유물에서는 상대적으로 지름이 큰 (13,4)(지름 1.205nm)가

(10.3)(지름 0.923nm)보다 양이 많았다.(Fig.4(a)) 그리고 전기영동 후 Hole 근처에는 지름이 작은 (10.3)의 비율이 컸으며, Hole에서 멀어질수록 상대적으로 (10.3)의 비율은 작아지고, 지름이 큰 (13.4)의 비율이 점점 커졌다.

Gel 안에서 전기영동에 의한 물질의 이동성은 $\mu = q/f$ 로 표현된다. 즉 분자의 전하량(q)과 마찰 계수(f)에 따라 물질의 이동 정도가 결정된다. cholate에 의해 둘러싸인 나노튜브들의 전하량이 일정하다고 가정하면 이동하는 물질의 크기가 작을수록 Gel안에서 멀리 이동하게 된다. 그러므로 original sample well 근처에서는 작은 지름의 긴 SWNT가 많고, 떠 끝단에는 지름은 크고 길이는 짧은 SWNT가 몰려 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Sonication을 이용하여 SWNT를 부순 결과와 그 경향이 일치하며, ball milling을 수행하였을 때 SWNT는 지름이 클수록 잘게 잘라진다고 말할 수 있다.

3. Continuum Analysis

Sonication 및 Ball Milling에 의한 절단 과정을 거친 SWNT는 모두 지름이 클수록 잘게 잘라지는 경향을 보였다. 하지만 이에 대한 정확한 절단메커니즘은 명확하게 밝혀진 바가 없는 상태이다. 따라서 본 논문에서는 Continuum 메커니즘의 Simple Analysis를 통해 SWNT의 절단 메커니즘을 규명하고자 하였다.

3.1 진동해석

Sonication 시 가해진 주파수와 SWNT의 고유주파수가 같아지면 공진이 발생하게되고 이는 SWNT를 파괴할 수 있는 원인이 될 수 있다. 본 논문에서는 실험에 사용된 sonicator에서 발생된 20khz의 주파수를 기준으로 해석에 적용하였다. 우선 SWNT를 beam으로 가정했을 때 카본나노 튜브의 주파수는 다음과 같다.¹³⁾

$$f_n = \frac{(\beta_n l)^2}{4\pi^2} \sqrt{\frac{E(r_o^2 - r_i^2)}{\rho}} \quad (3)$$

where, $\beta_1 = 4.730$ $l = 1(\mu m)$ $E = 1.35(TPa)$
 $\rho = 2.28 \times 10^3(kg/m^3)$

Beam으로 모델링한 SWNT의 이론적 공진 주파수는 $f_n = 32.4MHz$ 이다.¹⁴⁾ Sonication 시 사용된 주파수와 이론적 고유주파수 값과는 많은 차이를 보이므로 공진에 의한 영향은 크지 않을 수 있다.

3.2 구조 해석

Table 1에서는 두 종류의 나노튜브를 이용하여 Solid으로 가정하고 구조해석을 수행한 결과를 $\sigma(9.7)/\sigma(12.1)$ 로 보여주고 있다. 두 SWNT에 동일한 축하중, 굽힘 하중 그리고 부분 분포 하중이 작용하는 경우의 해석 결과는 지름이 클수록 작은 응력이 발생하므로, 지름

Applied Loading	The Rate of	
	$\sigma(9.7) / \sigma(12.1)$	
Axial force	0.905	
Bending	0.808	
Partial distributed force	0.810	
internal pressure	1.09	
external pressure	1.08	
displacement control	1.003	

Table 1. the comparison between two SWNT under several loading at the same condition

이 큰 튜브가 짧게 부서지는 현상을 설명하기에 적합하지 않다. 반면, 동일한 내압과 외압이 작용하는 경우, 지름이 클수록 큰 응력이 발생하는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 실제 sonication 시 SWNT가 파괴 될 수 있는 압력차는 발생하지 않는다. 마지막으로 SWNT에 동일한 축 변위를 가하는 경우, 지름이 클수록 더 큰 응력이 작용함을 알 수 있다. 또한 SWNT를 Shell로 가정할 경우 좌굴시 임계응력은 다음과 같이 보고된 바 있다.¹⁵⁾

$$\sigma_c = \frac{Eh}{r\sqrt{3(1-\nu^2)}} \quad (4)$$

where, E : young's modulus, h : height, r : radius,
 ν : poisson's ratio

식(4)에 의하면 임계응력은 지름이 커질수록 작아지게 된다.

Sonication을 수행할 때, cavitation이 발생하여 변위 제어 메커니즘 유사한 거동을 유발할 수 있다면, 이러한 변위 제어 메커니즘은 SWNT의 직경이 커질수록 짧게 부서지는 파괴 원인을 설명할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 SWNT의 절단 메커니즘 규명을 위

한 실험과 Continuum적 분석을 함께 수행하였다. Ball Milling으로 절단된 SWNT의 길이 및 지름별 분리 경향은 Sonication 과정에 의한 결과와 일치하였다. 즉, SWNT에 물리적인 힘을 가할 경우 지름이 클수록 더욱 짧게 잘라짐을 증명 했다. 또한 절단 메커니즘을 연구하기 위하여 간단한 continuum 해석을 수행하였다. 예상되는 절단 메커니즘이 sonication시 발생하는 지를 확인하기 위하여 유동 가시화 실험을 수행하고 있으며, 화학적 분석을 통하여 나노튜브를 절단하고 그 경향 및 절단 메커니즘을 연구 하고 있다.

감사의 글

본 연구의 라만 측정은 성균관대학교 CNNC Micro-Raman System 기에
CNNC
그리고 이 밖에 Ball milling 기를 사용해 해주신
성균관대학교 재료공학과 유지범 교수님께도 아울러
감사드립니다.

참고문헌

- 1) Baik S. et al., J. Phys. Chem. B, Vol.108., 15560-15564(2004)
- 2) Avouris et al., Acc. Chem. Res. Vol35, 1026-1034(2002)
- 3) Rachel A. Graff et al., Adv. Mater. Vol.17, No.8 , 980-984,2005
- 4) Paul W. Barone et al., Nature Mater., Vol. 4, 86-92(2005).
- 5) Heller, D. A. et al., adv. Mater., under review
- 6) Heller, D. A. et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, . 14567-14573(2004).
- 7) Y.A. Kim et al., Chem. Phys. Lett. Vol 355 279-294(2002)
- 8) Jie Liu et al., Science Vol 280 1253-1256(1998)
- 9) Strano M.S et al., Nano Lett.1091-1096(2003)
- 10) M. S. Dresselhaus et al., Carbon Vol.40 2043- 2061(2002)
- 11) Bronikowski et al., J. Vacuum Sci. Technol A, Vol19, 1800 (2001)
- 12) M. S. Dresselhaus et al., Carbon nanotube Book(2001)
- 13) KARL F. GRAFF, Wave motion in elastic solids, CLARENDON PRESS OXFORD,(1975)
- 14) Z.L. Wang et al., Mater. Sci. Eng. C Vol.16 3-10(2001)
- 15) S.P. timoshenko, J.M. Gere, Theory of Elastic stability, second ed., McGraw-Hill, New York, (1961)