

Butyl 및 Hexyl기가 도입된 다중벽 탄소나노튜브의 분산성

유정현, 남병욱*

*한국기술교육대학교 응용화학공학과

e-mail:bunam@kut.ac.kr

Dispersibility of multi-walled carbon nanotubes functionalized with butyl and hexyl group

Jeong-Hyun Ryu, Byeong-Uk Nam*

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of
Technology and Education

요 약

본 연구에서는 CNT의 분산성을 개선하고자 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)에 butyllithium solution 및 hexyllithium solution을 이용하여 표면을 화학적으로 개질하였다. 개질된 MWNT는 적외선 분광 분석 및 Raman spectrophotometer를 이용하여 MWNT에 작용기가 도입되었는지를 확인하였다. 또한, 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 작용기가 도입된 MWNT의 열적 성질을 측정하였으며, MWNT 및 개질된 MWNT를 다양한 용매에 따른 분산성을 확인하였다.

1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1991년 Iijima S. 에 의해 처음 제시되었으며[1], 단일벽 탄소나노튜브(single-walled nanotube, SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT), 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube) 등의 CNT 고유의 우수한 성질 때문에 많은 연구들이 진행되어지고 있다.[2] 특히 높은 기계적 성질, 우수한 전기적 성질, 열안정성 및 높은 중형비 등 기존 소재보다 월등히 뛰어난 것으로 알려져 고분자 복합재료, 전자, 나노, 의학 등 다양한 분야에서 적용되어지고 있다.[3-6]

그러나, 일반적으로 CNT는 용액이나 기지 내에서 분산이 어려우며, 넓은 표면적에 대한 van der Waals 힘이 작용하여 결과적으로 고분자내 응집되는 현상이 나타나며, 기지 내에서의 결합력이 떨어져 CNT 특유의 물성이 나타나지 못한다. 따라서 용액 또는 기지 내에서 침전되지 않고, 균일한 상태로 분산이 되는 것이 요구된다. CNT의 분산성을 개선하기 위해서는 CNT와 복합소재의 매트릭스와의 친화력을 부여할 수 있는 물질을 사용할 필요가 있다 [7]. CNT를 개질하는 방법으로 다양한 방법이 시도되며, 크게 물리적 개질과 화학적 개질로 나눌 수 있다. 전자는 CNT를 손상시키지 않기 때문에 CNT의 고유 물성을 유지하고, 복합체와 함께 물성을 높이기 위해 사용되어진다

[8-9]. 후자의 경우, CNT에 산처리를 하는 방법과 같이 표면에 작용기를 도입하는 화학적 방법[10]으로서, 고분자와 CNT와의 결합력을 증대시키거나, 고유의 특성을 저하시킬 수 있어 위에서 언급한 두 개질 방법을 복합적으로 사용하고 있다.

본 연구는 CNT의 분산성을 개선하고, 고분자와의 결합력을 증가시키기 위하여, 다중벽 탄소나노튜브에 butyllithium 과 hexyllithium solution을 각각 이용하여 butyl 및 hexyl기를 도입함으로써 MWNT 표면에 작용기가 처리되어있는지 관찰하고, 개질된 MWNT의 열적 성질을 알아보고자 한다. 또한 기능화된 MWNT의 다양한 용매에 따른 분산성을 평가하여 분산 향상 여부를 확인하고자 한다.

2. 연구 수행 방법

2.1 시약

본 연구에 사용되어진 MWNT는 (주)한화나노텍에서 구입하였다. MWNT에 butyl기와 hexyl기를 MWNT의 표면에 기능화 하기 위하여, butyllithium solution(aldrich, 2.5M in hexane) 및 hexyllithium solution(aldrich, 2.3M in hexane)을 사용하였다. Butyllithium 및 hexyllithium solution은 실험 시 리튬의 반응성이 매우 크므로 수분이 들어가지 않게 보관하며, 반응 농도에 맞게 n-hexane을 추가하여 희석 후 사용하였다.

본 연구는 한국기술교육대학교 2008년도 연구연간제 프로그램 지원비와 지식경제부에서 지원하는 2009년도 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 연구비로 수행됨.

2.2 CNT의 기능화 처리

실험에서 리튬의 반응성을 최소화하기 위하여 순수한 MWNT를 vacuum oven에서 100°C에서 48시간동안 건조시켰다. 건조된 MWNT 100mg에 butyllithium solution을 넣어 1시간 동안 상온에서 초음파 처리한다. Hexyllithium solution의 경우 또한 이와 동일하게 실험을 진행하였다.

1시간 반응 후, salt를 제거하기 위하여 메탄올을 첨가하였으며, 반응은 그림 1과 같이 도식화하였다[11]. 메탄올 첨가 시, 초기 발열이 매우 심하므로 주사기를 이용하여 소량씩 반응 시켰으며, 발열반응이 사라지면 다량 첨가하였다. 이 후, 여과하면서 다량의 메탄올로 세척하고, 그 후 증류수로도 세척하여줌으로서 여과되는 용액의 pH가 중성이 될 때 까지 세척하였다. 개질된 MWNT는 vacuum oven에서 100°C 48시간동안 건조시킨 후, 다음 단계에 사용하였다. Butyl기가 처리된 MWNT를 B-MWNT(1)라 하며, hexyl기가 처리된 MWNT를 H-MWNT(1)라 하였다.

Butyl 및 hexyl기가 MWNT에 도입되었는지를 증명하기 위해서, filtration된 B-MWNT(1)과 H-MWNT(1)의 salt를 완벽히 제거하기 위해 reflux condenser를 설치하여 메탄올과 증류수를 50/50(vol/vol)으로 혼합한 후, 샘플을 넣고 70°C로 가열하여 3시간 stirring하였다. 반응 후, 순수한 메탄올을 사용하여 여과하였으며, 여과된 MWNT 샘플들은 하루동안 vacuum 건조하였다. 이 때, 결과물을 각각 B-MWNT(2), H-MWNT(2)라 칭한다. 그림 2는 연구수행 단계를 간략히 나타낸 체계도이다.

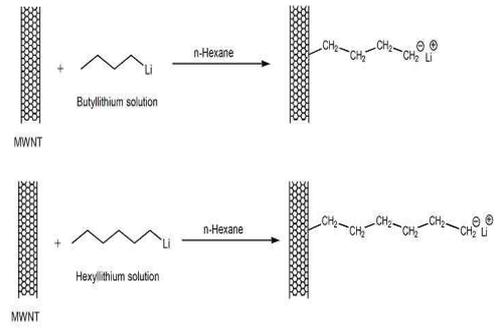
2.3 분산성 확인

개질된 MWNT의 분산성을 확인하기 위하여, 용매로서 증류수, n-hexane, 에탄올, 톨루엔, xylene, chloroform, tetrahydrofuran(THF)를 사용하였다. 50°C 조건에서 1시간동안 초음파 처리하였으며, 하루 동안 방치한 후, 원심분리기를 5000rpm, 1000sec, 10°C 조건으로 사용하여 다양한 용매에 대한 개질된 CNT의 분산성을 확인하였다.

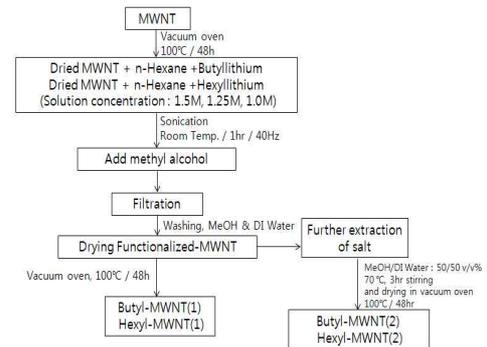
2.4 특성분석

MWNT의 표면에 작용기가 붙어있는지를 알아보고자, PerkinElmer사의 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Spectrum100) 및 Bruker사의 Raman spectrometer을 이용하여 MWNT가 기능화 되었는지를 확인하였다. FT-IR의 경우, KBr과 함께 처리한 후, pellet을 만들어 파장범위 4000~650cm⁻¹에서 측정하였다.

Raman의 광원은 Nd:YAG 1063nm Laser로 파장범위는 800~2000cm⁻¹ 부분에서 관찰 하였다.



[그림 1] Pristine MWNT의 작용기 처리 과정 및 기능화된 MWNT의 구조



[그림 2] 연구 수행 추진 체계도

개질된 MWNT의 열적 성질은 PerkinElmer사의 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA, TGA4000)를 사용하였으며, 질소분위기 하에서 10°C/min 속도로 800°C까지 온도를 올려 측정하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 FT-IR

Butyl 및 hexyl기의 피크를 확인하기 위하여 적외선 분광분석(Fourier transform infrared spectrum, FT-IR)을 통해 순수한 MWNT와 개질된 MWNT의 IR 피크를 확인한 결과를 그림 3에 나타내었다. Butyl 및 hexyl기가 MWNT에 도입이 되었다면, 3000~2840cm⁻¹부근에서 알킬사슬구조에 의한 sp³ C-H stretching 피크가 나타나야 하며, B-MWNT(2)과 H-MWNT(2)는 B-MWNT(1)과 H-MWNT(1)에 비해 피크가 좀 더 확실히 보인다. 또한, sp² C-H 피크가 모든 MWNT에 대하여 크게 나타남을 확인할 수 있다. 또한, CH₂ bend 피크는 1465cm⁻¹에서 피크로 보기에 어려움이 있었으며, CH₃ bend 피크는 B-MWNT(2)와 H-MWNT(2)가 1375cm⁻¹에서 약한 피크로 확인이 가능하였다. 따라서 IR로는 butyl 및 hexyl기가 MWNT 표면에 도입된 유무를 판단하기에는 어려움이 있어 Raman spectrum을 통해 유무를 재확인하였다.

3.2 Raman

순수한 MWNT 표면에 butyl기 및 hexyl기의 작용기가

도입되었는지 여부를 알아보고자, Raman 장치를 사용하였다. Raman 측정은 탄소를 기본으로 두고 있는 물질들을 증명하는데 유용하게 사용되고 있으며, FT-IR과 상호적으로 이용되어 지고 있다.

그림 4는 MWNT 관찰시 나타나는 D band (defect or disorder mode)와 G band (graphite or tangential mode)를 묘사하였다. MWNT의 D band는 보통 $1330\sim 1360\text{cm}^{-1}$ [5]에서 피크를 관찰할 수 있다. 튜브의 defect 요소로, 평면 내 탄소 외 원자의 치환, 결합, 한정된 크기 등에 의한 sp^2 탄소의 first-order 산란 과정으로부터 D band가 활성화가 나타난다. D band는 순수한 MWNT와 비교 했을 때, 피크의 봉우리의 위치변화는 아주 미세하게 변화하였다. 또한, 피크의 크기가 B-MWNT(1)는 증가하였으나, H-MWNT(1)는 감소하였다. D band와 관계되는 Raman 세기는 MWNT가 개질되었을 때, 그 값이 커진다고 한다 [12]. 그러나 B-MWNT(1)의 경우, 그 값이 작아진 것은 butyl기에 길어진 hexyl기 구조에 의해 피크의 크기가 다시 길어진 것으로 생각되어진다. G band는 흑연 평면에서 나타나는 신축 모드와 일치하는 탄소 원자의 tangential shear mode이다[5]. 순수한 MWNT는 1602cm^{-1} 부근으로 나타났으며, B-MWNT(1)과 H-MWNT(1)는 1602cm^{-1} 에서 아주 작은 값으로 위치가 이동하였다.

각각의 샘플에 대한 D/G를 구한 결과, 순수한 MWNT는 1.207이었으며, B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)의 경우 각각 1.541, 1.689로 D band의 영역이 더 큰 값을 가진 것으로 보아, 실험시 MWNT의 표면에 defect된 영역이 넓을 것이라 생각되어진다.

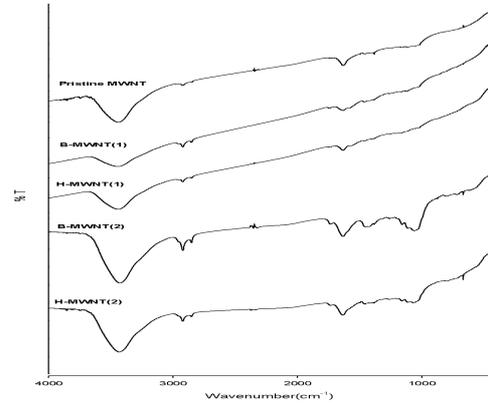
3.3 TGA

그림 5와 같이, 기능화 처리된 butyl-MWNT 및 hexyl-MWNT의 초기 분해 온도는 180°C 부근에서 나타났으며, 500°C 부근까지 1차적으로 떨어지고, 그 후 800°C 까지 계속적으로 떨어지는 모습을 확인하였다. Salt를 완벽히 제거해 준 후 비교한 결과, B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)과 2~3%차이가 생겼다. 특히 500°C 에서 B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)에 비해 확실히 떨어지는 것으로 보아 butyl 및 hexyllithium solution을 반응 시킨 후, salt를 완벽히 제거를 해줌으로서 MWNT 표면에 기능기가 확실히 도입되었음을 확인할 수 있다. 또한, butyl기에 비해 hexyl기가 salt를 완벽히 제거해주었을 때 더 많이 도입되었다는 것을 그림 5를 통해 알 수 있다.

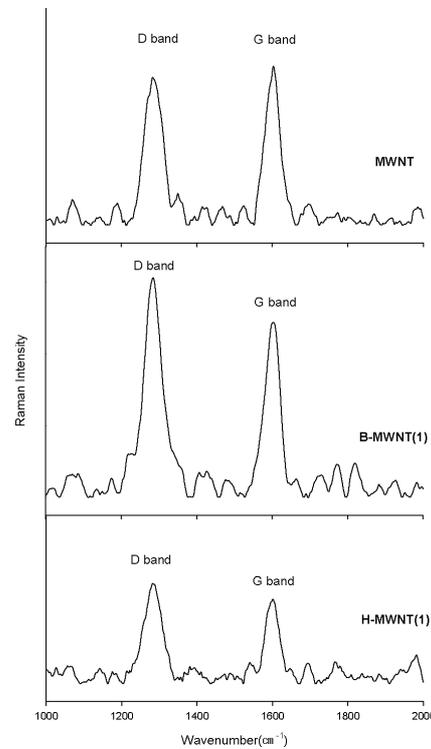
3.4 MWNT의 분산성 관찰

본 연구는 CNT의 표면 개질을 통하여 분산성 향상 결과를 도출하기 위하여 다양한 용매를 사용하여 실험을 실시하였으며, 그림 6처럼 원심분리 후, 분산 정도를 알아보았다. 용액에 대한 순수한 MWNT 및 작용기가 도입된 MWNT의 분산성이 얼마나 변화하였는지 확인하였다. 용액은 ①증류수, ②n-hexane, ③톨루엔, ④xylene, ⑤에탄

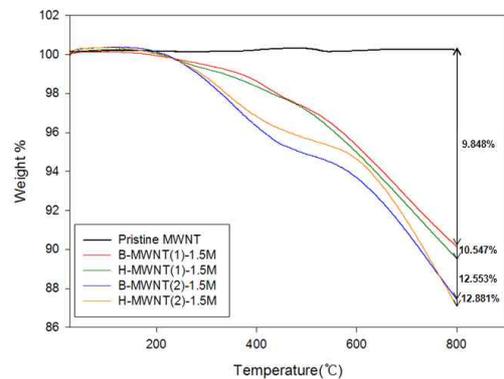
올, ⑥THF, ⑦chloroform 순이다. n-hexane, 톨루엔, xy-lene에서 MWNT 및 개질된 MWNT가 응집되어 완전히



[그림 3] 순수한 MWNT 및 butyl, hexyl기가 도입된 MWNT의 FT-IR 그래프

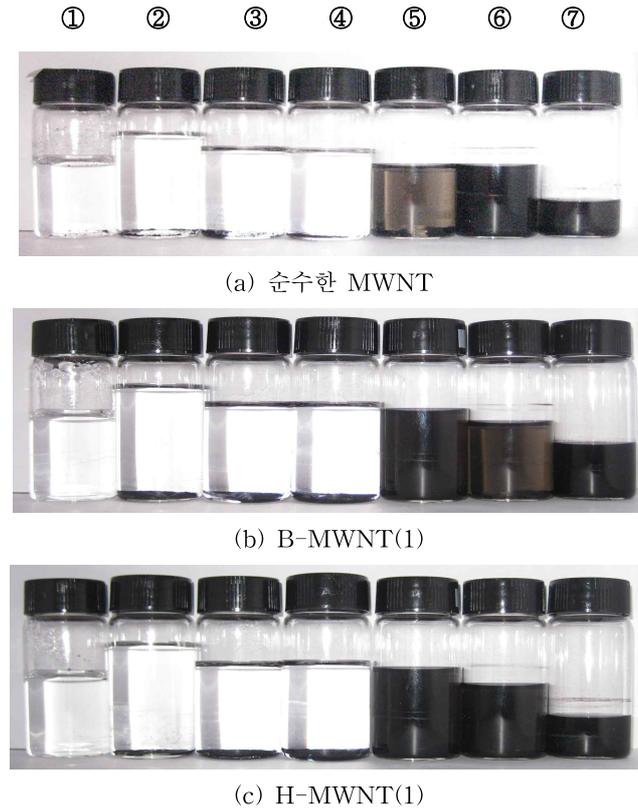


[그림 4] 순수한 MWNT, B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)의 Raman 그래프



[그림 5] 순수한 MWNT 및 butyl 및 hexyl기가 도입된 MWNT의 열중량분석기(TGA) 그래프

가라앉아 분산이 되지 않음을 확인하였으며, THF에서는 순수한 MWNT와 개질된 MWNT의 큰 차이 없이 분산이 되었음을 확인하였다. 반면, 에탄올과 chloroform에서는 순수한 MWNT보다 개질된 MWNT가 분산이 더 잘 되었



(a) 순수한 MWNT

(b) B-MWNT(1)

(c) H-MWNT(1)

[그림 6] 원심분리 후 순수한 MWNT, B-MWNT(1) 및 H-MWNT의 다양한 용액에 따른 분산성 테스트

음을 확인할 수 있었다. 따라서 소량이긴 하나 일부 용액에 분산이 가능하므로, 선택적으로 고분자와의 합성이 가능할 것이라 생각한다.

4. 결론

본 연구에서는 CNT의 분산성을 향상시키고자, butyllithium solution 및 hexyllithium solution을 이용하여, CNT 표면에 작용기가 붙어있는지에 대한 여부를 확인하고, 그에 따른 분산성을 확인하였다. RAMAN 측정에서 D band 영역과 G band 영역에서의 피크 세기를 통하여, MWNT에 작용기가 도입되었음을 확인하였다. 다양한 용매를 통하여 개질된 MWNT는 일부 용액에 분산이 가능하며, 선택적으로 고분자와의 합성이 가능할 것이라 생각한다. 또한 최소한의 양이 분산되므로 보다 많은 양의 MWNT의 분산을 더 향상시키기 위해서는 작용기를 최대한 많이 붙일 수 있는 방법이 필요하다고 생각한다.

참고문헌

- [1] Iijima S. "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol 354, pp. 56-58, Nov 7, 1991.
- [2] Ajayan PM. "Anotubes form Carbon", Chem. Rev, Vol99, pp. 1787-1799, May 1, 1999
- [3] Thostenson ET, Li C, Chou T-W. "Nanocomposites in context", Compos Sci Technol, Vol 65, pp.491-516, March, 2005
- [4] McEuen PL, Bockrath M, Cobden DH. "Disorder, Pseudospins, and Backscattering in Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett, Vol 83, pp. 5098-5101, Dec 13, 1999
- [5] Meyyappan M. "Carbon nanotubes: science and applications", Boca Raton: CRC Press, 2005
- [6] Bhattacharyya S, Kymakis E, Amaratunga GAJ. "Photovoltaic Properties of Dye Funcuonalized Single-Wall carbon Nanotube/Conjugated Polymer Devices", Chem. Mater, Vol 16, pp. 4819-4823, 2004
- [7] Jenny Hilding, Eric A. Grulke, Z. George Zhang, Fran Lockwood, "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids", J. Dispers Sci Technol, Vol. 24, pp. 1-41, 2003
- [8] Pierard N, Fonseca A, Wilems I, Van Tendeloo G, Nagy JB, "Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling.", Chem. Phys. Lett, Vol 335, pp. 1-8, 2001
- [9] Esumi K, Ishigami M, Nakajima A, Sawada K, Honda H, "Chemical treatment of carbon nanotubes", Carbon, Vol 54, pp. 279-281, 1996
- [10] Liu Y, Yao Z, Adronov A, "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Well-Defined Polymers by Radical Coupling", Macromolecules, Vol 38, pp. 1172-1179, 2005
- [11] Gunaranjan V, Nirupama C, Hoichang Y, Bingqing W, "Single-Step in Situ Synthesis of polymer-Grafted Single -Wall Nanotube Composites", J. Am. Chem., Soc, Vol 125, pp.9258-9259, 2003
- [12] Huang HM, Liu IC, Chang CY, Tsai HC, Hsu CH, Tsiang RCC, "Preparing a polystyrene-functionalized muliple-walled carbon nanotubes via covalently linking acyl functionalities with living polystyryllithium", J Polym Sci A : Polym Chem, Vol 42, pp. 5802-5810, 2004