

## 후처리 조건에 따른 탄소나노튜브 특성의 변화

### Study of Carbon Nanotubes Properties by Post-treatment Conditions

최성현<sup>1</sup>, 이재형<sup>1,a</sup>, 양종석<sup>2</sup>, 박대희<sup>2</sup>, 허정구<sup>3</sup>

(Sung-Hun Choi<sup>1</sup>, Jaehyeong Lee<sup>1,a</sup>, Jong-Seok Yang<sup>2</sup>, Dae-Hee Park<sup>2</sup>, and Jeong-Ku Heo<sup>3</sup>)

#### Abstract

This paper reports a change of carbon nanotubes(CNTs) properties by post-treatment process after growth of CNTs. CNTs were treated by thermal method and solution method, and then investigated in detail using field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), high resolution transmission scanning electron microscopy(HR-TEM), RAMAN spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR). FT-IR spectra showed that the amount of hydroxyl generated on surface of CNTs were changed with post-treatment condition. FE-SEM and TEM images were shown CNTs diameter and density variations were dependent with their treatment conditions. RAMAN spectroscopy was shown that carbon nanotubes structure vary with treatment conditions.

**Key Words** : Carbon nanotubes, Post-treatment, FT-IR

#### 1. 서론

탄소나노튜브(Carbon nanotubes, CNTs)는 뛰어난 물리적 열적 화학적 특성 때문에 많이 연구되어 지고 있으며 나노사이즈의 직경을 가지고 있어서 나노기술의 소재로서 높은 가능성을 가지고 있다[1-3]. 응용분야로써는 전계방출 소자 및 2차 전지, 초고집적도 캐패시터, 트랜지스터 등이 있으며 복합재로서의 가능성이 가장 부각되고 있다. 이는 기존의 첨가 탄소물질에 기계적 강도가 우수하고 물리적, 화학적 안정성을 가지고 있기 때문이다.

탄소나노튜브의 합성법으로는 아크방전, 레이저 증착법, 열분해 합성법, 그리고 화학기상증착법이 있으며 화학기상증착법의 경우 탄소나노튜브의 성장하는 위치에 따라서 기판상의 합성과 기상상의

합성으로 나누어진다[5,6]. 기판상의 합성의 경우는 소자로서의 응용에 유리하고, 기상상의 합성의 경우 대량생산의 과정에 적합하여 복합재로서의 응용에 적합하다.

복합재료의 응용은 탄소나노튜브의 분산이 중요한데 탄소나노튜브의 특성상 분산이 잘 이루어지지 않는다. 튜브간의 결합이 쉽게 이루어지는데 튜브 외부에 존재하는 비정질 탄소층간의 결합에 의한 것으로 확인된다. 탄소나노튜브의 분산을 위해서는 이를 위한 후처리 공정이 필요로 한다.

본 논문에서는 기상합성에 의하여 성장된 탄소나노튜브를 열처리와 화학처리를 사용하여 처리하였으며 그에 따른 효과를 분석하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 hollow type(nanokarbon 사 제조)의 탄소나노튜브를 이용하여 후처리 조건의 변화에 따른 특성을 관찰하였다. 탄소나노튜브는 고분산성 탄소나노튜브 제조 방법에 의한 기상 합성법으로 제조되었으며 탄소나노튜브의 내부의 잘 정렬된 탄소벽과 외부의 비정질 탄소나노튜브 층이 존재하는 형태를 취하고 있다.

1. 군산대학교 전자정보공학부

(전북 군산시 미룡동 산 68)

2. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부

3. 나노카본

a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr

접수일자 : 2006. 8. 30

1차 심사 : 2006. 9. 4

2차 심사 : 2006. 9. 19

심사완료 : 2006. 9. 20

탄소나노튜브에 대한 후처리는 700 °C 이상의 온도에서의 열처리와 수용액 처리로 나누어서 실시하였다. 열처리 공정은 대기 중에서 진행하였으며 대기 중의 산소에 의하여 비정질 탄소덩어리가 제거하였다. 또한 수용액 처리는 탄소나노튜브의 개별적인 침전을 유도하여 탄소나노튜브의 밀도를 증가 하였다. 이 때 각 시료간의 비교를 위해서 후처리를 거치지 않은 시료는 LD라고 하였고 열처리 후 수용액 처리를 한 시료는 MD라고 하였다. 수용액 처리 후 열처리를 한 시료를 HD라 하고 실험을 진행하였다.

Field Emission Scanning Electronic Microscope (FE-SEM, Jeol JSM-6700F)과 High Resolution Transmission Scanning Electronic Microscope(HR-TEM, Philips Tecnai Ge 200 kV)을 통하여 탄소나노튜브의 미세구조와 분산 형태를 관찰 하였다. RAMAN 스펙트럼 분석을 이용하여 구조의 변화를 관찰하였고 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR, PerkinElmer GX)를 이용하여 화학적 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 각기 다른 조건에서 처리한 탄소나노튜브의 FE-SEM 관찰사진이다. a) 만들어진 탄소나노튜브에 아무런 후처리를 하지 않은 상태(LD)이며 b)는 열처리 후 액상처리를 실시(MD)하였고 c)는 액상 처리 후 열처리를 실시(HD)하였다. 아무런 후처리 공정을 하지 않은 경우 비정질 탄소덩어리가 발견되어지고 탄소나노튜브 사이의 결합이 점에 아닌 선에 의한 결합이 보인다. 이런 부분을 추후의 분산의 과정에서 탄소나노튜브간의 분산이 이루어지지 않게 하는 원인이 된다. 후처리를 한 시료의 경우에는 탄소나노튜브간의 결합이 선보다는 점에 의한 결합이 확인되어지고 액상처리를 먼저 한 경우(HD)에 밀도가 열처리를 먼저 한 경우의 시료에 비해 높은 밀도를 가지고 있다. 이러한 부분은 그림 2에서 나타내어진다.

그림 2는 동일한 질량(12.5 g)을 가지고 있는 탄소나노튜브이며 LD, MD, HD 순으로 그 부피가 적어지며 그에 따라서 탄소나노튜브의 밀도가 높아지는 것을 알 수 있다. 열처리는 약 700 °C 이상의 온도에서 실시하였으며 이러한 공정은 탄소나노튜브 외부에 붙어있는 비정질 탄소 층이나 탄소덩어리의 제거를 위하여 실시하였다. 탄소나노튜브간의 결합력이 약해지며 분산의 효과를 기대할 수 있다. 액상 처리는 탄소나노튜브의 집적도를 높여

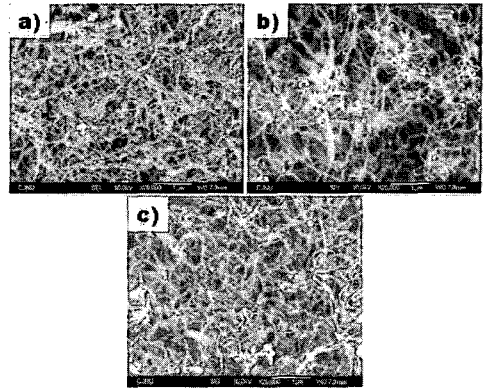


그림 1. 후처리를 조건을 따른 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진.

a) 후처리를 하지 않은 탄소나노튜브(LD), b) 열처리후 액상처리를 한 탄소나노튜브(MD), c) 액상처리후 열처리를 한 탄소나노튜브(HD)

Fig. 1. FE-SEM images of carbon nanotubes function of treatment conditions.

a) non-treatment condition (LD). b) treated by 1st thermal treatment condition, and 2nd solution treatment condition(MD). c) treated by 1st solution treatment condition, and 2nd thermal treatment condition(HD)

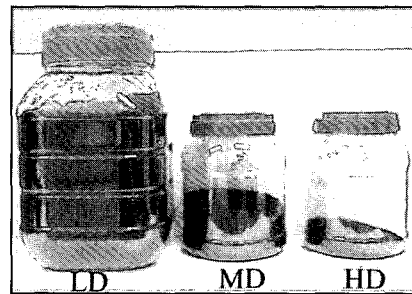


그림 2. 탄소나노튜브의 실제 사진.  
Fig. 2. Photo graphics of the actual CNTs.

주며 동일한 질량의 탄소나노튜브의 보관과 시료 처리에서의 유용성을 가져온다. LD의 경우 FE-SEM에서 후처리를 한 경우보다 높은 밀도를 나타나는 것처럼 확인되나 이는 FE-SEM 을 위한 시료 제작 시 외부로부터의 압력이 가해져서 밀도가 증가된 것으로 확인되었다.

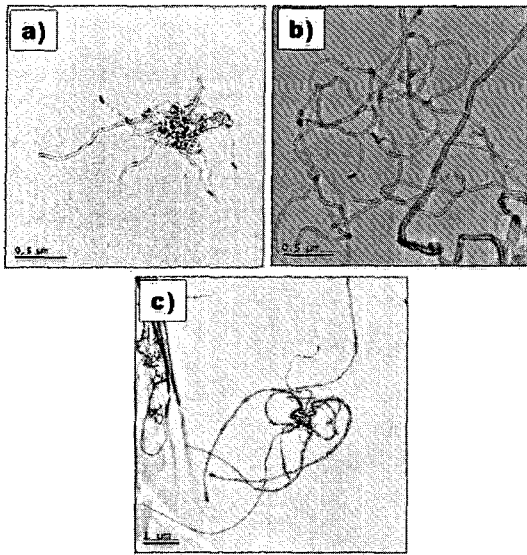


그림 3. 후처리를 조건을 따른 탄소나노튜브의 TEM 사진.

Fig. 3. TEM images of carbon nanotubes function of treatment conditions.

그림 3은 TEM 저배율에서 관찰한 탄소나노튜브 시료의 사진이다. a)는 LD를 나타내며 탄소나노튜브의 분산이 잘 이루어지지 않아 서로 간에 뭉쳐있는 모습이 확인되면 비정질 탄소 덩어리가 다수 관찰된다. b)는 MD를 관찰한 사진으로 탄소나노튜브간의 분산이 잘 이루어졌으며 비정질 탄소 덩어리의 적게 관찰된다. c)는 HD를 관찰하였고 MD에 비하여 탄소나노튜브간의 분산이 잘 이루어지지 않는 것이 확인된다. 이러한 부분들은 FE-SEM에서 관찰하였을 때와 동일한 결과를 보여준다.

그림 4는 각각의 시료에 대한 HR-TEM 관찰 사진이다. 실험에 사용된 탄소나노튜브의 구조는 다중벽 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 각 사진의 왼쪽이 탄소나노튜브의 외부이고 오른쪽이 내부를 보여준다. 후처리 공정을 진행함에 따라서 외벽의 비정질 탄소 층의 감소가 크게 나타나지는 않는다. 열처리 공정이나 액상 공정을 진행하여도 탄소나노튜브의 탄소 층의 성장 각도가 변하지 않았고 이는 후처리공정이 탄소나노튜브의 구조적 변화를 가져오지는 않는다는 것을 설명한다.

라만 분석은 탄소나노튜브에서 탄소간의 구조적 결합을 관찰 가능하다.  $1300\text{ cm}^{-1}$  대의 D 밴드 피크는 탄소의  $sp^2$  결합을 나타내며  $1550\text{ cm}^{-1}$ 의 G

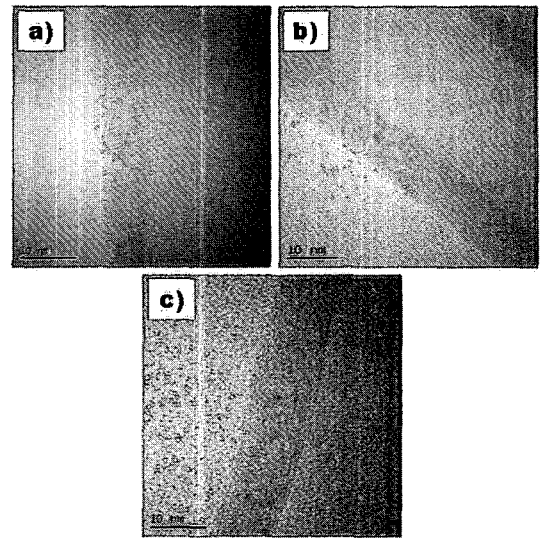


그림 4. 후처리 조건을 따른 탄소나노튜브의 고배율 TEM 사진.

Fig. 4. HR-TEM images of carbon nanotubes function of treatment conditions.

밴드 피크는 탄소의  $sp^3$  결합을 나타낸다.  $sp^2$  결합은 비정질 탄소 층의 결합에서 많이 나타나며  $sp^3$  결합은 탄소의 다이아몬드 결합에서 많이 나타난다[8-10]. 그림 5는 탄소나노튜브의 시료에 대한 라만 분석(파장: 532.01 nm, 레이저 전원:3.5 mW)이다. 모든 시료에서 D 밴드 피크와 G 밴드 피크가 동시에 나타나며 이는 다중벽 탄소나노튜브에서 분수 있는 구조이며[7] TEM 사진에서 관찰 결과에 일치한다. 탄소나노튜브를 후처리함에 따라 D 밴드의 상대적 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 열처리를 먼저 한 시료(MD)와 액상에서 먼저 처리한 시료(HD)들 간의 D 밴드 상대적 크기의 변화는 보이지 않는다. 후처리 공정에서 열처리 공정은 비정질 탄소 덩어리와 비정질 탄소 층의 감소를 가져오며 이로 인하여 라만 분석에서 D 밴드 상대적 크기가 감소하는 것이다.

그림 6은 시료에 대한 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)의 측정이며 원소의 결합에 대하여 보여준다. FT-IR은 물질과 적외선 간의 에너지 교환 현상을 이용한 측정법으로 특정 물질의 적외선 흡수 스펙트럼은 그 물질의 화학적, 물리적 특성들에 관한 매우 중요한 정보를 제공한다. 일반적으로 FT-IR은 유기화합물의 분석에 폭넓게 적용되고 있으며 다원자 무기 화합물과 유기

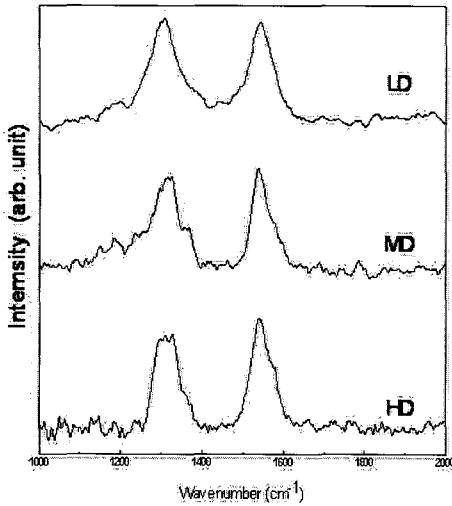


그림 5. 후처리 조건에 따른 라만 분석.  
 Fig. 5. Raman spectra of CNTs as a function of treatment condition.

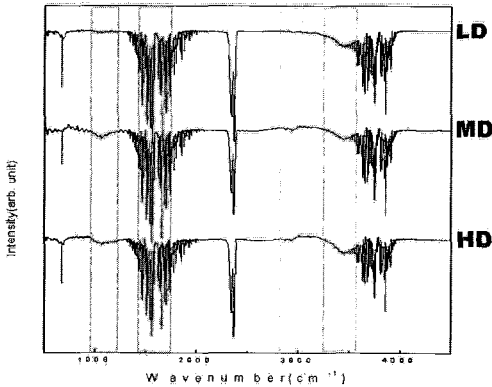


그림 6. 후처리 조건에 따른 탄소나노튜브의 FT-IR 해석.  
 Fig. 6. FT-IR analysis of CNTs as a function of treatment condition.

금속 화합물의 분석에도 매우 유용하며 탄소 원자 다른 원소와의 결합여부를 알게 해준다[11,12]. C=C 결합을 나타내는 1600 cm<sup>-1</sup> 대의 흡수대역은 후처리를 진행하는 시료의 경우에도 크게 변화가 나타나지 않는다. 반면에 C-O 결합을 나타내는 1100 cm<sup>-1</sup> 대의 흡수도가 증가하는 것이 확인된다. 또한 3500 cm<sup>-1</sup> 대의 O-H 결합이 증가하는 것은 액상처리 후 탄소나노튜브 표면에 O-H 결합이 남

아 있는 것으로 확인된다. 3000 cm<sup>-1</sup> 대는 C-H 간의 결합을 나타내는 흡수대역이며 후처리를 한 시료에서 증가하는 것이 확인된다. O-H 결합과 C-H 결합이 후처리 후 나타나는 것은 수용액 처리 과정에서 탄소나노튜브의 외부에 O-H 이온이 결합하였다고 생각할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 분산을 위하여 후처리를 하였으며 이에 따른 변화를 관찰 하였다. FE-SEM 과 TEM 으로 관찰한 결과 후처리 후 탄소나노튜브 사이의 결합이 감소되는 것이 확인되며 탄소나노튜브의 격벽사이에 뚜렷한 결합이 발견되지 않았다. 하지만 후처리 후 탄소나노튜브 표면에 O-H 결합과 C-O 결합이 남아있는 것을 FT-IR 분석으로 확인할 수 있었다. 열처리 공정과 액상 공정을 진행하여도 탄소나노튜브의 구조적 변화는 나타나지 않았지만 외부의 비정질 탄소 층과 덩어리가 감소하는 것을 알 수 있었으며 용매에 처리하였을 경우 높은 분산성을 가지는 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-2005-7-100) 주관으로 수행된 과제임.

#### 참고 문헌

- [1] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", Science, Vol. 283, p. 512, 1999.
- [2] P. G. Collins and A. Zettl, "Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters", Phys. Rev. B, Vol. 55, p. 9391, 1997.
- [3] J.-M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W. A. de Heer, J.-P. Salvetat, and L. Forró, "Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes", Ultramicroscopy, Vol. 73, p. 7, 1998.
- [4] W. J. Jong, S. H. Lai, K. H. Hong, H. N. Lin, and H. C. Shih, "The effect of catalysis on the formation of one-dimensional carbon

- structured materials”, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 11, p. 1019, 2002.
- [5] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon”, *Nature*, Vol. 388, p. 756, 1997.
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, Academic Press, New York, Chap. 19, 1996.
- [7] Y. Ouyang and Y. Fang, “Temperature dependence of the raman spectra of carbon nanotubes with 1064 nm excitation”, *Physica*, Vol. E 24, p. 222, 2004.
- [8] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, and S. Xie, “Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 2684, 1997.
- [9] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “Raman spectrum of graphite”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, p. 1126, 1970.
- [10] D. S. McCulloch, S. Praver, and A. Hoffman, “Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon”, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 5905, 1994.
- [11] Luo H., Shi Z., Li N., Gu S., and Zhuang Q., “Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single carbon nanotube film on a glassy carbon electrode”, *Anal. Chem.*, Vol. 73, p. 915, 2001.
- [12] Chen J., Hamon M. A., Hu H., Chen Y., Rao A. M., and Eklund P. C., “Solution properties of singlewalled carbon nanotubes”, *Science*, Vol. 282, No. 8, p. 95, 1998.