

# Butyl 및 Hexyl기가 도입된 다중벽 탄소나노튜브의 분산성

유정현<sup>1</sup>, 남병욱<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한국기술교육대학교 응용화학공학과

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

Jeong-Hyun Ryu<sup>1</sup> and Byeong-Uk Nam<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

**요 약** 탄소나노튜브의 분산성을 개선하고자 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)를 초음파 반응기에서 butyllithium 및 hexyllithium solution을 이용하여 표면을 화학적으로 개질하였다. 개질된 MWNT는 적외선 분광분석 및 라만분광법을 이용하여 MWNT에 알킬기가 도입되었는지를 확인하였다. 또한, 열중량분석기를 이용하여 알킬기가 MWNT에 도입된 함량을 분석하였으며, MWNT 및 개질된 MWNT를 다양한 용매에 따른 분산성을 조사하였다. 그 결과 유기물의 함량은 5% 내외로 분석되었고 일정 범위내의 용해도 상수를 갖는 용매에 분산성이 개선됨을 확인하였다.

**Abstract** To improve the CNT's dispersion, we tried to chemically modify the surface of MWNT with the butyllithium and the hexyllithium solution in sonicated reactor. The functionalized-MWNTs were characterized by Fourier transform infrared spectrometer(FT-IR) and Raman spectrophotometer. Also, we investigated the amount of alkyl moiety incorporated into MWNT's surface with Thermal gravimetric analyzer(TGA) and dispersibility in various organic solvents. Finally, we could find organic content was about 5% of the functionalized MWNT and dispersibility was enhanced in some solvents having intermediate solubility parameter.

**Key Words** : Carbon Nnotube, Dispersibility, Butyllithium Solution, Hexyllithium Solution

### 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, 열 안정성 및 높은 중형비 등 기존 소재보다 월등히 뛰어난 것으로 알려

져 고분자 복합재료, 전자, 나노, 의학 등 다양한 분야에서 적용되어지고 있다.[3-7]

그러나, 일반적으로 CNT는 용액이나 고분자 내에서 분산이 어려우며, 넓은 표면적에 대한 van der Waals 힘이 작용하여 결과적으로 고분자 내 응집되는 현상이 나타나며, 고분자 내 결합력이 떨어져 CNT 특유의 물성이 나타나지 못하므로, 용액 또는 기지 내에서 침전되지 않아, 균일한 상태로 분산이 되는 것이 요구된다. CNT의 분산성을 개선하기 위해서는 CNT와 매트릭스 수지와와의 친화력을 부여할 수 있는 개질된 물질을 사용할 필요가 있다[8]. CNT를 개질하는 방법은 크게 물리적 개질과

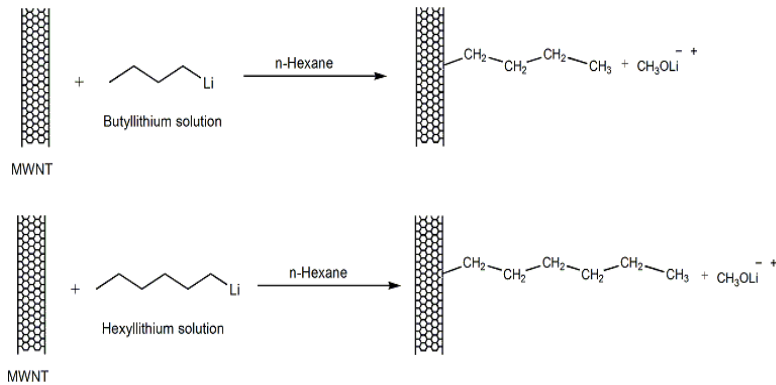
본 연구는 한국기술교육대학교 2008년도 연구연간제 프로그램 지원비와 지식경제부에서 지원하는 2009년도 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 연구비로 수행됨.

\*교신저자 : 남병욱(bunam@kut.ac.kr)

접수일 10년 05월 12일

수정일 10년 06월 03일

게재확정일 10년 07월 06일



[그림 1] Pristine MWNT의 알킬기 도입 과정 및 기능화된 MWNT의 구조

화학적 개질로 나눌 수 있는데, 전자는 초음파, 불밀링, 계면활성제 첨가, 고분자 wrapping 등이 있으며[9-11], CNT를 손상시키지 않기 때문에 CNT의 고유 물성을 유지하고, 복합체와 함께 물성을 높이기 위해 사용되어진다. 후자의 경우, CNT에 산처리를 하는 방법과 같이 표면에 작용기를 도입하는 화학적 방법[12]으로서, 고분자와 CNT와의 결합력을 증대시킬수는 있으나, CNT 고유의 특성을 저하시킬 수 있는 단점이 있을 수 있다.

본 연구에서는 CNT의 분산성을 개선하고, 고분자와의 결합력을 증가시키기 위하여, 화학적인 방법을 사용하되 산처리를 하지 않고 직접 알킬 체인을 CNT에 도입하는 방법을 시도하였다[13]. 즉, 다중벽탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)에 butyllithium solution과 hexyllithium solution을 이용하여 butyl기 및 hexyl기를 도입하는 방법을 고안하고, 개질된 MWNT의 특성과 실제 다양한 용매에서의 분산성 개선 유무를 알아보고자 한다.

## 2.2 CNT의 기능기화 처리

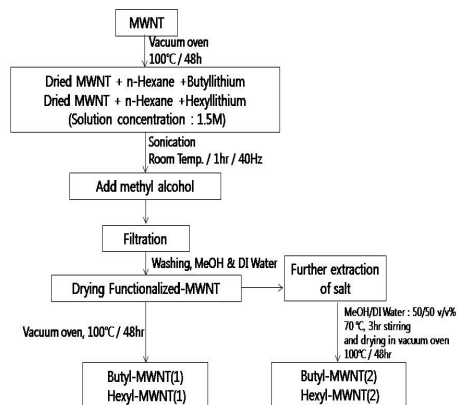
본 연구에서는 MWNT내의 수분의 영향을 최소화하기 위하여 순수한 MWNT를 vacuum oven에서 100℃, 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 MWNT에 butyllithium solution을 넣어 1시간 동안 상온에서 초음파 처리하였다. Hexyllithium solution의 경우 또한 이와 동일하게 실험을 진행하였다. 1시간 반응 후, 메탄올을 첨가하여 생성된 salt와 부산물들을 제거 하였으며, 반응은 그림 1과 같이 도식화하였다[13]. 메탄올 첨가 시, 초기 발열이 매우 심하므로 주사기를 이용하여 소량씩 반응 시켰으며, 발열 반응이 사라지면 다량 첨가하였다.

이 후, 여과하면서 다량의 메탄올과 증류수로 세척하여줌으로서 여과되는 용액의 pH가 중성이 될 때 까지 세척하였다. 개질된 MWNT는 vacuum oven에서 100℃, 48시간동안 건조시킨 후, 다음 단계에 사용하였다. Butyl기가 도입된MWNT를 B-MWNT(1)라 하며, hexyl기가 도입된 MWNT를 H-MWNT(1)라 하였다.

## 2. 연구 수행 방법

### 2.1 시약

본 연구에 사용되어진 MWNT는 (주)한화 나노텍(제품명; CM-95)에서 구입하였다. MWNT에 butyl기와 hexyl기를 MWNT의 표면에 도입하기 위하여, butyllithium solution(aldrich, 2.5M in hexane) 및 hexyllithium solution(aldrich, 2.3M in hexane)을 사용하였다. Butyllithium 및 hexyllithium solution은 수분에 대한 리튬의 반응성이 매우 크므로 수분이 최소화된 환경에서, 반응 농도에 맞게 n-hexane을 추가하여 반응 농도를 1.5M로 희석 후 사용하였다.



[그림 2] MWNT 개질반응 연구 체계도

### 2.3. 기능화된 MWNT의 salt 제거

Butyl 및 hexyl기가 MWNT에 도입되었는지를 분석하기 전에 잔존 가능성이 있는 salt의 완전 제거를 위해 여과된 B-MWNT(1)과 H-MWNT(1) 각각에 추가로 reflux condenser를 설치하여 메탄올과 water를 50/50(vol/vol)으로 혼합한 후, sample을 넣고 70℃로 가열하며 3시간 stirring 하면서 환류하였다. 반응 후, 순수한 메탄올을 사용하여 여과하였으며, 여과된 MWNT sample들은 100℃, 48시간 vacuum 건조하였다. 이때, 결과물을 각각 B-MWNT(2), H-MWNT(2)라 칭하였다. 그림 2는 CNT 개질반응 연구수행 전단계를 나타낸 체계도이다.

### 2.4 분산성 확인

개질된 MWNT의 분산성을 확인하기 위하여, 용매로서 증류수, n-헥산, 톨루엔, 자일렌, 에탄올, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름을 사용하였다. 용매 12g에 용질 1mg으로 농도를 맞춘 후, 50℃에서 1시간 동안 초음파 처리하여 분산시킨 후 하루 동안 방치하였다. 방치된 샘플들은 원심분리기에서 5000rpm, 1000초 조건으로 분리시킨 후 용매에 따른 분산성을 확인하였다.

### 2.5 특성분석

개질된 MWNT의 열분해 거동은 TA Instrument사의 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA, TA50)를 사용하였으며, 질소 분위기 하에서 10℃/min 속도로 800℃까지 온도를 올려 측정하였다.

MWNT의 표면에 알킬기가 붙어있는지를 알아보고자, Perkin Elmer사의 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Spectrum100) 및 Bruker사의 Raman spectrometer(FRA-106)을 이용하여 MWNT가 개질되었는지를 확인하였다. FT-IR의 경우는 KBr과 함께 처리하여 제조한 디스크 시편을 만들어 파장범위 4000~650cm<sup>-1</sup>에서 측정하였고 라만 분광분석은 파우더 상으로 측정하였으며 광원은 Nd:YAG 1063nm Laser로 파장범위는 800~2000cm<sup>-1</sup> 부분에서 관찰 하였다.

## 3. 실험 결과 및 토의

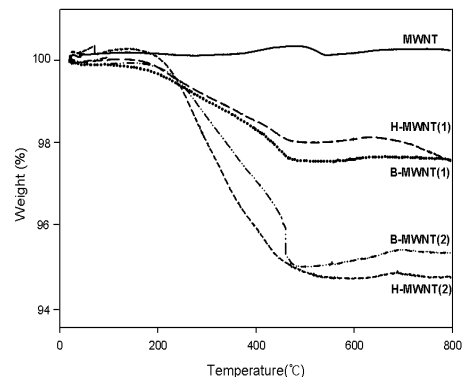
### 3.1 TGA

그림 3과 같이 개질된 butyl-MWNT 및 hexyl-MWNT의 초기 분해 온도는 180℃ 부근에서 나타났으며, 500℃ 부근에서 크게 꺾여 후에 800℃까지 대체적으로 유지되는 거동을 확인하였다. Salt를 완벽히 제거한 B-MWNT

(2) 및 H-MWNT(2)는 단순 여과 공정만 수행한 B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1) 대비 2~3%의 유기물 함량이 더 증가한 결과를 보였다. 이는 B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)의 경우 남아있던 salt가 추가 환류 공정에서 제거되어 전체적으로 MWNT 내의 유기물 함량이 증가되어 나타나는 결과로 볼 수 있다. 하지만 전체적으로 유기물 함량은 5% 내외로 분석되었고 hexyl기가 butyl기 대비 다소 유기물 함량이 높은 것으로 나타났다. 이는 MWNT에 도입된 몰수는 같은데 단순히 분자량 차이에 기인하는 정도로 판단된다.

### 3.2 FT-IR

Butyl 및 hexyl기의 피크를 확인하기 위하여 FT-IR을 통해 순수한 MWNT와 개질된 MWNT의 IR 피크를 확인한 결과를 그림 4에 나타내었다. Butyl 및 hexyl기가 MWNT에 도입이 되었다면, 3000~2840cm<sup>-1</sup> 부근에서 알킬사슬구조에 의한 sp<sup>3</sup> C-H stretching 피크가 나타나야 한다고 볼 수 있다. B-MWNT(2)과 H-MWNT(2)는 그림 3에서 분석된 바와 같이 B-MWNT(1)과 H-MWNT(1) 대비 알킬기 함량이 증가하였으므로 피크가 좀 더 뚜렷이 보임을 알 수 있었다. 또한, 1465cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>- bending 피크가 알킬기 함량이 증가함에 따라 증가되는 것을 알 수 있었다. 한편, 1640cm<sup>-1</sup>에서 sp<sup>2</sup> C-H 피크가 모든 MWNT에 대하여 큰 차이 없이 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 IR로는 butyl 및 hexyl기가 MWNT 표면에 도입된 함량에 따라 특징 피크의 증가 정도를 정성적으로 확인 할 수 있었다.



[그림 3] 순수한 MWNT 및 butyl 및 hexyl기가 도입된 MWNT의 열분해 거동

### 3.3 Raman spectrometer

순수한 MWNT 표면에 butyl기 및 hexyl기의 작용기가 도입되었는지 여부를 알아보고자 Raman 분광법을 사용

하였다. Raman 분광 분석은 탄소를 기본으로 두고 있는 물질들을 증명하는데 유용하며, FT-IR과 상호보완적으로 이용되어 지고 있다. 그림 5는 MWNT 분석시 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. MWNT의 defect 요소로, 평면 내 탄소 외 원자의 치환, 결합, 한정된 크기 등에 의한  $\text{sp}^2$ 탄소의 first-order 산란 과정으로부터 D band가 활성화가 나타난다. 즉, D band는 순수한 MWNT와 비교 했을 때, 피크의 봉우리 위치변화는 아주 미세하게 변화하였지만 G band에 대한 피크의 상대적 크기는 B-MWNT(1)과 H-MWNT (1) 모두 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 MWNT가 개질되었을 때 D band의 Raman 세기는 그 값이 커짐을 의미한다[14].

G band는 흑연 평면에서 나타나는 신축 모드와 일치하는 탄소 원자의 tangential shear mode이다[5]. 순수한 MWNT는  $1602\text{cm}^{-1}$  부근으로 나타났으며, B-MWNT(1)과 H-MWNT(1)는  $1602\text{cm}^{-1}$ 에서 아주 작은 값으로 위치가 이동하였다.

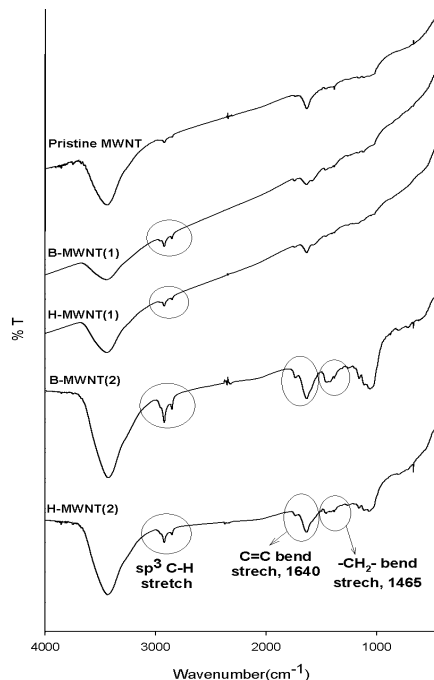
각각의 샘플에 대한 D band와 G band의 피크 세기의 비(D/G)를 구한 결과, 순수한 MWNT는 1.207이었으며, B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)의 경우 각각 1.541, 1.689로 D band의 영역이 더 큰 값을 가진 것으로 보아, 개질된 MWNT의 표면에 defect된 영역이 증가한 것을 알 수 있었다.

### 3.4 MWNT의 분산성 관찰

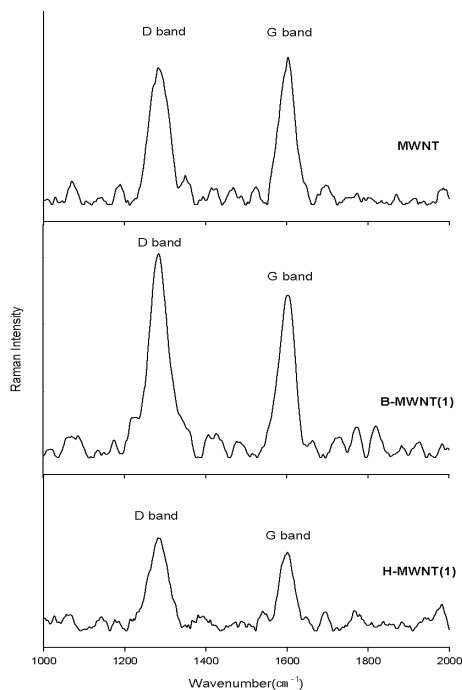
본 연구는 CNT의 표면 개질을 통하여 분산성 향상 여부를 평가하기 위하여 다양한 용매를 사용하여 분산성 실험을 실시하였으며, 원심분리 후, 분산 정도를 알아보았다. 용액에 대한 순수한 MWNT 및 작용기가 도입된 MWNT의 분산성이 얼마나 변화하였는지 그림 6과 같이 확인하였다.

용액은 ①증류수(23.5), ②n-헥산(7.24), ③톨루엔(8.91), ④자일렌(8.85) ⑤에탄올(12.94), ⑥THF (9.52), ⑦클로로포름(9.21) 순이고 괄호 안의 숫자는 단위가  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 인 용해도상수(Solubility parameter)이다.[15]

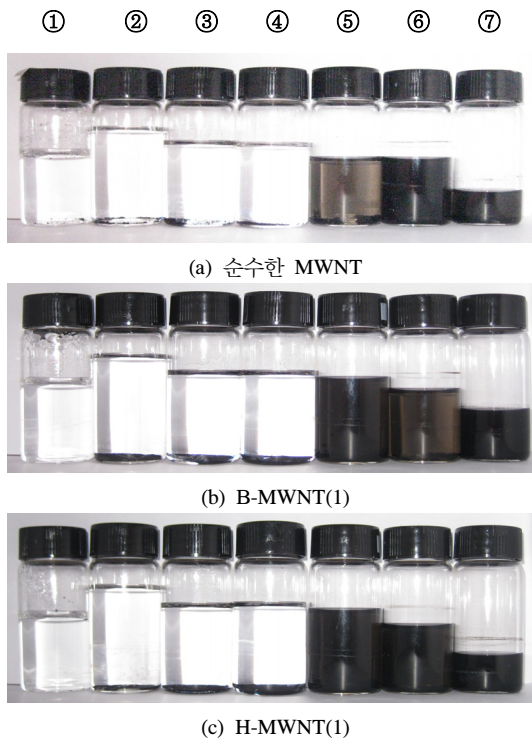
증류수 및 n-헥산, 톨루엔, 자일렌에서 MWNT 및 개질된 MWNT가 응집되어 완전히 가라앉아 분산이 되지 않음을 확인하였다. 분산이 확인된 용액은 에탄올, THF 및 클로로포름으로서, THF와 클로로포름에서는 순수한 MWNT와 개질된 MWNT간의 큰 차이 없이 분산이 되었음을 확인하였다. 반면, 에탄올에서는 순수한 MWNT보다 개질된 MWNT가 분산이 더 잘 되었음을 확인할 수 있었다.



[그림 4] 순수한 MWNT 및 butyl, hexyl기가 도입된 MWNT의 FT-IR 분석



[그림 5] 순수한 MWNT, B-MWNT(1) 및 H-MWNT(1)의 Raman 분광분석



[그림 6] 순수한 MWNT, B-MWNT 및 H-MWNT의 용액에 따른 분산성

이것은 butyl기 및 hexyl기가 소량 도입됨에 따라 MWNT의 용해도상수를 다소 증가시키는 것으로 이해할 수 있다. 즉, 순수한 MWNT는 용해도 상수가 9.21과 9.51을 갖는 용매에서 분산성을 보이는데 반해 개질된 MWNT는 이보다 용해도상수가더 큰 에탄올에서도 분산성을 보이므로 결과적으로 사용용매 기준으로 용해도 상수값이 9.21~12.94 영역으로 분산성이 확대되었음을 알 수 있었고 증류수처럼 용해도상수 값이 매우 큰 경우와 ②,③,④와 같이 낮은 경우는 분산성이 없었고 개질을 하여도 변화가 없음을 확인하였다 .

#### 4. 결론

본 연구에서는 MWNT의 분산성을 향상시키고자, butyllithium solution 및 hexyllithium solution을 이용하여 MWNT 표면에 알킬기를 도입하여 이에 대한 분석을 실시하였고, 그에 따른 분산성을 확인하였다.

TGA, FT-IR 및 Raman 분석에 의해 5% 내외의 알킬기가 MWNT에 도입되었음을 확인하였고 Hexyl기가 동등이상의 함량을 보였다.

한편, 순수 MWNT를 butyl-MWNT 및 hexyl-MWNT로 개질한 결과는 MWNT의 용해도상수 값을 증가시켜 용해도상수 값이 12.94인 에탄올 용매에서도 분산이 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 이는 본 연구에서 제조한 5%대의 유기물로 개질된 MWNT는 용해도상수 값이 아주 높은 증류수와 용해도상수 값이 낮은 n-헥산, 톨루엔, 자일렌 용매의 경우에는 개질에 따른 분산성의 차이가 없는 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

- [1] Iijima S, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [2] Ajayan PM.. "Anotubes form Carbon", Chem. Rev, Vol. 99, pp. 1787-1799, 1999.
- [3] Thostenson ET, Li C, Chou T-W, "Nanocomposites in context", Compos. Sci. Technol., Vol. 65, pp. 491-516, 2005.
- [4] McEuen PL, Bockrath M, Cobden DH, "Disorder, Pseudospins, and Backscattering in Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett., Vol. 83, pp. 5098-5101, 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] 송영진, 이준하, "탄소나노튜브 기반의 나노-가속도계에 관한 연구", 한국산학기술학회논문지, Vol. 10, pp. 91-95, 2009
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Esumi K, Ishigami M, Nakajima A, Sawada K, Honda H, "Chemical treatment of carbon nanotubes", Carbon, Vol. 54, pp. 279-281, 1996.
- [11] Junrong Y, Nadia G, Cor EK Joachim L, "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution", Carbon, Vol. 45, pp.618-623, 2007.

- [12] Liu Y, Yao Z, Adronov A, "Functionalization of single-walled carbon nanotube", *Macromolecules*, Vol. 38, pp. 1172-1179, 2005.
- [13] 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.
- [14] Huang HM, Liu IC, Chang CY, Tsai HC, Hsu CH, Tsiang RCC, "Preparing a polystyrene-functionalized multiple-walled carbon nanotubes via covalently linking acyl functionalities with living polystyryllithium", *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.*, Vol. 42, pp. 5802-5810, 2004.
- [15] Hansen, "Standard Hildebrand values from Hansen", *J. Paint Technol.*, Vol. 39, No. 505, 1967.
- 

**남 병 옥**(Byeong-Uk Nam)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학과 고분자재료 (공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK Energy 대덕R&D센터 고분자연구소 수석연구원
- 2008년 8월 ~ 2009년 8월 : 미국 RPI공대 화학과 방문교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 부교수

<관심분야>

고분자복합재료, 친환경고분자소재

---

**유 정 현**(Ryu Jeong-Hyun)

[정회원]



- 2010년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학과 (공학사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학과 석사과정

<관심분야>

Carbon nanotube, 고분자복합재료