

## 단층벽 탄소나노튜브의 고순도 정제에 관한 연구

김종식, 김관하, 김창일  
중앙대학교

### A study on high purification of single-walled carbon nanotubes

Jong-sik Kim, Gwan-ha Kim, Chang-il Kim  
Chungang Univ.

**Abstract :** 단층벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube)를 성장시키고 성장된 탄소나노튜브를 여러 단계의 여과과정이 필요 없는 단순한 정제과정을 통하여 비정질 탄소 찌꺼기, 촉매 금속 등의 불순물을 제거하였다. 성장 온도가 증가함에 따라 수율이 증가하고 불순물의 함유량이 적은 탄소나노튜브가 성장이 되었으며 전반적으로 0.41-2.0 nm의 균일한 직경을 가진 SWNT가 합성이 되었으며 정제 후 96% 이상의 순도를 가진 SWNT를 얻을 수 있었다. 전반적으로 실험결과에 대한 물질의 특성은 field emission scanning electron microscopy (FESEM)와 X-ray diffraction (XRD) 그리고 Raman spectroscopy로 조사하였다.

**Key Words :** SWNT, Purification, Oxidation, Acid treatment

#### 1. 서 론

단층벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube, 이하 SWNT)는 우수한 물리적, 화학적, 기계적, 전기적인 특성으로 인하여 상당한 관심분야로 떠오르고 있다. 이를 합성하는 방법에는 아크 방전법, 레이저 증착법, 플라즈마 화학기상증착법, 열화학기상증착법, 기상합성법 등 여러 가지 방법이 이용되고 있다. 하지만 이러한 방법들로 탄소나노튜브를 성장시키는 동안 비정질 탄소, 그래파이트, 촉매 금속 등의 많은 불순물이 남게 된다. 그러므로 이러한 불순물들이 있으면 SWNT를 응용하는데 어려움이 따르게 되므로 적절한 정제공정을 개발하는 것은 필요불가결한 공정이라 할 수 있겠다.

탄소나노튜브의 정제방법에는 화학적인 산화법[1], 열산화법[2], 여과법[3], 크로마토그래피법[4] 등 다양한 방법들이 보고 되고 있다. 그러나, 아직도 많은 방법들이 합성이 된 물질로부터 완벽하게 불순물을 제거하지 못하고 있어 앞으로 더 적절한 방법을 찾고 개발해야 할 과제가 남아있다.

본 연구에서는 SWNT를 합성하는 여러 가지 방법 중에서 최근에 각광을 받고 있고 비정질 탄소 찌꺼기의 양이 적으며 좀더 고품질의 SWNT를 합성시킬 수 있는 촉매 화학기상증착법을 사용하였고, 합성된 SWNT를 대기 중에서 열적으로 산화처리를 하고 여러 단계의 여과과정이 필요 없는 간단한 산 정제를 하였다.

#### 2. 실험

본 연구에서 논의하는 SWNT는 이전에 발표한 논문[5]의 방법과 유사한 촉매 화학기상증착법을 이용하여 합성을 하였다. 합성 단계를 간략히 말하면, 사용된 장치는 크게 수평형 반응관과 가스 유량조절장치 그리고 가스 배기부로 구성되어져 있다. 우선, 합성에 사용될 촉매는

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  그리고  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 Fe:Mo:Mg=1:0.05:13의 질량비율로 최소량의 폴리에틸렌 글리콜 200 (PEG200)에 용해하여 제조하였다. 그런 다음 촉매를 전통적인 연소법을 통하여 혼합 금속 산화물 형태의 분말 촉매를 만들었다. 그리고 만들어진 촉매분말 소량을 석영보트에 담아 800-1000℃의 온도범위에서  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 의 적절한 가스유량의 비율로 흘려주어 30분 동안 합성을 진행하였다[샘플A].

비정질 탄소나 금속 촉매를 제거하여 고순도의 탄소나노튜브를 만들기 위한 정제방법으로 3가지 공정으로 분류하여 진행하였다. 첫째, 합성된 탄소나노튜브를 1시간 325℃에서 열산화 처리를 하였고[샘플B] 둘째, 12시간 동안 100℃에서 30% 질산에 끓인 다음 증류수로 씻어내었고[샘플C] 마지막으로 24시간 동안 30% 염산에 담궈 둔 다음 증류수로 씻어내었다[샘플D].

합성된 탄소나노튜브와 각각의 정제과정을 거친 후 각 탄소나노튜브의 길이, 직경, 수직정렬 상태, 밀도, 균일도 등을 측정하기 위해서 field emission scanning electron microscopy (FESEM)[JEOL, JSM-6700F], 1064 nm 파장의 Nd:YAG 레이저를 사용하는 Fourier transform (FT) Raman spectroscopy(BurKer, RFS 100/S), X-ray Diffractometer (XRD)[RIGAKU]를 사용하여 특성을 조사하였다.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1은 합성한 SWNT의 FESEM 이미지와 합성된 탄소나노튜브를 각각의 정제과정을 거친 후의 FESEM 이미지를 나타낸다. 그림 1.(a)는 촉매 화학기상증착법을 사용하여 800,900,1000℃의 각각의 온도에서 합성을 진행한 후 그 중에서 가장 균일하고 최적의 고품질, 고순도를 가진 것으로 보이는 1000℃에서의 합성된 SWNT인데 이는 탄소나노튜브를 합성시키는데 있어서 성장온도가 증가할수록 수율이 급격하게 증가하고 불순물이 거의 나타나지 않음을 보여

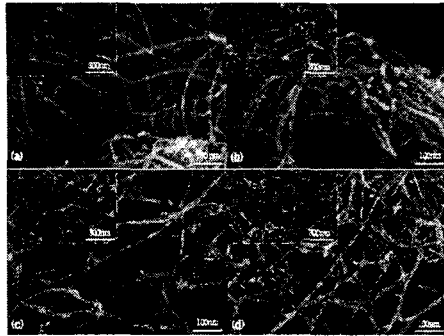


그림 1. SWNT의 FESEM 이미지

준다. 또한, 그림 1(b)-(d)에서 보듯이 정제 후에는 탄소나노튜브의 외벽에 남아있는 많은 불순물들이 제거된 것을 볼 수 있었지만 열중량 분석결과를 보면 잔여 금속입자가 10 wt%정도 함유되어있는 것으로 나타났다. 이는 성장이 진행되는 동안 탄소나노튜브의 내부에 촉매금속이 들어가 있어서 단순하게 열산화와 산정제만으로는 제거하기가 힘들다는 것을 알 수 있으며 보다 개선된 정제법이 요구되어지는 부분이라 하겠다.

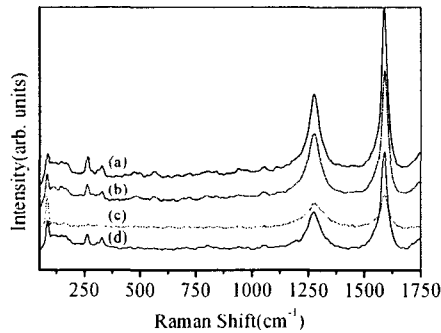


그림 2. SWNT의 Raman Spectrum 특성

그림 2는 합성하고 정제한 각각의 탄소나노튜브에 대한 Raman Spectrum을 나타낸다. 탄소나노튜브의 radial breathing mode (RBM) 피크가 100-300  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 것으로 보아 합성된 물질이 정확히 SWNT라는 것을 알 수 있으며 0.41-2.0 nm 정도의 균일한 직경을 가지고 있음을 확인하였다. 또한 1590  $\text{cm}^{-1}$  부근의 전형적인 그래파이트의 구조를 나타내는 G-band의 피크와  $\text{sp}^2$  결합의 비정질 탄소 불순물에 의한 특징을 나타내는 1345  $\text{cm}^{-1}$  부근의 D-band의 피크를 볼 수 있었다. 또한 정제과정을 거친 후 샘플은 상대적으로 D-band 피크가 낮아진 것을 볼 수 있다.

그림 3는 합성하고 정제한 각각의 탄소나노튜브에 대한 XRD 패턴 분석결과이다. 단순히 열산화처리를 했을 때보다는 산처리를 이용하여 정제를 하였을 때 42.9, 62.2, 74.5, 78.3, 36.8에 나타났던 MgO와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 에 대한 피크가 사라지고 전형적인 그래파이트 각인 25.8이 나타났다. 이는 앞서 분석되어진 FESEM과 Raman spectrum의 결과와 일치한다.

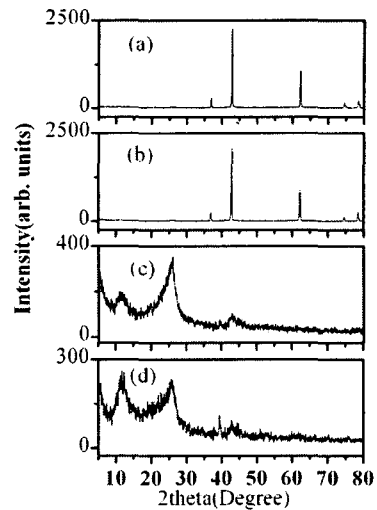


그림 3. SWNT의 XRD 패턴

#### 4. 결론

본 연구에서는 Fe-Mo/MgO 촉매를 이용하여 촉매 화학 기상증착법으로 고순도의 단층벽 탄소나노튜브를 성장하였으며 성장시키는 동안 남아있는 미량의 비정질 탄소와 촉매금속 등을 제거하기 위하여 열산화와 산정제를 통하여 정제를 시켰다.

단층벽 탄소나노튜브의 합성은 온도가 증가함에 따라 수율이 증가하고 불순물이 극히 소량 함유되어 성장되는 것을 확인할 수 있었으며 성장시킨 SWNT를 여러 단계의 여과과정을 거치지 않고도 쉽게 96.6% 이상의 순도를 가지는 SWNT를 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman and F.J. Rodriguez-Macias, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", Applied physics. A, Materials science & processing, Vol.67, No.1, p.29, 1998.
- [2] H. Hiura, T.W. Ebbesen and K. Tanigaki, "Opening and purification of carbon nanotubes in high yields", Adv. Mater., Vol.7, No.3, p.275, 1995.
- [3] S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley and P.C. Eklund, "Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration". J. Phys. Chem. B., Vol.101, No.44, p.8839, 1997.
- [4] K.B. Shelimov, R.O. Esenaliev, A.G. Rinzler, C.B. Huffman and R.E. Smalley, "Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration", Chem. Phys. Lett., Vol.282, No.5-6, p.429, 1998.
- [5] J.S.Kim, G.H.Kim and C.I.Kim. "High yield synthesis of singlewalled carbon nanotubes". 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집. Vol.6. p.162. 2005.