

수소결합에 의한 얇은 다중벽 탄소나노튜브의 자기조립

한중탁, 김선영, 우종석, 이건웅
한국전기연구원 CNT전극 전문연구팀

Hydrogen Bonding-Driven Assembling of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes

Joong Tark Han, Sun Young Kim, Jong Seok Woo, Gun-Woong Lee*
CNT Electrode Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : Here we describe the formation of a self-assembled film of thin multiwalled carbon Nanotubes(t-MWNT) modified with hydroxy groups through hydrogen peroxide treatment. Morphologies of t-MWNT films could be controlled by the various coating method, such as filtering, drop casting, spraying method, etc. The results show that on densification of the CNT suspension during drying, multiple hydroxy group-modified MWNTs can be self-assembled through strong surface hydrogen bond interaction while MWNTs usually exist an entangled state in the film. The interaction between t-MWNT was illustrated from Raman spectrum of spray coated films.

Key Words : thin multiwalled carbon nanotube, assembling, hydrogen bonding

1. 서 론

탄소나노튜브(CNT)는 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성 때문에 과학 기술적 관심이 집중되고 있다. 특히 탄소나노튜브의 자기조립과 변형화는 종이와 같은 유연 시트를 제조하거나 기체 흡착을 위한 CNT 네트워크의 마이크로 기공 크기를 조절하는 등 다양한 연구가 진행되어 왔다. 기존의 연구에서는 특수한 물리적 기교를 이용하거나 CNT 사이에 전하를 띤 물질을 도입하여 CNT의 변형화 및 배열을 시도하였다.[1-5] 이러한 CNT의 배열과 변형화에 있어서, CNT의 화학적 개질은 그 표면에 기능성기를 도입함으로써 유기용매에의 분산뿐만 아니라 자기조립을 유도할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 과산화수소를 처리하여 얇은 다중벽 탄소나노튜브(t-MWNT)의 말단 및 외벽에 히드록시기를 도입하여 t-MWNT들의 수소결합을 유도하였다. 이러한 수소결합은 t-MWNT들의 자기조립을 이루게 하였으며, 전자주사현미경과 라만분광분석을 통하여 t-MWNT의 자기조립을 확인하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 t-MWNT는 일진나노텍에서 생산된 제품이며 순도가 95 % 이상이고, 평균직경이 3~5 nm, 평균직경이 10~20 μm 이다.

과산화수소를 이용한 산처리는 100 °C에서 12시간 동안 환류시킨 후 알루미나 필터를 이용해 세 번 진공필터링하여 pH 7이 되도록 세척하였다. 과산화수소 처리와 비교하기 위하여 주로 카르복실기가 도입시킬 수 있는 질산으로 90 °C에서 2시간 처리하였다.

산처리된 t-MWNT를 초음파기를 이용하여 에탄올에 분산시켜 100mg/l의 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 캐스팅, 스프레이 코팅 그리고 필터링 방식에 의해 필름을 제

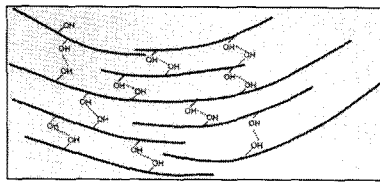
조하였다.

과산화수소처리에 의한 t-MWNT의 산화정도를 확인하기 위하여 라만분광분석기(LabRAM HR800 UV)를 이용하여 분석하였다. 코팅 후 제조된 필름의 모폴로지는 전자주사현미경(SEM, Hitachi, S-4800)으로 관찰하였다.

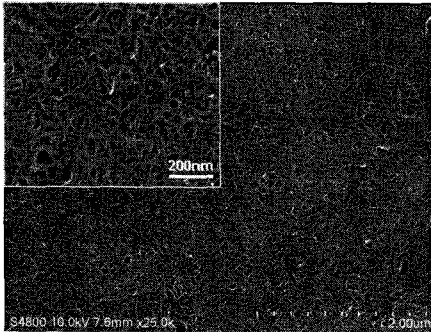
3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 그림 1(가)에서 처럼 과산화수소 처리에 의해 t-MWNT의 말단과 외벽에 도입된 히드록시기들에 의해 t-MWNT간 수소결합에 의해 자기조립이 유도될 것으로 가정하였다.

그림 1(나)는 과산화수소처리된 t-MWNT의 필터링 후 표면의 SEM 사진을 나타낸다. 잘 알려진 바와 같이 질산처리된 경우는 랜덤하게 꼬인 형태의 전형적인 MWNT의 필름 표면 사진을 보여주고 있다. 이와 대조적으로 과산화수소를 처리한 경우 t-MWNT가 20~30 nm 크기의 변형을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 이는 과산화수소를 처리한 t-MWNT의 경우 t-MWNT간 상호인력에 의해 자기조립을 하고 있음을 보여주는 것이다. 단일벽 탄소나노튜브의 경우 그 지름이 1 nm에 불과하므로 반데르발스 힘에 의해 쉽게 자기조립하여 변형을 형성하지만 MWNT의 경우는 얇은 다중벽 이라도 거의 변형을 형성하지 않는다. 따라서, 과산화수소를 처리한 경우 일반적으로 알려진 바와 같이 히드록시기가 주로 도입되므로[6] 이에 의해 나노튜브간 수소결합에 의해 자기조립 현상이 나타남을 유추할 수 있다. 아울러, 스프레이 코팅에 의한 필름 형성에 있어서도 또한 필터링 방식에서와 같이 t-MWNT의 자기조립 현상을 관찰할 수 있었다.



(가)



(나)

그림 1. (가)과산화수소처리된 t-MWNT의 표면사진. (나) t-MWNT의 자기조립 개념도

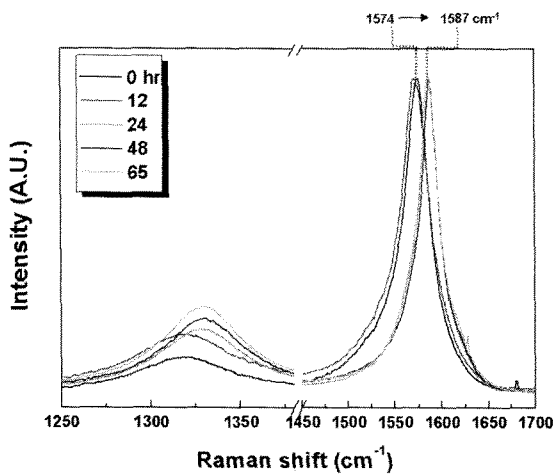


그림 2. 과산화수소 처리시간에 따른 t-MWNT의 라만분광분석결과.

이러한 자기조립현상은 라만분광분석을 통해 확인할 수 있었다. 그림 2는 과산화수소처리 시간에 따른 t-MWNT의 라만분광분석 결과이다. 라만분광분석용 시편은 앞서 언급한 바와 같이 자기조립현상이 일어나는 스프레이 코팅을 이용하여 제조하였다. 분석결과 D/G 비는 과산화수소처리 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 그런데 특이할 사항은 과산화수소처리 시간이 24시간까지 증가할 경우 G 모드 피크가 대략 13 cm^{-1} 까지 높은 주파수로 이동하였다. 이러한 G 밴드의 이동은 파이 전자의 끌림현상이나 외부 압력에 의한 수축에 의해 일어나게 된다.[7, 8] 따라서, 본 연구에서는 t-MWNT에 도입된 히드록시기에 의해 형성되는 수소결합에 의해 G 밴드가 이동함을 유추할 수 있다.

결론적으로 과산화수소처리된 t-MWNT의 자기조립은 수소결합에 의해 유도되었음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 과산화수소를 이용하여 t-MWNT의 말단 및 외벽에 히드록시기를 도입하여 t-MWNT의 자기조립을 유도하는 실험을 하였다. 필터링, 스프레이 코팅 등의 방법을 필름을 제조한 결과 자기조립에 의해 수십 나노미터 크기의 번들이 형성됨을 확인하였다. 또한 라만분광분석 결과 G 밴드가 이동됨을 확인함으로써 수소결합에 의해 t-MWNT가 자기조립됨을 유추할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Y. -H. Li, C. Xu, B. Wei, X. Zhang, M. Zheng, D. Wu, P. M. Ajayan, "Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes", *Chem. Mater.*, Vol. 14, p. 483, 2002.
- [2] W. Song, I. A. Kinloch, A. H. Windle, "Nematic liquid crystallinity of multiwall carbon nanotubes", *Science*, Vol. 302, p. 1363, 2003.
- [3] K. H. An, C. -M. Yang, J. S. Park, S. Y. Jeong, Y. H. Lee, "Intercalant-induced superbundle formation of single-wall carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, p. 10004, 2005.
- [4] H. Xie, P. V. Pikhitsa, Y. J. Kim, W. Youn, I. S. Altman, J. G. Nam, S. J. Lee, M. Choi, "Entropically driven self-assembling of softened multi-walled carbon nanotubes into a reversibly water dispersible coherent solid", *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, p. 104313, 2006.
- [5] T. W. Choi and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [6] Y. Peng, H. Liu, "Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, p. 6483, 2006.
- [7] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P. C. Eklund, "Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, p. 15437, 2005.
- [8] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, M. P. Halsall, "Variations in the Raman peak shift as a function of hydrostatic pressure for various carbon nanostructures: A simple geometric effect", *Phys. Review B*, Vol. 67, p. 035417, 2003.