「접착 및 계면」
논문(original article)
제4권 (제4호), 2003

탄소나노튜브의 분산성에 미치는 표면개질의 영향

김 성 수*·김 형 중*·유 영 재·이 성 구·최 길 영·이 재 흥†

Effects of the Surface Modification on the Dispersion of Carbon Nanotube

Sung-Su Kim*, Hyung-Joong Kim*, Youngjae Yoo, Sung-Goo Lee, Kil-Yeong Choi, and Jae Heung Lee†

요 약

탄소나노튜브(CNT)의 분산성을 개선하기 위하여 HNO_3와 H_2SO_4를 사용하여 표면을 개질하였고, 적외선 분광법(FT-IR)과 산-염기 적정법을 통하여 CNT의 표면에 카르복실산이 도입된 것을 확인하였다. CNT의 분산성을 확인하기 위하여 초음파를 이용하여 톨루엔, 디메틸포름아마이드 (DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 유기용매에 개질 전(rCNT) 및 개질 후(mCNT)를 각각 분산시키고, 실시간 광학현미경(real-time video microscope)으로 분산거동을 관찰하였다. rCNT에 비해 mCNT가 극성이 큰 DMF 및 NMP 용매에 분산이 잘 되었으며 비극성인 톨루엔에는 분산성이 나쁨을 알 수 있었다. 또한, DMF에 CNT를 분산시킨 후, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 용해시키고 이를 필름으로 제조한 후 주사전자현미경(SEM)을 통하여 분산형태를 관찰한 결과 mCNT의 분산성이 우수하였다.

ABSTRACT

Chemical modification of carbon nanotube (CNT) was carried out using HNO_3 and H_2SO_4 and characterized by analyzing the CNT before and after the modification using FT-IR and titration. Aggregation behaviors were investigated using a real-time video microscope after the chemically modified CNT(mCNT) had been dispersed in organic solvents such as toluene, dimethylformamide (DMF) and N-methylpyrrolidone (NMP) by ultrasonication. The mCNT showed better dispersion in polar sovents of DMF and NMP than the rCNT. CNT/ poly(methylmethacrylate) (PMMA) films were prepared from solution DMF/PMMA solutions. The films containing mCNT also revealed the improved dispersion.

KEYWORDS : CARBON NANOTUBE, SURFACE MODIFICATION, NANOCOMPOSITE

• 2003년 12월 4일 접수(received), 2003년 12월 24일 채택(accepted)
• 한국화학연구원 화학소재연구부(Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea)
*공주대학교 공과대학 신소재공학부(Division of Materials Science & Engineering, Kong-ju National University,Chungnam 314-701, Korea)
†주저자(Corresponding author): e-mail: jahlee@krict.re.kr

1. 서 론

1991년 Iijima에 의해 탄소나노튜브(CNT)가 처음 발견된 이래로 재료과학과 나노기술에 새로운 장이 열리게 되었다.[1] CNT는 탄소동소체 중의 새로운 형태로, 하나의 탄소가 다른 탄소원자와 육각형 벌집구조로 결합되어 튜브형태를 이루고 있는 물질이다. 이들은 길이와 직경의 비가 수천에서 수만에 이르는 원통(튜브)형태를 이루고 있으며, 대칭적인 육각형 구조와 키랄리티에 의해서 주목할 만한 기계적, 전기적, 자기적 성질을 나타낸다.[2] CNT의 기계적, 열적, 전기적 성질과 전계 전자방출 특성, 가스 흡착성 등 다양한 성질은 이미 여러 연구에 걸쳐 그 우수한 특성이 보고되어 있다.[3] 일반적으로 CNT는 강철보다 10~100배 가량 견고하고 물리적인 충격에 강하며, 1 Tpa 이상의 모듈러스 값을 나타내어 모듈러스 값이 약 1.2 Tpa인 다이아몬드와 비슷한 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 진공상태에서 약 2800 ℃까지 안정하며, 전기전도성이 구리보다 약 100배 정도 우수하기 때문에 CNT가 고분자와 혼합될 경우 고기능 고분자 복합소재 제조에도 이용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.[4-6]

CNT의 또 다른 성질로 전자가 도체 표면에서 진공면으로 tunneling하는 현상인 전계 전자방출 특성은 기존의 실리콘 팁이나 탄소박막과 비교하여 10~100배 이상 우수한 것으로 보고되었다.[7] 따라서 CNT는 다양한 특성에 따라 각종 장치의 전자방출원(electron emitter), VFD (vacuum fluorescent display), 백색광원, FED (field emission display), 연료전지용 수소저장체, 초고용량 캐퍼시터, 트랜지스터 소자응용, 리튬이온 2차 전지전극, 나노 와이어, 나노캡슐, 나노 핀셋, 가스센서, 의·공학용 미세 부품 등으로 응용이 기대된다.[8,9]

앞서 언급한 바와 같이 CNT는 고분자와 혼합되어 나노복합체로 제조될 수 있으며 혼합방법으로는 용융혼합,[10] 용액혼합,[11] *in-situ* 법,[12] surfactant assisted process[13] 등의 제조 방법들이 보고되고 있다. 그러나 단순 혼합에 의한 CNT-고분자 복합화에서는 고분자 내에 CNT의 낮은 분산성이 큰 문제로 대두되고 있다. 이러한 원인은 CNT 자체의 강한 반데르발스력 뿐만 아니라 매우 큰 aspect ratio에 의한 얽힘 현상 때문에 단순 혼합 시 상호작용에 의한 응집이 잘되기 때문이다. CNT의 응집을 방지하기 위하여 플라즈마,[14,15] 이온 빔[16,17] 및 산 처리[18,19] 등의 개질을 통하여 튜브의 표면에 극성기를 도입함으로써 고분자와의 계면장력을 감소시키는 연구가 활발히 진행되고있다. 화학적 개질 방법으로는 CNT의 표면을 H_2SO_4, HNO_3, HF 등의 강산으로 산화시켜 표면에 -OH, $-SO_3H$, -COOH 등의 관능기를 도입시키는 것으로 H_2SO_4-HNO_3 처리 방법이 가장 효과적인 것으로 보고되어 있다.[20,21]

본 연구에서는 CNT의 표면개질이 분산에 미치는 영향을 조사하기 위해 CNT를 H_2SO_4/HNO_3 산으로 표면개질시켰다. 개질 전(rCNT) 및 개질된 CNT(mCNT)를 초음파를 이용하여 유기용매에 분산시키고 응집상태를 조사하였으며 개질에 따른 CNT의 고분자 내 분산 특성에 대하여도 관찰하였다.

2. 실 험

2.1. CNT의 표면개질

본 실험에서는 화학기상증착법(chemical vaporization deposition)에 의해 합성된 순도 95%의 다중벽 CNT (MWCNT)를 사용하였다. 직경은 약 20 nm이고 길이는 20~50 μm이다. CNT의 표면개질에 사용된 재료 및 시약은 Table 1에 정리하였다.

CNT의 표면을 개질시키기 위해 HNO_3-H_2SO_4를 사용하여 다음과 같은 방법으로 처리하였다. 100 mL 1구 둥근플라스크에 1 g의 CNT와 HNO_3 : H_2SO_4 (1:3 vol. 비) 용액 40 mL를 넣는다. 플라스크에 응축기를 설치하고 응축기의 윗 부분은 고무튜브를 사용하여 1 mol의 KOH 용액이 담긴 삼각플라스크에 연결하였다. CNT와 산의 혼합용액을 교반하면서 140 ℃에서 20분 및 30분 동안 환류하여 반응시켰다. 반응완료 후 플라스크안의 혼합물을 500 mL의 증류수가 담긴 비이커로 옮겨 2~3분간 교반한 후 층 분리하여 혼합물 내의 산을 희석시켰으며, 혼합물 상층부의 pH가 7이 될 때까지 위의 과정을 여러 차례 반복하였다. 산이 제거된 혼합물은 60 ℃의 진공 오븐에서 12시간 건조하여 증류수를 제거한 후 개질된 CNT (mCNT) 만을 얻을 수 있었고,

Table 1. Materials

Materials	Suppliers
CNT(MWNT)	Iljin Nanotech Co.
98% H_2SO_4 aqueous solution	Osaka Co.
63% HNO_3 aqueous solution	Osaka Co.

개질 여부를 확인하기 위하여 산-염기 적정 실험과 FT-IR분석을 수행하였다.

산-염기 적정을 위해 mCNT 3 mg을 0.01 N NaOH 수용액 20 mL와 혼합하고 2시간 동안 초음파를 사용하여 분산시켰다. 이때 산 처리 과정으로 mCNT의 표면에 부여된 카르복실산(-COOH)은 NaOH와 반응하여 CNT-COONa의 염을 형성하고 미반응 NaOH가 함께 잔존하게 된다. 초음파 처리 후 상온에서 30 분간 방치한 후 거름종이를 사용하여 여과하고 미반응의 NaOH를 얻은 후 페놀프탈레인과 0.01 N HCl 수용액으로 적정하였다. 이때 적정에 사용된 HCl의 양으로부터 CNT에 도입된 COOH 기의 농도(meq/g)를 산출하였다.

2.2. CNT의 유기용매에서의 분산성

CNT의 유기용매에서의 분산성을 확인하기 위하여 rCNT 및 mCNT를 톨루엔, DMF, NMP의 유기용매에 CNT 1 wt% 농도에서 초음파를 사용하여 (750 W, 30% amplitude) 상온에서 30분 동안 분산시켰다. CNT 용액을 초음파로 처리한 후 실시간 광학현미경을 사용하여 200배의 배율로 분산상태를 관찰하였다.

2.3. CNT-PMMA 복합체 필름의 제조 및 분산성 분석

고분자 매트릭스로 사용된 PMMA의 중량평균 분자량은 gel permeation chromatography (GPC) 측정 결과 68,000 g/mole이고, CNT는 개질 전 · 후 두 종류를 각각 3 wt%씩 사용하였다. 먼저 CNT가 용이하게 분산되는 DMF 용액에 3 wt%의 CNT를 첨가하고 30분 동안 초음파로 분산시킨 후 PMMA를 첨가하여 완전히 용해시켜 필름으로 제조하였다. CNT-PMMA 복합체 필름은 유리판 위에서 용액 캐스팅법에 의해 제조되었고, 그 두께는 약 50 ㎛이다. PMMA 필름내부와 표면의 CNT의 분산형태는 SEM을 통해 관찰하였다.

Table 2. Concentration of Carboxylic Acid after Chemical Treatment

Acid mixture	Treatment time (min)	Acid concentration (meq/g)
HNO_3+H_2SO_4 (1:3 vol. ratio)	20	3.6
HNO_3+H_2SO_4 (1:3 vol. ratio)	30	3.8

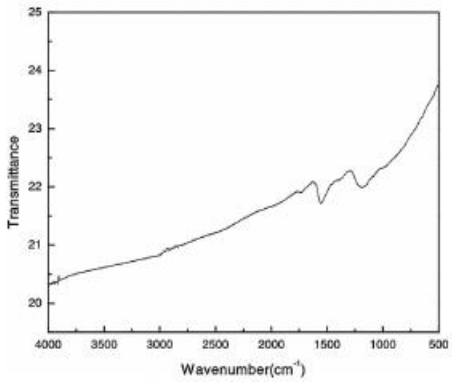
3. 결과 및 고찰

HNO_3:H_2SO_4 (1:3 vol. 비) 혼합산 용액으로 처리된 CNT 표면의 카르복실산(COOH) 농도를 산-염기 적정방법으로 조사하였다. 표면처리된 CNT를 0.01 N NaOH와 반응시키고, 미반응 NaOH를 0.01 N HCl로 역적정하여 도입된 카르복실산의 농도를 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

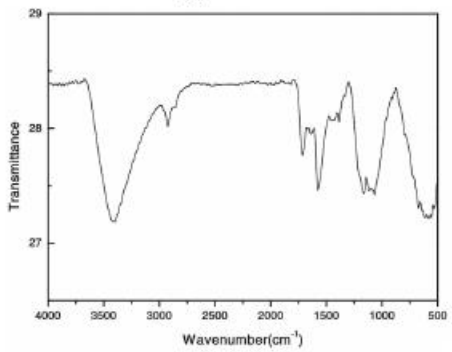
산 처리 시간을 20분과 30분으로 하였을 경우, 카르복실산의 농도는 각각 3.6, 3.8 meq/g으로 비슷한 결과를 얻었다. 질산과 황산 등 강산에서의 격렬한 반응은 CNT 표면에 관능기 그룹을 도입함과 동시에 CNT의 구조에 결함을 생성시킬 수 있으므로 반응시간을 최소화하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 산 처리 시간에 따른 작용기의 도입 정도를 검토한 결과로부터 산 처리시간은 20분으로 고정하였다.

Figure 1은 FT-IR을 사용하여 개질된 것과 개질되기 전의 CNT를 정성 분석한 자료이다. 그림으로부터, 개질 전의 CNT는 탄소로만 이루어진 물질로 FT-IR 스펙트럼에서 보면 관능기 존재에 따른 특성 피크를 관찰할 수 없었지만 개질한 후 측정한 FT-IR 스펙트럼을 보면 카르복실산의 특성 피크인 1700 cm^{-1}와 3400 cm^{-1} 부근에서의 피크가 관찰됨을 확인할 수 있었다. Table 3에 개질 후의 CNT의 FT-IR 스펙트럼의 특성 피크를 정리하였다.

산-염기 적정 실험과 FT-IR 스펙트럼의 분석 결과로부터 CNT의 표면에 카르복실산과 같은



(a) rCNT



(b) mCNT

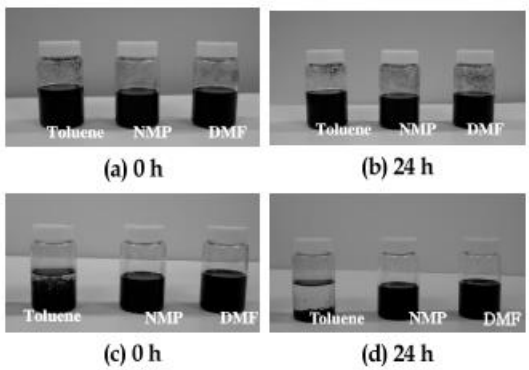
Figure 1. FT-IR spectra of (a) rCNT and (b) mCNT.

Table 3. Vibration Bands of Acid Treated CNTs

Band(cm^{-1})	Assignment
3000~3500	OH stretching
2900~2950	CH stretching
1725~1700	C=O stretching
1100~1250	C-C-C asymmetric stretching
852,896	C-C-C symmetric stretching

새로운 관능기가 도입된 것이 확인되었고, 이러한 극성기는 DMF, NMP와 같은 극성 유기용매에 CNT의 분산성을 개선시킬 수 있다.

Figure 2는 CNT의 분산성을 조사하기 위해 rCNT 및 mCNT를 비극성인 톨루엔, 극성인 DMP, NMP 용매에 바이알 내에서 초음파를 사용하여 분산시킨 직후 및 24시간 후의 상태를 나타내는 사진으로서 rCNT의 경우 전체적으로 벽면에 rCNT 응집체가 묻어 있고 바닥에 일정부분이 침전 상태로 관찰되었으며 mCNT의 경우에는 24시간 후에 톨루엔에서는 대부분이 침전으로 층분리가 일어나 있으나 극성 용매인 DMF 및



(a) 0 h (b) 24 h

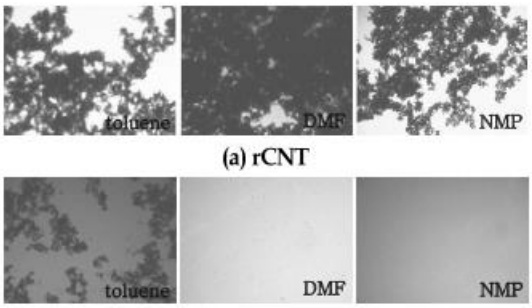
(c) 0 h (d) 24 h

Figure 2. Photographs of CNT solutions from toluene, DMF, and NMP. (a) rCNT, just after mixing, (b) rCNT, 24 h after mixing, (c) mCNT, just after mixing, (d) mCNT, 24 h after mixing.

NMP에는 벽면에 응집체도 보이지 않고 침전없이 균일하게 분산되어 있다. 즉 mCNT는 rCNT에 비해 극성 용매에 분산이 잘 됨을 알 수 있다.

Figure 3은 초음파로 CNT를 분산시킨 후 24시간 후의 응집 상태를 광학현미경으로 관찰한 결과로서 rCNT의 경우 용매의 종류에 관계없이 응집이 많이 일어났다. 한편, mCNT의 경우에는 비극성인 톨루엔에는 응집이 많이 일어나 있으며 rCNT 보다도 침전이 더 잘 되고 있다. 그러나 극성인 DMF 및 NMP에서는 mCNT가 균일하게 분산되어 응집체가 관찰되지 않고 있다. 광학현미경으로 확대하여 관찰한 경우에도 표면이 카르복실기로 개질된 mCNT가 rCNT에 비해 극성 용매에 분산이 잘 되어 분산성이 현저하게 향상되었음을 확인할 수 있었다.

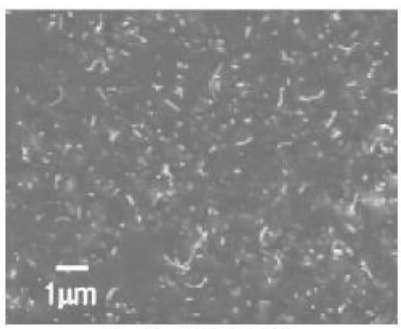
CNT는 전기전도성, 비강도, 열전도성, 내열성 등이 우수하여 고분자와 혼합될 경우 대전방지소재, 이엠아이쉴딩재(EMI), 고강도 플라스틱소재로서 응용이 기대되어 많은 연구가 진행되고 있으나 CNT 표면이 탄소로 이루어져 대부분의 고분자 소재와의 결합력이 작고 aspect ratio가 수천 정도로 커 고분자에 분산이 어려운 문제가 있다. 따라서 CNT 표면을 개질하여 극성기를 도입함으로써 분산성을 향상시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 PMMA와 CNT를 극성 용매인 DMF에 용액혼합 방법으로 분산시킨 후 이로부터 캐스팅 방법으로 두께 약 50 μm의 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 단면과 표면에서의 CNT 분산상태를 SEM으로 관찰한



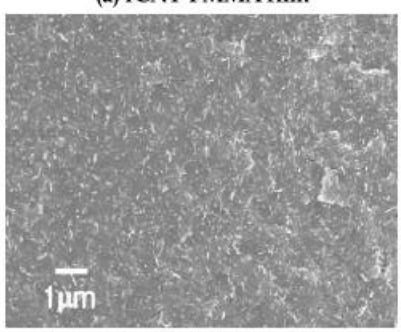
(a) rCNT

(b) mCNT

Figure 3. Optical micrographs showing the dispersion of CNT in various solvents. (a) rCNT, 24 h after mixing, (b) mCNT, 24 h after mixing.



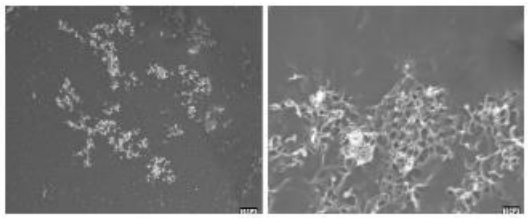
(a) rCNT-PMMA film



(b) mCNT-PMMA film

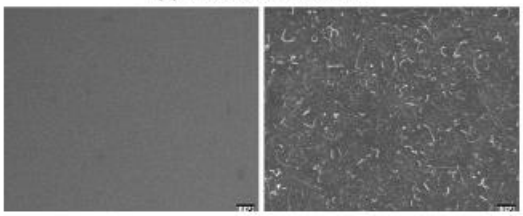
Figure 4. SEM images of the fractured surfaces of CNT/PMMA composite films. (a) rCNT-PMMA film, (b) mCNT-PMMA film.

결과를 Figure 4 및 5에 나타내었다. 고분자 매트릭스 내부에서 CNT의 분산성은 유기용매에서의 균일한 분산 정도에 의해서 상당히 영향을 받기 때문에 CNT-PMMA로 구성되는 나노스케일의 복합체는 균일한 분산상태를 나타내는 유기용매를 이용하여 제조될 수 있다. 따라서 CNT의



×700 ×20,000

(a) rCNT-PMMA film



×700 ×20,000

(b) mCNT-PMMA film

Figure 5. SEM images of the surfaces of CNT/PMMA composite films. (a) rCNT-PMMA film, (b) mCNT-PMMA film.

분산이 용이하고 필름 제조 시 유기용매의 건조가 용이한 DMF를 선정하여 나노복합체 필름을 제조하였다.

Figure 4의 필름 단면에 대한 SEM 사진에서 하얀 점 같은 부분이 CNT로서 rCNT를 사용한 필름보다 mCNT를 사용한 필름에서 CNT의 분산이 잘 된 것을 확인할 수 있었다. Figure 5는 필름 표면에서의 CNT 분산상태를 저배율(700배) 및 고배율(20000배)로 나타내고 있으며 rCNT는 응집이 크게 일어나 있으나 mCNT의 경우에는 큰 응집체가 관찰되지 않고 매우 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 산 처리에 의하여 개질된 mCNT와 PMMA와의 계면에서 상호작용이 증가하였기 때문으로 추정된다. 본 연구에서는 고분자에 분산이 어려운 CNT의 표면을 혼합산을 이용한 화학적 개질을 통해 분산성이 현저히 향상된 CNT 함유 PMMA 필름의 제조가 가능하였다.

4. 결 론

화학적 개질을 통하여 CNT의 표면에 카르복실산의 도입이 가능하였고, 산-염기 적정을 통해 측정한 결과 20분간 황산/질산의 혼합 산으로 처리

한 경우 도입된 카르복실그룹의 양은 약 3.6 meq/g 정도이었다.

광학현미경으로 CNT의 용매에 대한 분산성을 확인한 결과 산으로 개질된 CNT는 DMF 및 NMP와 같은 극성 유기용매에는 개질 전에 보이던 응집현상이 완전히 사라지고 잘 분산되는 것을 확인하였다. 용매 내에서의 균일한 분산과정을 거쳐 극성 고분자 중의 하나인 PMMA와 CNT를 혼합하여 CNT가 균일하게 분산된 나노복합체 필름을 제조할 수 있었다. 이러한 결과는 CNT의 표면에 도입된 카르복실산 그룹이 DMF와 같은 극성 유기용매와 CNT 사이의 상호인력을 증가시키는 것으로 설명할 수 있다. 또한, 유기용매에서의 CNT의 균일한 분산이, 고분자 나노복합체 필름 제조 시의 분산에도 중요한 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, Nature, 56, 354 (1991).
2. M. Gomez-Lopez, J. A. Preece, and J. F. Stoddart, Nanotechnology, 7, 183 (1996).
3. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, Composite Science and Technology, 61, 1899 (2001).
4. M. Meyyappan and J. Han, Prototype Tech. Int., 6, 18 (1998).
5. J. P. Salvetat-Delmotte and A. Rubio, Carbon, 40, 1729 (2002).
6. P. G. Collins and P. Avouris, Scientific American, 283, 62 (2000).
7. J. T. Sander, R. M. V. Alwin, and D. Cees, Nature, 393, 49 (1998).
8. B. Yakobson and A. Rubio, Mechanical properties of nanotubes. In: A. Loiseau, A. Rubio, and F. Willaime, editors, Nanotubular structures: characterization and simulation on the atomic scale, Gordon and reach (2001).
9. Y. H. Lee. D. J. Bae, K. H. An, S. C. Lim, J. M. Moon, Y. C. Choi, Y. S. Park, W. S. Kim, and K. S. Kim, Carbon Science, 2, 120 (2001).
10. R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, and T. Rantell, Macromol. Mater. Eng., 287, 395 (2002).
11. C. Velasco-Santos, A. L. Martnez-Hernndez, F. Fisher, R. Ruoff, and V. M. Castao, J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 1423 (2003).
12. C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, Jr. J. Smith, S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison, and T. L. St. Clair, Chemical Physics Letters, 364, 303 (2002).
13. X. Gong, J. Liu, and J. S. Young, Chem. Mater., 12, 1049 (2000).
14. Q. Chen, L. Dai, and A. Mau, J. Phys. Chem. B., 105, 618 (2001).
15. H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, and V. Brser, Diamond and Related Materials, 12, 811 (2003).
16. B. Ni, R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, M. B. J. Wijesundara, Y. Choi, L. Hanley, and S. B. Sinnott, J. Phys. Chem. B., 105, 12719 (2001).
17. A. M. Bond, W. Miao, and C. L. Raston, Langmuir, 16, 6004 (2000).
18. T. Kyotani, S. Nakazaki, and A. Tomita, Carbon, 39, 782 (2001).
19. Y. Zhang, Z. Shi, Z. Gu, and S. Iijima, Carbon, 38, 2055 (2000).
20. H. P. Boehm, Angew. Chem., 78, 617 (1966).
21. K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, and H. Honda, Carbon, 34, 279 (1996).