

## 단일벽 탄소나노튜브의 풀러렌 캡슐화 및 라만분광 분석

### Encapsulation of Fullerenes in Single-walled Carbon Nanotubes and their Characteristic Analysis by Raman Spectroscopy

곽정춘<sup>1</sup>, 이내성<sup>1,a</sup>

(Jeungchoon Goak<sup>1</sup> and Naesung Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Single walled carbon nanotubes (SWCNTs) can be modified to produce a new concept of hybrid materials by introducing atoms or molecules inside their cylindrical empty space. Such an endohedral doping of the SWCNTs is expected to decisively alter their electronic transport and mechanical properties. In this study, we purified SWCNTs by three-step purification processes and formed the peapod structure by introducing C<sub>60</sub> fullerenes inside the SWCNTs. C<sub>60</sub> molecules were observed to be regularly arranged by transmission electron microscopy. In Raman spectra, the radial breathing mode (RBM) rather than the other modes was significantly affected by the endohedral injection of C<sub>60</sub>. The RBM intensity was more greatly reduced in the large-diameter SWCNTs than the small-diameter ones. Raman spectroscopy is expected to be a key technique for analyzing C<sub>60</sub>-encapsulated SWCNTs.

**Key Words** : Single walled carbon nanotubes, Fullerene, Endohedral encapsulation, Purification, Peapod

#### 1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 내부 빈 공간을 채우는 것은 Ajayan과 Iijima가 Pb 금속을 다중벽 CNT(multi-walled CNT, MWCNT)에 넣으면서 시작되었다[1]. Pb 금속으로 코팅된 MWCNT를 400 °C 공기 중에서 산화시키면 반구 형태로 닫혀있는 CNT의 끝이 열리고 모세관 현상에 의해 용융된 Pb 금속이 들어가게 된다. 이후 200 mN/m 이하의 낮은 표면 장력을 갖는 물질은 CNT 내부로 쉽게 들어갈 수 있다는 사실이 밝혀졌다[2]. 1998년 Luzzi 등은 단일벽 CNT (single-walled CNT, SWCNT) 내부에 존재하는 풀러렌(fullerene, C<sub>60</sub>) 분자를 처음으로 관찰하였다[3]. 이렇게 도핑된 구조의 SWCNT는 흑연을 레이저 증

발할 때 부산물로 자연스럽게 생성되었으며, 꼬투리(pod) 안에 콩(pea)이 배열된 모양을 띠며 풀러렌 피팟(fullerene peapod)이라 명명되었으며 종종 (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT으로 표시한다. 그 후 C<sub>60</sub>를 CNT 내부에 도입하는 효율을 크게 향상시키는 기술이 개발되었다[4,5]. 레이저 증발법으로 만들어진 SWCNT는 다른 불순물과 함께 C<sub>60</sub>를 포함하고 있고, 이를 질산으로 산화시키면 CNT 끝 부분이나 벽을 손상시켜어 풀러렌이 들어갈 수 있는 구멍을 형성하게 된다. 가열하는 온도와 시간 등을 조절하면 풀러렌이 기화 및 표면 확산으로 이동하여 내부로 빨려 들어가게 된다. Luzzi에 의해 개발된 방법으로 C<sub>60</sub> 분자를 CNT 내부에 약 5 %만을 채울 수 있었지만 그 후 수율을 80~85 %까지 끌어올리게 되었다. SWCNT로의 도입량을 늘리기 위해서는 CNT가 열린 끝을 갖고, 고 순도이며, 무엇보다 풀러렌 분자들이 주입되기에 충분한 직경을 가져야 한다. 풀러렌이 탄소의 반데르발스(van der Waals) 반경을 (0.34 nm) 포함하여 약 1 nm 크기를 가지고 있기 때문에 SWCNT가 대략 1.38 nm

1. 세종대학교 나노공학과

(서울시 광진구 군자동 98)

a. Corresponding Author : nslee@sejong.ac.kr

접수일자 : 2008. 1. 11

1차 심사 : 2008. 1. 21

심사완료 : 2008. 1. 23

나 그 이상의 직경의 크기를 가져야 풀러렌이 쉽게 내부로 도입될 수 있다. 이러한 직경을 갖는 SWCNT는 레이저 증발법이나 아크 방전법으로 합성될 수 있다. 앞에서 언급한 기상법 외에도 최근에 용액 상에서 C<sub>60</sub>와 C<sub>70</sub>를 SWCNT 내부에 채우는데 성공하였다. 이 방법은 끝이 열린 SWCNT를 풀러렌이 포화된 용액에 투입시키는 것으로 70 °C 이하의 온도에서도 풀러렌을 넣을 수 있다[6,7]. 기상 방식보다는 충전율이 그다지 높지 않지만, 열적으로 불안정하거나 비 휘발성 물질을 충전시키는 데 적합하다고 할 수 있다.

SWCNT 내부의 풀러렌은 열차와도 같이 일렬로 배열되기도 하고 때로는 단독으로 존재하기도 한다[3]. 이들의 형태 및 특징은 TEM 상에서 관찰될 수 있으며 100 keV 전자를 지속적으로 조사하면 두 개의 C<sub>60</sub> 분자들이 서로 간에 공유결합을 형성하면서 응집되어 구조의 변형이 일어난다[4,8]. 이론적인 계산에 따르면 가장 안정적인 배열은 C<sub>60</sub> 분자들이 풀러렌의 오각형 면과 육각형 면을 규칙적으로 번갈아 가면서 배열하는 것이다[9]. 이러한 배열로 인해 CNT의 전자밴드와 풀러렌의 전자궤도가 겹쳐져 CNT의 전자구조를 변화시키고 전체적인 특성이 바뀌어 새로운 물질성이 발견되게 된다. 이러한 새로운 하이브리드 형태의 재료인 풀러렌 피켓은 분자전자소자, 기록재료, 양자 컴퓨터 등에 응용될 수 있는 가능성이 매우 높다.

본 연구에서는 풀러렌 도입량을 늘리는 방안으로 풀러렌이 출입하기에 적합한 직경을 포함하고 있는 아크 방전법으로 합성된 SWCNT를 선택하였다. 먼저 합성 중에 생성된 불순물을 효과적으로 제거시킬 수 있는 고 순도 정제법을 개발하였다. 이렇게 정제된 SWCNT 내에 C<sub>60</sub>를 진공 열처리 방법을 이용하여 도입시켰다. SWCNT 내의 풀러렌 존재 유무와 풀러렌 도입 실험조건을 최적화시키기 위한 정성적인 분석법으로 투과전자 현미경과 라만 분광법을 이용하였다.

## 2. 실험

### 2.1 정제 및 bucky 페이퍼 제조

본 연구에서 사용된 as-produced(AP)-SWCNT (ILJIN, ASA-100F)는 아크 방전법으로 합성된 것으로 그림 1에서와 같이 CNT 뿐만 아니라 비정질 탄소 입자, 촉매 금속, 다층 구조를 갖는 소량의 흑연입자 등의 불순물들을 많이 포함하고 있다.

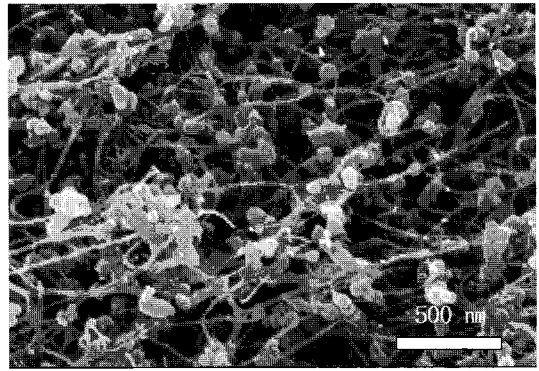


그림 1. 아크 방전법으로 합성된 AP-SWCNT의 SEM 사진.

Fig. 1. SEM image of SWCNTs produced by arc discharge.

불순물 정제 과정은 크게 질산처리, 기능화 및 추출, 열처리의 세 단계로 나눌 수 있다. 첫 번째 단계에서 3 M의 질산 200 ml와 AP-SWCNT 500 mg을 혼합하고, 100~110 °C로 유지하며 6 시간 동안 환류시켰다. 반응 용액은 3 시간 이후부터는 옅은 노란색으로, 반응이 끝난 후에는 짙은 붉은 색으로 바뀌었다. 반응이 끝난 용액을 0.45 μm의 기공을 가지고 있는 polyvinylidene fluoride(PVDF) 재질의 멤브레인 필터에 부어 반응물을 진공 여과하여 걸러내고 과량의 초순수로 세척하였다. 세척된 시료는 250 ml의 초순수에서 교반시키며 분산한 후 수용성 탄소 불순물을 15,000 rpm으로 1 시간 동안 원심분리하여 상층 용액을 제거하였다. 시료는 100 °C에서 24 시간 동안 진공 건조하였다.

두 번째 과정은 Haddon 등이 제시한 방법을 이용하여 SWCNT를 기능화하였다[10]. 질산 처리된 시료 250 mg과 hexadecylamine(HDA) 1.25 g을 혼합하여 90 °C에서 24 시간 동안 고상반응을 시켰다. HDA와의 반응이 종료된 시료를 에탄올과 tetrahydrofuran(THF) 1:1 혼합용매에서 30분 동안의 초음파 분산과 멤브레인 여과를 여러 번 반복함으로써 미 반응된 HDA를 제거하였다. 건조된 시료를 thimble filter(Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)에 넣고 속스렛 추출장치(soxhlet extraction)에 장착한 후 THF로 48 시간 동안 환류시키며 시료를 세척하였다. 세척된 시료를 다시 THF 용매 100 ml에 넣고 초음파로 충분히 분산시킨 후 PVDF 멤브레인 필터를 이용하여 SWCNT 필름을 수득하였다.

## 2.2 플러렌 나노피팟 제조

정제의 세 번째 과정은 형성된 bucky 페이퍼에서 유기물을 제거하는 열처리 과정이다. 이 과정에서 유기물을 제거하는 동시에 플러렌을 도입하기 위하여 SWCNT의 끝 부분을 열어주어야 한다. 튜를 열어주는 방식에는 두 가지 있는데 질산에서 장시간 처리하는 화학적인 방식과 열처리하는 방식이 있다[3,11-13]. Hirahara 등은 열처리를 하지 않는 시료의 경우는 플러렌이 도핑되는 수율이 상당히 낮으나 열처리 온도 및 시간을 잘 조절해 주면 도핑 수율을 100 %까지 올릴 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 열처리에 의한 방식을 채택하여 420 °C에서 40분 동안 100 sccm의 공기를 흘려주면서 열처리하여 함유된 유기물을 제거하고 동시에 SWCNT의 끝을 열어주었다. 열처리된 소량의 SWCNT 필름 ( $\leq 1$  mg)과 플러렌 (MTR Ltd., 99.5 %)을 내경이 1 cm, 길이 30 cm인 유리관에 넣고 진공펌프로 충분히 감압시키고 그 후 유리관의 중간 부분을 불꽃을 이용하여 완전히 밀봉한다. 플러렌의 양은 100, 200, 300 mg으로 변화시키며, 500 °C에서 24 시간 동안 반응시켰다. 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4700, Hitachi, Japan)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, H-9000NA, Hitachi, Japan), Raman 분광기(Raman spectroscopy, Renishaw System 3000, Renishaw PLC, UK), 열중량 분석기(thermogravimetry analyser, Sinco STA-1500, Korea) 등을 이용하여 정제된 SWCNT와 플러렌이 도입된  $(C_{60})_n@$  SWCNT의 형상, 미세구조 및 결정성 등을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 AP-SWCNT의 정제

본 연구에서 사용한 AP-SWCNT에는 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 수십에서 수백 나노미터 크기의 입자들이 포함되어 있는데, 이 입자들은 비정질 탄소로서 내부에 촉매 금속을 포함하고 있다. Hu 등은 질산의 농도와 처리시간에 따른 SWCNT의 손상 정도를 체계적으로 연구하였다[14]. 이 연구에서 질산 처리는 촉매 금속을 제거하고, 비정질 탄소를 에칭하며, 큰 입자를 쪼개고, 다발로 구성된 단일벽 CNT 사이에 들어가는 순기능을 가지고 있어 첫 번째 정제과정으로 적합하다고 하였다. 또한 질산 처리는 강한 산화 작용으로 CNT 표면에 카르복실기와 같은 유기그룹을 도입함으로써 CNT를 화학적으로 개질할 수 있다[10,15-17].

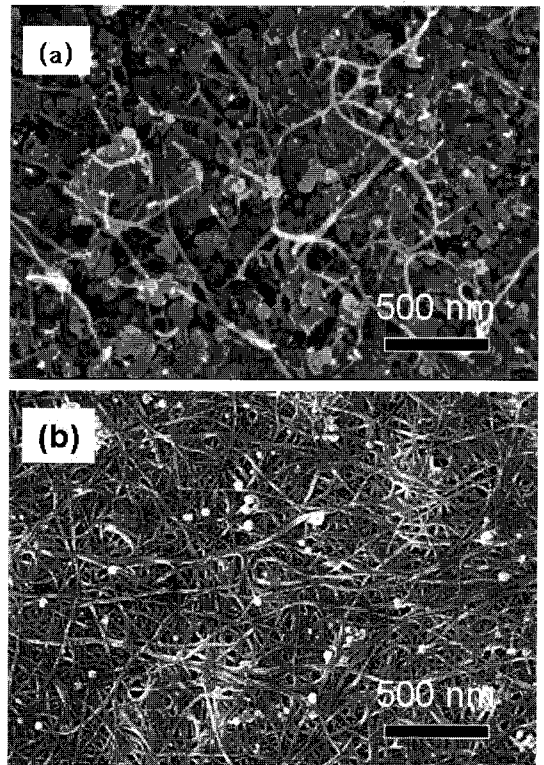


그림 2. (a) 3M 농도의 질산으로 6 시간 처리한 SWCNT와 (b) HDA로 기능화한 후 열처리한 SWCNT의 SEM 이미지.

Fig. 2. SEM images of (a) SWCNTs treated by nitric acid for 6 h and (b) HDA-functionalized and heat-treated SWCNTs.

그림 2는 질산처리 및 HDA로 기능화한 SWCNT의 SEM 사진이다. 3M 농도의 질산으로 6 시간 처리한 (a)의 경우 탄소 불순물 입자들이 질산에 의해 에칭되어 그 모양이 변형되고 깨어져 응집된 형태를 보이지만 여전히 상당량의 불순물 입자들이 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있다.

HDA 기능화 및 열처리 후인 (b)에서는 대부분의 불순물들이 제거되었으며 정제된 CNT들이 망상구조를 형성하고 있다.

위의 결과를 바탕으로 각 단계별 변화를 다음과 같이 설명할 수 있다. 일부 노출된 촉매금속이 질산처리 과정에서 제거되며, 산화에 대한 안정성이 떨어지는 비정질 탄소 입자들이 질산에 의해 먼저 에칭이 되어 크기가 줄어들기는 하지만 에칭에 의해 제거되는 비정질 탄소의 양은 그리 많지 않았다. 질산처리에 의해 비정질 탄소 입자의 표면에

화학적 에칭에 의해 도입된 카르복실기가 HDA의 아민 (-NH<sub>2</sub>) 그룹과 이온결합을 형성한다[10]. 비정질 탄소와 결합하지 못한 과량의 HDA는 에탄올에 용해되어 제거되며 HDA로 표면이 개질된 비정질 탄소는 THF에 의해 속스렛 추출장치 안의 thimble 필터를 통과하여 추출되었다. AP-SWCNT에 포함된 여러 종류의 탄소 불순물들은 산에 의해 산화되는 정도가 다르기 때문에 기능화 했을 경우 용해도에서 차이를 일으키므로 추출과정에서 쉽게 분리하여 제거할 수 있다. Lian 등[18]은 묽은 황산에 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 산화제를 첨가하여 AP-SWCNT를 산화시켰으며 옥타데실아민(ODA)을 이용하여 기능화시킨 후 여러 번의 원심분리를 통하여 순도가 높은 SWCNT를 얻었다. 이들은 비정질 탄소가 큰 표면적과 높은 반응성을 가지고 있어 SWCNT나 다른 탄소들보다 쉽게 산화된다고 예상하였다. 본 연구에서는 묽은 질산을 이용하여 선택적으로 비정질 탄소만 산화시키고 연속적으로 기능화를 시킴으로써 나노미터 크기의 비정질 탄소 입자만을 용해시켜 제거함으로써 고 순도의 SWCNT를 얻었다.

각 정제과정을 거치면서 생기는 변화를 알아보기 위해 라만 스펙트럼을 측정하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 SWCNT의 특징인 낮은 진동수 영역에서의 radial breathing mode(RBM)를 그림 5의 삽입 그림에 나타내었다. 또한 흑연의 결정성을 표시하는 G-밴드가 높은 진동수 영역인 1574~1589 cm<sup>-1</sup>에서, SWCNT의 특징적인 피크인 G-밴드의 shoulder가 1552~1565 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 비정질 탄소나 SWCNT의 결합을 나타내는 D-밴드는 1331~1348 cm<sup>-1</sup>에서 보이고 있다. 라만 스펙트럼에서 D-밴드의 경우, 질산 처리 후(NA-6-SWCNT) 피크 세기가 증가하고 폭이 넓어졌는데, 이는 비정질 탄소 입자들의 표면이 에칭이 되면서 표면에 많은 결합이 생성되었기 때문일 것이다. 또한 HDA 처리 후(H-SWCNT) 추출 과정에서 비정질 탄소들이 제거됨에 따라 D-밴드는 급격히 줄어드는 결과를 나타내고 있어 본 정제과정에 의해 SWCNT의 순도가 높아졌음을 알 수 있다. 또한 G-밴드의 경우, 질산처리와 HDA 처리 및 추출 후 높은 진동수 영역으로 점진적으로 이동하였는데, 이는 다량의 비정질 탄소 입자들이 정제 중에 제거되면서 SWCNT의 순도가 높아짐에 따라 SWCNT의 본래 진동수 위치로 이동하기 때문인 것으로 사료된다[19]. 각 단계에 대한 상대적인 순도를 평가하는 G-밴드 대 D-밴드의 비율을[20] 확인해 보면 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>비가 AP-SWCNT의 경우 9.4, 질산

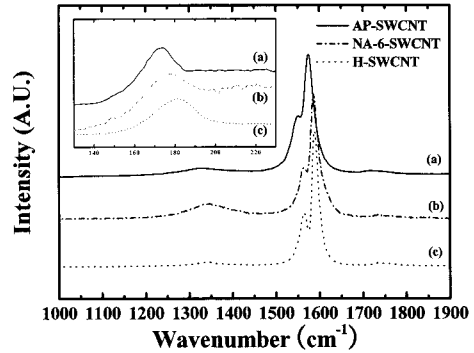


그림 3. (a) AP-SWCNT, (b) 3M 농도의 질산으로 6 시간 처리한 SWCNT(NA-6-SWCNT), (c) HDA로 기능화된 SWCNT(H-SWCNT)의 라만 스펙트럼.

Fig. 3. Raman spectra of (a) AP-SWCNTs, (b) SWCNTs treated by nitric acid for 6 h(NA-6-SWCNT), and (c) HDA-functionalized SWCNTs(H-SWCNT).

처리를 거친 경우 8.3으로 D peak의 세기가 증가한 것을 알 수 있는데, 이는 질산처리로 비정질 탄소 입자들이 에칭되어 더욱 많은 결합들이 생성되었기 때문인 것 같다. 그리고 HDA 기능화 및 여과와 소성을 거친 마지막 단계에서는 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>비가 22.8로 D peak가 급격히 감소함으로써 본 정제과정을 통해 비정질 탄소가 매우 효과적으로 제거됨을 보여주고 있다.

그림 4는 정제 단계별 TGA 열분석 결과와 온도에 대한 질량변화의 도함수인 derivative thermogravimetry(DTG) 그래프를 나타낸 것이다. AP-SWCNT의 경우, 초기 300 °C 부근의 질량 증가는 촉매 금속의 산화에 의한 것이고, 그 후 300~600 °C의 범위에서 비정질 탄소와 SWCNT가 줄어들고, 700 °C 근처의 피크는 다층 구조의 흑연에 의한 것으로 보인다. 900 °C까지 TGA 분석한 후 남는 residue의 양을 보면 6 시간 동안 묽은 질산 처리를 할 때(NA-6-SWCNT) AP-SWCNT에 비해 ~10 wt.%의 질량 손실을 보이고 있는 것을 알 수 있다. DTG 그래프에서 100 °C까지의 질량 손실은 수분에 의한 것이며, 200~300 °C에 해당하는 피크는 질산의 산화작용에 의하여 도입된 유기 그룹이나 카르복실기의 탈착 때문인 것으로 생각된다. 탄소의 산화로 발생하는 질량 손실은 대개 300 °C부터 시작되었으며, 비정질 탄소와 SWCNT는

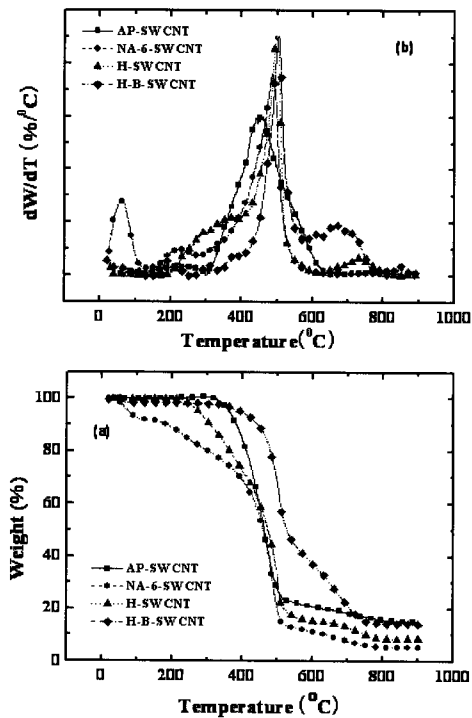


그림 4. (a) 각 정제단계를 거친 SWCNT의 TGA 그래프 및 (b) 온도에 대한 질량의 일차 미분 DTG 그래프. 여기서 H-B-SWCNT는 HDA 처리 후 열처리한 SWCNT를 의미한다.

Fig. 4. (a) TGA graphs of SWCNTs in each purification step and (b) their DTG graphs. H-B-SWCNT is the SWCNTs functionalized by HDA, subsequently followed by heat treatment.

600 °C 내에서 완전히 연소되었다. 700 °C 이후에 존재하는 약간의 질량 감소는 다층구조의 흑연이 화학적으로 안정하여 질산 처리 후에도 여전히 남아 있기 때문인 것 같다. 900 °C에서 남아있는 5.2 wt.%의 residue는 금속 산화물로서 초기의 15 wt.% 비해 상당량 감소되었다. 그림 4(b)의 DTG 그래프에서 AP-SWCNT의 경우 최대 피크가 450 °C에서 나타났으나 산 정제로 분해된 비정질 탄소들이 서로 뭉치는 현상이 발생하여 최대 피크가 485 °C 부근으로 이동한 것으로 판단된다. HDA 기능화 및 추출과 소성 공정을 거치면서 피크가 500 °C 부근으로 이동하고 피크 폭도 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이것은 AP-SWCNT에 포함되어

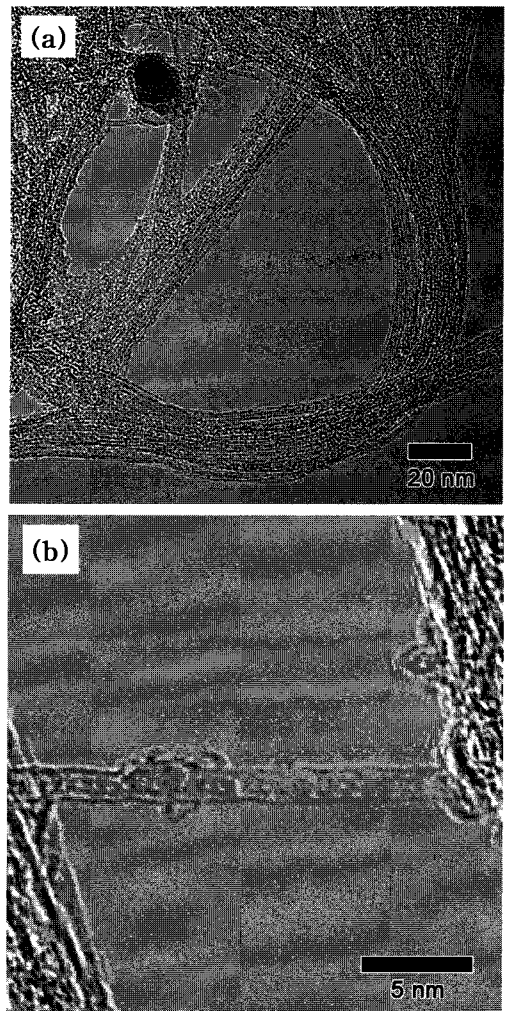


그림 5. (a) 풀러렌이 도입된  $(C_{60})_n@SWCNT$  다발과 (b) 개별  $(C_{60})_n@SWCNT$ 의 TEM 사진.

Fig. 5. TEM images of (a)  $(C_{60})_n@SWCNT$  bundles and (b) individual  $(C_{60})_n@SWCNT$  showing that the SWCNT is periodically filled with fullerenes.

있던 비정질 탄소들이 정제 과정 중에 상당량 제거되면서 SWCNT들이 순도가 높아져 서로 다발로 뭉쳐지고 이에 따라 열적 안정성이 증가하였기 때문인 것으로 여겨진다. HDA 기능화 및 추출 후 측정된 시료(H-SWCNT)에서 300 °C 부근의 무게 감소를 볼 수 있는데 이는 유기물인 HDA의 끓는 점이 330 °C이기 때문에 HDA가 분해되면서 나온 결과이다. 최종 단계인 350 °C에서 30분 동안 소성

열처리를 한 시편(H-B-SWCNT)의 경우 300 °C 부근에서 피크가 전혀 나타나지 않아 열처리에 의해 HDA가 완전히 제거되었음을 알 수 있다. 본 정제과정을 통해 제거되지 않은 흑연 입자 등은 필요에 따라 원심분리 등의 공정을 통해 제거될 수 있다[18].

### 3.2 플러렌 나노피캣의 합성

그림 5은 1 mg 또는 그 이하의 SWCNT 필름에 플러렌 200 mg을 사용하여 합성한 플러렌 나노피캣, 즉 (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT의 TEM 사진이다. 그림 5(a)에서 보듯이 대부분의 영역에서 C<sub>60</sub> 분자들이 SWCNT 내부의 빈공간을 채우고 있다. 이를 확대한 (b)에서 CNT 내에서 플러렌이 일정한 간격을 가지고 규칙적으로 일렬 배열되는 특징을 보이고 있다. 본 연구에서 적용된 TEM의 가속전압이 200 keV로 높기 때문에 강한 에너지로 인해 C<sub>60</sub>들이 서로 응집되어 뭉치는 현상이 국부적으로 발생되고 있음을 알 수 있다[4,8]. 강한 에너지나 고온 열처리로 플러렌 분자들이 서로 응집되어 SWCNT 내부에서 새로운 형태의 튜브가 형성되거나 이중벽을 갖는 CNT로 변화될 수 있다[21,22].

라만 분광법은 합성된 플러렌 나노피캣의 거시적인 또는 평균적인 bulk 특성 또는 개별 SWCNT를 연구할 수 있는 가장 중요한 수단이다. 그림 6은 420 °C 열처리에 의해 끝이 열린 SWCNT와 플러렌의 양을 증가시키며 합성한 (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 흑연의 결정성을 표시하는 G 피크를 기준으로 normalizing하여 나타낸 스펙트럼에서 플러렌의 양이 증가함에 따라 RBM 피크의 강도가 전체적으로 감소하였고, SWCNT의 결함을 나타내는 D 밴드는 조금 증가하였다. 일반적으로 C<sub>60</sub>의 라만 피크는 1459 cm<sup>-1</sup> (pentagonal pinch mode)에서 나타나는데 그림 6에서 화살표로 표시된 부근이 플러렌이 도입됨에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있다. SWCNT의 G 피크는 C<sub>60</sub>의 도입에 따라 크게 변화되지 않았고 도핑되는 C<sub>60</sub>의 피크도 뚜렷하게 나타나지 않는데 이는 SWCNT 내부에 존재하는 C<sub>60</sub> 분자들이 차지하는 공간이 실제 C<sub>60</sub>의 고상시료보다 3 % 정도 작기 때문에 분자들 사이의 강한 상호작용으로 인해 C<sub>60</sub> 자체의 진동이 약해졌기 때문인 것으로 추측된다[13].

플러렌 분자가 SWCNT 내부에 도입됨에 따라 RBM 부분에 현저한 변화가 나타나고 있는 것을 그림 6과 7에서 볼 수 있다. RBM의 위치로부터  $\omega = a/d$  관계식을 이용하여 CNT의 직경을 계산할

수 있다. 여기서  $\omega$ 는 RBM 피크 위치(cm<sup>-1</sup>),  $a$ 는 상수이다. 본 실험에서 사용한 SWCNT 시료는 다발을 형성하고 있기 때문에  $a$  값에 246을 대입하여 직경을 계산하였다[23]. 우선 Gaussian 피크 분리를 통해 가장 뚜렷하게 나타나는 4 개의 RBM 피크에 대해 직경을 계산하였다. 정제된 SWCNT의 경우 피크 위치  $\omega$ 가 163.9, 171.1, 178.3, 184.8 cm<sup>-1</sup>이므로  $\omega = 246/d$  관계로부터 각각의 피크에 해당하는 직경은 1.50, 1.44, 1.38, 1.33 nm가 된다. C<sub>60</sub>의 도입량이 증가됨에 따라 그림 6에서 보는 바와 같이 normalizing된 G 피크를 기준으로 전체적인 RBM 피크의 강도가 줄어들고 있다.

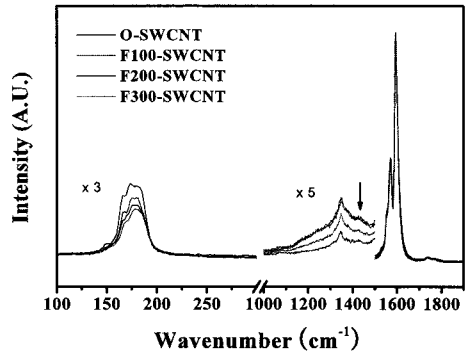


그림 6. 정제된 SWCNT와 (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT의 라만 스펙트럼.

Fig. 6. Raman spectra of purified SWCNTs and (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNTs.

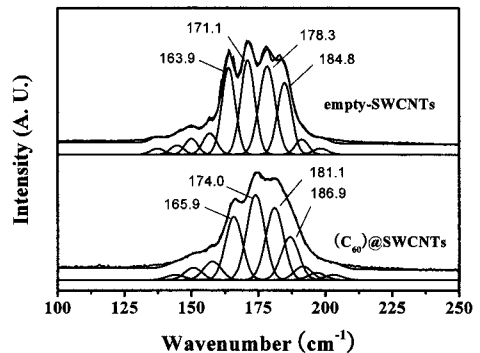


그림 7. 정제된 SWCNT와 (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNT의 RBM 피크 및 Gaussian 함수에 의한 피크 분리.

Fig. 7. RBM peaks in the high-resolution Raman spectra measured for purified SWCNTs and (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>@SWCNTs, which were deconvoluted by Gaussian fitting.

직경이 큰  $163.9 \text{ cm}^{-1}$  피크의 강도가 가장 많이 줄어들었고, 이어서 두 번째로 직경이 큰  $171.1 \text{ cm}^{-1}$  피크의 순서로 감소되었다. Bandow 등[24]은 SWCNT에 들어 갈 수 있는 플러렌의 최소 직경은  $C_{60}$ 의 경우  $1.37 \text{ nm}$  일 것으로 추측한 것과 같이 앞서 계산된 직경의 크기는 충분히 커서 플러렌이 쉽게 도입될 것으로 생각된다. 그림 7에서  $C_{60}@SWCNT$ 의 경우, RBM 피크가  $165.9 \text{ cm}^{-1}$ (직경:  $1.48 \text{ nm}$ ),  $174.0 \text{ cm}^{-1}$ ( $1.41 \text{ nm}$ ),  $181.1 \text{ cm}^{-1}$ ( $1.36 \text{ nm}$ ),  $186.9 \text{ cm}^{-1}$ ( $1.32 \text{ nm}$ )의 위치에 나타나고 있으며, 정제된 SWCNT와 비교했을 때 피크의 위치가 불명확하지만 높은 진동수 방향으로 이동하였다. Bandow 등[24]이 제시한 것과 같이  $C_{60}$ 가 자신의 크기보다 큰 직경의 SWCNT에 도핑이 될 경우  $C_{60}$ 에서 SWCNT로 약간의 전하이동이 발생하여 저 진동수로 피크가 이동하고 그 반대의 경우는 높은 진동수로 이동한다고 보고하였다. 본 실험에서는  $C_{60}$ 가 자신보다 더 직경이 큰 SWCNT에 도핑되었고 RBM 피크가 높은 진동수 방향으로 움직인 것처럼 나타났으나 실제로는 저 진동수의 방향으로 이동하고 있다. 여기서의 피크 이동을 상세히 관찰하여 설명하면 다음과 같다. 직경이 큰 SWCNT는 플러렌 도핑이 용이하고 도핑되는 속도 또한 빠르기 때문에 도핑에 따른 Raman 흡수 강도가 직경이 작은 SWCNT 스펙트럼 피크보다 빠르게 감소하게 된다. 직경이 작아질수록 플러렌 도핑량도 감소하여 Raman 스펙트럼의 감소하는 정도도 줄어들게 된다. 특히 비어 있는 SWCNT의  $178.3 \text{ cm}^{-1}$ 에 해당되는 피크는 도핑 후 저 진동수인  $174.0 \text{ cm}^{-1}$ 과 고 진동수인  $181.1 \text{ cm}^{-1}$ 로 분리가 일어난다. 이러한 분리의 원인은 RBM 진동수는 단지 직경의 함수이고 같은 직경은 갖는 키랄성 나노튜브들은 갖은 진동수에서 나타나기 때문에 보통의 라만 스펙트럼의 해상도로 이들을 분리해 내기가 어렵다. 즉, 최소 직경에 해당하는 (10,10) (직경 :  $1.36 \text{ nm}$ ) 보다 같거나 약간 큰 키랄성 나노튜브들은 도입된  $C_{60}$ 로 부터 응력을 받지 않아 전하의 이동이 발생하여 RBM이 저 진동수로 이동하는 반면에 나노튜브가 약간 더 작은 경우는  $C_{60}$ 로 부터의 응력으로 인하여 고 진동수로 이동하게 된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 질산처리, 기능화 및 추출, 열처리의 세 단계로 이루어진 단순한 공정으로 SWCNT

에 거의 손상을 주지 않으면서도 높은 수율로 정제를 하였다. 본 정제 공정은 특히 AP-SWCNT에 포함된 다량의 불순물인 비정질 탄소 입자들을 제거하는데 상당히 효과적이었다. 또한 산처리 및 HDA 기능화 과정과 여과공정을 거쳐 SWCNT 필름을 제조할 수 있었다. 플러렌은 진공 열처리했을 때 열확산 메카니즘으로 SWCNT 내부로 도입되었고, 반데르발스 힘에 의해서 일정한 간격을 갖고 규칙적으로 배열되는 특징을 나타내었다. 라만 분광 결과에서 플러렌이 도입됨에 따라 SWCNT의 RBM 영역이 크게 영향을 받으며 피크의 강도가 감소하는 반면에, 플러렌 피크 자체는 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 또한 플러렌보다 큰 직경을 갖는 SWCNT의 RBM 피크에서 그 세기가 현저하게 감소되어 플러렌이 효과적으로 도입되었음을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] P. M. Ajayan and S. Iijima, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes", *Nature*, Vol. 361, p. 333, 1993.
- [2] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, "Capillarity and wetting of carbon nanotubes", *Science*, Vol. 265, p. 1850, 1994.
- [3] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, "Encapsulated  $C_{60}$  in carbon nanotubes", *Nature*, Vol. 396, p. 323, 1998.
- [4] D. E. Luzzi and B. W. Smith, "Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials", *Carbon*, Vol. 38, p. 1751, 2000.
- [5] B. W. Smith and D. E. Luzzi, "Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 321, p. 169, 2000.
- [6] M. Yudasaka, K. Ajima, K. Suenaga, T. Ichihashi, A. Hashimoto, and S. Iijima, "Nano-extraction and nano-condensation for  $C_{60}$  incorporation into single-wall carbon nanotubes in liquid phases", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 380, p. 42, 2003.
- [7] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Flp, and A. Jnosy, "Low temperature fullerene encapsulation in single wall carbon

- nanotubes: synthesis of N@C60@SWCNT", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 383, p. 362, 2004.
- [8] E. Hernandez, V. Meunier, B. W. Smith, R. Rurahi, H. Terrones, M. B. Nardelli, M. Terrones, D. E. Luzzi, and J. -C. Charlier, "Fullerene coalescence in nanopeapods: a path to novel tubular carbon", *Nano Lett.* 2003, Vol. 3, p. 1037, 2003.
- [9] M. Melle-Franco, H. Kuzmany, and F. Zerbetto, "Mechanical Interactions in all-carbon peapods", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 6986, 2003.
- [10] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, and R. C. Haddon, "Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, p. 2525, 2001.
- [11] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Appl. Phys. A*, Vol. 67, p. 2937, 1998.
- [12] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes", *Nature*, Vol. 372, p. 159, 1994.
- [13] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, "One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, p. 5384, 2000.
- [14] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 13838, 2003.
- [15] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. M. J. Treacy, "Purification of single-shell nanotubes", *Adv. Mater.*, Vol. 10, p. 611, 1998.
- [16] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. -S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Fullerene pipes", *Science*, Vol. 280, p. 1253, 1998.
- [17] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, "Solution properties of single-walled carbon nanotubes", *Science*, Vol. 282, p. 95, 1998.
- [18] Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, N. Choi, and H. Tokumoto, "Nondestructive and high-recovery-yield purification of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 8848, 2004.
- [19] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering", *New J. Phys.*, Vol. 5, p. 139.1, 2003.
- [20] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, and L. Yowell, "Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality", *Carbon*, Vol. 42, p. 1783, 2004.
- [21] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima, "Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 337, p. 48, 2001.
- [22] S. Bandow, T. Hiraoka, T. Yumura, K. Hirahara, H. Shinohara, and S. Iijima, "Raman scattering study on fullerene derived intermediates formed within single-wall carbon nanotube: from peapod to double-wall carbon nanotube", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 384, p. 320, 2004.
- [23] L. Henrard, E. Hernández, P. Bernier, and A. Rubio, "Van der Waals interaction in nanotube bundles: consequences on vibrational modes", *Phys. Rev. B*, Vol. 60, p. R8521, 1999.
- [24] S. Bandow, M. Takizawa, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, "Smallest limit of tube diameters for encasing of particular fullerenes determined by radial breathing mode Raman scattering", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 347, p. 23, 2001.