

## 자기장을 이용한 Entangled Multi-Walled Carbon Nanotube 응집체의 분산

손승용, 이동현\*  
 성균관대학교 화학공학과  
 (dhlee@skku.edu\*)

## Dispersion of Entangled Multi-Walled Carbon Nanotube Agglomerates by Magnetic field

Seung Yong Son, Dong Hyun Lee\*  
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University  
 (dhlee@skku.edu\*)

서론

축매 CVD 합성법은 탄소나노튜브의 합성법 중에서 고품질의 탄소나노튜브를 연속식 공정으로 대량 생산할 수 있는 최상의 합성법으로 알려져 있다. 오늘날 탄소나노튜브의 응용에 있어서 가장 중요한 이슈 중의 하나가 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키는 것인데 탄소나노튜브는 소수성이며 표면에너지가 커서 자체의 응집현상이 심하고 또한 얽힘 현상으로 인해서 분산이 상당히 어려운 물질 중의 하나이다[1] 특히 축매 CVD법으로 합성된 탄소나노튜브는 그 특유의 성장 메커니즘으로 인해 탄소나노튜브들끼리 서로 복잡하게 얽힌 응집체를 형성하는 단점이 있다. 이 탄소나노튜브 응집체의 효과적 분리, 분산은 고분자 복합체로의 응용 뿐 아니라 탄소나노튜브의 각 분야별 응용을 위해 다양한 분산 방법들이 연구되고 있다.

탄소나노튜브는 주로 초음파, 볼밀과 같은 물리적 분산과 용제, 산 처리와 같은 화학적 분산이 이루어지고 있으나 물리적 분산과 산 처리에 의한 분산은 탄소나노튜브에 손상이 생겨 전기적 물성이 떨어지고 용제에 의한 분산은 분산력이 약해서 얽혀있는 탄소나노튜브는 잘 분산시키지는 못하는 단점이 있다[2,3]. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 탄소나노튜브의 효율적 분산방법이 국내외적으로 활발히 진행되고 있지만 복잡하게 얽혀있는 MWNTs 응집체를 탄소나노튜브의 손상 없이 분산하는 기술은 아직 개발되어 있지 않은 상황이다.

Jeoung et al. (2007)은 탄소나노튜브의 표면과 액정 분자의 방향족 고리를  $\pi$ -stacking으로 부착시킨 후 액정에 자기장을 가하여 액정 분자가 일렬로 정렬하려는 힘을 이용해서 얽혀있는 탄소나노튜브를 떼어 낼 수 있다는 것을 실험으로 증명하였다[4]. 하지만 이 방법은 탄소나노튜브를 대량으로 분산하는데 적용하기에는 여러 가지 문제점으로 인해 현실적으로 어려운 점이 많다.

본 연구에서는 액정분자와 전기장 대신 자성입자와 자기장을 이용하여 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키는 기술을 고안하였다. 라디칼 개시제와 같은 링크 매개체를 이용하여 탄소나노튜브 응집체에 자성입자를 견고하게 부착시킨 후, 여기에 강한 자기장을 가했을 때 발생하는 자성입자들의 배향력을 이용하여 얽혀있는 탄소나노튜브들을 손상 없이 높은 효율로 분산시키는 방법을 고안하였다. 라디칼 개시제로 탄소나노튜브 응집체의 표면에 마그네타이트 및 페라이트를 부착시키고 여기에 자기장을 주기적으로 인가한 후 인가 시간과 자기장의 세기에 따른 탄소나노튜브 agglomerate의 분산 정도를 실험 전의 초기 혼합물과 비교하여 고찰하였다.

실험

자기장 생성장치는 강력한 전자석들의 조합으로 이루어져 있고 파워콘트롤러와 파워릴레이(power relay)를 이용하여 자기장 세기와 자기장 인가 주기를 조절하였다. 자기장

생성장치의 자속밀도는 가우스미터로 측정하였다.

분산 실험에 사용된 탄소나노튜브는 유동층 CVD법으로 합성된 직경 10 nm급의 탄소나노튜브 agglomerate로서 탄소나노튜브의 표면에 자성입자들을 부착시키기 위해서 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (이하 v-501로 지칭)를 링크 매개체로 사용하였다. V-501은 라디칼 개시제로서 80 °C의 DI water에서 분해되어 라디칼이 생성, 양 말단기가 각각 탄소나노튜브와 자성입자에 결합함으로써 탄소나노튜브의 표면에 자성입자를 부착시키는 링크 매개체로서 기능을 하게 된다. 페라이트는 일반 산화철 페라이트를, 마그네타이트는 산화제1철과 산화제2철을 1대2로 혼합한 후 암모니아를 가해서 제조하여 사용하였다.

그림 1의 (a)는 V-501을 이용하여 탄소나노튜브의 표면에 자성입자를 부착시킨 시료의 이미지이고 그림 1의 (b)는 자성입자가 탄소나노튜브의 표면에 화학적으로 잘 부착되어 있는지를 확인하기 위해 2-propanone(아세톤)으로 3회 세척한 후 다시 SEM으로 분석한 이미지이다.

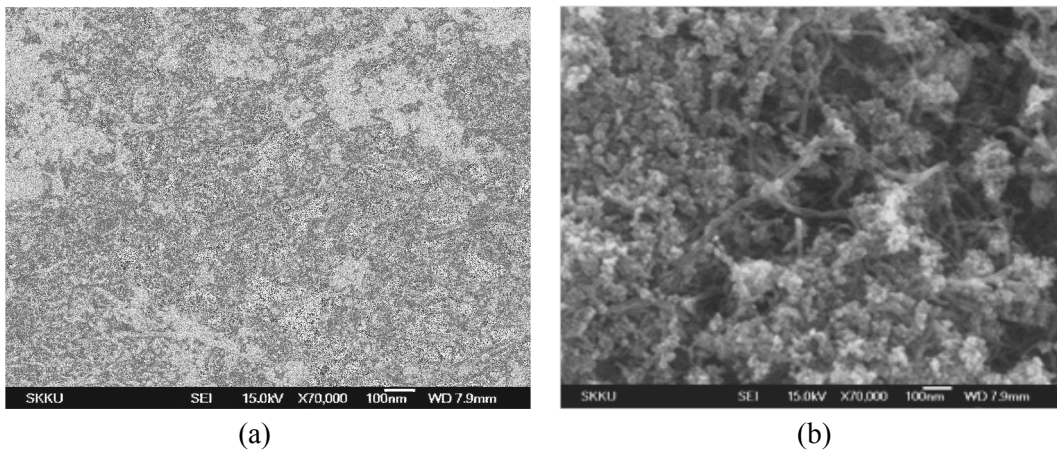


그림 1. (a) V-501에 의해 자성입자가 부착된 탄소나노튜브 응집체의 SEM 이미지, (b) 샘플(a)를 아세톤으로 3회 세척한 후의 표면 SEM 이미지.

분산을 완료한 혼합물은 아세톤으로 세척 후 SEM, UV-Vis을 이용하여 분산 정도를 관찰하였고 NMP (N-Methyl-2-pyrrolydone)에 분산시킨 후 시간의 경과에 따른 침전 거동을 살펴보았다.

## 결과 및 토의

MWNTs agglomerate-마그네타이트 결합 시료에 자기장을 인가한 후 MWNTs agglomerates의 성상이 어떻게 변화하였는지를 알기 위해 SEM으로 분석하였다.

자기장을 인가하지 않았을 때와 자기장을 인가하고 난 후의 CNTs agglomerate SEM 이미지를 각각 그림 2의 (a)와 (b)에 나타내었다. 그림 2의 (a)에서 알 수 있듯이 자기장을 인가하지 않은 CNTs agglomerate의 경우 glass 기관 위의 CNTs agglomerate는 여전히 entangled된 상태였으며 응집체로부터 떨어져 나와 독립적으로 존재하는 개별적인 CNT 가닥들은 발견되지 않았다. 반면에 그림 2의 (b)에서 자기장을 8시간 동안 인가했던 시료의 경우는 글라스 기관 위에 탄소나노튜브들이 넓게 펼쳐진 것을 확인함으로써 자기장에 의해 탄소나노튜브 응집체가 충분히 disentangle될 수 있음을 알 수 있었다.

그림 3은 실험에 사용된 raw 탄소나노튜브(번호 1)와 자기장에 8시간 인가한 탄소나노튜브(번호 2)를 NMP (N-methyl-2-pyrrolydone)에 분산시킨 후 시간에 따른 침전 거동을 확인

한 실험 결과이다. NMP에 분산된 raw 탄소나노튜브는 60분간 방치했을 때 대부분 vial 용기의 바닥에 가라앉았으나 자기장으로 인가한 탄소나노튜브는 60분이 경과해도 상당 부분 NMP에 잘 분산된 상태를 유지하고 있는 점으로 보아 탄소나노튜브의 응집체들이 상당량 disentangle되었다고 여겨진다.

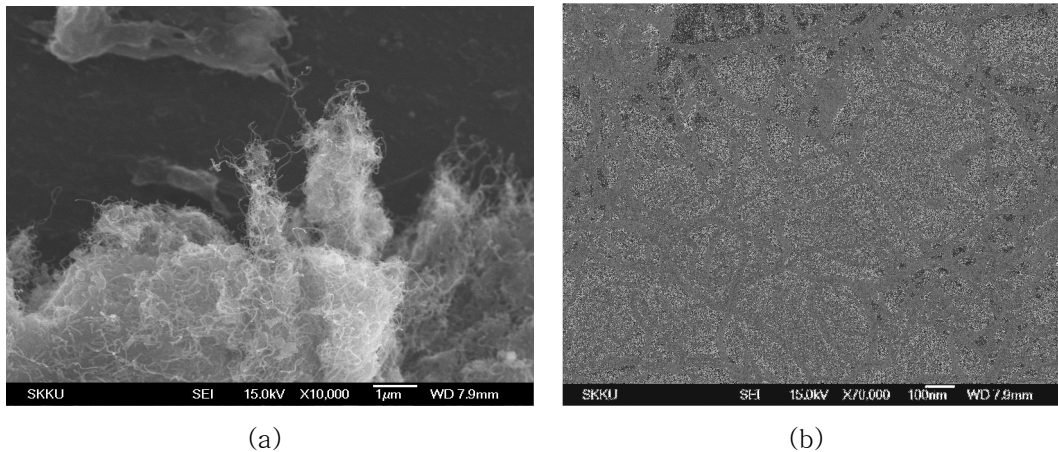


그림 2. (a) 자기장 분산 전의 MWNTs 응집체의 SEM 이미지, (b) 자기장을 8시간 동안 인가한 후의 MWNTs의 SEM 이미지.

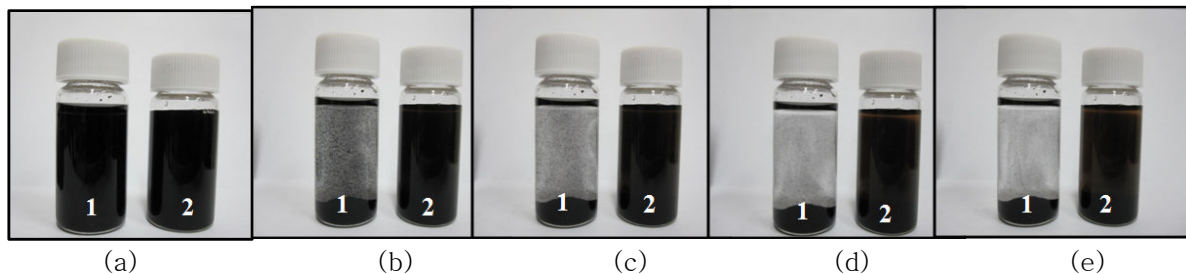


그림 3. (a) Raw 탄소나노튜브(1)과 자기장 인가 탄소나노튜브(2)를 NMP에 분산시킨 직후, (b) 10 분 방치 후, (c) 20 분 방치 후, (c) 40 분 방치 후, (d) 60 분 방치 후의 사진

그림 4는 자기장의 인가 시간 및 자기장의 세기에 따른 탄소나노튜브의 분산 거동을 UV-Vis을 이용하여 정량적으로 확인하였다. 82 mT의 자기장에서 자기장 인가시간을 0 hr, 8 hr, 24 hr로 증가시킬수록 광학밀도 OD도 증가하는 경향을 확인함으로써 인가시간이 길어질수록 탄소나노튜브의 분산도 잘 이루어지는 것을 확인하였다. 또한 자기장의 세기를 0.45 mT로 약 5배 증가시켰을 때, 24시간 인가한 샘플의 OD는 0.82 mT의 자기장으로 인가한 샘플보다 더 높은 광학밀도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

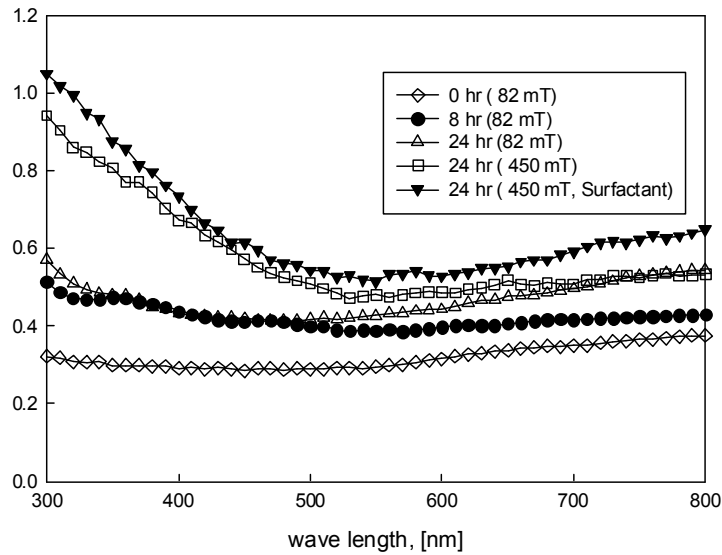


그림 4. 자기장 인가 시간 등에 따른 분산도의 UV-Vis 측정 결과

### 결론

라디칼 개시제를 이용하여 탄소나노튜브 응집체에 자성입자를 화학적으로 결합시킨 후 강한 자기장을 인가함으로써 손상없이 효과적인 다중벽 탄소나노튜브의 분산이 이루어지도록 하였다. 자성입자가 결합된 다중벽 탄소나노튜브 응집체를 가소제인 DOP (di-octyl-phthalate)와 섞은 후 자기장의 세기와 주기를 조절할 수 있는 magnetic field generator를 사용하여 자기장의 세기를 각각 0.08 T, 0.40 T, 자기장의 인가 시간은 각각 0, 8, 24 hr로 분산을 수행하였다. 분산을 수행한 후 glass 기판 위에 스프레이 한 샘플의 SEM의 분석 결과, 응집체를 이루고 있던 탄소나노튜브들이 disentangle 된 것을 확인하였고 UV-Vis 분석 결과, 0.08 T의 자기장 세기로 인가 시간을 각각 0 hr, 8 hr, 24 hr로 증가시키면 분산도를 나타내는 O.D(광학밀도)도 각각 0.23, 0.33, 0.53으로 증가함을 확인하였다. 또한 0.45 T의 자기장에서 24 hr 인가했을 때는 광학밀도가 0.79로 더욱 증가하였다.

### 참고 문헌

- [1] S. Giordani, S. D. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, M. M. Kappes, W. J. Blau, and J N. Coleman, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15708-15718(2006).
- [2] Z.Konya, Ji. Zhu, K. Niesz, D. Mehn, I. Kiricsi, *Carbon* **42** 2001-2008(2004).
- [3] M. Kaempgen, M. Lebert, M. Haluska, N. Nicoloso and S. Roth, *Adv. Mater.* **20** ,616-620(2008).
- [4] S. J. Jeong, K. A. Park, S. H. Jeong, H. J. Jeong, K. H. An, C. W. Nah, D. Pribat, S. H. Lee, and Y. H. Lee, *Nano Lett.*, **7**(8), 2178-2182 (2007).