

다중벽 탄소나노튜브와 다양한 나노입자 복합체의 In-situ 합성법개발 및 구조제어연구

박 호 석[†]

경희대학교 화학공학과
449-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1
(2012년 1월 20일 접수, 2012년 3월 6일 채택)

Study about the In-situ Synthesis and Structure Control of Multi-walled Carbon Nanotubes and their Nanocomposites

Ho Seok Park[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University,
1 Seochon-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea
(Received 20 January 2012; accepted 6 March 2012)

요 약

본 논문에서 이온성액체를 이용한 초음파화학을 통해서 칼코젠 나노입자를 in-situ로 합성하여서 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 위에 도포하였다. 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMimBF₄) 이온성액체를 이용해서 MWCNT의 표면을 기능화하였다. 합성된 MWCNT/BMimBF₄/CdTe, MWCNT/BMimBF₄/ZnTe, MWCNT/BMimBF₄/ZnSe 나노복합체를 TEM과 EDS를 이용해서 분석하였다. 특히, MWCNT/BMimBF₄/CdTe, MWCNT/BMimBF₄/ZnTe, and MWCNT/BMimBF₄/ZnSe 나노복합체는 각각 요철과 같거나, 거칠거나 부드러운 코어-셸 형태와 같은 특이한 구조를 보여주었다. 본 연구는 반응속도가 다른 전구체로부터 얻어진 이성분 반도체 나노입자를 합성과 동시에 탄소나노튜브에 도포할 수 있는 새로운 합성법을 제시한다.

Abstract – Herein we report the in-situ synthesis and direct decoration of chalcogenide nanoparticles (NPs) onto multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) through an ionic liquid-assisted sonochemical method (ILASM). The as-obtained MWCNT/BMimBF₄/CdTe, MWCNT/BMimBF₄/ZnTe and MWCNT/BMimBF₄/ZnSe nanocomposites were characterized by TEM images and EDS spectra. In particular, the morphologies of nanocomposites such as bump-like, rough, and smooth core-shell structures were strongly influenced by the type of precursors and the interactions with MWCNT. This synthetic strategy opens a new way to directly synthesize and deposit semiconducting NPs (s-NPs) onto CNTs, which consist of binary components obtained from two precursors with different reaction rates.

Key words: Carbon Nanotube, Nanocomposite, Chalcogenide Nanoparticles, Nanostructure, Ionic Liquid

1. 서 론

최근 탄소나노튜브/나노입자 복합체는 특이하고 조절가능한 특성 덕분에 광전자학, 광촉매, 전기화학, 센서, 수소 및 에너지 저장 등의 다양한 분야에 응용이 가능한 기능성 나노재료로 각광을 받고 있다 [1]. 탄소나노튜브/나노입자 복합체는 재료간의 접촉을 개선하기 위해서 나노튜브의 표면을 기능화함으로써 in-situ 혹은 ex-situ 방법으로 나노입자를 도포해서 얻게 된다 [2]. 특히, 탄소나노튜브에 in-situ로 나노입자를 합성할 경우 입자의 크기, 구조, 도포양을 조절하기가 용이하고, 자발적으로 재료간의 계면 특성을 개선할 수 있다 [1,2]. 이러한 측면에서, 본 그룹은 탄소나노튜브/나노입자 복합체를 제조할

수 있는 일반적이고, 간편하며, 빠른 합성법, 즉 이온성액체의 초분자 화학과 초음파 화학을 결합하여서 이온성액체를 이용한 초음파 합성법을 개발하였다. 이 방법은 도포되는 나노입자의 크기와 양을 조절하면서 탄소나노튜브와 나노입자 간의 계면을 조절할 수 있는 새로운 방법이다 [3,4].

다양한 탄소나노튜브/나노입자 복합체 중에서, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe와 같은 반도체 나노결정을 포함한 불균일 탄소나노튜브 복합체는 양자효과, 조절가능한 밴드갭, 광전자 특성 덕분에 다양한 응용에서 흥미있는 결과를 보여주었다 [5,6]. 예를 들면, Kamat 등은 반도체 나노입자로부터 탄소나노튜브로 광여기된 전하가 이동하면서 광전환 효율이 증가되는 것을 보여주었다 [7]. Shi 등은 강한 발광을 보여주는 양자점이 도포된 탄소나노튜브를 합성하였고, 이를 살아있는 쥐의 in vivo 이미징에 응용하였다 [8]. 탄소나노튜브의 산화, 카르복실화, 아민화와 같은 표면 기능화나 단분자, 올리고머, 고분자와 같

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: phs0727@khu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

은 링커(linker) 물질을 도입함으로써 다양한 반도체 나노입자를 도포하였다[1,2,5]. 하지만, 이러한 방법으로는 서로 다른 반응 속도를 가진 전구체로부터 이성분 반도체 나노결정을 합성하여서 탄소나노튜브에 직접적으로 도포하기는 매우 어렵다.

본 연구에서는 CdTe, ZnTe, ZnSe와 같은 칼코젠 화합물 형태의 반도체 나노입자를 in situ로 합성해서 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotube; MWCNT)에 도포하는 합성법을 보여준다. 이러한 합성법은 다양한 나노구조를 가진 이성분 반도체 나노입자를 쉽게 합성할 수 있는 새로운 방법을 제시한다.

2. 실험

2-1. 탄소나노튜브/나노입자 복합체의 합성

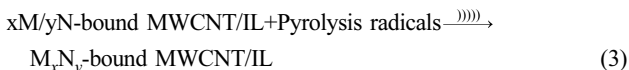
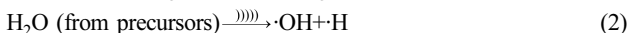
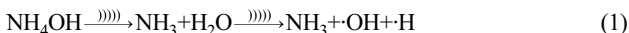
95% 이상의 고순도 MWCNT (Hanwha Nanotech에서 구매)를 사용하였다. 99.9% 순도의 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMimBF₄)를 C-TRI에서 얻었다. 우선 MWCNT/BMimBF₄ 복합체를 이전 결과와 유사한 방법으로 합성하였다[3,4]. 1 mg의 MWCNT/BMimBF₄ 복합체를 NH₄OH/H₂O 혼합 용액(3/1 부피비) 4 ml에 2×10⁻³ mmol의 CdCl₂·2.5H₂O (혹은 ZnSO₄·H₂O)와 0.5×10⁻³ mmol의 TeCl₄ (혹은 SeCl₄)를 섞었다. 20 kHz의 초음파(Fisher Scientific, model 500)를 최대 파워(400 W)의 60% 정도로 60초 동안 조사하였다.

2-2. 특성 분석

JEM-300 고배율 투과전자현미경을 이용하여 구조를 분석하였다. Cd, Zn, Te, Se의 존재는 EDS를 사용하여 확인하였다. Bruker FT Raman spectrophotometer RFS 100/S를 사용해서 2000~100 cm⁻¹ 범위에서 Raman 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 토론

이전에 보고된 방법과 같이, 물리적인 교반에 의해서 MWCNT와 BMimBF₄ 이온성액체 간의 양이온-파이 혹은 파이-파이 쌓임 인력을 통해서 표면을 기능화하였다[3-5]. 본 연구에서는 이온성액체에 의한 MWCNT 기능화를 통해서, 이온성액체의 음이온에 의해서 MWCNT를 용액에 분산시키고 동시에 반도체 나노입자의 전구체를 튜브 벽에 고정화시킨 후 in situ로 합성하였다. 두 가지 전구체의 조합은 서로 다른 반응 속도로 인해서 반도체 나노입자의 조성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 전구체의 종류에 따라서 반응 속도가 다르기 때문에 이성분 반도체 나노입자의 조성이 결정된다. 초음파 화학을 이용해서 이온성액체에 의해 기능화된 MWCNT의 벽에 반도체 나노입자를 형성하는 메커니즘은 다음과 같이 제안된다[3].



초음파 조사에 의해 물방울이 터지면서 국부적인 가열점이 발생하고 이로 인해 NH₄OH/H₂O 용액이나 수화물 전구체의 H₂O로부터 라디칼이 발생한다[10]. 라디칼은 기능화된 탄소나노튜브 벽에 있는 나노입자 전구체와 상호작용을 하면서, 핵이 생성되면서 나노입자가

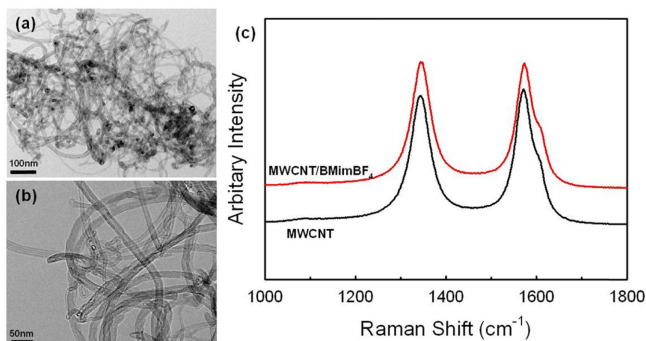


Fig. 1. (a) and (b) TEM images and (c) Raman spectra of pristine MWCNT and MWCNT/BMimBF₄ nanocomposites.

성장하게 된다. 그 결과로써, 초음파가 조사되는 동안 기능화된 MWCNT 표면에서 반도체 나노입자가 in situ 합성이 되면서 도포된다.

탄소나노튜브와 이온성액체 간의 초분자화학의 개념은 하이브리드 겔로부터 쉽게 기능성 연성 소재를 제조할 수 있고, 탄소나노튜브의 물리적 성질을 개질하며, 특정한 기능을 도입하고, 이온 전도성과 전자 전도성을 결합함으로써 시너지 효과를 얻을 수 있다[11,12]. Fig. 1에서 보여주듯이, MWCNT는 이온성액체 기능화 후에 디번들링(debundling)되고, 용매 분산도가 증가하였다[3]. 특히, 원래의 MWCNT와 기능화된 MWCNT의 라만 스펙트럼에 있어서 큰 변화가 관찰되지 않았고, 그로 인해 나노튜브의 전자 구조가 붕괴되지 않음을 유추할 수 있다. 이러한 결과는 MWCNT와 BMimBF₄ 이온성액체 간의 초분자 조립에 의해서 용액 상에서 튜브의 분산도가 효과적으로 증가하였고, 동시에 나노튜브의 본래의 구조가 잘 유지되었음을 보여준다.

Fig. 2는 MWCNT/BMimBF₄/CdTe와 MWCNT/BMimBF₄/ZnTe 복합체의 TEM 이미지를 보여준다. MWCNT/BMimBF₄/CdTe 복합체는 이전 결과와 유사하게 나노입자가 요철과 같은 형태를 보여준다[3]. MWCNT/BMimBF₄/CdTe 복합체의 나노결정 구조는 고배율 TEM 이미지의 격자에 의해서 확인되었다. EDS 측정을 통해서 이성분 반도체 나노입자의 존재와 나노튜브에 도포된 입자의 표면에 초점을 맞추어서 복합체의 조성을 분석하였다. Cd와 Te 원자의 강한 시그널은 MWCNT의 벽에 도포된 CdTe의 조성을 보여준다. Cu 시그널은 TEM 그리드에 의해서, C 시그널은 나노튜브에 의해서 나타났다. 균일한 이온성액체 기능화에 의해서 약 65 wt%의 CdTe 나노결정이 나노튜브에 균일하게 도포되었다. 반면, MWCNT/BMimBF₄/ZnTe 복합체는 약 80%의 ZnTe 나노입자가 거칠게 도포되어 있는 코어-셸 불균일 구조를 보여주었다. 확대된 TEM 이미지에서 보듯이, ZnTe 나노 층에 의해 코팅된 MWCNT가 외부에 노출된 부분이 관찰되는 것으로 보아서 코어-셸 구조가 형성되었음을 알 수 있다. ZnTe로 감싸여진 내부에 MWCNT가 존재하는 고배율 TEM 사진과 EDS 스펙트럼에 의해서 코어-셸 구조가 분명하게 증명하였다.

본 방법에 의해서 MWCNT의 표면에 다른 종류의 칼코젠 나노입자가 in situ로 합성될 수 있는지의 가능성을 검증하기 위해서, Te 전구체를 Se 전구체로 바꾸고 동일한 합성 조건에서 실험하였다. Fig. 3에서 보듯이, MWCNT/BMimBF₄/ZnSe 복합체는 Gu와 Li 등이 보고한 것과 유사한 코어-셸 형태의 불균일 구조를 보여주었다[13]. 특히, MWCNT는 ZnSe 코팅 층 내부에 존재하였다. ZnSe의 나노결정 구조는 고배율 TEM 이미지와 회절 패턴에 의해서 증명되었다.

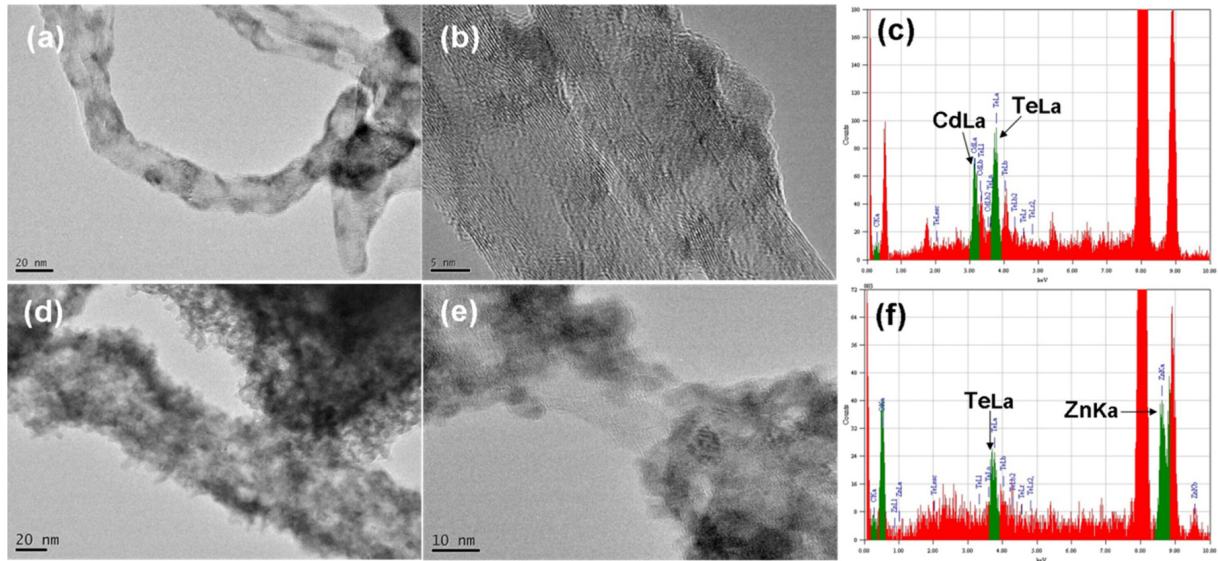


Fig. 2. (a) and (b) TEM images of and (c) EDS profiles of MWCNT/BMimBF₄/CdTe nanocomposites and (d) and (e) TEM images and (f) EDS profiles of MWCNT/BMimBF₄/ZnTe nanocomposites.

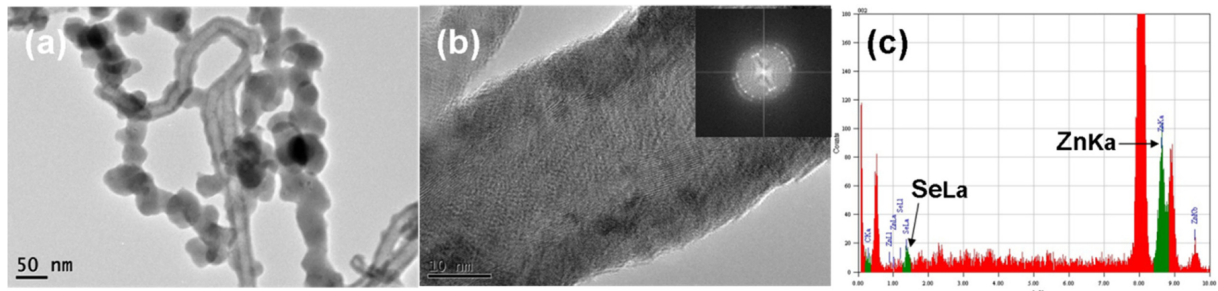


Fig. 3. (a) and (b) TEM images and (c) EDS profiles of MWCNT/BMimBF₄/ZnSe nanocomposites.

MWCNT와 ZnSe 나노입자의 존재는 EDS 측정에 의해서 얻어진 Zn, Se, C 시그널에 의해서 확인되었다. MWCNT/BMimBF₄/CdSe 복합체의 경우에는 Cd 시그널은 관찰된 반면, Se 시그널은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Cd 전구체가 Se 전구체의 반응 속도보다 훨씬 빨라서 MWCNT/BMimBF₄의 핵생성 위치에서 CdSe 나노입자가 아닌 CdOx 나노입자가 성장한 것을 보여준다. 또한, ZnTe, CdTe, ZnSe 나노입자의 다른 구조와 조성은 전구체 종류에 따른 반응 속도의 차이와 전구체와 MWCNT와의 상호작용에 의해서 발생하였다.

5. 결 론

이온성액체를 이용한 초음파화학을 통해서 CdTe, ZnTe, ZnSe와 같은 칼코젠 나노입자를 in-situ로 합성하면서 MWCNT에 도포하였다. BMimBF₄ 이온성액체는 MWCNT를 분산시키면서 기능화했고, 동시에 초음파 조사 동안 나노입자의 형성을 도와주는 역할을 하였다. MWCNT/BMimBF₄/CdTe, MWCNT/BMimBF₄/ZnTe, MWCNT/BMimBF₄/ZnSe 복합체는 요철과 같거나 거친 혹은 부드러운 코어-셸 구조를 보여주었다. CdTe, ZnTe, ZnSe 나노입자의 나노결정 구조와 조성은 TEM과 EDS에 의해서 분석되었다. 결국, 칼코젠 나노입자의 다른 형태는 전구체의 종류에 따른 반응 속도의 차이와 나노튜브와 전구체 간의 상호 작용에 의해서 결정되었다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No.2011-0007677).

참고문헌

1. Wildgoose, G. G., Banks, C. E. and Compton, R. G., "Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes: Methods and Applications," *Small*, **2**, 182-193(2006).
2. Eder, D., "Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids," *Chem. Rev.*, **110**, 1348-1385(2010).
3. Park, H. S., Choi, B. G., Yang, S. H., Shin, W. H., Kang, J. K., Jung, D. and Hong, W. H., "Ionic Liquid-Assisted Sonochemical Synthesis of Carbon Nanotube-Based Nanohybrids: Control in the Structures and Interfacial Characteristics," *Small*, **5**, 1754-1760(2009).
4. Park, H. S., Kim, J. S., Choi, B. G., Jo, S. M., Kim, D. Y., Hong, W. H. and Jang, S. Y., "Sonochemical Hybridization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles for the Production of Flexible Transparent Conducting Films," *Carbon*, **48**, 1325-1330(2010).
5. Peng, X., Chen, J., Misewich, J. A. and Wong, S. S., "Carbon nanotube-nanocrystal Heterostructures," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1076-1098(2009).

6. Cho, N., Choudhury, K. R., Thapa, R. B., Sahoo, Y., Ohulchanskyy, T., Cartwright, A. N., Lee, K. S. and Prasad, P. N., "Efficient Photodetection at IR Wavelengths by Incorporation of PbSe-Carbon-Nanotube Conjugates in a Polymeric Nanocomposite," *Adv. Mater.*, **19**, 232-236(2007).
7. Robel, I. Bunker, B. A. and Kamat, P. V., "Single-Walled Carbon Nanotube-CdS Nanocomposites as Light-Harvesting Assemblies: Photoinduced Charge-Transfer Interactions," *Adv. Mater.*, **17**, 2458-2463(2005).
8. Guo, Y., Shi, D., Cho, H., Dong, Z., Kulkarni, A., Pauletti, G. M., Wang, W., Lian, J., Liu, W., Ren, L., Zhang, Q., Liu, G., Huth, C., Wang, L. and Ewing, R. C., "In vivo Imaging and Drug Storage by Quantum-Dot-Conjugated Carbon Nanotubes," *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2489-2497(2008).
9. Fukushima, T., Kosaka, A., Ishimura, Y., Yamamoto, T., Takigawa, T., Ishii, N. and Aida, T., "Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, **300**, 2072-2074(2003).
10. Suslick, K. S., *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH, Weinheim, Germany(1988).
11. Fukushima, T. and Aida, T., "Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes," *Chem. Eur. J.*, **13**, 5048-5058 (2007).
12. Choi, B. G., Park, H. S., Park, T. J., Kim, D. H., Lee, S. Y. and Hong, W. H., "Development of the Electrochemical Biosensor for Organophosphate Chemicals Using CNT/ionic Liquid Bucky Gel Electrode," *Electrochem. Commun.*, **11**, 672-675(2009).
13. Gu, F., Li, C. and Wang, S., "Solution-chemical Synthesis of Carbon Nanotube/ZnS Nanoparticle Core/shell Heterostructures," *Inorg. Chem.*, **46**, 5343-5348(2007).