

고효율 정제 방법을 이용한 고순도 SWCNTs의 개발

우장창*

*(주)대한솔루션

e-mail:jcwoo@dhsc.co.kr

Development of high-purity SWCNTs using a high-efficiency purification method

Jang Chang Woo*

*DAEHAN SOLUTION Co., LTD.

요약

단일벽 탄소나노튜브(SWCNTs)의 정제는 다양한 응용 분야에 적용가능한 고순도 나노튜브를 얻기 위한 중요한 공정이다. 합성 과정에서 SWCNTs는 금속 촉매, 탄소 기반 불순물 및 기타 부산물과 함께 생성되며, 이러한 불순물들은 각 분야의 순도 요구 사항을 충족시키기 위해 제거되어야 한다. 정제 방법은 크게 화학적, 물리적, 혼합 방식으로 나눌 수 있으며, 화학적 정제는 금속 촉매와 탄소 불순물을 선택적으로 제거하기 위해 산화 처리나 산 처리, 물리적 정제는 여과, 원심분리, 기체 크로마토그래피 등이 있다. 정제 기술은 SWCNTs의 구조적 완전성을 유지하면서 불순물을 효과적으로 제거하는 것을 목표로 하며, 궁극적으로 SWCNTs의 순도를 향상시켜 정밀 분야에 적용 시 부반응으로 인한 문제를 줄일 수 있다. 정제된 SWCNTs는 에너지 저장 장치, 전자 부품, 바이오센서와 같은 고성능 응용 분야에서 필수적이다. 본 연구에서는 촉매로 사용되는 철(Fe)을 할로젠 물질과 열처리를 이용해 정제하는 방법을 개발하였다. 정제 결과는 ICP-OES 및 TGA 장비 등을 사용하여 분석되었으며, 초기 불순물 수준을 약 20%에서 6% 이하로 성공적으로 낮출 수 있었다.

1. 서론

단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)는 우수한 전도 특성을 가지고 있어, 유연한 투명 전도성 필름, 이차전지 전도성 향상 소재 등 다양한 분야에서 유망한 소재로 평가받고 있다. 그러나 전도성을 향상시키는 소재로 SWCNTs의 시장 영향력은 높은 비용과 정제와 관련된 어려움으로 인해 제한되고 있다. 합성된 SWCNTs는 일반적으로 비정질 탄소와 잔류 촉매 입자를 포함한 다양한 불순물을 포함하고 있으며, SWCNTs 탄소 껍질로 감싸져 내부에 존재한다.

SWCNT 정제를 위한 여러 경로가 알려져 있으며, 이를 크게 산성, 기체상, 환원(전기)화학적, 물리적 분리 방법으로 구분할 수 있다. 기존의 정제 방법들은 전자적 특성 유지에 유용하지만, 필수적인 초음파 분산 공정으로 인해 개별화된 SWCNTs 분산액의 낮은 농도와 수율로 인해 매우 소규모로 제한된다. 본 연구는 대량 생산된 원료에서 SWCNTs가 아닌 철(Fe), 비정질 탄소성분을 제거하기 위한 대량 정제 방법에 중점을 두고, 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

본 연구에서 사용된 SWCNTs는 그레이스컨티넨탈로부터 80% SWCNTs를 구입하여 사용하였으며, SWCNTs의 정제를 위해 공업화학주식회사로부터 염소가스(Cl₂, 99.9995%)를 구입하여 사용하였다.

2.2 SWCNTs 정제

순도가 80%인 SWCNTs 10g을 질소 분위기의 퍼니스에 넣고 충분히 안정되도록 30min동안 교반한 후 상온에서 1,10 0°C 승온하여 비정질 탄소성분을 제거하였다. 승온 후 온도를 유지하면서 염소가스를 넣어 철(Fe)을 염화철(FeCl₃)로 변환하여 촉매를 제거하였다.

2.3 분석

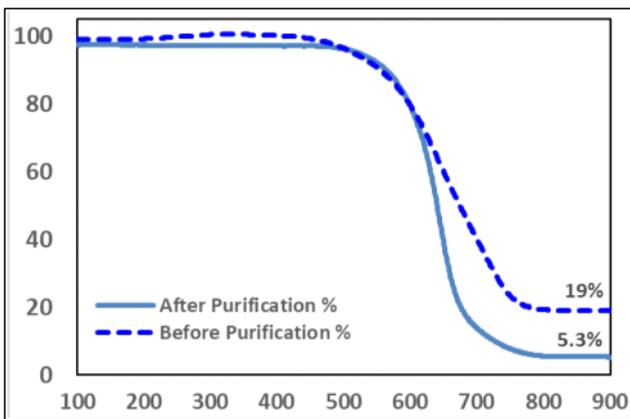
SWCNTs의 표면 형태학적 및 화학적 특성 분석을 위해 다양

한 분석 기법을 사용하였다. SWCNTs의 표면 형태는 주사전 자현미경(SEM, Helios 5 UC, FEI, USA)을 통해 관찰하였으며, 열중량분석기(TGA, TGA 8000, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 순도를 평가하였다. 또한, 유도결합플라즈마 분광광도계(ICP-OES, 7300DV, Perkin Elmer, USA)로 미량원소의 정량을 확인하였으며, 비표면적 측정기(BET, BELSORP max, USA) 통해 비표면적을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SWCNTs 열분해 거동 및 원소 분석

그림1은 SWCNTs의 정제 전후의 열중량 분석(TGA) 분석 결과를 보여준다. 정제 전 시료에 300°C 이상에서 미세한 중량 증가가 나타나는데, 이는 철 촉매의 산화철 변환에 기인하는 것이다. 또한 정제 전 시료와 정제 후 시료를 900°C까지 온도를 증가시켰을 때, 잔류량은 각각 19%와 5.3%로 13.7%의 차이를 보였으며, 철 촉매 및 비정질 탄소가 정제 과정에서 효과적으로 제거되었음을 보여준다.



[그림 1] 정제 전 후 TGA 결과

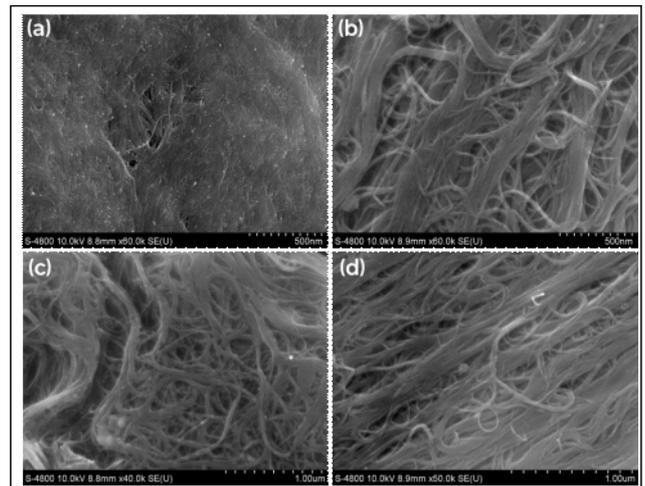
표1은 정제 전 후 SWCNTs에 잔류하는 미량원소 분석 결과를 보여준다. 특히 전제 전 4% 정도 측정되었던 철의 비율은 정제 후 0.4% 이하로 줄어 효과적으로 철 촉매가 제거되었음을 보여준다.

[표 1] 정제 전 후 ICP-OES 결과

	Ca	Cr	Fe	K	Na
정제 전(ppm)	172	60.5	39,180	2,768	285
정제 후(ppm)	96.5	15.6	3,482	359	35.4
정제(%)	43.9	74.2	91.12	87.04	87.54

3.2 SWCNTs 형태 및 비표면적 분석

열처리 과정에서 비정질탄소와 촉매가 제거되어 외부 표면 증가로 인해 정제 전 SWCNTs의 비표면적 490.39 m²/g에서 정제 후 657.46 m²/g으로 증가하였다, 그림2는 80%인 SWCNTs 정제 전후의 SEM 분석 결과를 보여주는 것으로 정제 전 SEM 이미지(a)와 정제 후(b)를 비교하였을 때, SWCNTs 표면에 철 촉매와 비정질 탄소와 같은 불순물이 관찰되었으며, 정제 전후 형태의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다.



[그림 2] SEM 이미지 (a)정제 전 60k, (b)정제 후 60k, (c)정제 전 40k, (d)정제 후 40k,

3. 결론

본 연구에서는 고온처리 및 염소가스를 적용하는 정제방법을 통해서 SWCNTs를 약 13.7%의 순도를 높일 수 있었으며, 철 촉매 및 비정질 탄소를 효율적으로 제거하고, 대량 정제 방법이 가능함을 확인하였다.