



Facile Fabrication of Carbon Nanotubes@CuO Composites by Microwave Method

Tae Hyeong Kim^{*,***}, Dun Chan Cha^{*,***}, Jung-Chae Jeong^{****}, and Seunghyun Lee^{*,**,*†}

^{*}Department of Applied Chemistry, Hanyang University, 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul-si, 04763, Republic of Korea

^{**}Department of Chemical and Molecular Engineering, Hanyang University, 55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

^{***}Center for Bionano Intelligence Education and Research, Hanyang University, 55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

^{****}Industrial Policy Planning Department, Jeonnam Technopark, 13, Yulchonsandan 4-ro, Haeryong-myeon, Suncheon-si, Jeollanam-do, 580234, Republic of Korea

(Received July 14, 2021, 1st Revised August 13, 2021, 2nd Revised August 24, 2021, Accepted August 30, 2021)

Abstract: In this study, we report a facile fabrication of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)-CuO composites synthesized by a microwave method using MWCNTs and copper oxide (CuO). The number of copper hydrate precursors affect the size and number of CuO domains formed along the MWCNTs in the composites. The domain size is controllable from 239 nm to 348 nm. The composites are characterized by transmission electron microscopy, energy dispersive spectrometry, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy. The CuO produced in the composites is confirmed to be tenorite with a monoclinic crystal structure through the XRD patterns of (-111), (111) and (-202).

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, copper oxide, MWCNTs@CuO composites, microwave method

Introduction

다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)는 우수한 기계적 · 구조적 특성, 높은 열 전도도, 전기 전도도 및 높은 인장 강도 등의 특성들로 인해 복합체의 보강재, 에너지 저장 매체 및 전자 기기 등 다양한 분야에서 각광받고 있는 소재이다.^{1,2} 그러나 순수한 탄소나노튜브만으로는 금속 특성이 중요한 응용 분야에서의 한계점이 존재한다. 그렇기 때문에 탄소나노튜브와 금속을 결합한 하이브리드 복합체를 개발하는 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다.³⁻⁵ 이러한 하이브리드 복합체를 제조하는 과정은 먼저 탄소나노튜브의 표면 산처리가 필요하다. 먼저, 탄소나노튜브의 외벽은 매우 강한 소수성을 띠고 있어 산처리와 같은 기능화를 하지 않으면 극성 용매에서 응집이 일어나 정상적인 실험을 진행할 수 없다. 또한 산처리를 통한 외벽 표면의 산화는 카복실기(carboxyl group)와 같은 ‘발판’ 기능기를 생성하기 위함이며, 이는 나노입자를 고정하는 부착점 역할을 하기 때문에 산처리를 통하여 외벽의 표면 활성 부위를 증가시켜 탄소나노튜브와 금속의 결합을 향상시킬 수 있다.⁶ 그러나 대부분의 복합체 제조 방법의 경우 화학기상증착법(thermal chemical vapor deposition, TCVD) 또는 수열합성법(hydro-

thermal method)과 같이 고온, 고압, 특정 기체 또는 진공의 조건하에 합성이 이루어진다. 이는 공정 시 까다로운 방법이기도 하며 고온, 고압의 조건으로 인해 위험이 동반되는 방법이기도 하다. 그러나 본 연구에서는 마이크로파 장비를 이용해 상대적으로 저온, 저압 조건에서 손 쉽게 하이브리드 복합체를 제조하였다.

금속 산화물 중 구리 산화물(copper oxide)은 수소 저장,⁵ 촉매·광촉매,⁷⁻¹⁰ 전도성 잉크,¹¹ 살균¹² 및 배터리 등의 많은 응용분야에 대한 특성으로 인해 연구가 진행중이다. 구리 산화물은 저렴하며 고분자와 쉽게 혼합되는 특성이 있으며 화학적, 물리적 특성 또한 비교적 안정적이다.

본 연구에서는 마이크로파 장비를 이용하여 다중벽 탄소나노튜브에 구리 산화물이 도메인(domain)을 이루며 생성되어 있는 복합체를 제조하였으며, 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 구조를 확인하고 에너지 분산형 분광기(energy dispersive spectrometry, EDS), X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD), 라만 분광기(Raman spectroscopy) 및 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectroscopy)를 이용해 특성을 분석하였다.

Experimental

실험에 사용된 다중벽 탄소나노튜브는 Nanocyl사의 NC-

[†]Corresponding author E-mail: leeshyun@hanyang.ac.kr

7000을 구매하여 사용하였다. 입자의 전구체로 사용된 copper (II) nitrate trihydrate (Sigma-Aldrich)는 구매 후 별도의 전처리 없이 사용하였다. 탄소나노튜브의 전처리 과정 중 비결정질 탄소 제거를 위해 muffle furnace를 사용하였고 정제를 위해 hydrochloric acid (2 N, 삼전순약), nitric acid (70%, 대정화금), sulfuric acid (98%, 대정화금)를 구매하여 사용하였다. 반응에 사용한 마이크로파 장비는 Monowave-400 (Anton Paar)을 사용하였다.

NC-7000을 실험에 사용하기 전 몇 가지 전처리 과정을 거쳤다. 먼저 비결정질 탄소를 제거하기 위해 muffle furnace를 이용해 450°C에서 2시간 동안 연소시켰으며, 이후 탄소나노튜브 합성 시 사용되었을 잔여 촉매들을 제거하는 정제과정을 위해 1 M hydrochloric acid 200 mL를 둥근 바닥 플라스크(250 mL)에 넣은 후 교반을 하며 60°C에서 24시간 동안 반응하였다. 이 때 안전을 위해 냉각환류장치(reflux condenser)로 반응 시 나온 증기를 다시 액화시켰다. 반응 후 3차 증류수로 수 회 세척하여 반응물을 얻어내 70°C 건조 오븐(dry oven)에서 24시간 건조 후 정제된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다. 이후 탄소나노튜브의 표면을 금속 염이 붙기 쉽게 만들어 주기 위해 2 M sulfuric acid와 60% nitric acid를 부피비 3:1의 비율로 둥근 바닥 플라스크(250 mL)에 넣은 후 교반을 하며 80°C에서 4시간 동안 반응시켰다. 이 또한 안전을 위해 냉각환류장치로 증기를 액화시켰으며, 반응 후 3차 증류수로 수 회 세척하여 반응물을 얻어내 70°C 건조 오븐에서 24

시간 건조 후 표면이 개질된 다중벽 탄소나노튜브를 수득하였다.

250 mL 비이커에 전구체인 금속 염(copper(II) nitrate trihydrate)을 각각 0.5 g, 1.0 g, 1.5 g 및 2.0 g을 넣은 후 3차 증류수를 5 mL를 넣고 분산시키기 위해 30분 간 초음파(sonication)처리하였다. 금속 염이 잘 분산된 비이커에 표면이 개질된 탄소나노튜브 0.03 g, EtOH 40 mL, 암모니아수 5 mL를 넣은 후 탄소나노튜브가 분산되도록 30분 간 탐침 초음파(probe sonication)처리하였다.

Microwave용 10 mL 바이알에 탄소나노튜브가 분산된 용액을 5 mL를 넣은 후 microwave에 170°C 조건으로 5시간 동안 반응시켰으며, 이 때 안전을 위해 170°C까지의 온도 상승 시간은 40분으로 설정하였다. 반응이 끝난 후 미반응 전구체와 형성된 잔여물을 제거하기 위해 용액을 원심분리로 3회 세척 후 70°C 건조 오븐에서 24시간 건조 후 수득하였다.

Results and Discussion

구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체의 구조를 분석하기 위해 TEM 분석을 실시하였고, EDS를 이용하여 원소분석을 실시하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)부터 Figure 1(d)까지 전구체인 copper(II) nitrate trihydrate를 합성 시 각각 0.5 g, 1.0 g, 1.5 g 그리고 2.0 g을 넣어주었다. TEM 이미지 결과 전구체의 양이 늘어날수록 생성된 도메인의 크

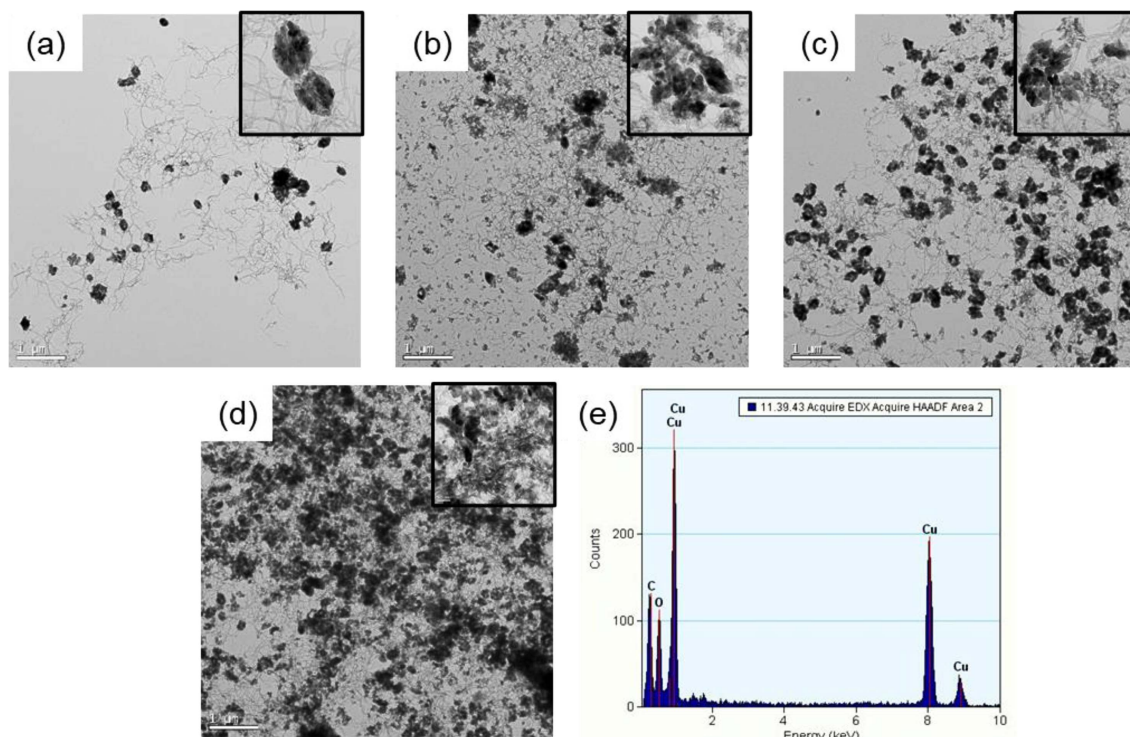


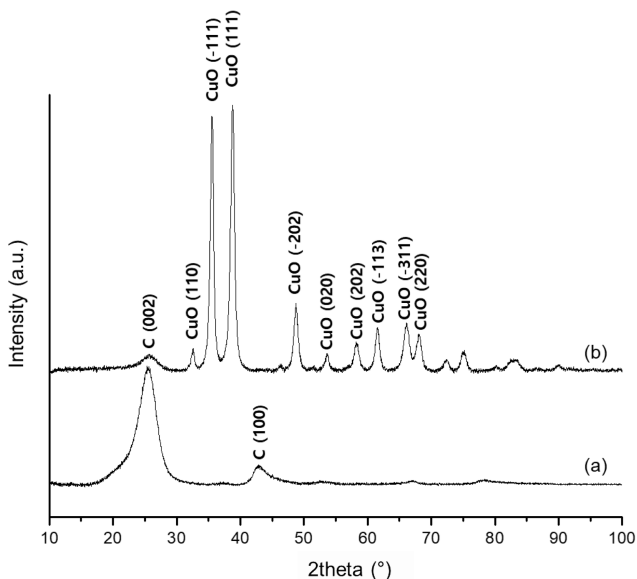
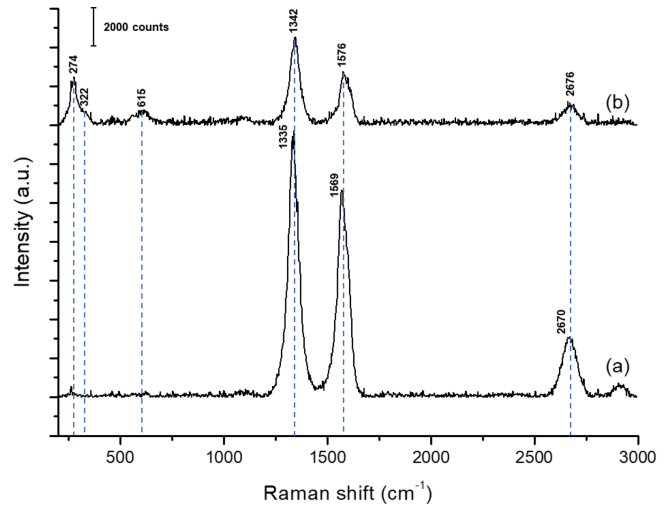
Figure 1. TEM images of MWCNTs@CuO composites depending on the precursor contents of (a) 0.5 g, (b) 1.0 g, (c) 1.5 g and (d) 2.0 g. (e) is the energy dispersive spectrum of composites.

Table 1. Number of Domains and Size Distribution of each Composites

Amount of Precursor (g)	Average size (nm)	Number of Domains
0.5	239 ± 60	40
1.0	348 ± 110	77
1.5	338 ± 74	123
2.0	341 ± 127	299

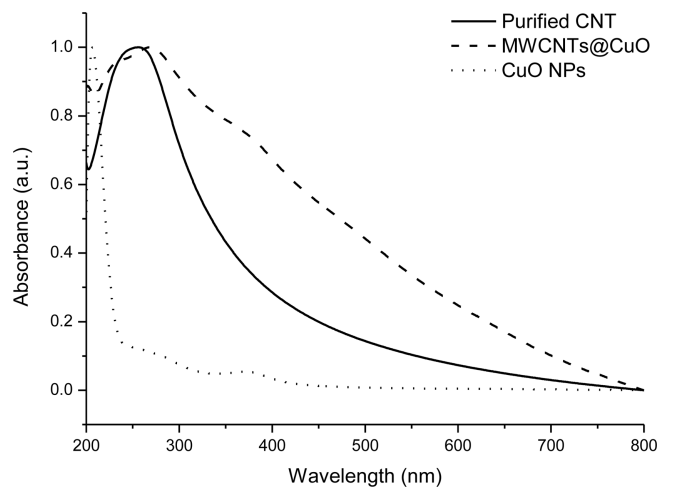
기와 분포가 늘어난 것을 확인하였으며, EDS 측정 결과 기관(template)으로 사용된 다중벽 탄소나노튜브의 탄소 피크(peak)와 구리산화물의 구리, 산소 피크를 확인하였다. 또한 각 전구체의 양에 따른 복합체의 구리 산화물 도메인의 수와 평균 크기를 Table 1에 나타내었으며, 도메인의 수는 전구체의 양이 늘어감에 따라 각각 약 40, 77, 123 및 299개로 확연히 증가하는 것을 확인하였다. 평균 크기의 경우 전구체 0.5 g의 복합체보다 1.0 g의 복합체인 경우 약 239 nm에서 약 348 nm로 증가하는 것을 확인하였고, 1.5 g의 복합체의 경우 전체적인 도메인의 수는 늘어났지만 평균 크기는 338 nm로 1.0 g의 복합체의 경우와 유사한 결과를 보였고 전구체 2.0 g의 복합체의 경우 평균 크기 341 nm로 1.0 g 부터 비슷한 값을 나타내는 것을 확인하였다.

구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체를 XRD를 이용해 특성화를 실시하였으며, Figure 2에 나타내었다. 정제된 다중벽 탄소나노튜브의 XRD 패턴인 Figure 2(a)는 25.70° 및 42.37°에서의 피크가 각각 C(002) 그리고 C(100)임을 보여주어 육방정계(hexagonal) 결정구조인 다중벽 탄소나노튜브를 나타냄을 확인하였다. 또한 구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체의 XRD 패턴인 Figure 2(b)는

**Figure 2.** XRD patterns of purified MWCNTs (a) and MWCNTs@CuO composites (b).**Figure 3.** Raman spectra of purified MWCNTs (a) and MWCNTs@CuO composites (b).

25.52에서 탄소나노튜브의 피크인 C(002)를 확인하였으며, 35.54°, 38.75° 및 48.75°에서 각각 CuO(-111), CuO(111) 그리고 CuO(-202)를 확인하여 해당 입자가 단사정계(monoclinic) 결정 구조를 가진 CuO(Tenorite)임을 확인하였다.

정제된 다중벽 탄소나노튜브와 구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체의 라만 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)인 정제된 다중벽 탄소나노튜브의 경우 1335 cm⁻¹에서 D peak, 1569 cm⁻¹에서 G peak 그리고 2670 cm⁻¹에서 2D peak가 나타나는 것을 확인하였다. Figure 3(b)인 구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체의 경우 기관으로 사용된 탄소나노튜브의 피크인 1342 cm⁻¹에서 D peak, 1576 cm⁻¹에서 G peak 그리고 2676 cm⁻¹에서 2D peak와 274 cm⁻¹, 615 cm⁻¹ 그리고 약 322 cm⁻¹에서 폭이 넓은 구리 산화물 피크가 동시에 관찰되었다. 이를 통해 구리 산화물의 영향으로 탄소나노튜브의 피크가 약 6-7 cm⁻¹ 이동했다는

**Figure 4.** UV-Vis spectra of purified MWCNTs, MWCNTs@CuO composites and CuO nanoparticles.

것으로 추론되며, 복합체의 경우 구리 산화물과 탄소나노튜브의 피크가 모두 관찰됨으로 인해 복합되어 있다는 것을 확인하였다.

정제된 다중벽 탄소나노튜브, 구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체 그리고 탄소나노튜브를 제외한 후 동일한 실험과정을 통해 얻은 구리 산화물 나노입자의 UV-Vis spectroscopy 분석을 통한 결과 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. 정제된 다중벽 탄소나노튜브의 경우 약 256 nm에서 흡수가 일어났으며, 구리 산화물 나노입자의 경우 약 206 nm, 274 nm 및 371 nm에서 흡수를 확인하였다. 그러나 구리 산화물이 형성된 다중벽 탄소나노튜브 복합체의 경우 약 236 nm, 268 nm 및 371 nm에서 피크를 확인하였고 236 nm와 268 nm의 피크는 분리된 것으로 보여 진다. 이는 복합체에서의 구리 산화물이 TEM 분석에서 확인했듯이 각각의 나노입자가 아닌 응집되어 도메인을 이루고 있기 때문에 기존의 구리 산화물 나노입자의 흡수 파장대보다 적색 이동하였으며, 적색 이동한 피크와 탄소나노튜브의 256 nm 피크가 서로 중첩되어 나타난 결과로 추론된다.

Conclusions

본 연구에서는 기계적 · 구조적 특성이 우수한 탄소나노튜브를 기반으로 사용하여 구리 산화물이 복합된 MWCNTs@CuO 복합체를 제조하였다. 기존의 탄소나노튜브@금속 산화물 합성 방법인 TCVD 또는 수열합성법은 진공이 필요하거나 고온, 고압 상태에서 합성하는 것에 비해 마이크로파 장비를 이용해 상대적으로 저온, 저압의 조건에서 쉽게 제조하였으며 TEM 분석을 통해 구리 산화물이 도메인을 이루며 탄소나노튜브와 복합되어 있는 결과를 확인하였다. 전구체의 양이 늘어갈수록 같은 면적대비 복합체에 형성되는 구리 산화물의 도메인크기와 분포가 평균 239 nm에서 348 nm, 약 40개에서 299개로 늘어나는 것을 확인하였다. 그 외에 EDS 성분 분석을 통해 구리 및 산소의 성분을 확인하였고, XRD 패턴으로 구리 산화물의 결정구조를 확인하였으며, Raman spectroscopy 및 UV-Vis spectroscopy 분석을 통해 광학적 특성을 확인하였다. 결론적으로 구리 산화물의 저렴하고 구조적으로 안정성을 가지기 때문에 산업적으로 응용성이 뛰어난 구리 산화물을 물리적 특성이 우수한 탄소나노튜브와의 복합체를 쉬운 방법으로 제조할 수 있었으며 이를 통해 관련 응용분야에 적용될 소재가 될 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 한국연구재단의 신진연구지원사업(2019R1C1C1009427)과 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(20015991)과 경기도의 경기도지역협력

연구센터(GRRC) 사업(GRRC 2020-B03), 2020년도 한국고무학회 신양장학금 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. Endo, M. S. Strano, and P. M. Ajayan, "Potential applications of carbon nanotubes", *Carbon Nanotubes*, **111**, 13 (2007).
2. D. Y. Kim, M. J. Kim, G. Sung, and J. Y. Sun, "Stretchable and reflective displays: materials, technologies and strategies", *Nano Convergence*, **6**, 1 (2019).
3. F. Wang, S. Arai, and M. Endo, "Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process", *Electrochem. Commun.*, **6**, 1042 (2004).
4. R. Mohan, A. M. Shanmugharaj, and R. S. Hun, "An efficient growth of silver and copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotube with enhanced antimicrobial activity", *J. Biomed. Mater. Res.*, **96B**, 119 (2011).
5. S. ullah Rather, "Hydrogen uptake of cobalt and copper oxide-multiwalled carbon nanotube composites", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 11553 (2017).
6. K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, and D. H. Fairbrother, "Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments", *Carbon*, **49**, 24 (2011).
7. M. Gopiraman, S. G. Babu, Z. Khatir, W. Kai, Y. A. Kim, M. Endo, R. Karvembu, and I. S. Kim, "An efficient, reusable copper-oxide/carbon-nanotube catalyst for N-arylation of imidazole", *Carbon*, **62**, 135 (2013).
8. J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, and S. H. Tang, "Preparation and Characterization of CuO Nanocrystals", *J. Solid State Chem.*, **147**, 516 (1999).
9. K. Zhang, J. M. Suh, T. H. Lee, J. H. Cha, J. W. Choi, H. W. Jang, R. S. Varma, and M. Shokouhimehr, "Copper oxide-graphene oxide nanocomposite: efficient catalyst for hydrogenation of nitroaromatics in water", *Nano Convergence*, **6**, 1 (2019).
10. V. B. Nam, T. T. Giang, S. Koo, J. Rho, and D. Lee, "Laser digital patterning of conductive electrodes using metal oxide nanomaterials", *Nano Convergence*, **7**, 1 (2020).
11. M. Tomonari, K. Ida, H. Yamashita, and T. Yonezawa, "Size-Controlled Oxidation-Resistant Copper Fine Particles Covered by Biopolymer Nanoskin", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 2468 (2008).
12. N. Cioffi, L. Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Bleve-Zacheo, M. D'Alessio, P. G. Zambonin, and E. Traversa, "Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties", *Chem. Mater.*, **17**, 5255 (2005).