

탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 연구현황

차승일* · 김경태 · 이경호 · 모찬빈 · 홍순형

Research Status on the Carbon Nanotube Reinforced Nanocomposite

Seung I. Cha, Kyung T. Kim, Kyung H. Lee, Chan B. Mo and Soon H. Hong

Key Words : Carbon nanotube, Nanocomposite, Research status

ABSTRACT

Carbon nanotubes(CNTs), since their first discovery, have been considered as new promising materials in various fields of applications including field emission displays, memory devices, electrodes, NEMS constituents, hydrogen storages and reinforcements in composites due to their extra-ordinary properties. The carbon nanotube reinforced nanocomposites have attracted attention owing to their outstanding mechanical and electrical properties and are expected to overcome the limit of conventional materials. Various application areas are possible for carbon nanotube reinforced nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes. Carbon nanotube reinforced polymer matrix nanocomposites have been fabricated by liquid phase process including surface functionalization and dispersion of CNTs within organic solvent. In case of carbon nanotube reinforced polymer matrix nanocomposites, the mechanical strength and electrical conducting can be improved by more than an order of magnitude. The carbon nanotube reinforced polymer matrix nanocomposites can be applied to high strength polymers, conductive polymers, optical limiters and EMI materials. In spite of successful development of carbon nanotube reinforced polymer matrix nanocomposites, the researches on carbon nanotube reinforced inorganic matrix nanocomposites show limitations due to a difficulty in homogeneous distribution of carbon nanotubes within inorganic matrix. Therefore, the enhancement of carbon nanotube reinforced inorganic nanocomposites is under investigation to maximize the excellent properties of carbon nanotubes. To overcome the current limitations, novel processes, including intensive milling process, sol-gel process, in-situ process and spark plasma sintering of nanocomposite powders are being investigated. In this presentation, current research status on carbon nanotube reinforced nanocomposites with various matrices are reviewed.

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1991년 처음 발견된 이후 높은 강도, 열 및 전기전도도, 수소저장능력, 고표면적, 전자방출특성 등의 우수한 특성으로 인하여 FED 디스플레이, 메모리 소자, 전극재료 및 복합재료 강화재 등 여러 분야에

서 기존 소재의 한계를 극복할 수 있는 대안으로 각광받고 있다. 특히 탄소나노튜브가 강화된 나노복합재료는 탄소나노튜브의 우수한 물성과 섬유형태의 형상, 10nm 수준의 작은 직경으로 인하여 기존 소재의 한계를 극복할 수 있는 새로운 가능성을 제시할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 1998년 이후 고분자 기지를 시작으로 탄소나노튜브/고분자, 탄소나노튜브/금속 및 탄소나노튜브/세라믹 나

* 한국과학기술원 재료공학과

표 1. 탄소나노튜브 및 강화재용 소재의 물리적 특성 비교

Materials	Diameter (μm)	Strength (GPa)	Young's Modulus (GPa)	Thermal Conductivity (W/mK)	Density (g/cm 3)
Boron	140	3.3~4.0	370~400	100~200	2.3~2.5
SiC	15~145	2.9~4.0	210~400	70~110	2.5~3.5
Al_2O_3	20	1.5	380	30	3.9
Carbon fiber	7~13	2.1~5.0	240~500	250~600	1.7~2.1
Aramid fiber	12	3.0~3.6	70~180	0.3	1.4

노복합재료의 제조공정과 특성에 관한 관심이 집중되고 있지만, 현재까지 일부의 진보와 함께 해결해야 할 기술적 문제점이 공존하고 있다.

본 연구에서는 탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 연구 현황을 파악하고, 탄소나노튜브 강화

나노복합재료의 가능성과 문제점을 검토하고자 한다. 또한 연구현황 분석을 통하여, 탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 제조를 위한 새로운 공정을 제시하고 그 가능성을 타진해 보고자 한다.

표 2. 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 주요 연구 현황

Researcher	Reinforcement	Matrix	Fabrication	Form	Performance
O. Lourie et al. (1998)	SWNT	Epoxy			Verify effect of curing shrinkage in CNT/epoxy system
L. S. Shaffer et al. (1999)	SWNT (~60wt%)	Poly(vinyl alcohol) PVOH	Mixing of oxidized & dispersed CNTs with solution of PVOH	Film	Small increasing of elastic modulus Insulator/conductor transition with increasing CNT volume fraction
Z. Jia et al. (1999)	SWNT	PMMA	Mixing of pretreated CNT by AIBN and solution of PMMA	Film	Verify chemical bonding between CNT surface and matrix
D. Qian et al. (2000)	MWNT (0.5vol%)	PS	Mixing of dispersed CNTs with solution of PS	Film	42% enhancement of elastic modulus 25% enhancement of strength
X. Gong et al. (2000)	CNT (~1wt%)	Epoxy	Mixing of surfactant assisting dispersed CNTs with epoxy solution	Film	30% enhancement of elastic modulus
R. Andrew et al. (1999)	SWNT	Pitch	Mixing of dispersed CNTs with melted Pitch and spinning	Fiber	150% enhancement of elastic modulus 90% enhancement of strength 340% enhancement of electric conductivity
B. Vigolo et al. (2000)	SWNT	PVA	Injection of CNTs within PVA solution and spinning	Fiber & Ribbon	1000times enhancement of electric conductivity 9~15GPa elastic modulus
A. A. Mamedov et al. (2002)	SWNT	PMMA	Repeated dipping of dispersed CNT and PMMA solution	Film	20 times enhancement of strength

2. 탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 기술 현황

2.1 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료

탄소나노튜브는 표 1에서와 같이 기존의 강화재보다 우수한 기계적 성질과 열 및 전기 전도도를 보이고 있다(1). 탄소나노튜브 고분자 나노복합재료는 1998년 이후 고강도, 고탄성 및 고전도도 소재로 연구가 집중되고 있다. 특히 탄소나노튜브의 높은 전기 전도도를 이용한 전도성 고분자 복합재료 개발과 탄소나노튜브의 고강도, 고탄성을 이용한 복합재료의 개발이 관심을 끌고 있다. 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료는 주로 용매내에 분산된 탄소나노튜브와 액상상태의 고분자를 혼합하여 경화시킴으로써 제조하고 있다. 현재까지 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 연구는 주로 film 형태와 섬유형태로 진행되고 있으며, polystyrene, PMMA 및 에폭시등 여러가지 기지가 이용되고 있다(2~8). 표 2에 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 연구 사례를 정리하였다. 표 2에서 같은 기지와 비슷한 공정으로 제조된 나노복합재료에서 기계적 성질의 차이가 크게 나타나고 있다. 이와 같은 원인은 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 기계적 성질이 탄소나노튜브의 분산 정도와 탄소나노튜브/고분자 기지사이의 계면 강도

에 의해 결정되기 때문이다. 향후 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 기계적 성질이 신뢰성을 얻기 위해서는 탄소나노튜브의 균일 분산과 탄소나노튜브/고분자 계면의 제어에 관한 기술의 개발이 요구되고 있다.

2.2 탄소나노튜브/금속 및 탄소나노튜브/세라믹 나노복합재료

탄소나노튜브/금속 및 탄소나노튜브/세라믹 나노복합재료는 탄소나노튜브/고분자 복합재료에 비해 연구가 미흡하게 진행되고 있다. 이는 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료에서와 같은 액상공정이 불가능하여 탄소나노튜브의 균일 분산이 어렵기 때문으로 고려된다. 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 주로 분말야금법에 의해 제조되고 있다. 초기 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 탄소나노튜브 분말과 Al, Ti 및 Cu 분말을 볼밀링등으로 혼합하여 별크화시키는 방법으로 제조되었다. 그러나 위의 공정으로 제조된 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 탄소나노튜브의 응집과 탄소나노튜브/금속의 약한 계면강도로 인하여 탄소나노튜브의 물성에 의해 기대되는 만큼을 성능을 보이지 못하고 있다(9~15). 탄소나노튜브/세라믹 나노복합재료의 경우, 탄소나노튜브/금속 나노복합재료와 같이 일반 분말공정으로는 성능의 개선이 이루어지지 않고 있다. 그러나 최근 탄소나노튜브를 나노크기

표 3. 탄소나노튜브/금속 및 탄소나노튜브/세라믹 나노복합재료의 주요 연구 현황

Researcher	Reinforcement	Matrix	Fabrication	Form	Performance
H. Dai et al. (2000)	SWNT	Co, Ni	electroless plating	Metal coated CNTs	Investigation of CNT/metal interface
K. Ito et al. (1998)	SWNT	Ti, Al	Mixing of CNTs and Ti,Al Powder and Hot Pressing	Bulk	80% increasing of elastic modulus in Ti Strength decreases in Al
S.R. Dong et al. (2001)	SWNT	Cu	Mixing of CNTs and Cu powder and hot pressing	Bulk	10% strength enhancement
B. Q. Wei (1999)	SWNT	Al	Mixing of CNTs and Al powder and hot pressing	Bulk	superconductivity like behavior at cryogenic condition conductivity decrease at RT
A. Peigney et al. (2003)	SWNT	Ceramic/metal	Deposite SWNT on powder surface (composite powder) and hot pressing	Bulk	Slightly increases in toughness
G.-D. Zhan et al (2003)	SWNT	Alumina	Mixing of dispersed CNT and Nano alumina powder and SPS	Bulk	300% toughness enhancement degradation of hardness
J. Ning et al (2003)	SWNT	Silica	Disperse CNT by surfactant and mixing TEOS Obtain composite powder by sol-gel process and hot pressed	Bulk	200% toughness enhancement with 100% bending strength enhancement



그림 1. (a)분자수준 혼합법으로 제조된 탄소나노튜브/CuO 나노복합분말의 TEM 사진 및 (b) 분자수준 혼합법으로 제조된 나노복합분말을 spark plasma sintering 공정을 이용하여 소결한 탄소나노튜브/알루미나 나노복합재료의 파면

의 알루미나 분말과 혼합하여 기지의 파괴인성을 3 배 이상 증가시킨 결과가 발표되었다(9). 또한 표 3에서와 같이 탄소나노튜브/실리카 나노복합재료를 콜-겔 공정으로 이용하여 제조함으로써, 3 배 이상의 굽힘강도를 얻을 결과가 발표되었다(10). 이상의 결과에서와 같이 탄소나노튜브/금속 및 탄소나노튜브/세라믹 나노복합재료의 제조를 위해서는 기존의 공정보다 미세한 수준에서의 공정제어가 요구된다.

탄소나노튜브/세라믹 나노복합재료 제조를 위하여 본연구에서는 분자수준의 혼합공정으로 이용하여 그림 2 와 같은 탄소나노튜브/알루미나 나노복합분말을 제조하였다. 탄소나노튜브/알루미나 나노복합분말은 탄소나노튜브가 알루미나 분말내에 균일하게 분산되어 있으며, spark plasma sintering 공정을 이용하여 소결하는 경우 그림 2(b)에서와 같이 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 탄소나노튜브/알루미나 나노복합재료를 제조할 수 있다.

3. 결론

탄소나노튜브가 갖는 여러가지 우수한 물성으로 인하여 탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 개발이 집중적으로 연구되고 있다. 그러나 탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 성능은 기대에 못미치고 있으며, 이는 주로 탄소나노튜브의 균일분산 및 탄소나노튜브/기지 계면 강도 문제로 인하여 야기되고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 분자수준 혼합 공정을 이용하여 탄소나노튜브가 알루미나 기지내에 균일하게 분산된 탄소나노튜브/알루미나 나노복합재료를 제조할 수 있었다.

참고문헌

- (1) R. H. Baughman et al., Carbon nanotubes – the route toward applications. *Science* **297**, 787-792 (2002)
- (2) O. Lourie et al., Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1638-1641 (1998)
- (3) M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites, *Advanced Materials*, **11**(11), 937-941, (1999)
- (4) Z. Jia et al., Study on poly (methyl methacrylate)/carbon nanotube composite, *Mater. Sci. Eng. A*, **271** (1-2), 395-400 (1999)
- (5) D. Qian et al., Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(20), 2868-2870 (2000)
- (6) X. Gong et al., Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites, *Chemistry of Materials*, **12**(4), 1049-1052 (2000)
- (7) R. Andrews et al., Nanotube composite carbon fibers, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(9), 1329-1331 (1999)
- (8) B. Vigolo et al., Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, **290**, 1331-1334 (2000)
- (9) G-D. Zhan et al., Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nature Materials*, **2**, 38-42 (2003)
- (10) S. Rul et al., Carbon nanotubes prepared in situ in a cellular ceramic by the gelcasting-foam method, *J. European Ceramics*, **23**, 1233-1241 (2003)
- (11) J. Ning et al., Surfactant assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites, *Ceramic International*, in press
- (12) S. R. Dong, J. P. Tu and X. B. Zhang, An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng.*, **A313**, 83-87 (2001)
- (13) Y. Zhang et al., Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction, *Chemical Physics Letters*, **331**, 35-41 (2000)
- (14) T. Kuzumaju et al., Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite, *J. Mat. Res.*, **13**(9), 2445-2449 (1998)
- (15) C. L. Xu et al., Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties, *Carbon*, **37**, 855-858 (1999)