

# 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 연구개발 동향

민병길

## 1. 나노복합재료(Nanocomposites)

20세기 말 나노미터 수준의 극미세 영역에서 새로운 양자현상과 우수한 특성이 발견되면서 나노테크놀로지(NT)라는 새로운 영역이 태동돼 정보통신·의약·소재·환경 및 에너지 등의 분야에서 21세기를 선도해 갈 미래 과학기술로 각광받고 있다. 그 중에서도 기존 소재의 한계를 뛰어 넘는 나노충전재/고분자 혼성체인 고분자 나노복합재료가 차세대 복합재료로서 큰 관심을 끌고 있다.

고분자 나노복합재료에 사용되는 나노 충전재로는 2차원 판상의 나노클레이가 대표적이며, 최근 들어 3차원 입자형태의 POSS(polyhedral oligosilsesquioxane)와 1차원 나노섬유형태인 탄소나노튜브(CNT)가 등장하여 많은 연구가 이루어지고 있는데(그림 1), 본 고에서는 가장 기대가 큰 핵심적인 소재인 CNT를 활용한 고분자 나노복합재에 관해서 논하고자 한다.

## 2. CNT/고분자 나노복합재료

CNT는 1991년 Iijima 박사에 의해 최초로 발견된 이후,<sup>1</sup> 우수한 전도성, 높은 강도 및 탄성계수, 낮은 마찰계수 등 우수한 특성들이 밝혀짐에 따라 도전성 소재 및 고강도 구조용 소재분야에 그 활용성 검토가 활발히 이루어져 왔다.

CNT는 그 자체로도 디스플레이분야, 연료전지 등 에너지분야 소재로 사용이 연구되고 있지만, 도전성이나 기계적 특성을 발현시키기 위해서는 미세분말

상태인 구조적인 특징으로 인해 그 자체만으로는 특성의 발현이 어렵고, 반드시 기지재료나 기판 등 다른 소재와 함께 복합화하는 것이 요구된다. 따라서 CNT를 고분자에 혼성화시킨 고분자 나노복합재료에 대한 연구가 필연적이라고 할 수 있다.

그러나 지금까지 CNT 기반 제품의 개발은 실용화 수준 가격과 양 만큼 CNT자체를 공급하는 것이 여의치 않아 지연되고 있다. 단벽나노튜브(SWNT)는 CNI, Carbon Solutions, Inc. 등을 통해 구입이 가능하나 아직 가격이 g당 수백불 수준(정제 제품)으로서 고분자 복합용으로 사용하기에는 고가이며 공급량도 제한적이다. 국내에서도 일진 나노텍 등에서 제공은 하고 있으나 아직 공급이 원활하다고 할 수 없다. 다중벽나노튜브(MWNT) 경우 초기에는 hyperion catalysis international에 의해 고분자수지에 복합된 형태로 공급되었으며, 최근에 들어 국내의 일진 나노텍, 나노미래를 비롯해 CNI, Showa Denko, Thomas Swan, and Nanocyl 등에 의해 상당수준의 양으로 공급이 되고 있으며 가격도 g당 2,000~4,000원 수준

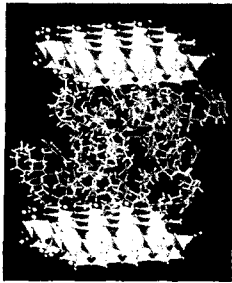


민병길

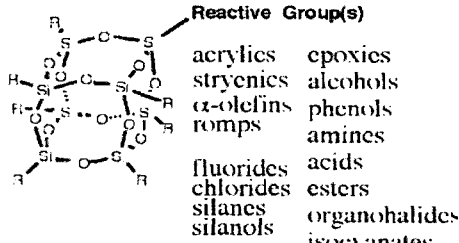
- 1981 서울대학교 섬유공학과(학사)
- 1993 서울대학교 섬유공학과(박사)
- 1984~1996 KIST 고분자부 연구원/선임연구원
- 1994~1995 IBM Almaden Research Center Visiting Scientist
- 2001~2002 미국 Georgia Tech 연구교수
- 1996~현재 금오공과대학교 신소재시스템공학부 교수

### R&D Trend of CNT/Polymer Nanocomposites

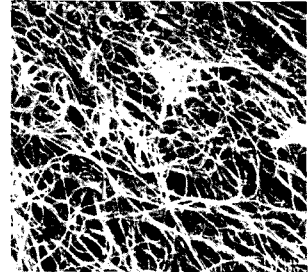
금오공과대학교 신소재시스템공학부 (Byung Gil Min, School of Advanced Materials & System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Yangho-dong, Gumi 730-701, Korea) e-mail: bgmin@kumoh.ac.kr



나노클레이



POSS



탄소나노튜브

그림 1. 고분자 나노복합재료에 사용되는 나노 충전제.

으로 SWNT에 비해서는 낮은 가격이다.

새로운 제품으로 시장에 진출하기 위해서는 기존 제품에 없는 독특한 기능을 가지고 있거나, 기존 시장을 대체할 정도의 높은 성능향상(1 order 즉, 10배 정도)을 나타내어야 한다. 또한 SWNT가 가장 관심을 끄는 형태이긴 하지만, 여러 가지 제한적 문제점을 가지고 있기 때문에  $sp^2$ 형 탄소재로서 SWNT, MWNT, nanofibers, 기타 나노구조 탄소 중 어느 것이 가장 현실성이 있는지 고려해 보아야 한다. 고분자 수지에 CNT를 공급할 경우 전기적 성질의 활용을 위해서는 1 wt% 이하, 기계적 성질의 활용은 5 wt% 이하에서 제품화하여야 한다고 볼 때, MWNT 복합재료 분야는 비즈니스 측면에서 연구를 시작하기에 좋은 시점에 있다고 할 수 있다.

강철보다 인장강도가 8배나 높고 구리보다 열전도성이 5배가 큰 CNT는 새로운 종류의 복합재료를 만들 수 있는 소재로서, 고분자수지에 도입하면 전기적, 기계적, 열적 성질을 기존의 카본블랙이나 미세금속 분말과 같은 충전제에 비해 월등하게 발휘할 수 있는 잠재성을 가지고 있다. CNT가 이와 같은 특출한 물리적 성질을 가지고 있지만, CNT를 고분자수지에 도입하는 것은 탄소재료의 표면화학적 성질로 인해 용이하지 않다. 매트릭스 내에서 상분리, 응집, 낮은 분산성과 좋지 않은 접착성을 극복하는 것이 나노복합재료에서는 가장 중요한 요건이다. 이런 문제점을 극복하기 위해 물리적 또는 화학적 방법으로 CNT의 표면을 처리하는 방법이 동원되고 있다.

### 3. CNT의 표면개질의 의한 분산성 및 계면 접착력 향상

CNT 그 자체로는 고분자 수지에 대한 결합력이 한계가 있어 그림 2와 같이 균열이 발생할 때 힘이 충



그림 2. 표면처리를 하지 않은 CNT로 만든 복합재료의 파괴 메커니즘.

분하게 CNT에 전달되지 못하고 CNT가 빠져나오는 pull-out 현상이 나타난다. 이를 해결하기 위해 CNT 표면을 개질하는 방법에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

CNT의 분산성을 향상시키고, 매트릭스와의 계면 접착력을 향상시키는 방법으로는 비공유결합을 이용하는 물리적 방법과 공유결합 CNT 표면에 도입하는 화학적 방법이 있다. 화학적 방법으로는 튜브표면에 관능기를 도입하여 매트릭스와 화학적 공유결합을 형성시키는 방법이 많이 시도되고 있고, 물리적 방법으로는 비록 공유결합 강도의 5% 정도 밖에 되지 않지만 더 많은 위치와 결합할 수 있는 수소결합이나 반데르 발스 결합 같은 2차 결합을 이용하는 것이 있다.

#### 3.1 CNT의 물리적 표면개질

비공유결합에 의한 개질은 반 데르 발스힘을 이용하거나 고분자로 미리 나노튜브를 둘러싸는(wrapping) 방법, 그리고 계면활성을 가진 화합물로 CNT를 처리하는 방법 등이 있다. 비공유결합 개질은 CNT를 손상시키지 않아 고유의 물성을 저하시키지 않는 장점이 있는 반면 계면접착력이 불충분하여 충분한 응력 전달이 이루어지지 않는 단점도 있다. 그림 3은 폴리카보네이트(PC)/MWNT 복합재료의 파단면을 보

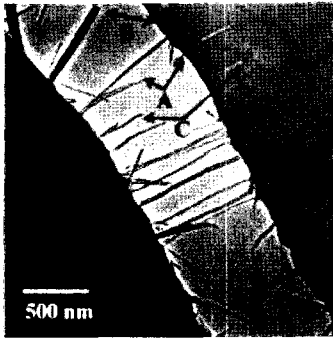


그림 3. 폴리카보네이트(PC)/MWNT 복합재료의 파단면에서 PC가 나노튜브를 wrapping 하고 있는 형태.

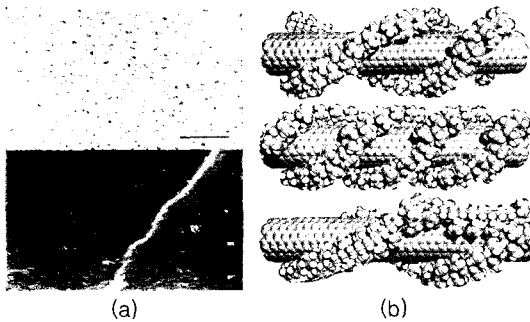


그림 4. 물속에 계면활성제로 분산시킨 SWNT로부터 얻은 CNT 종이(a의 위)와 PVP로 wrapping한 SWNT를 물에 분산시켜 얻은 종이(a의 아래). SWNT에 대한 PVP의 wrapping 거동 시뮬레이션(b).

여주는 전자현미경 사진으로서 PC로 wrapping된 CNT를 잘 보여주고 있다.<sup>2</sup>

O'Connel 등은<sup>3</sup> 물속에 계면활성제를 첨가하여 SWNT를 분산시키는 일반적인 방법으로 얻은 나노튜브 종이(일명 Bucky paper)와 수용성 고분자인 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 SWNT를 6:4로 혼합하여 wrapping 처리한 다음, 물속에 분산시켜 만든 종이를 비교하였다. 그림 4와 같이 계면활성제로 분산시켰을 경우 SWNT가 rope(반 데르 발스 힘으로 인해 수십 개의 SWNT가 다발로 결집되어 있는 상태를 일컫는 용어)상태로 분산되어 있는 반면에 미리 PVP를 wrapping한 경우에는 개개의 나노튜브로 분산되어 있음을 알 수 있다.

Kumar 등은<sup>4</sup> 헬릭스 구조를 가지는 폴리아크릴로니트릴(PAN)도 SWNT를 wrapping한다고 보고하였다. 그림 5에서와 같이 용액중에서 PAN과 SWNT를 6:4로 혼합한 후 건조한 필름을 관찰하면, 원래 굵기 20 nm 정도의 SWNT rope가 PAN속에서 40 nm

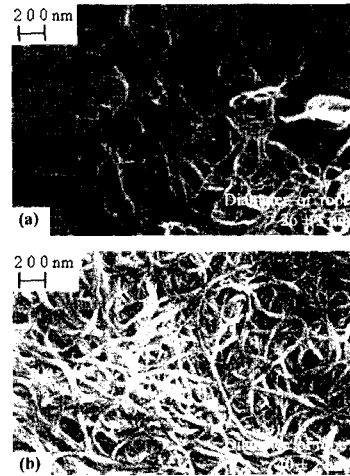


그림 5. (a) 분말상태의 HiPCO SWNT, (b) PAN/SWNT (60/40) 필름.

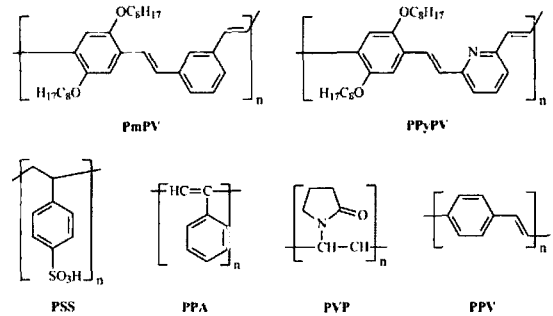


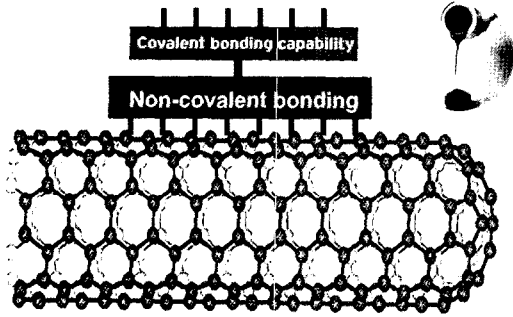
그림 6. 비공유결합으로 CNT를 개질시키는 시도가 된 고분자들.

정도로 되어 wrapping 이 이루어진 것을 보여주고 있다.

그 외에도 그림 6과 같은 다양한 고분자를 이용해서 비공유결합으로 CNT를 개질시키는 시도가 행하여지고 있다.

실용화된 예로서는 Zyvex사(www.zyvex.com)의 NanoSolve®를 들 수 있다. Zyvex사는 다기능 “bridge” 개념의 CNT 표면처리 기술로서 다양한 수치 내에서 CNT 분산성을 향상시키는 기술을 상업화하여 공급하고 있다. 이 “bridge”는 크게 두 부분으로 구성되는데, 한 성분은 CNT에 접착을 하고 다른 성분은 여러가지 용도에 적용될 수 있도록 되어 있어 사용자의 요구에 따라 다양하게 공급하고 있다(그림 7).

Zyvex사는 이와 같은 성능을 발휘하는 “bridge” 물질을 NanoSolve®라는 상표명으로 공급하고 있는데, 그림 8의 예에서와 같이 표면처리에 의해 양호한 계면접착성을 얻을 수 있다고 소개하고 있다. 세



© Copyright 2004. Zyvex Corporation. All Rights Reserved

그림 7. Zyvex사의 NanoSolve® 기술을 보여주는 모식도. 나노튜브와는 비공유결합을 형성하고 수지와는 공유결합을 할 수 있는 계면활성물질.



그림 8. NanoSolve® 기술로 표면처리한 CNT를 혼입한 폴리카보네이트 복합재료의 파쇄단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진(Zyvex사 자료).

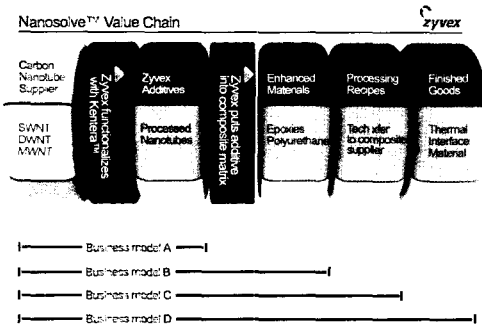


그림 9. Zyvex 사의 NanoSolve® 기술의 value chain.

계의 나노튜브 생산업체에서 이 기술을 인정하여 Zy-  
vex사와 그림 9와 같은 협약을 맺고 있다.

이 외에도 MWNT 표면을 에칭으로 활성화한 후  
폴리스티렌을 플라즈마법으로 증착시켜 분산성을 향  
상시킴으로써 계면결착력을 증대시켜 복합재료의 기  
계적 성질을 향상시키는 연구도 보고되고 있다.<sup>5</sup>

### 3.2 CNT의 화학적 개질

CNT에 공유결합으로 기능성기를 도입하는 화학적  
방법은 매트릭스로부터 힘을 효과적으로 CNT로 전  
달 하는 장점이 있는 반면에 CNT를 손상시킬 수가  
있어 오히려 보강효과의 저하를 초래할 수도 있다.<sup>6</sup>

탄소섬유의 표면개질 방법을 이용해서 진한 황산/질  
산액에서 CNT를 처리하여 CNT 표면에 극성기를 도  
입하는 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 이 외에도  
Jia 등은<sup>7</sup> CNT/poly(methyl methacrylate) (PMMA)  
복합체에서 AIBN 개시제에 의해 CNT의  $\pi$ -결합이  
깨어지고 CNT와 매트릭스 수지 사이에 C-C결합이  
존재할 수 있다고 보고하였다. Gong 등은<sup>8</sup> CNT/에폭  
시 복합체에서 비이온성 계면활성제를 함께 처리하는  
방법으로 1 wt%의 함량으로 30%의 탄성률 향상을  
얻었다고 보고하였다.

### 4. CNT/고분자 나노복합재료의 가공 방법

#### 4.1 동시중합(*in-situ* polymerization)에 의한 복합화

동시 중합법은 CNT를 보다 효과적으로 분산시킬  
수 있는 장점이 있어 많이 시도되고 있다. Kumar 등  
은<sup>10</sup> 고성능 고분자인 폴리벤즈옥사졸(PBO)을 폴리인  
산 용액에서 중합할 때 SWNT를 혼입하여 복합물을  
얻고 이를 액정방사하여 얻은 섬유가 5 wt%의 SWNT  
함량에서 물성이 50% 향상되었다는 보고를 하였다.  
Tang 등은<sup>11</sup> MWNT와 poly(phenylacetylene) (PPAs)  
를 동시중합하였을 때 PPAs가 CNT를 wrapping하  
여 THF, 톨루엔, 클로로포름, 1,4-디옥산 등의 일반  
유기용매에 쉽게 용해된다고 보고하였다. Fan 등은<sup>12,13</sup>  
폴리피롤(PPY)과 MWNT를 동시중합하여 PPY가  
MWNT를 wrapping 한다는 결과를 얻었다. 또한,  
Cochet 등은<sup>14</sup> 폴리아닐린(PANI)과 MWNT를 동  
시 중합하여 PANI와 MWNT 화학적 결합이 생성되  
어 효과적인 응력의 전달이 이루어진다고 보고하였  
다. T-M. Wu 등도<sup>15</sup> PANI와 MWNT를 동시중합하  
여 얻은 복합재료에서 MWNT의 분산이 양호하여 결  
과적으로 복합재료의 전도성이 한 지수(one order)

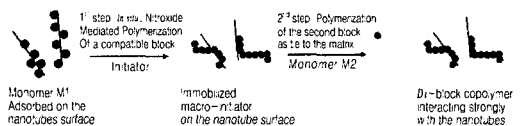


그림 10. CNT/고분자 동시중합 메커니즘.<sup>9</sup>

상승하였다고 보고하였다. Velasco-Santos 등은<sup>16</sup> CNT와 PMMA를 동시중합여할 때 CNT 표면에 -COOH기가 도입되어 복합재료의 물성이 향상된 결과를 얻었다(그림 10).

#### 4.2 용액 복합화(Solution Mixing)

CNT는 대부분의 용매에 그 자체로는 분산이 용이하지 않으나 초음파처리(sonication)에 의해 상당수준의 분산을 얻을 수 있다. 분산성이 양호한 용매로는 유기용매로서는 DMF를 들 수 있고, 무기용매 중에서는 황산, 질산 등의 강산이 있으며, 물속에서는 계면활성제에 의해 좋은 분산성을 얻을 수 있다.

아직 점도가 높은 용융상태에서 직접 CNT를 효과적으로 분산시키는 것이 용이하지 않기 때문에, 상대적으로 점도가 낮아 CNT를 분산시키기가 용이한 용액상태에서 CNT를 복합화하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

Kumar 등은 용액가공성 고분자인 PBO,<sup>9</sup> PAN,<sup>17</sup> 폴리이미드,<sup>18</sup> 수용성 고분자인 PVA<sup>19</sup> 용액에 SWNT를 분산시키고 이로부터 얻은 섬유 또는 필름의 물성을 조사하여 기계적 특성이 향상되는 결과를 얻었다. 그러나 아직 SWNT의 exfoliation은 충분하지 않으며, 특히 수용액에서 가공하는 경우 계면활성제를 사용하는데 섬유 또는 필름을 제조한 후 잔존 계면활성제가 영향을 미칠 수 있는 문제점이 있다. DMSO 용매를 사용하여 PVA/SWNT 용액을 얻은 경우 그림 11에

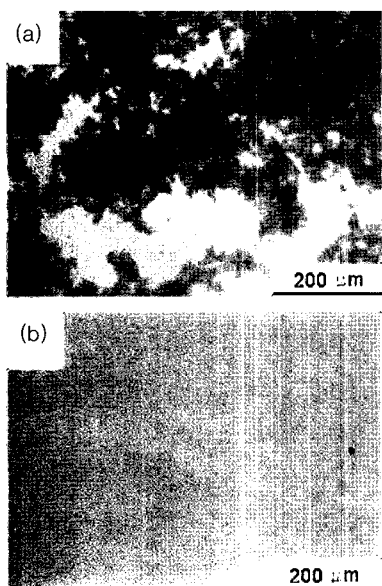


그림 11. DMSO/SWNT(a), DMSO/SWNT/PVA(b) 용액의 광학현미경 사진.<sup>20</sup>

서와 같이 SWNT만을 분사시켰을 때에는 어느 정도 응집이 관찰되지만, 여기에 고분자인 PVA를 용해시켰을 경우에는 점도효과로 인해 양호한 CNT 분산성을 얻을 수가 있다.<sup>20</sup> 또한 이로부터 얻은 섬유의 파단면에서 CNT가 매트릭스 사이에 양호한 결합력이 존재함을 알 수 있다(그림 12).

Min 등은<sup>21</sup> DMF 용액에서 제조한 PAN/SWNT 복합필름의 표면을 AFM으로 관찰하여(그림 13) SWNT가 약간의 exfoliation을 보이나 전체적으로는 다발로 존재하며 이들이 네트워크로 엮여 있어 효과적으로 전도성을 향상시키는 것으로 결론을 내리고 있다.

#### 4.3 용융복합화(Melt Mixing)

용융가공은 용액가공에 비해 경제적인 측면에서 유리하고, 대부분의 범용 고분자들이 열가소성이기 때문에, CNT를 이용하여 도전성 또는 고성능 복합재료를 용융가공을 통해 만들고자 하는 것은 당연한 시도라고 할 수 있다. Hyperion사에서는 다양한 열가소성 수지에 MWNT를 15~20 wt% 함유한 마스터배치 칩을 공급하고 있다(표 1).

Wu 등은<sup>22</sup> PET/PVDF 블렌드에 CNT를 혼입하고 용융 가공하여 기계적 성질과 전기적 성질이 향상된 결과를 얻었다. 그러나 그림 14에 나타낸 바와 같



그림 12. PVA/SWNT 복합섬유의 파괴단면 구조.<sup>20</sup>

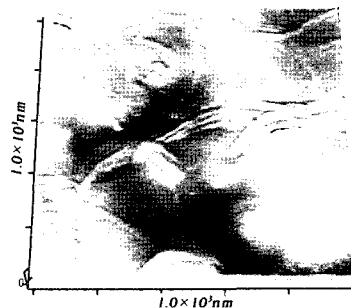
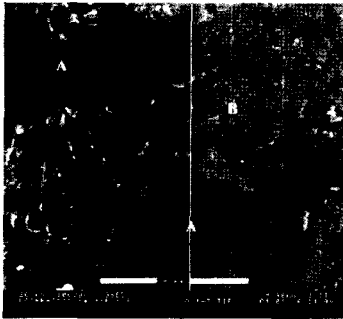


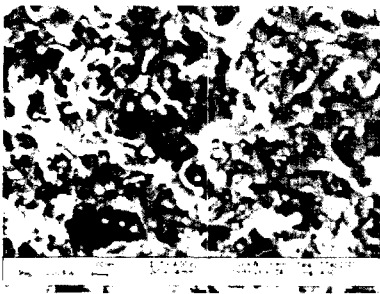
그림 13. DMF 용액에서 제조한 PAN/SWNT 필름의 표면을 AFM으로 관찰한 사진.<sup>21</sup>

**표 1.** Hyperion사에서 공급하는 MWNT/고분자 복합재료의 마스터배치

Polymer in which the Nanotubes are Dispersed	Disk Drive Components	Clean Room PODS, WANDS etc.	Fuel Systems	Electro-Static Spray Painting
Polybutylene terephthalate (PBT)	x			x
Polycarbonate (PC)	x	x		x
Polystyrene (PS)	x			
Polystyrene (PEI)		x		
Polyether ether ketone (PEEK)		x		
Nylon 6				x
Nylon 6.6				x
Nylon 12			x	



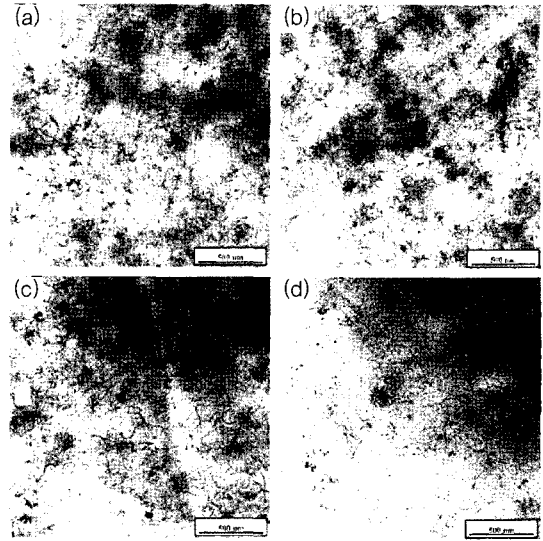
**그림 14.** 용융가공으로 제조한 PET/PVDF/CNT 복합재료의 파단면.<sup>22</sup>



**그림 15.** 15 wt%의 MWNT를 PC에 혼합한 마스터배치 칩의 SEM 사진.<sup>23</sup>

이 CNT가 서로 응집된 형상을 보여주며 동시중합이나 용액가공에 비해 CNT의 분산성이 낮음을 알 수 있다.

Potschke 등은<sup>23, 24</sup> 15 wt%의 PC/MWNT 마스터배치(그림 15)를 용융가공으로 희석시켜 복합재료를 제조하였다. TEM으로 관찰하였을 때 그림 16과 같이 MWNT가 양호하게 분산되어 있으며, 압출방



**그림 16.** PC-MWNT 복합재료의 TEM 사진. (a) 5 wt.% MWNT(가공방향에 수직인 단면), (b)-(d) 가공방향에 평행인 단면: (b) 5 wt.% MWNT, (c) 2 wt.% MWNT (화살표 'c'는 절단 방향, 'e'는 압출방향), (d) 1 wt% MWNT.<sup>23</sup>

향으로 CNT의 배향은 거의 없음을 알 수 있다. 전기적 성질에서의 임계함량(percolation threshold)이 1.0~1.5 wt% 정도로 나타나 동시 중합법이나 용액가공법에 비해 임계함량이 높음을 알 수 있다.

Zou 등은<sup>25</sup> MWNT를 미리 HDPE로 wrapping한 후 HDPE에 혼입하여 압출과 사출법으로 복합재료를 제조하였다. MWNT에 의해 기계적 강도가 크게 향상되었고, 2 wt% 이상의 MWNT 함량에서 열안정성도 향상되는 결과를 얻었다.

## 5. CNT의 전기적 특성을 응용한 나노복합재료

큰 종횡비(aspect ratio)와 도전성을 가지고 있는 CNT는 도전성 복합재료를 만들 수 있는 우수한 소재이다. 도체와 부도체의 두 소재를 혼합할 때, 시료 전체에 걸쳐 연속적인 연결(path)을 이루는 최소 함유량인 임계함량(percolation threshold) 이상의 도체 함량에서 복합체는 도전성을 나타낸다. 도전성 첨가제의 모양이 가늘고 긴 섬유형태를 가질 경우 낮은 임계 함량을 낮추게 되어 결과적으로 적은 양의 첨가만으로 도전성 재료를 얻을 수 있다. 기존의 도전성 복합재료는 고분자에 카본블랙을 넣어 만들고 있다 이 경우 임계함량이 약 16%인 반면에 MWNT를 효

과적으로 혼합하게 되면 0.01 경우에 따라서는 0.004% 까지 임계함량을 낮출 수 있다(그림 17).<sup>26</sup>

CNT 중에서도 직경이 가는 SWNT가 MWNT보다 동일한 함량에서 보다 효과적인 전도성 향상을 나타내는 것으로 알려져 있다(그림 18).<sup>27</sup>

CNT 복합재료는 기존의 카본블랙이나 탄소섬유 복합재료에 비해 제품의 표면 마감처리가 훨씬 용이하다. 전기적 특성을 이용하는 CNT 복합재료의 대표적인 용도로는 최근 복합재료로 자동차 연료통을 만드는 데 이 경우 정전기 문제를 해결해야 한다. CNT를 넣어 복합재료를 만들게 되면 이 문제를 해결할 수가 있다. 15% 이상을 넣어야 하는 카본블랙에 비해 소

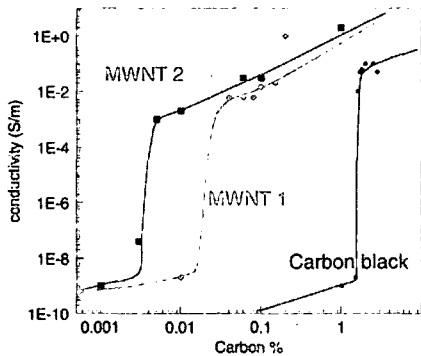


그림 17. 세 가지 다른 탄소 소재와 예폭사로 이루어진 복합재료의 전도성.<sup>26</sup>

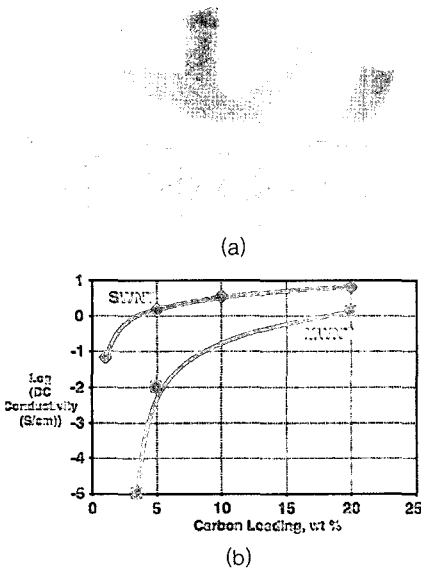


그림 18. SWNT와 MWNT의 직경 비교(a) 및 이들과 폴리 카보네이트 복합재료의 도전성 향상 효과(b).<sup>27</sup>

량만 넣으면 되는 CNT는 실용성을 가지고 있어 미국 등지의 신차에 실제 적용이 되고 있다. 이 외에도 비행기 날개나 동체의 대전방지성 차폐재(antistatic shielding) 등을 예로 들 수 있다.

여러 산업분야에서 중요한 용도인 전자파 차폐재로도 기대도 커지고 있다. 전자파 차폐성을 가지기 위해서는  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}$  정도의 전도성을 가져야 하는데 CNT가 가장 유망한 소재로 기대를 받고 있으며 실용화되면 상당히 과급효과가 큰 응용이 될 것이다. 그림 19는 SWNT 함량에 따라 폴리스티렌/SWNT 복합재료의 전도성이 향상되는 것을 보여준다. SWNT 함량에 따라 대전방지 페인트, 전자파차폐재 등으로 활용될 수 있음을 보여준다. 그러나 Zyvex 자료에 의하면 분산성을 향상시키는 표면처리제를 넣은 경우에는 임계함량이 0.045 wt%에 불과해 극소량에서도 매우 효과적이거나, 표면처리하지 않은 SWNT의 경우 이 정도의 함량에서는 전도성 향상이 거의 없고 적어도 7~8%의 SWNT를 넣어야 이 수준의 전도성을 얻을 수가 있는데, 이 경우 복합체의 물성이 저하되는 문제점이 발생한다. 따라서, 수지 내에서 CNT의 분산 정도에 따라서 전기적 성질이 크게 좌우된다는 것을 알 수 있다.

CNT의 복합으로 전도성 수지를 얻게 되면, 전도성 페인트, 잉크, 코팅, 실란트, 접착제 형태로 사용할 수가 있게 되어 전자파차폐재, 대전방지 페인트, 방전재, 광전자 다바이스 용도 등으로 활용될 수가 있다. Hy-perion사는 다양한 용도로 사용될 수 있는 MWNT/고분자 복합재료의 마스터배치를 공급하고 있다.

한편, CNT를 이용한 전도성 복합재료의 또 다른

Electrical conductivity of polystyrene/SWNT composites

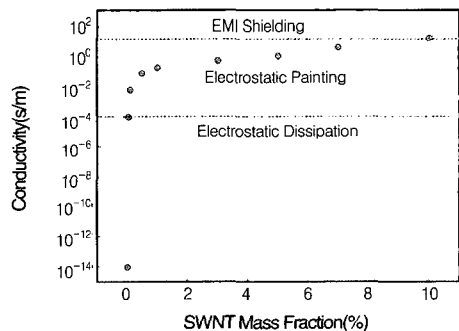


그림 19. 폴리스티렌에 표면 처리한 SWNT를 초음파처리로 분산시킨 용액으로부터 만든 필름의 전도성을 SWNT 함량에 따라 나타낸 그림(Zyvex사 자료).

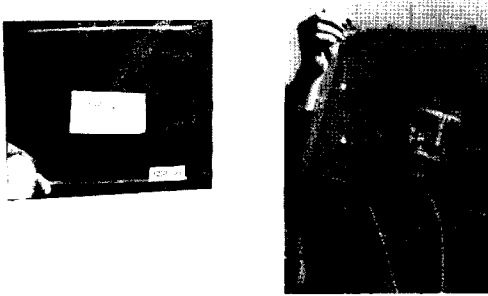


그림 20. Eikos 사(왼쪽)와 듀폰사(오른쪽)의 CNT를 이용한 전도성 투명 필름.

용도는 투명성 도체이다. 디스플레이에 사용되는 indium tin oxide (ITO)와 같은 투명한 전자 도체는 엄청난 시장을 형성하고 있다. 이 분야에서는, 플라스틱 기재를 사용한 유연 디스플레이(flexible display)가 타깃이 되어 있는데, 취성이고 플라스틱에 대한 접착성이 약한 ITO는 이 목적에 그다지 적합하지가 않다. 충분히 얇은 SWNT 복합재료의 경우 투명성을 얻을 수 있다.<sup>28</sup> 이 분야는 Eikos사와 듀폰사와 같은 몇몇 경쟁업체에서 큰 잠재성을 가진 시장으로 관심을 끌고 있다(그림 20).

Eikos사(www.eikos.com)는 CNT를 이용하여 디스플레이용과 군사용의 독특한 코팅제를 개발하였다. 기존의 디스플레이는 모두 도전성 투명전극으로서 ITO를 증착시켜 사용하고 있는데, Eikos사는 이를 대체하여 CNT를 이용한 코팅제로 투명한 필름을 얻는 기술을 개발한 것이다. Eikos사는 이 코팅제를 고투명성 CNT 잉크로 부르고 있다. 이 잉크는 평판 디스플레이, OLED, 태양전지, smart windows 등 광범위한 용도로 사용이 가능하다. 2003년 듀폰은 poly-aniline/SWNT에 dinonylnaphthalene sulphonic acid (DNNSA)를 도핑한 복합체로부터 레이저로 프린팅이 가능한 투명 필름을 제조하였다. 이를 활용하면 전자책(e-book), 패널, 포스터 형태의 electrophoretic display용 소재로 사용이 가능하다고 소개하고 있다.

최근 CNT를 사용하여 군사용이나 민수용으로 사용할 수 있고 공업적으로 생산이 가능한 투명하고 도전성이 있는 필름을 제조하는 것도 보고되었다.<sup>29</sup> 이 필름은 매우 유연하여 비디오 디스플레이, 태양전지, 관통신장비 등의 전자제품용으로 응용할 수 있다고 한다. 또한, 이 필름은 적외선 영역에서 탁월한 투명성을 나타내어, 적군의 야시경 장비로부터 위장하는 것과 같은 군사용으로 사용 가능하다고 한다. 이 필

표 2. CNT와 경쟁소재의 물성 비교(Plastics Additives & Compounding, Jan/Feb, 2003)

Material	Elastic Modulus (GPa)	Strain (%)	Yield Strength (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Normalized Strength to Weight Ratio
Single-wall Nanotube	542	12	65.0	1.4	462
Multi-wall Nanotube	400	1.5	2.7	1.8	15
IM7/977_3 (Graphite Fiber)	152	1.2	2.1	1.6	13
Titanium	103	15	0.9	4.5	2
Aluminium (2024)	69	16	0.5	2.7	2
Steel(1050)	207	9	0.8	7.8	1

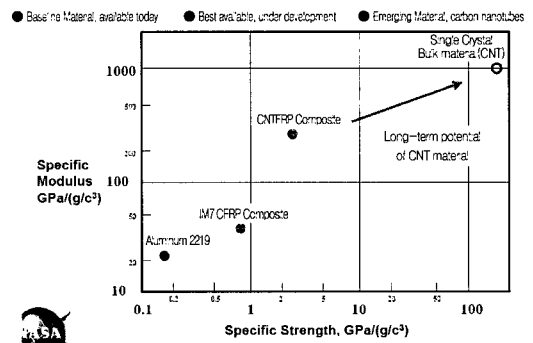


그림 21. CNT 나노복합재료의 가능성.<sup>30</sup>

름은 소량의 SWNT를 계면활성제가 들어간 물에 분산시키고 시판되는 필터류에 거른 후에 필터를 용매로 제거하는 방식으로 만들어진다.

## 6. CNT의 기계적 특성을 응용하는 나노컴포지트

CNT 중에서도 SWNT는 0.5~1 TPa의 초고탄성률을 가지고 있기 때문에(표 2) 경량구조재용 복합재료로서 많은 관심을 끌고 있으며, 궁극적으로 CNT 복합재료가 탄소섬유 복합재료의 성능을 능가할 것으로 기대되고 있다(그림 21).<sup>30</sup>

단순한 혼합물에 따라서도 SWNT 복합재료의 경우 1000x/3 GPa의 탄성률이 예상된다. 여기서 x는 CNT 함량, 1000 GPa은 CNT 탄성률, 1/3 인자는 CNT가 등방성 배향을 가지고 있다고 가정한 것이다.<sup>30</sup> 그러나, 실제로는 이보다 훨씬 낮은 값이 얻어진다. 그 첫 번째 이유는 SWNT가 개개의 튜브로 분산되지 않고 다발형태로 매트릭스에 분산되어 있기



때문이다. 두 번째 이유로는 지금까지 보고된 경우 실제 소량의 SWNT를 사용했기 때문이고, 셋째로는 CNT-매트릭스 사이의 계면접착력이 외력을 전달하기에 불충분하기 때문이다. 지금까지 보고에 의하면, 계면에서 주로 파괴가 일어나는 경향이 있으며, MWNT 경우에는 다중벽의 일부가 미끄러져 나오는 현상도 보고되고 있다.

따라서, 효과적인 CNT의 보강효과를 얻기 위해서는 CNT의 분산성과 계면접착력을 향상시키고, CNT의 배향도를 증대시키는 것이 중요하다. 분산이 제대로 이루어질 경우 적은 양의 CNT 첨가로도 큰 보강성을 얻을 수가 있다. SWNT/폴리스티렌 복합재료의 경우 1 wt%(부피로 0.5%)만으로 40% 이상의 탄성률과 25%의 인장강도 증가가 보고되고 있다.<sup>31</sup> 이 경우 그림에서와 같이 CNT가 균일하게 분산되어 인장파괴시 균열에서 가교역할을 함으로써 보강효과를 나타낸다. 이 정도의 보강효과를 위해서는 기존의 탄소섬유의 경우 부피비로 적어도 5%는 넣어야 한다.<sup>32</sup>

## 7. CNT 복합섬유

CNT로 보강하여 성능이 향상된 섬유를 만들려는 연구도 많이 진행되고 있다. 다양하고 우수한 성질을 가지고 있는 CNT는 기존의 고분자-기반 섬유 및 필름을 향상시키려는 연구가 많이 보고되고 있다. CNT 강화 복합재료는 궁극적으로 기존의 섬유로는 얻을 수 없는 전기적, 열적 전도성이 우수하면서 강하고 가벼운 신소재를 개발하는 기반을 제공할 수 있다. 조지아 공대의 Kumar 교수는 “10~20년 이내에 CNT를 이용한 나노테크놀로지로 인해 섬유소재분야에서 드라마틱한 진보가 있을 것”으로 예상하고 있다. CNT를 이용하면 기존의 부드러운 섬유소재의 특성을 지니면서도 전기적, 열적 전도성이 우수한 소재를 개발함으로써 금속섬유나 광섬유를 사용하지 않고도 휴대폰을 의복에 장착할 수 있는 스마트 셔츠를 개발할 수 있을 것으로 예상하고 있다. Kumar 교수팀은 Zylon으로 알려져 있는 세계에서 가장 강한 섬유인 PBO 섬유에 동시 중합법으로 SWNT를 복합시켜 강도가 50% 향상된 결과를 보고하였다. 또한 PAN/SWNT 복합섬유에서도 5 wt%의 SWNT 함량에서 50% 이상의 물성향상 효과를 얻었다(그림 22).<sup>17</sup> 섬유탄성률이 두 배가 되면 무게를 반으로 줄일 수 있기 때문에 CNT 복합재료 섬유가 매력력이 가능성을 가지고

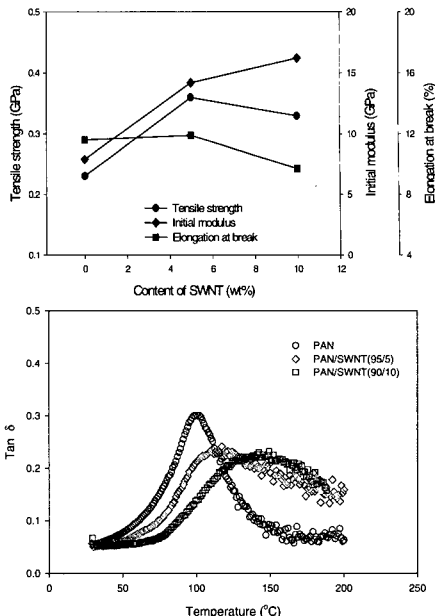


그림 22. 용액방사와 연신을 거친 PAN/SWNT 복합섬유의 기계적 특성 및 열적 특성.<sup>17</sup>

있기는 하지만 현재로서 해결해야 할 문제는 여하히 SWNT를 개개의 나노튜브로 분리(exfoliation)시키느냐는 점이다. 예를 들어 물성기대치를 얻기 위해 rope 형태 SWNT 경우 무게로 10%가 필요한 경우, SWNT를 exfoliation시킬 수가 있으면 1% 이하에서 가능하게 된다.

Kearns 등은<sup>33</sup> SWNT가 1~10 wt% 함유된 WNT/PMMA, SWNT/PP 복합섬유를 얻어 탄성률이 100%까지 증가하는 결과를 얻었으나 인장강도와 신도는 감소하는 결과를 얻었다.

Vigolo 등은<sup>34</sup> SWNT/PVA 복합용액에서 SWNT가 잘 배향된 섬유를 제조하였으며 Dalton 등은<sup>35</sup> 이 공정을 더 개선시켰다. Davis 등은<sup>36</sup> Kevlar 섬유의 제조공정에 착안하여 102% 황산에 SWNT를 분산시킬 때 표면이 수소화됨에 따라 개개의 튜브로 분리되는 것을 이용하여 SWNT로 이루어진 긴 섬유를 얻는 방법을 보고하였다.

미국 Dallas 대학의 Baughman은<sup>37</sup> SWNT/PVA (60/40)/계면활성제 혼합액으로부터 세계에서 가장 질긴 섬유를 제조하였다고 네이처에 보고하였다. 이 SWNT 1.8 GPa의 인장강도와 30%의 신도를 가지고 있어 거미줄과 유사한 특성을 나타내며, 인성은 570 J/g으로서 거미줄의 4배, 케블라의 17배로서 **그림 23**

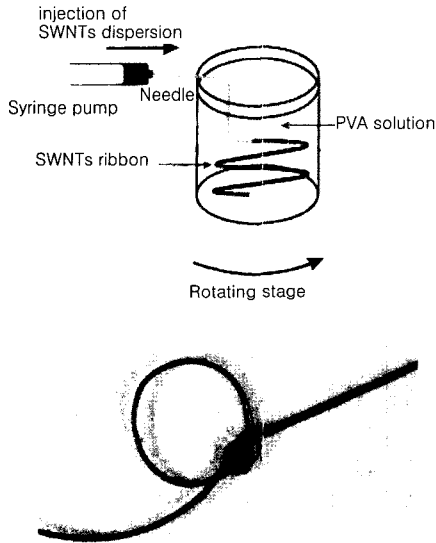


그림 23. Baughman 등이 개발한 SWNT 섬유를 만드는 방법과 이로부터 얻은 나노튜브 섬유의 인성을 보여주는 사진.<sup>37</sup>

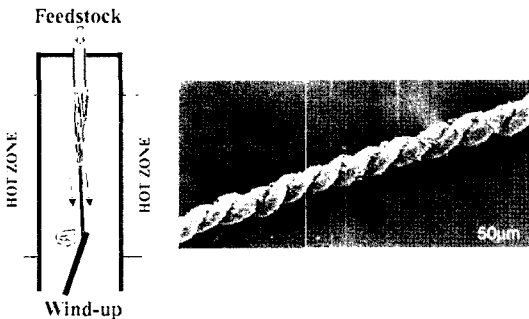


그림 24. CVD 성장 챔버에서 직접 방적하여 얻어진 CNT 섬유.<sup>38</sup>

에서 보는 바와 같이 매듭을 지을 수 있을 정도로 충분한 인성을 가지고 있다고 보고하였다.

순수 CNT로 이루어진 섬유를 얻는 또는 다른 새로운 방법으로는 그림 24와 같이 CVD 성장 챔버에서 연속으로 방적과정을 통해 직접 CNT 섬유를 얻는 방법이다.<sup>38</sup>

CNT 나노복합재료 섬유로부터 탄소섬유를 얻는 연구도 시도되고 있다. Min과 Kumar는<sup>39</sup> PAN/SWNT 복합섬유를 공기 중에서 열처리하여 얻은 내염 섬유의 특성을 고찰하여 고성능 탄소섬유를 얻는 것에 관해 보고하였다. 이 내염 섬유는 그림 25에 나타난 것과 같이 SWNT가 잘 분산되어 있어 고온에서의 치수안정성이 향상되어 보다 안정된 탄소섬유 제조과정

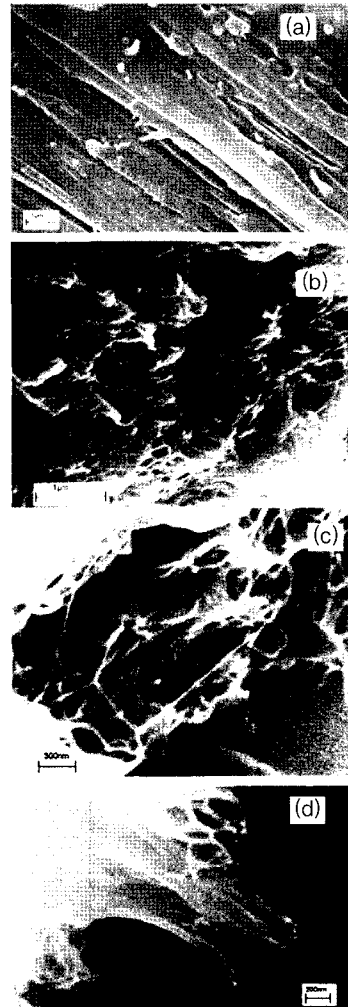


그림 25. PAN/SWNT 복합섬유를 250 °C 공기 중에서 산화열 처리한 내염섬유의 파쇄 단면 구조. (a) PAN 섬유, (b)~(d) PAN/SWNT (95/5) 복합섬유.<sup>33</sup>

을 얻을 수 있을 것으로 기대하고 있다.

등방성 피치에 CNT를 혼합한 탄소섬유를 만들어 고성능 구조재나 전기적 용도로 사용하는 연구도 있다. Andrews 등은<sup>40</sup> MWNT/등방성 피치의 복합체로부터 얻은 탄소섬유의 경우, 5 wt%의 CNT 함량에서 인장강도 90% 이상, 탄성률 150%, 전도성 340%의 향상이 있음을 보고하였다. 등방성 피치/CNT 혼합물로부터 다공성 섬유를 제조하여 활성탄소섬유를 만드는 연구도 보고되고 있다(그림 26).

미국 항공우주국(NASA)이 2000년 발표한 대형 우주사업으로, 지구에서 풍속이 가장 느린 적도 부근의 한 지점에 높은 탑을 세운 뒤, 여기서 35,786 km

떨어진 정지궤도의 인공위성까지 케이블로 연결해 2060년 경 엘리베이터를 운항한다는 구상이다(그림 27). 이 엘리베이터를 통해 우주정거장 건설에 필요한 기자재는 물론 각종 화물과 우주관광객까지 실어 나른다는 계획은 이 길이의 자체 하중을 이겨낼 수 있는 케이블 소재를 얻을 수 있는가가 가장 중요한 성공열쇠이다. 현재로서 가장 강한 섬유인 탄소나노튜브 섬유가 가장 가능성이 크지만 현재의 물성 수준으

로는 불가능하다.

섬유의 경우, CNT의 분산, 수지와의 접착뿐 만 아니라, CNT의 분자배향도 중요한 인자이다. 고분자의 배향은 X선 회절법으로 용이하게 측정할 수 있지만, CNT의 경우 Raman 분광법이 가장 효과적이다. 그림 28은 연신을 거친 PAN/SWNT 복합 필름을 회전시키면서 Raman 분광법으로 CNT의 배향도를 구하는 것을 보여준다.<sup>21</sup>

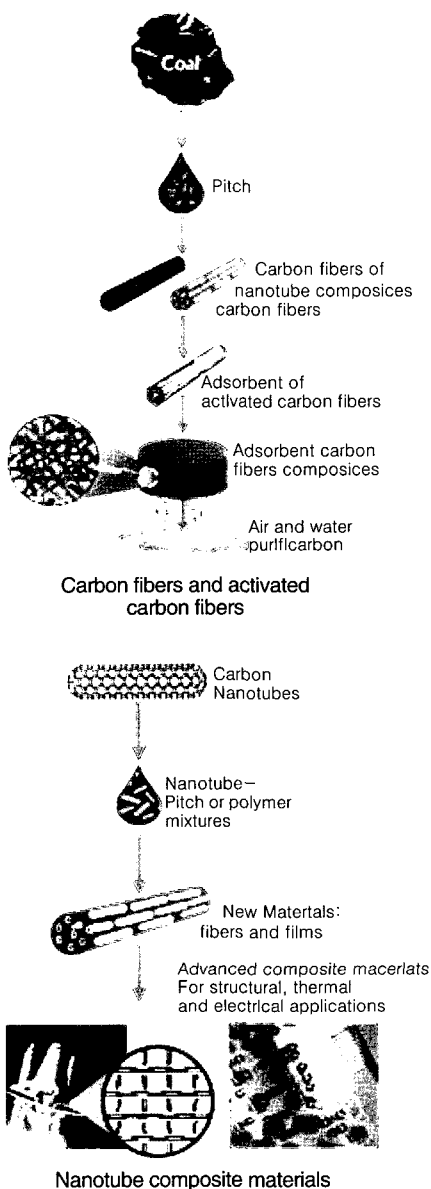


그림 26. 등방성 피치/CNT 복합에 의해 탄소섬유와 활성 탄소섬유를 얻는 공정도.<sup>40</sup>

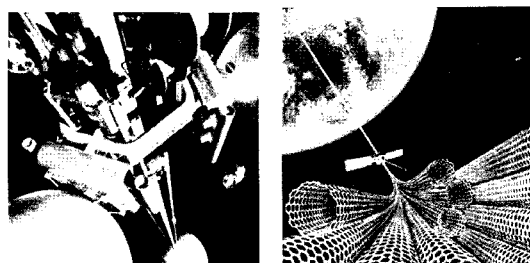
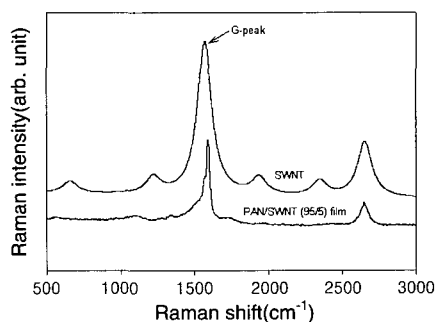
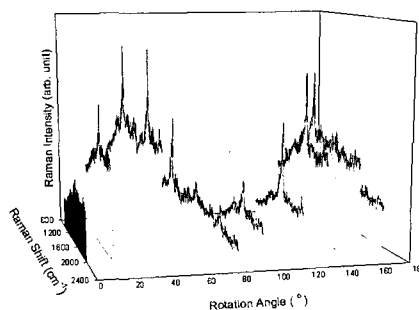


그림 27. 스페이스워드재단에서 제작한 우주 엘리베이터 상상도(왼쪽)와 강철보다 100배나 단단한 탄소나노튜브 케이블로 지구와 우주정거장을 잇는 모습을 그림 상상도(오른쪽).



(a)



(b)

그림 28. SWNT의 Raman 특성피크인 G-band를 보여주는 Raman 스펙트럼(a)과 PAN/SWNT 연신 복합필름의 회전에 따른 Raman 스펙트럼(b).<sup>21</sup>

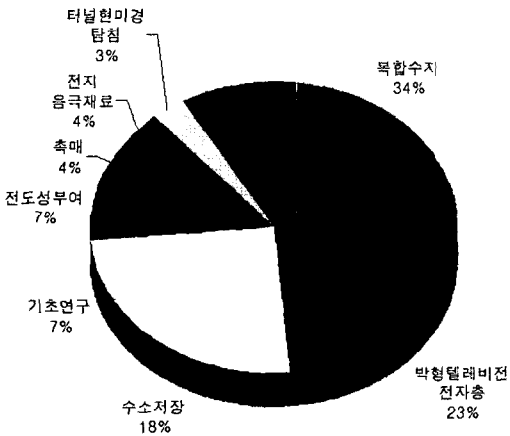


그림 29. 최근에 신청된 CNT 관련 제품 특허 동향(KISTI 자료, 2002).

CNT복합재료에서의 응력전달도 Raman 분광법으로 분석할 수 있다. Cooper 등은<sup>41</sup> CNT/에폭시 복합체에 응력을 가했을 때 CNT 특성피크인 G Raman band( $2610\text{ cm}^{-1}$ )가 낮은 주파수로 이동한다고 보고하였다. 이 이동은 CNT의 흑연구조에 신도에 해당하는 것으로서 CNT로 응력 전달이 일어나는 보강효과를 증명하는 것이다. Ajayan 등은<sup>42</sup> 비슷한 실험에서 Raman 피크의 이동이 거의 관찰되지 않는 결과를 얻고, 이는 CNT 다발에서 미끄러짐이 일어나 계면응력 전달력이 매우 낮아짐에 기인한다고 보고하였다. Schadler 등도<sup>43</sup> NWNT/에폭시 복합체의 인장 및 압축시험에서 비슷한 보고를 하였다. 이 경우 압축탄성률이 인장탄성률보다 높게 나왔는데 Raman 피크 이동은 압축시험에서만 관찰됨으로써 Raman 피크 이동이 CNT로의 응력전달을 직접 관련된다는 것을 증명하였다.

## 8. 맺음말

CNT가 발견된지 20여년 동안 이를 이용하기 위한 많은 연구가 진행되었으며, 실용적인 측면에서 CNT/고분자의 나노복합재료가 가장 빠르게 개발연구가 진행되고 있다(그림 29). CNT는 기계적 및 전기적 물성이 특출하고 밀도도 낮아 새로운 형태의 복합재료용 보강소재로서 그 가능성이 매우 큰 것이 사실이다. 그러나 기존의 섬유보강 복합재료의 경우와는 달리, 보강재의 직경이 마이크로미터 단위에서 나노미터 수준으로 변한 차이가 있기 때문에 CNT의 성능을 현

실화하기 위해서는 상당한 기초연구가 수행되어야 한다. CNT 나노복합재료의 미래에는 가공기술, 분석기술 및 탄성적 성질과 파괴 거동을 측정하는 방법론 등 해결해야 할 많은 도전이 놓여 있다. 뿐만 아니라, 분자수준의 상관관계를 고려해야 하기 때문에 나노복합재료의 역학적 연구에도 넘어야 할 도전이 남아 있다. 구조재에 CNT를 활용하기 위해서는 무엇보다도 경제성이 있는 가격으로 CNT의 대량생산이 이루어져야 할 것이다.

## 참고문헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. Ding, W., et al., *Nano Letters*, **3**, 1593 (2003).
3. M. J. O'Connell et al., *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265 (2001).
4. H. Guo, T. V. Sreekumar, T. Liu, M. Minus, and S. Kumar, *Polymer*, in Press.
5. D. Shi, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5301 (2003).
6. M. Cadek et al., *Nano Lett.*, **4**, 353 (2004).
7. Z. Jia, et al., *Mate. Sci. and Eng. A.*, **271**, 395 (1999).
8. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise and J. S. Young., *Chem. Mater.*, **12**, 1049 (2000).
9. V. Datsyuk, et al., *Carbon*, **43**, 873 (2005).
10. Kumar, et al., *Macromolecules*, **35**, 9039 (2002).
11. W. Tang, et al., *Carbon*, **41**, 2779 (2003).
12. Z. Fan, et al. *Carbon*, **42**, 871 (2004).
13. Z. Fan, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 467 (1999).
14. M. Cochet, et al., *Carbon*, **41**, 2247 (2003).
15. T-M. Wu, et al., *Carbon*, **43**, 734 (2005).
16. C. Velasco-Santos, et al., *Chem. Mater.*, **15**, 4470 (2003).
17. T. V. Sreekumar, T. Liu, B. G. Min, H. Guo, S. Kumar, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Adv. Mater.*, **16**, 58 (2004).
18. C. Park, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
19. X. Zhang, T. Liu, T.V. Sreekumar, S. Kumar, V.C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Nano. Lett.*, **3**, 1285 (2003).
20. X. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, *Polymer*, **45**, 8801 (2004).
21. S. H. Kim, B. G. Min, S. C. Lee, and S. Kumar, *Fibers and Polymers*, **5**, 198 (2004).
22. M. Wu and L. L. Shaw, *J. Power Sources*, **136**, 37 (2004).
23. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Er. Polym. J.*, **40**, 137 (2004).
24. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke,

- Carbon*, **42**, 965 (2004).
25. Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, and X. Liu, *Carbon*, **42**, 271 (2004).
26. J. K. W. Sandler, *et al.*, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).
27. R. H. Baughman, *et al.*, *Science*, **297**, 787 (2002).
28. C. Park, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
29. Wu, *et al.*, *Science*, **305**, 1273 (2004).
30. J. Robertson, *Materials Today*, **7**, 46 (2004).
31. D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000).
32. G. G. Tibbetts and J. McHugh, *J. Mater. Res.*, **14**, 2871 (1999).
33. J. C. Kearns and R. L. Shambaugh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2079 (2002).
34. B. Vigolo, *et al.*, *Science*, **290**, 1331 (2000).
35. A. B. Dalton, *et al.*, *Nature*, **423**, 703 (2003).
36. Davis, V. A., *et al.*, *Macromolecules*, **37**, 154 (2004); Zhou, W., *J. Appl. Phys.*, **95**, 649 (2004).
37. R. Baughman, *et al.*, *Nature*, **423**, 703 (2003).
38. Y.-L. Li, *et al.*, *Science*, **304**, 276 (2004).
39. B. Min, T. V. Sreekumar, T. Uchida, and S. Kumar, *Carbon*, **43**, 599 (2005).
40. R. Andrews, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **75**, 1329 (1999).
41. C. A. Cooper, R. J. Young, and M. Halsall, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32**, 401 (2001).
42. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, and A. Rubio, *Adv. Mater.*, **12**, 750 (2000).
43. L. S. Schadler, S. C. Giannaris, and P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3842 (1998).