

'10 춘계학술대회 우수 논문

전기영동법에 의한 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유 강화 탄소섬유 하이브리드 복합재료

최오영*, 이원오*, 이상복*, 이진우*, 김진봉*, 최현성*, 변준형**

CNT and CNF reinforced carbon fiber hybrid composites by electrophoresis deposition

Oyoung Choi*, Wonoh Lee*, Sang-Bok Lee*, Jin-Woo Yi*, Jin-Bong Kim*, Hyeon-Seong Choe*, Joon-Hyung Byun**

ABSTRACT

In order to increase the electrical conductivity and the mechanical properties of carbon fabric composites, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and carbon nanofibers (CNFs) were deposited on carbon fabrics by anodic and cathodic electrophoretic deposition (EPD) processes. In the cathodic EPD, carbon nano-particles and nano-sized Cu particles were simultaneously deposited on the carbon fabric, which gave a synergetic effect on the enhancement of properties as well as the degree of deposition. The hybridization of carbon nano-particles and micron-sized carbon fiber significantly improved the through-the-thickness electrical conductivity. In addition, both MWCNTs and CNFs were deposited onto the carbon fabric for multi-scale hybrid composites. Multi-scale deposition improved the through-the-thickness electrical conductivity, compared to the deposition of either MWCNTs or CNFs.

초 록

탄소섬유 복합재료의 전기전도도와 기계적 강도를 높이기 위하여 음극 및 양극 전기영동법을 이용하여 탄소나노튜브(MWCNT)와 탄소나노섬유(CNF)를 탄소섬유직물에 부착하였다. 양극 전기영동에서는 MWCNT와 CNF의 탄소나노 입자들만이 탄소 섬유에 부착되었으나, 음극 전기영동에서는 MWCNT와 CNF 및 나노 크기의 구리 입자가 동시에 탄소섬유직물에 부착되었고 이에 따라 부착 밀도 및 복합재료 물성의 증대라는 시너지 효과를 거둘 수 있었다. 특히 나노 크기의 탄소나노입자 및 마이크로 크기의 탄소 섬유가 혼합된 멀티스케일 복합재료의 제조를 통해 두께 방향 전기전도도의 높은 향상을 얻었다. 또한 MWCNT와 CNF를 동시에 멀티스케일 복합재료에 적용하였을 경우, 각각을 적용한 경우보다 두께 방향 전기전도도가 높게 나타났다.

Key Words : 탄소나노튜브 (Carbon nanotubes), 탄소나노섬유 (Carbon nanofibers), 전기영동법 (Electrophoresis deposition), 멀티스케일 하이브리드 복합재료 (Multi-scale hybrid composites)

1. 서 론

탄소섬유 복합재료의 중간전단 강도와 두께 방향 전기전도도를 향상시키기 위하여 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT) 및 탄소

* 한국기계연구원부설재료연구소 복합재료연구그룹

** 한국기계연구원부설재료연구소 복합재료연구그룹, 교신저자(E-mail:bjh1673@kims.re.kr)

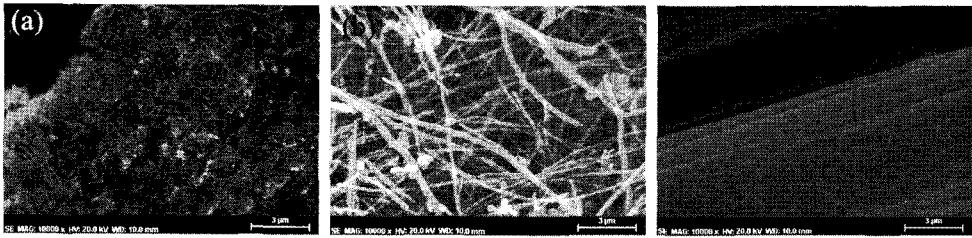


Fig. 1 SEM images of (a) CNT, (b) CNF, and (c) carbon fiber.

나노섬유 (CNF)를 전기영동법 (EPD)으로 탄소 섬유에 균일하게 부착한 멀티스케일 하이브리드 복합재료[1,2]를 제조하였다.

MWCNT(이하 CNT로 표기)는 반경이 약 10~15nm, 길이가 3~5 μ m로 세장비가 약 200~500 정도인데 비해 CNF는 반경이 약 150nm, 길이가 10~20 μ m로 세장비가 약 7~15정도에 지나지 않는다. 복합재료의 중요 강화재료인 탄소섬유의 반경이 7mm임을 고려하면, CNT와 CNF의 크기 차이가 많이 나므로, 각각의 EPD 양상이 달라질 수 있음을 예상할 수 있다. 기계적 및 전기적 물성이 좋은 CNT[3,4]는 상대적으로 크기가 작아서 EPD에는 용이할 수 있으나 부착되는 두께에 한계가 있고, CNF는 이러한 크기에서 오는 한계는 충분히 극복이 가능하지만 CNT에 비해 크고 무거워서 EPD 효율이 떨어질 수 있으며 특성 또한 CNT 보다 높지 않다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 탄소나노재료와 탄소섬유의 모습을 보인 것이다.

본 연구에서는 CNT와 CNF를 각각 산처리를 통한 양극 전기영동 (Anodic EPD)과 폴리에틸렌이민 (Polyethyleneimine, PEI)을 이용한 음극 전기영동 (Cathodic EPD)을 수행하였다 [5-7]. Fig. 2와 같은 전기영동법은 전하를 띤 입자를 함유한 현탁액에 전기장을 걸어 전극에 연결된 기면에 원하는 입자를 부착시키는 방법으로, 넓은 면적의 기면을 균일하게 증착할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 즉, 전하를 띤 입자와 반대의 전극을 기면에 연결하고 기면과는 반대 전극과의 전위차를 이용하여 원하는 입자를 기면에 연결된 전극으로 이동시켜 증착시키는 원리이다. 따라서 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 표면처리에 의한 수용액내의 입자의 극성이 (+)인지 (-)인지에 따라 음극 (cathodic)과 양극(anodic) 공정으로 나누어 진다. 전기영동공정을 통하여 CNT와 CNF가 부착된 탄소섬유를 사용한 복합재료 제작과 이 복합재료의 기계적 및 전기적 특성을 평가하여 그 보강 효과를 확인하였다. 또한, 음극 전기영동으로 CNT와 CNF를 동시에 부착시켜 특성을 비교하였는데, 이는 CNF가 탄소섬유 표면에 마이크로 크기로 부착되고 그 사이 빈 공간을 CNT가 채우는 멀티스케일 방식의 강화재료 효과를 얻을 수 있다고 판단하였기 때문이다[8,9].

2. 실험

2.1 전기영동공정

전기영동실험을 위하여, 80×80mm²의 탄소섬유직물 및 같은 크기를 가진 0.3mm 두께의 구리판을 이용하여 양극 전기영동과 음극 전기영동을 수행하였다. 양극 전기영동공정의 경우, 산처리한 CNT 혹은 CNF가 분산된 수용액에서 양극에는 탄소섬유직물을, 음극에는 고전도 구리판을 연결하고 두 극간 8mm의 간격을 유지하여 30V 전압하에서 5분간 부착하였다. 음극 전기영동공정에서는 양극에는 구리판, 음극에는 탄소직물을 연결한 후, PEI 표면 처리된 CNT 혹은 CNF 수용액에서 동일한 간격, 인가전압 및 시간으로 공정을 진행하였다.

수용액은 양극 전기영동공정의 경우, 산처리된 CNT 혹은 CNF를 증류수에 0.1wt% 투입한 후 초음파 분산기로 분산시켰다. 음극 전기영동은 0.1wt%의 CNT와 0.05wt%의 PEI (Aldrich; Mw. 25,000)를 증류수에 분산시켰다. 전기영동법으로 부착된 직물은 건조시킨 후 SEM과 EDS로 표면을 관찰하였다.

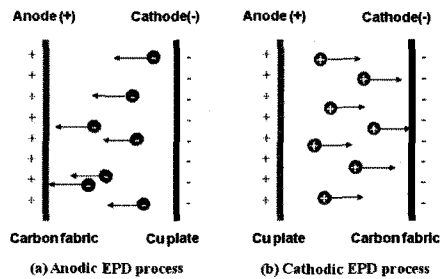


Fig. 2 Schematics of EPD processes: (a) Anodic and (b) cathodic EPD processes.

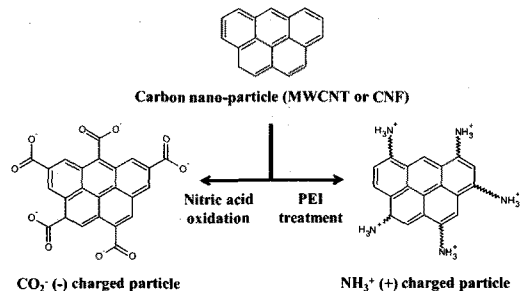


Fig. 3 Schemes for two different surface treatments of CNT and CNF by nitric acid oxidation and PEI treatment.

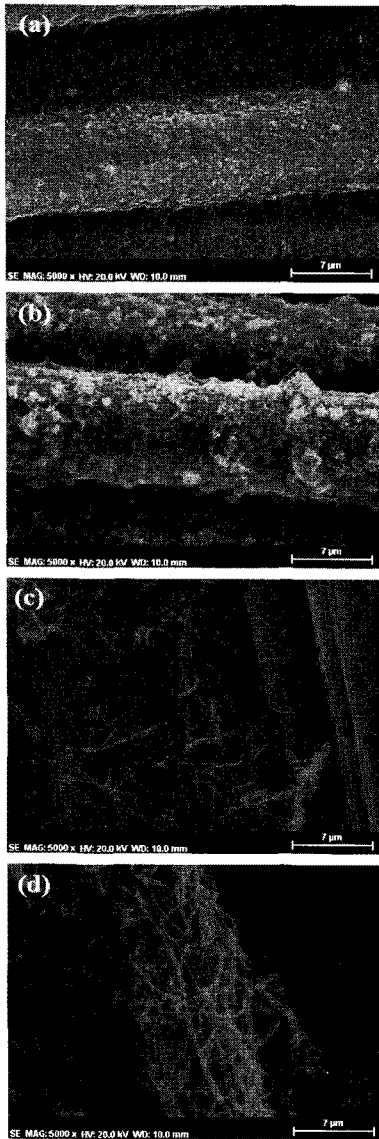


Fig. 4 SEM images of carbon fabric with (a) anodic CNT deposition, (b) cathodic CNT deposition, (c) anodic CNF deposition, and (d) cathodic CNF deposition.

2.2 복합재료 시편 제조 및 특성 평가

전기영동공정에 의해 탄소나노입자 부착된 12장의 탄소 직물을 적층하고, 진공압 수지 충전공정(VARTM)으로 에폭시 수지를 주입한 후, 120°C 오븐에서 2시간 동안 경화하여 복합재료 시편을 제작하였다. 제작된 복합재료 시편은 short beam 시험(ASTM D2344)을 통해 층간전단강도를 측정하였고, two-probe 전기전도성 시험을 통해 면내방향과 두께방향에 대해 전기전도도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부착 특성

Fig. 4는 각각 양극 및 음극 전기영동공정으로 CNT와 CNF가 부착된 탄소 섬유 표면의 모습을 보여주고 있다. CNT와 CNF의 크기 차이에 따라 부착 정도가 다른데, CNT가 탄소섬유의 표면 전체를 덮고 있는 반면 (Fig. 3(a)와 (b)), CNF는 성긴 그물과 같은 모습으로 탄소섬유를 덮고 있어 (Fig. 3(c)와 (d)), 탄소섬유의 표면이 드러나는 여부를 눈으로 확인할 수 있다. 또한 CNT는 양극 및 음극 전기영동 두 공정 모두에 있어서 고른 분산과 부착을 보이고 있지만, CNF의 경우에는 음극 전기영동이 양극 전기영동보다 높은 부착 효율을 보인다. 이는 CNT보다 상대적으로 크고 무거운 CNF가 같은 조건의 공정에서 움직임이 더 느리기 때문이다. 그러나 음극 전기영동의 경우 EPD 공정 중 함께 발생하는 Cu 이온이 CNF와 같이 움직이면서 CNF의 부착 효율을 상대적으로 높인 것으로 보인다.

3.2 전기적/기계적 특성

CNT 혹은 CNF가 각각 부착된 탄소섬유직물로 제작된 복합재료의 전기전도도와 층간전단강도 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 전기전도도는 탄소섬유가 배향된 면내 방향(in-plane)과 적층 두께 방향(through-the-thickness)으로 측정하였다. 탄소섬유 방향은 전기 전도성이 높은 탄소섬유 때문에 소량의 CNT혹은 CNF의 강화에 영향을 크게 받지 않았으며, 그 유무에 따른 전도도의 변화도 미비하여 10~13 S/cm을 나타내었다. 하지만, 적층두께 방향의 전기전도도는 섬유 사이 CNT 혹은 CNF의 부착에 따라 그 변화가 뚜렷하였다. 특히 이온화된 구리와 함께 CNT의 부착정도가 높았던 음극 전기영동 CNT의 경우 기존의 탄소섬유에 비해 약 20배 가량 높은 두께방향 전기전도도를 보였다. 같은 공정에서는 CNT가 CNF보다 더 높은 전기전도도를 보였고, 양극 전기영동보다는 음극 전기영동 제조 공정이 더 좋은 결과를 보였다.

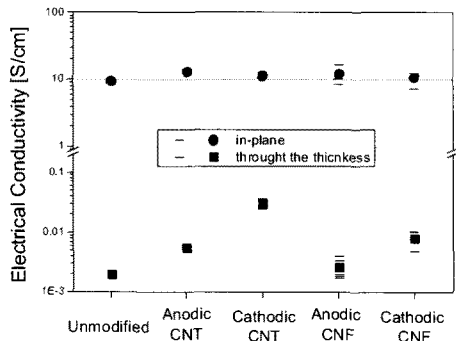


Fig. 5 Electrical conductivities of CNT or CNF deposited composites.

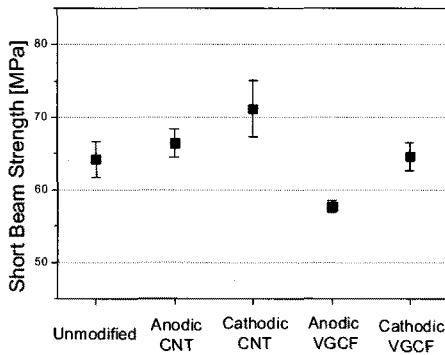


Fig. 6 Short beam strengths of CNT or CNF deposited composites.

방향에 따른 이러한 결과의 차이는, 시편의 전극과 전극을 이어주는 연속상의 탄소섬유가 주로 배열된 면내 방향과는 달리, 두께 방향의 전기전도도는 탄소섬유 사이에 수지층이 있기 때문에 면내방향에 비하여 매우 낮다. 그러나 CNT나 CNF가 포함되면 전기전도도가 급격하게 증가되는데 그 이유는 두께 방향으로 적층된 탄소섬유간의 수지 공간을 CNT 혹은 CNF뿐 아니라 공정 중 발생한 구리 이온 등이 강화되어 섬유와 섬유를 연결해주어 전기적 진로를 연속적으로 만들어주었기 때문이다. 다만, 보강된 나노입자에 따른 특유의 물성과 부착 정도의 차이에 따라 전기전도도 값의 차이가 발생하였다.

Short beam 실험은 탄소섬유층 사이에 강화된 나노소재의 보강 특성을 판단하기 위한 척도로서, 층간전단응력에 의하여 적층복합재료의 경우 수지가 많은 부분에서 파괴가 먼저 된다. 그러나 탄소섬유층 사이에 CNT 혹은 CNF등의 나노 입자가 강화되면 수지에서 발생한 크랙의 진행이 나노 입자에 의해 완화되고 방향이 우회된다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 CNT가 강화된 하이브리드 복합재료는 그렇지 않은 경우보다 층간 전단 강도가 증가하였으며, CNF 보다 높은 결과를 보였다. 또 같은 소재의 경우 양극 전기영동보다 음극 전기영동의 경우가 높은 결과 값을 보였는데 그 이유는 나노 크기의 구리 입자가 동시에 부착되어 크랙 진전을 더 어렵게 하였기 때문으로 판단된다. 이는 Cu 이온이 CNF와 같이 움직이면서 CNF의 부착 효율을 상대적으로 높인 것으로 보인다.

3.3 파면 분석

Fig. 7과 같이 시편을 적층 방향으로 파손하여, 그 파단면을 살펴보면, 일반 탄소섬유 복합재료는 섬유와 수지간의 파단면이 매끈한 것을 볼 수 있는데(Fig. 7(a)), 이에 비해 다른 하이브리드 복합재료의 파단 면은 수지 부분에 보강된 나노 입자들이 있음을 볼 수 있다. 이러한 모습은 각각의 계면 결합력 등에 따라, 섬유 위, 섬유 사이의 수지 부분 등에서 나노 보강 재료를 찾아 볼 수 있다. 음극 전기영동공정의 경우 보다 많은 CNT 혹은 CNF가 구리입자와 함께 탄소 섬유 표면에 붙어 있으며, 전기전도도 및 층간전단강도가 양극 전기영동공정의 결과 보다 높았다.

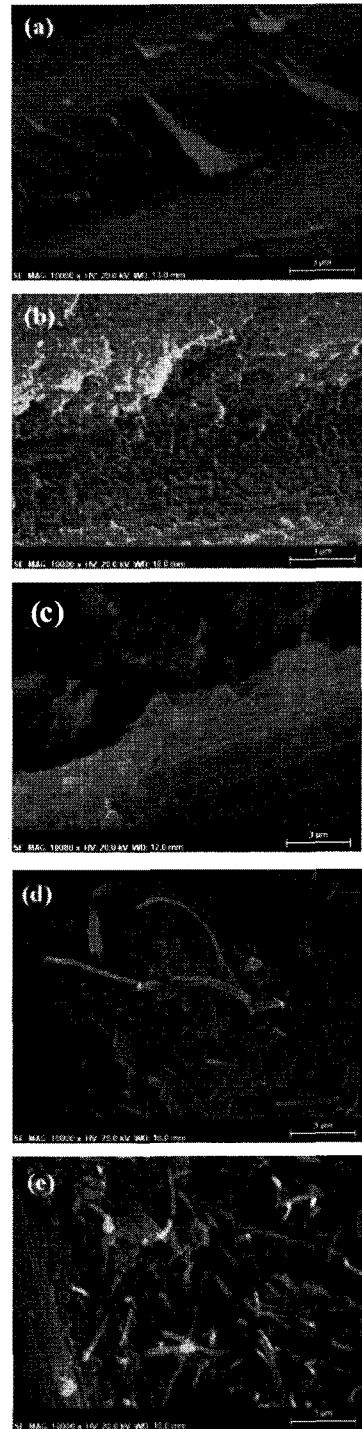


Fig. 7 Fractured surfaces of carbon fabric/epoxy composite: (a) unmodified, (b) anodic CNT deposition, (c) cathodic CNT deposition, (d) anodic CNF deposition and (e) cathodic CNF deposition.

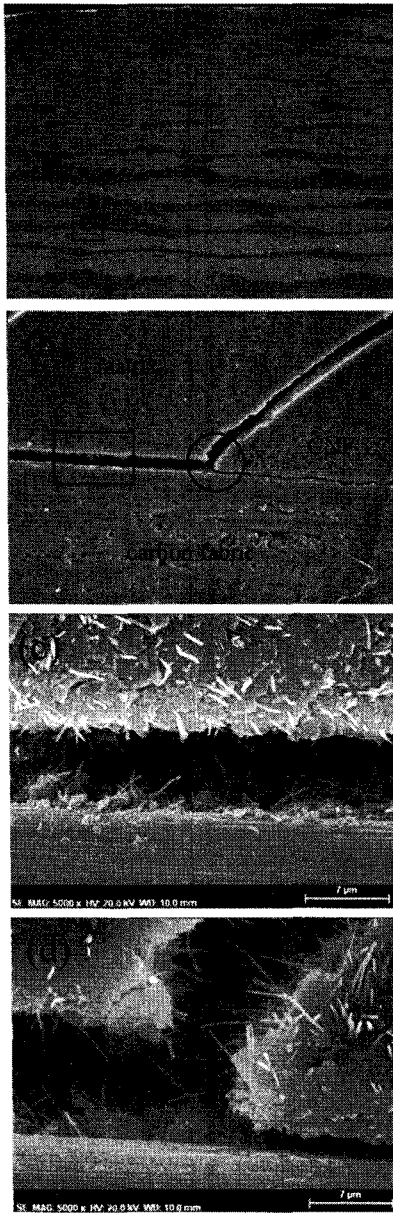


Fig. 8 Cross-sectional images of the fractured CNFs deposited composite processed by cathodic EPD: (a) low magnification (x 50); (b) high magnification (x 500) of the matrix and carbon fabric interface in rectangular area of (a); (c) magnified rectangular area of (b); and (d) magnified circular area of (b).

또한, CNF의 경우 SEM 사진에서 수지부분의 작은 구멍들을 볼 수 있는데 (Fig. 7(d)), 이는 CNF가 낮은 계면 결합력으로 인해 전단응력을 견디지 못하고 빠져 나온 결과이다. 실제로 Fig. 8에서도 관찰할 수 있듯 전단에 의한 크랙이 진행됨에 따라 CNF가 이를 적절히 우회시키지 못하고 수지에서 빠진 것이다.

Table 1 Characterization of concurrent CNT/CNF deposited carbon fabric composites

Electrical Conductivity [S/cm]	In-plane	16.13±2.89
	Through-the-thickness ($\times 10^{-3}$)	3.16±0.53
Short Beam Strength [MPa]		63.4±2.85

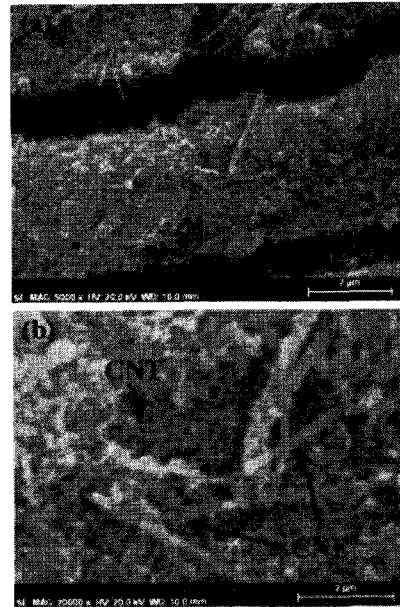


Fig. 9 SEM images of concurrent CNT/CNF deposited carbon fabric with magnification of (a) 5k and (b) 20k.

3.4 CNT/CNF 동시 부착

앞의 실험적 결과를 바탕으로, CNF는 CNT보다 더 크기 때문에 탄소섬유 위에 두껍게 부착될 수 있다는 것과 CNT는 CNF 보다 더 조밀하게 부착될 수 있다는 각각의 장점을 취하여, CNT와 CNF를 동시에 부착하여 상승 효과를 확인하고자 하였다. 실험 결과가 좋았던, 음극 전기영동공정으로, CNT와 CNF를 각각 0.05%씩 이용하여 종전의 수용액의 농도 0.1%와 같이 하였으며, 그 외 모든 조건은 종전의 실험과 동일하게 진행되었다. Fig. 9는 CNT와 CNF가 동시에 부착된 탄소섬유를 보여주고 있다. 앞의 결과와 비교하였을 때, CNT 혹은 CNF 만 부착한 경우보다 더욱 많은 양의 나노 입자들이 강화된 것을 볼 수 있다. 다만, CNF만 부착한 Fig. 4(d)와 비교하여 CNF의 양이 보다 적은 것이 발견되는데, 이는 가볍고 작은 CNT가 먼저 부착 되고 이보다 크고 무거운 CNF의 부착량이 낮았기 때문이다.

특성을 비교하면 (Table 1), 기존의 결과와 마찬가지로 면 내 방향 전기전도도는 비슷하고, 두께 방향의 전기전도도는 CNT 혹은 CNF만 강화하였을 때 보다 높았다. 이는 전기전도

도가 높은 구리, 부착의 높이를 올려주는 CNF, 보다 조밀하고 두꺼운 형태로 부착된 CNT의 종합적인 결과일 것이다. 층간전단 강도는 기존의 복합재료와 비슷한 값을 보이는데, 이는 CNF의 수지와 낮은 계면 결합력으로 인한 것으로 보인다.

4. 결론

CNT 및 CNF가 부착된 하이브리드 복합재료의 기계적 및 전기적 특성을 분석하였다. SEM 이미지 분석을 통해 CNT에 비해 CNF의 부착 밀도가 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 두께 방향 전기전도도는 CNT 복합재료 보다 낮았고, 음극 전기영동에 의한 결과가 구리입자가 함께 부착됨으로 인하여 양극 전기영동보다 높았다. 층간 전단 강도는 CNF와 수지간의 낮은 계면결합력으로 인해 CNF 복합재료가 CNT 복합재료 결과 보다 낮았으며 두 가지 나노입자 모두 음극 전기영동에 의한 결과가 양극 전기영동의 결과보다 높았다. CNT와 CNF를 동시 부착한 경우, 두께 방향 전기전도도가 약 0.03 S/cm까지 증가하였다. 다만, CNF와 수지의 낮은 계면 결합력으로 인하여 층간 전단 강도는 CNT만 부착한 경우 보다 약간 낮았다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부의 GRL 과제인 “구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발” 및 재료연구소의 주요 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn N.T., Chou T.-W., Itkis M.E., and Haddon R.C., “Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites,” *Langmuir*, Vol. 23, 2007, pp. 3970-3974.
- 2) Thostenson E.T., Ren Z., and Chou T.-W., “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review,” *Composite Science and Technology*, Vol. 61, 2001, pp. 1899-1912.
- 3) 이상의, 박기연, 이원준, 김천곤, 한재홍, “다중벽 탄소나노튜브가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의 미세구조 및 전자기적 특성,” *한국복합재료학회지*, Vol. 19, 2006, pp. 36-42.
- 4) 박종만, 정진규, 김성주, “전기저항측정 및 미세역학시험법을 이용한 탄소나노섬유/튜브 및 전기방사된 나노섬유/에폭시 복합재료의 계면특성 및 감지능 연구,” *한국복합재료학회지*, Vol. 18, 2005, pp. 21-26.
- 5) Boccaccini A.R., Cho J., Roether J.A., Thomas B.J.C., Minay E.J., and Shaffer M.S.P., “Electrophoretic deposition of carbon nanotubes,” *Carbon*, Vol. 44, 2006, pp. 3149-3160.
- 6) Park J.K., Do I.H., Askeland P., and Drzal L.T., “Electrodeposition of exfoliated graphite nanoplatelets onto carbon fibers and properties of their epoxy composites,” *Composite Science and Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 1734-1741.
- 7) Du C., Heldbrant D., and Pang N., “Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition,” *Materials Letter*, Vol. 57, 2002, pp. 434-438.
- 8) Thostenson E.T. and Chou T.-W., “Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites,” *Carbon*, Vol. 44, 2006, pp. 3022-3029.
- 9) Thostenson E.T., Li W.Z., Wang D.Z., Ren Z.F., and Chou T.-W., “Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, 2002, pp. 6034-6037.