

방적성 향상을 위한 탄소나노튜브 어레이의 형상제어 및 특성평가

정승필^{*,**} · 류성우^{**} · 문숙영^{*†}

Synthesis of CNT Arrays with Controlling Morphology for High Spinnability

Seung Pil Jeong^{*,**}, Seongwoo Ryu^{**}, Sook Young Moon^{*†}

ABSTRACT: The direct spinning of carbon nanotube (CNT) fibers is a promising method in the high performance composite materials. However, most of the reported CNT arrays do not have spinning properties because of their limited synthesis conditions. In this study, we investigate the properties of spinnable CNT arrays, which is closely related to the morphology of CNT array. The array morphology controlled by controlling the conditions of catalyst, carbon source, etc. By additional carbon source of ethylene and changing the composition of the catalyst, the waviness of the CNT array can be remarkably reduced, which leads to improve of the spinning properties. The synthesized CNT arrays were well aligned along c-axis and the synthesis conditions of the spinning array could be derived.

초 록: 직접적으로 탄소 나노 튜브(CNT) 섬유를 방사하는 기술은 향후 고성능 소재분야에서 유망한 방법이다. 수직으로 정렬된 CNT 어레이에서 직접 방사하는 연구는 보고된 이래 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 보고된 CNT 어레이의 대부분은 방사성을 갖고 있지 않다. 이 연구에서는, 방사특성을 향상시키기 위해 촉매, 탄소 원등의 조건을 제어함으로써, CNT의 방사성 정도가 CNT 어레이의 형태와 밀접하게 관련되어 있음을 증명하였다. 탄소원인 아세틸렌에 추가 탄소원으로 에틸렌을 첨가함으로써 CNT 어레이의 waviness를 감소시킬 수 있었으며, 이는 촉매의 활성화를 유도하여 CNT축 방향으로의 선형화를 증가시켰다. 또한 이러한 탄소원 조성의 변화는 촉매 입자의 유착(coalescence)을 제어함으로써, 어레이의 밀도 및 합성된 CNT의 직경 과 길이등 물성을 동시에 제어할 수 있었다. 합성된 CNT 어레이는 잘 정렬되어 있으며, 방사 가능한 어레이의 합성조건을 도출할 수 있었다.

Key Words: 탄소 나노 튜브(CNT), 방적성(Spinning property), 탄화수소(Hydrocarbon), 촉매(Catalyst)

1. 서 론

탄소 나노 튜브(CNT)는 주목할만한 전기적, 열 적, 기계적, 광학적, 기계적 성질을 가진다. CNT는 재료의 높은 기계적 특성 때문에 복합소재에서의 유망한 보강제로써 주목받아왔다. 많은 연구자들이 CNT/고분자 복합체의 제조

및 고강도 및 고성능의 특성 규명에 관하여 연구를 진행해왔다[1-6]. 그러나 CNT의 낮은 종횡비는 구조재료로서 상업적으로 사용되는 것을 제한해왔다. 이러한 한계성을 극복하기 위해 많은 연구자들은 방사성 CNT어레이에 관해 주목하기 시작했다. 방사성 CNT어레이는 CNT어레이를 CVD(chemical vapor deposition)법으로 합성한 뒤, 한쪽방향

Received 18 June 2019, received in revised form 10 October 2019, accepted 11 October 2019

*Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Wanju 55324, Korea

*†Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Wanju 55324, Korea

Corresponding author (E-mail: moon.sookyong@kist.re.kr)

**Department of Advanced Materials Science and Engineering, The University of Suwon, Suwon 18323, Korea

으로 끌어당기면 CNT간의 반데르발스력에 의해 섬유나 시트를 연속적인 형태로 제조 가능하다. 연속적인 형태로 제조 가능한 CNT의 사용은 복합 재료의 특성을 개선하고 실질적으로 구조재료로 사용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

그러나, 지금까지 보고된 대부분의 방사가능한 CNT는 길이가 짧으며, 그들의 waviness 때문에 결정성이 좋지 않다[7]. 이전 본 연구진은 방적 매개 변수와 CNT 배열의 특성 사이의 관계를 연구하여 방사성 메커니즘을 조사하였다[8]. CNT 어레이의 방사 특성이 그들의 waviness와 밀도와의 관련이 있음을 증명하였으며, 이상적인 방사성을 갖는 CNT 어레이는 적절한 waviness와 밀도를 모두 만족해야 한다. CNT의 길이가 길어질수록 waviness의 발현이 두드러지게 나타나며, 이는 방사성의 저하를 가져온다. 이러한 이유로 방사성이 가능한 CNT어레이의 CNT길이는 제한적이다. 그러나 CNT가 강화재로써 탄소섬유와 같이 그 고유의 성능을 발휘하기 위해서는 하나의 CNT자체의 길이가 길어야 하며, 즉 종횡비가 커야하며, 구조적으로 결정성이 높아야 한다.

한편, 어레이의 waviness는 결정성과 관련되어 있다. 높은 결정성을 달성하면서 동시에 방사성을 유지하는 것은 매우 어려우며 아직 보고된 바가 없다. 따라서, 방사성 CNT 어레이의 결정성을 향상시키는 동시에 길이가 긴 어레이의 합성을 가능케하는 효과적인 방법의 개발은 중요한 과제로 남아있다. Hata그룹은 물을 이용한 고순도 단일 벽 탄소 나노 튜브(SWCNTs)의 합성을 보고하였다[9]. 물은 약산화제로써 촉매 표면에 반응 도중 발생하는 비정질 탄소를 제거하여 촉매의 수명을 최대화하는데 결정적인 역할을 하여 길이가 긴 cm 스케일의 탄소나노튜브를 합성할 수 있다. 그러나 Zhong 그룹[10]은 활성이 낮을 때 에천트가 필요하지 않다는 연구결과를 발표하였으며, 이는 탄소 전구체가 CNT 성장에서 가장 중요한 요소임을 증명하였다. 따라서, 탄소 전구체의 선택은 촉매의 수명과 CNT 성장 조건 모두를 극적으로 증가시킬 수 있다. Li 그룹[11]은 CNT의 형성에 탄화수소 전구 물질의 효과를 연구하였으며, 사용된 탄소원으로는 벤젠, 헥산, 나프탈렌 등의 유기용매를 사용하였다. 이렇게 합성된 CNT는 각각의 탄화수소원에 의해 다른 특성을 나타낸다. 그러나 위의 모든 경우에서 CNT 어레이는 방사 특성을 가지지 않는다.

한편 본 연구진은 이전의 연구에서 촉매의 조성변화에 의한 CNT어레이의 waviness제어 및 CNT의 길이를 제어하였다. 촉매의 조성에 따라 촉매의 수명 및 활성도를 제어하여 길이가 길고 결정화도를 향상시킨 CNT어레이를 합성할 수 있었다[8]. 기존의 방사가능한 CNT어레이 길이가 μm 단위 였다면, 본 연구진이 제안한 방법은 mm단위의 길이를 가지면서 동시에 방사성을 유지하였다.

따라서 방사성 CNT 어레이의 결정성 및 CNT의 종횡비를 향상시키기 위해 CNT 어레이의 다양한 합성을 진행하

였으며 본 연구에서는 주로 부가적으로 첨가한 탄소원인 에틸렌효과에 관해 고찰하였다.

2. 실험

탄소 나노 튜브 어레이는 화학 기상 증착(CVD)법을 사용하여 합성하였다. 본 연구진의 이전 연구에서 촉매의 전구체로서 두가지의 염화철 분말[$x\text{FeCl}_3:(1-x)\text{FeCl}_2$] ratio을 일정비율을 사용하여 수직 정렬된 긴 CNT어레이를 제조하기 위한 효율적인 방법을 확립하였다[8]. 촉매는 두가지 할라이드 파우더를 1대1로 혼합 후 로의정중앙에 위치시키고 합성온도까지 자연승화로 인해 기판에 증착되게 하였다. 탄소원으로는 아세틸렌(C_2H_2)과 에틸렌(C_2H_4)을 사용하였으며, 합성온도는 $820\text{-}830^\circ\text{C}$ 에서 진행하였고, 다양한 캐리어가스 분위기 하에서 합성되었다. 합성된 CNT 어레이의 방사성은 핀셋을 사용하여 한쪽방향으로 잡아 당겨 끊기는 지점의 차이를 통해 방사특성을 평가하였다. CNT의 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, Verios 460, FEI, USA) 및 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM, Tecnai G2 F20, 200 kV, FEI, USA)을 통해 관찰되었다. CNT의 결정 특성은 라만 분광법 (Renishaw, via via, 514 nm He-Ne)을 통해 분석되었다. CNT 순도는 열 중량-시차 주사 열량 분석(TG-DSC, SETARAM, Labsys evo, France)을 통해 측정하였고, 촉매 분해 특성은 질량 분석기(BGM-200, ULVAC, Japan)로 분석 하였다. X-선 광전자 분광법(XPS, K-Alpa, Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하여 표면 화학적 상태를 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

에틸렌을 첨가한 CNT어레이의 형상을 SEM을 통해 관찰하였다(Fig. 1). 합성된 CNT 어레이는 에틸렌이 첨가됨에 따라 waviness가 줄고 직선형 형태를 나타낸다. CNTs의 waviness는 그래핀 시트상의 결함에 기인하며, 이러한 결함은 CVD 공정 동안의 다양한 영향에 의해 야기된다. 이러한 원인 중, 촉매의 비활성화가 가장 큰 영향을 준다. 합성 중 기판에서 탈리된 촉매가 CNT 내부에서 성장축 방향으로 이동하지 못하고 정지하게 되면, 촉매와 접하고 있는 일부 그래핀층은 이 지점에서 형성이 멈추고 다른 그래핀 층은 섬유축방향으로 연속적으로 성장한다. 이러한 중단된 촉매 지점에 있는 그래핀층은 불완전하게 성장이 멈추게 되어 CNT의 컬링을 유도한다. 따라서, 높은 결정성의 CNT를 합성하기 위해서는 촉매의 활성화도를 높이는 것이 중요하다. 에틸렌을 첨가하면 미반응의 불포화 탄소에 의한 촉매의 오염이 감소되어, CNT의 waviness가 현저히 줄며 CNT의 형상이 선형의 형태가 나타나는데, 이는 에틸렌내에 포함되어 있는 원자 수소가 촉매의 활성에 영향을 미친

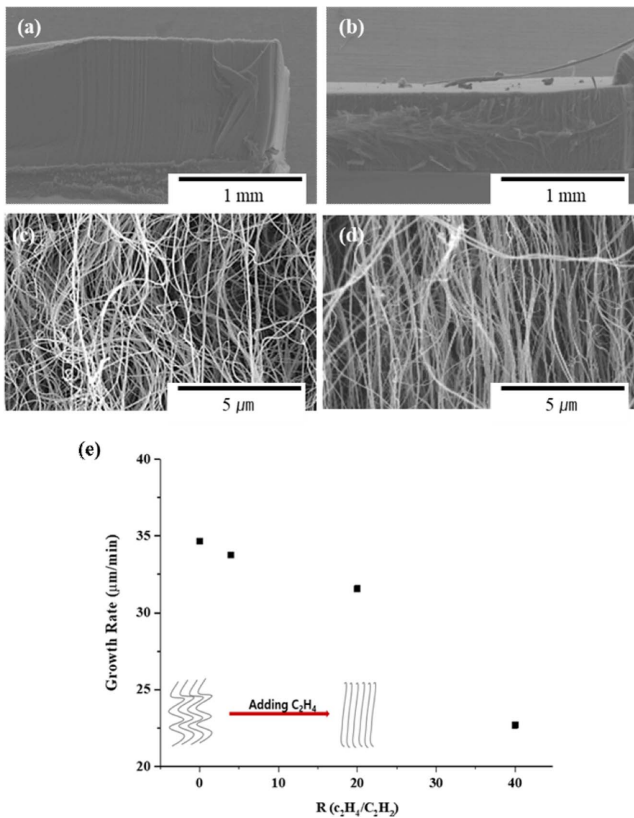


Fig. 1. The morphology of CNT array with and without ethylene; (a),(c) without ethylene (0%), and (b),(d) with ethylene (40%), and (e) growth rate of CNT array with various ethylene addition values

다는 것을 의미한다[9,12]. 따라서, 탄화수소 원의 조성은 정렬, 직경 및 길이를 포함하여 CNT의 물성에 전반적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 반면, 성장 속도는 에틸렌을 첨가함에 따라 감소했다. 본 연구에서 성장속도는 CNT array의 길이와 합성시간의 비율로 계산하였다. 아세틸렌은 에틸렌보다 반응성이 높은 화학종으로 분해가 더 빨리 이루어진다. 따라서, 아세틸렌은 저온에서 탄소 형성 수율이 더 높다. 뿐만 아니라 에틸렌이 포함된 원자산소가 약 에칭성을 띄어 촉매표면에 탄소의 적층속도를 늦춘 것으로 판단할 수 있다. 이는 합성된 CNT어레이의 성장속도에서 확인할 수 있다. 한편, 성장 한계점이 아세틸렌에서는 30분이었지만 에틸렌을 첨가한 경우에는 60분까지 꾸준한 성장함을 추가적인 실험을 통해 확인할 수 있었다.

라만스펙트라분석결과 1352 및 1581 cm^{-1} 에 두 개의 명확한 피크를 나타내며, 이것은 그래핀층의 결함을 나타내는 D- 밴드(sp^3) 및 CNT의 결정질 그래파이트층을 나타내는 G- 밴드(sp^2)를 각각 나타낸다. 따라서 I_G/I_D 의 강도 비를 사용하여 나노탄소 재료의 결정성을 확인할 수 있다[13]. Fig. 2(a)의 라만 그래프에서도 확인할 수 있듯이, 에틸렌의 첨가로 CNT의 I_G/I_D ratio가 2.8에서 4.0으로 증가하였다. 이는

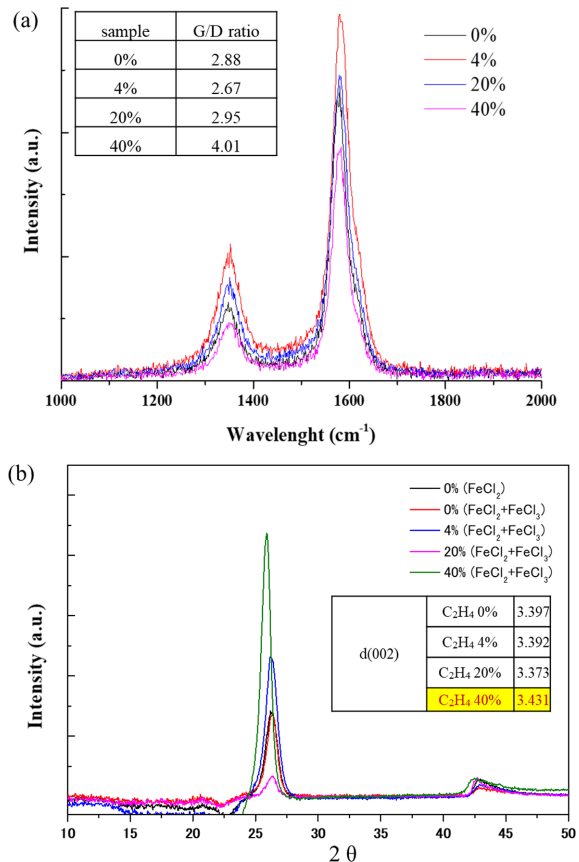


Fig. 2. The crystal properties of synthesized CNT arrays; (a) Raman spectroscopy, and (b) XRD data

CNT의 waviness와도 관계가 있으며, 에틸렌의 첨가로 인해 촉매의 활성도가 유지되어 waviness가 감소함으로써 결정성이 증가한 것을 확인할 수 있다. CNT의 직경이 증가하면 곡률반경이 커져 그래핀사이의 응력이 발생하여 격자 간격이 기하 급수적으로 감소하고 터보 스택틱 그래파이트의 3.4 Å 격자 간격에 접근함을 알 수 있다. XRD결과에서 확인할 수 있듯이 에틸렌 첨가량이 증가함에 따라 면간의 그래파이트 형태가 잘 형성되었음을 볼 수 있다. 이는 에틸렌의 첨가로 촉매에서 분해되는 탄소원이 천천히 분해되어 결합이 없는 그래파이트층을 형성할 수 있었던 것으로 사료된다.

합성된 CNT의 순도를 열 중량-시차 주사 열량 분석을 통해 측정한 결과, 모두 98% 이상으로 높은 순도를 나타내었으며, 에틸렌 4%를 첨가한 시료만 97% 순도를 보였다(Fig. 3). 따라서, CNT내에 함유되어 있는 촉매의 양은 매우 적으며, 촉매의 대부분이 기판 위에 존재하는 것으로 사료된다.

합성된 CNT의 표면 산화특성을 조사하기 위해 XPS의 O1s 스펙트럼을 분석하였다(Fig. 4). O 1s 스펙트럼은 약 531 eV (C=O) 및 533 eV (C-O (H))에서 2개의 주요 피크를 보여 주며, 이는 가우시안 피크 피팅에 의해 분석하였다. 비정질

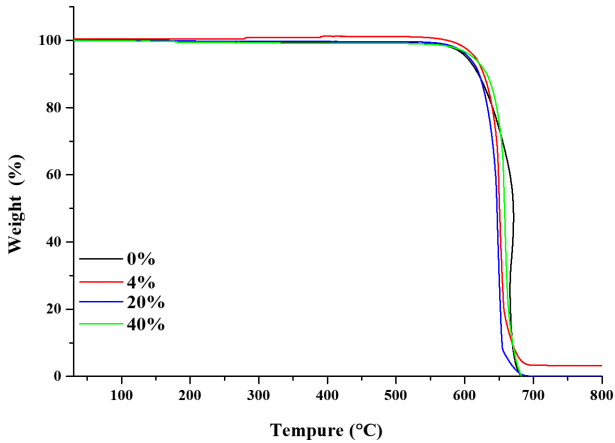


Fig. 3. TGA of CNTs prepared with various ethylene addition values

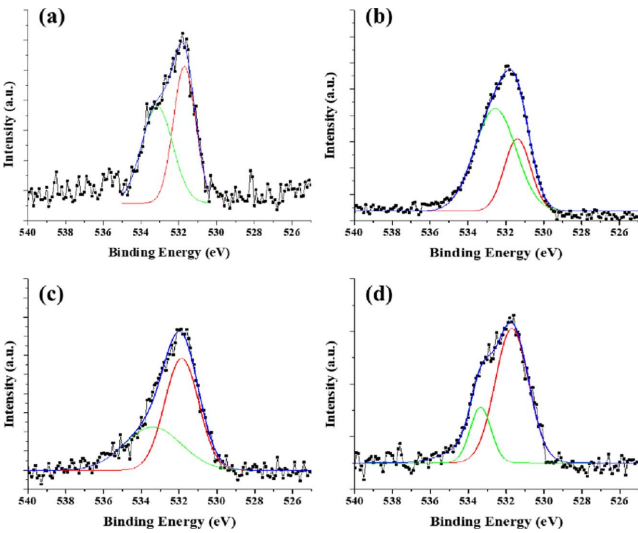


Fig. 4. O 1s XPS spectra of CNTs prepared with various ethylene addition values: (a) 0%, (b) 4%, (c) 20%, and (d) 40%

탄소의 부재로 인해 ethylene이 증가함에 따라 하이드록실기(C-O)의 농도는 감소하는 것을 확인하였다. 단, 4%의 경우 C-OH의 피크가 증가하였다. 이러한 원인은 불명확하나 향후 추가적인 고찰을 통해 메커니즘을 증명할 예정이다.

한편, CNT어레이의 방적성에 영향을 미치는 또 다른 요인은 기판과의 반응성이다. 촉매 입자와 기판과의 접촉강도가 작으면 쉽게 떨어져 나와 CNT가 어레이 성장방향의 중간에 위치하게 된다. 이는 양옆의 CNT성장에 응력을 가하게 되어 waviness의 원인이 되며, 결과적으로 전체 어레이의 waviness를 증가시키게 된다. 또한 기판과의 반응성이 높으면 산화물을 형성하게 되어, 촉매의 활성도를 현저히 저하시키며 이는 CNT의 성장속도를 저하시킨다. Fig. 5에서 에틸렌을 첨가할 때와 첨가하지 않았을 때의 어레이의

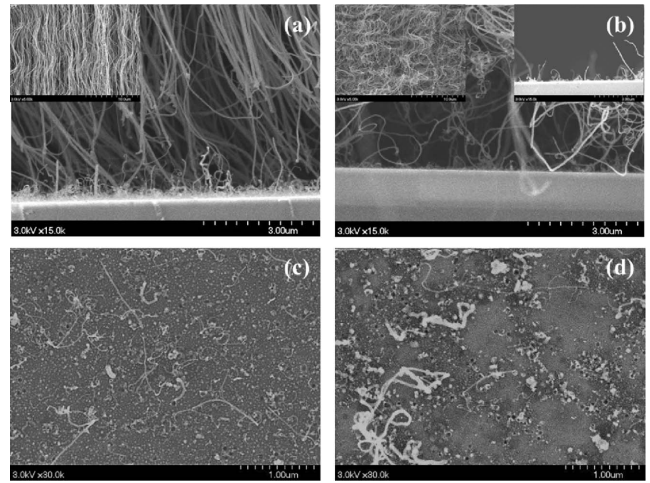


Fig. 5. Root part of the synthesized array and the substrate morphology after removing CNT array; (a),(b) well spinning array, (c),(d) poor spinning array, respectively

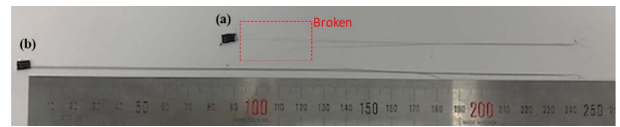


Fig. 6. Spinnability of the synthesized CNT arrays; with and without ethylene

뿌리부분 및 어레이가 제거된 후의 형상을 SEM을 통해 관찰하였다. Waviness가 큰 에틸렌이 첨가되지 않은 샘플에서는 어레이가 기판에서 탈리된 것을 볼 수 있으며, 촉매와 기판과의 반응성으로 인해 수많은 etch pit이 생긴 것을 확인할 수 있다. 따라서, 기판상의 촉매 반응성 및 / 또는 접착 강도를 증가시키는 것이 고품질의 CNT를 제조하는 데 매우 중요하다.

Wavy한 영역의 폭이 증가하면 CNT 어레이의 방사성은 감소한다. 합성된 CNT 어레이는 에틸렌 첨가로 인해 더 곧은 형태를 나타낸다. 따라서 방사성은 에틸렌이 첨가됨에 따라 증가한다(Fig. 6).

4. 결론

본 연구에서는 CNT어레이의 방적특성을 향상시키기 위해 추가 탄화수소 원의 도입 효과를 고찰하였다. 2개의 탄화수소 원의 사용은 성장된 CNT의 형태 및 결정성을 향상시켰다. Waviness는 추가 탄소원인 에틸렌을 첨가함에 따라 감소하여 결정성 및 방적성을 증가시켰다. 탄화수소의 원자 수소는 결합이없는 육각형 네트워크를 가진 나노 튜브의 성장을 촉진시켰으며, 결정성도 증가하였다. 얻어진 CNT 어레이는 양호한 방사성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원이 지원하는 Open Research Program 연구과제와 산업자원부가 지원하는 방사법에 의한 CNT연속섬유제조기술개발(No. 10052838)의 지원을 받아 수행된 연구임. 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Esawi, A.M.K., Morsi, K., Sayed, A., Taher, M., and Lanka, S., "Effect of Carbon Nanotube (CNT) Content on the Mechanical Properties of CNT-reinforced Aluminium Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 16, 2010, pp. 2237-2241.
2. Liao, Q., Liu, Z., Liu, W., Deng, C., and Yang, N., "Extremely High Thermal Conductivity of Aligned Carbon Nanotube-Polyethylene Composites", *Scientific Report*, Vol. 5, 2015, p. 16543.
3. Mayhew E., and Prakash V., "Thermal Conductivity of High Performance Carbon Nanotube Yarn-like Fibers", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, No. 17, 2014, p. 174306.
4. Coleman, J.A., Khan, U., Blau, W.J., and Gun'ko, Y.K., "Small But Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-polymer Composites", *Carbon*, Vol. 44, No. 9, 2006, pp. 1624-1652.
5. Thostenson, E.T., Ren, Z., and Chou, T.W., "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review", *Composites Science and Technology*, Vol. 61, No. 13, 2001, pp. 1899-1912.
6. Wardle, B.L., Saito, D.S., Garcia, E.J., Hart, A.J., Villoria, R.G., and Verploegen, E.A., "Fabrication and Characterization of Ultrahigh-Volume-Fraction Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composites", *Adv. Mater.*, Vol. 20, No. 14, 2008, pp. 2707-2714.
7. Jiang, K., Li, Q., and Fan, S., "Nanotechnology: Spinning Continuous Carbon Nanotube Yarns", *Nature*, Vol. 419, 2002, p. 801.
8. Moon, S.Y., "Controlled Catalytic Domain Formation by Mixed Iron Halide Compounds to Decrease the Waviness of Carbon Nanotube Arrays", *RSC Advances*, Vol. 5, No. 103, 2015, pp. 84367-84371.
9. Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., and Iijima, S., "Water-assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-free Single-walled Carbon Nanotubes", *Science*, Vol. 306, No. 5700, 2004, pp. 1362-1364.
10. Zhong, G., Hofmann, S., Yan, F., Telg, H., Warner, J.H., Eder, D., Thomsen, C., Milne, W.I., and Robertson, J., "Acetylene: A Key Growth Precursor for Single-Walled Carbon Nanotube Forests", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 40, 2009, pp. 17321-17325.
11. Li, Q., Yan, H., Zhang, J., and Liu, Z., "Effect of Hydrocarbons Precursors on the Formation of Carbon Nanotubes in Chemical Vapor Deposition", *Carbon*, Vol. 42, No. 4, 2004, pp. 829-835.
12. Carpena-Nunez, J., Boscoboinik, J.A., Saber, S., Rao, R., Zhong, J.Q., Maschmann, M.R., Kidambi, P.R., Dee, N.T., Zakharov, D.N., Hart, A.J., Stach, E.A., and Maruyama, B., "Isolating the Roles of Hydrogen Exposure and Trace Carbon Contamination on the Formation of Active Catalyst Populations for Carbon Nanotube Growth", *ACS Nano*, Vol. 13, No. 8, 2019, pp. 8736-8748.
13. Singh, D.K., Lyer, P.K., and Giri, P.K., "Diameter Dependence of Interwall Separation and Strain in Multiwalled Carbon Nanotubes Probed by X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies", *Diamond and Related Materials*, Vol. 19, No. 10, 2010, pp. 1281-1288.