

탄소나노튜브의 손상에 따른 전기전도도 변화 (Electrical Conductivity of Polymeric Composites with respect to Damage of Carbon Nanotube)

김윤진, 정연춘*, 윤호규
고려대학교 재료공학부, *서경대학교 정보통신공학과

Abstract Electrical conductivity of the oxidized MWNT(Multi walled nanotubes)/polymer composites were investigated with respect to various oxidative conditions of acid concentration, treatment temperature, and treatment time. To remove the impurities existing in MWNT-deposits, liquid-phase oxidation was performed using the HNO₃/HSO₄ mixtures. Secondary effects occurred by the oxidation of MWNTs such as the damages of MWNTs and the introduction of functionalities were analyzed through measuring FT-IR, TEM, and zeta potential. All the oxidized MWNTs were functionalized with carboxylic groups and the conditions of oxidation of the MWNTs could have a certain influence on the degree of functionalization, damages, and dispersion of the MWNT. The electrical properties of MWNT composites strongly depend on the oxidative conditions of MWNTs. The conductivity of the composites filled with the proper oxidized MWNT showed the highest percolation threshold.

1. Introduction

카본 나노튜브(Carbon nanotubes, 이하 CNT)는 물리적, 전기적 우수성으로 인해서 마이크로 전기-전자 디바이스에서 우주항공 산업에 이르기까지 폭넓은 분야에서의 응용이 기대되고 있다. 단일벽 나노튜브(Single walled nanotubes, 이하 SWNT)는 wrapping angle과 SWNT의 반경에 따라 금속이나 반도체의 성질을 나타내는 반면, 다중벽 나노튜브(Multi walled nanotubes, 이하 MWNT)는 항상 구리의 전기전도도와 유사한 금속의 성질을 나타낸다[1]. 그러나 제조 방법에 따라 달리 제조된 CNT 합성물은 많은 불순물을 함유하고 있으며, 이러한 불순물들은 나노 금속 입자, 비정질의 카본, 오각형의 풀러렌, 그라파이트, 나노 카본 입자 등 CNT와 다른 구조의 탄소질 물질들로 구성되어 있으며[3], CNT 자체의 물성 및 고분자 수지 내에서의 분산성을 떨어뜨리고, 이로부터 제조된 복합재의 성능을 저하시킨다. 그러므로 CNT의 정제는 유용하고 실제적인 디바이스의 개발을 위해서는 불가피한 공정이 되었다[2].

널리 사용되고 있는 습식방법(액체산화)에 의한 CNT의 정제과정을 거치게 되면 (1) 불순물의 제거, (2) 관능기의 도입, (3) CNT의 파괴, 그리고 (4) cap의 opening 등의 효과가 얻어지나[2,4], 이러한 효과들은 산화 방법에 따라 변화할 수 있으며, 복합재의 물리적, 전기적 성질에 많은 영향을 미칠 수 있다. 절연체에서 도전체로 바뀌는 전기전도 네트워크를 형성할 때, 복합재의 전도도는 인접 도전 입자와의 거리, CNT 표면에 형성된 관능기의 종류 및 양, 그리고 순도에 영향을 받으며, 무엇보다도 CNT 결정 구조의 파괴가 없어야 할 것이다.

본 연구에서는 위와 같은 산화처리에 의해 발생하는 MWNT에서의 결정질의 손상 및 파괴, 관능기의 도입, 불순물의 제거 정도 등의 파생 효과를 관찰하고, 복합재의 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 산의 농도, 산처리 온도 및 시간을 변화시켜 화학적으로 개질된 MWNT의 특성을 평가하였으며, 고분자 복합재료의 전기적 성질을 측정하여 복합재료의 전기특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. Experimental

기저수지로서 유리전이온도가 상온이하인 폴리우레탄을, 도전성 충전제로서 열화학증착법에 의해 합성된 MWNT(Iljin Nanotech Co., Korea)를 사용하였다. 사용된 MWNT는 95%의 탄소질 물질들로 구성되며, 10 ~ 50 μm 의 길이, 10 ~ 20 nm의 반경, 1.83 g/cm³의 밀도를 갖는다. MWNT의 응집을 막고 MWNT간의 계면특성 향상을 위해 계면활성제를 첨가하였다.

황산/질산의 혼합물을 농도에 따라, 0.25 l의 산에 MWNT 5 g을 첨가한 후 pH 7까지 세척함으로써 산처리하였다. 또한, 산처리 온도와 시간을 달리하여 여러 가지 조건에서 표면 개질된 MWNT를 준비하였다. Table 1에 표면 개질된 다양한 MWNT의 산처리 조건과 MWNT의 이름을 나타내었다.

준비된 MWNT를 계면활성제/MEK 용액에 첨가한 후 2시간 동안 상온에서 초음파처리 하였다. PU를 60°C MEK에서 magnetic stirring을 통해 용해시킨 혼합물을 먼저 준비된 MWNT 혼합물과 10 분간 homogenizing한 후 용매가 완전히 제거될 때까지 60°C에서 건조하였다. 마지막으로 이 혼합물을 70°C에서 20 분 동안 roll-mill을 이용하여 균일하게 혼합하였으며, 측정 시편의 모양과 크기에 맞게 압축 성형하였다.

산화된 MWNT는 FTIR을 이용하여 MWNT의 표면에 관능기가 도입되었는지를 확인하였다. 또한, 산처리 전후의 MWNT의 미세 구조를 TEM을 이용하여 관찰하였다. MWNT/PU 복합재의 전기전도도는 10⁻¹~10⁶ Hz의 주파수 범위에서 DEA(Dielectric analyzer, GmbH CONCEPT40, Novocontrol, Germany)을 이용하여 측정되었는데, 시편과 전극의 접촉 저항을 최소화하기 위해서 측정 시편에 실버 페이스트를 도포하였다.

Table 1. Oxidative Conditions and Classification of MWNTs

name	acid concentration	treatment temperature	treatment time
A-MWNT	low	low	short
B-MWNT	low	low	medium
C-MWNT	high	high	long

3. Results and Discussion

3.1 산화의 영향 일반적으로 묽은 산성 용액은 탄소질 물질의 표면에 관능기를 도입시키는 것으로 알려져 있다[4]. 산화된 MWNT(o-MWNT)와 pristine MWNT(p-MWNT)의 FTIR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 1650 cm⁻¹의 부근에서 p-MWNT에서 발견되지 않는 새로운 피크가 o-MWNT에서 관찰되는데, 이것은 카르복실 그룹의 C=O의 스트레칭 바이브레이션에 의한 것으로 확인되었다. 1300~1100 cm⁻¹ 사이의 피크는 페닐-카르보닐의 C-C 스트레치 본드에 의한 것으로

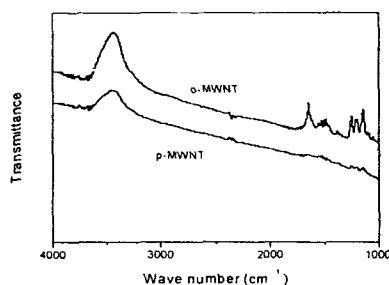


Figure 1. FTIR spectra of (A) p-MWNT, and (B) o-MWNT.

로 확인될 수 있었다[5]. 그러므로 p-MWNT를 산처리함으로써 산소를 포함한 관능기를 MWNT의 외부 벽과 cap과 같은 화학적 공격 사이트에 도입되었음을 알 수 있었다. Table 2는 pH 7에서 Table 1에 나타낸 MWNT들의 zeta potential을 나타낸 것이다. 산처리를 하지 않은 p-MWNT가 9.5 mV의 양의 값을 나타낸 반면, A, B, 그리고 C-MWNT의 경우 -39 ~ -54 mV의 음으로 대전되었으며, 산의 농도, 산처리시 온도 및 시간이 증가할수록 그 값은 더욱 컸다. 이것은 FTIR에서와 마찬가지로 카르복실기에 의해 관능화되었음을 시사하고 있다. 또한 이렇게 관능기가 MWNT의 표면 및 cap 등의 화학적 공격 사이트에 도입됨으로써 MWNT간의 분자간 인력을 감소시켜 각 MWNT간의 분산성을 높이고 MWNT와 기저수지간의 계면결합력을 향상시킬 수 있을 것이다. 한편, 산처리의 조건이 가혹할수록 음으로 더욱 큰 zeta potential 값을 나타내는 것은 그만큼 더 MWNT 자체의 결정 구조가 파괴되었음을 나타내는 것으로 판단된다.

Figure 2(a)의 A-MWNT는 MWNT 자체의 구조와 형태가 다른 수많은 탄소질 물질과 금속 촉

매가 여전히 남아있는 것을 보여준다. Figure 2(b)는 약간의 불순물이 잔존하나 거의 MWNT의 파괴가 없다. 그러나 Figure 2(c)의 경우, 불순물은 거의 제거되었으나, MWNT 자체의 파괴가 너무 큼을 알 수 있으며, 이것은 MWNT의 결정 구조가 파괴되었음을 의미한다. 이러한 MWNT 결정질의 파괴는 복합재의 전기특성을 저하시킬 것이다.

Table 2. Zeta Potential of Various MWNTs with Oxidative Condition Represented at Table 1

name	zeta potential(mV) at pH 7
pristine MWNT	9.46
A-MWNT	-39.51
B-MWNT	-45.21
C-MWNT	-54.48

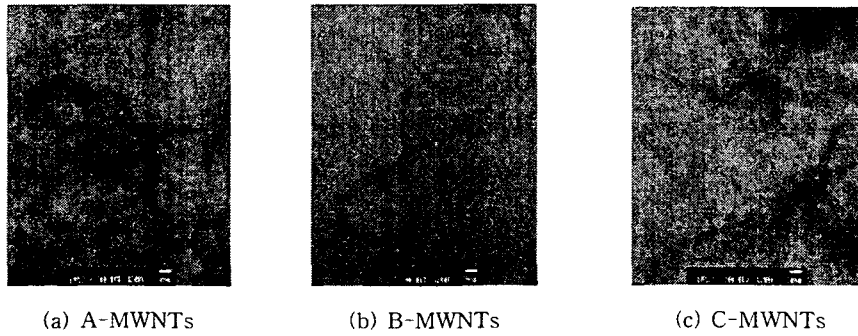


Figure 2. TEM micrographs of (a) A-MWNTs, (b) B-MWNTs, and (c) C-MWNTs. Oxidative conditions are represented at Table 1.

3.2 전기전도도 산처리의 조건에 따른 복합재의 DC(Direct current) 전도도(이하 σ_{dc})를 Figure 3에 나타내었다. 산처리 조건은 산의 농도, 산처리 온도 및 시간을 말하며, 이 때 전체 복합재의 MWNT의 함량은 2 vol.%로 동일하였다. Figure 2에서의 예상과 잘 일치하며, A-MWNT의 낮은 전기전도도는 불순물로 인한 분산성 저하로 나타난 결과로 판단된다. 동일한 함량의 MWNT를 첨가하였지만, 어떻게 산처리 조건을 제어하느냐에 따라 복합재의 전기전도도는 상당한 영향을 받을 수 있었다. Figure 4에 25°C에서 측정된 AC(Alternative current) 전도도(이하 σ_{ac})의 주파수 의존성을 B-MWNT의 함량에 따라 나타내었다. B-MWNT의 함량이 증가함에 따라 0.005 vol.%에서 약 10^{-13} S/cm에서 2.5 vol.%에서 10^{-2} S/cm 이상까지 증가하였다. B-MWNT의 함량이 0.005 vol.%일 때, 전형적인 유전체의 특성인 주파수 의존성을 나타내었다. 또한, 0.01 vol.%를 포함한 복합재의 σ_{ac} 는 10^2 Hz이하에서 일정한데, 이 때의 σ_{ac} 를 σ_{dc} 로 간주할 수 있다[6]. B-MWNT 함량이 0.05 vol.%이상에서는 주파수 의존성이 나타나지 않고 전기전도도의 증가폭이 급격히 증가하는 것으로부터 percolation threshold가 0.01 ~ 0.05 vol.%의 범위에 존재할 것으로 예상되었다.

Figure 4에서 구해진 σ_{dc} 를 B-MWNT의 부피 함량의 함수로서 Figure 5에 나타내었다. 0.005 vol.%에서 0.1 vol.%의 범위에서 급격한 σ_{dc} 의 증가가 관찰되며, 여기서 σ_{dc} 는 약 10^{-13} ~ 10^{-4} S/cm 이상까지 변화하였다. B-MWNT의 함량이 0.1 vol.%이상부터 복합재의 σ_{dc} 는 서서히 증가하였다. 이것은 재료가 절연체에서 도전체로 변화하는 percolation 전이를 나타내는 것이며, 따라서 복합재의 percolation threshold는 0.005 ~ 0.1 vol.%의 범위에 존재함이 확실하다. Percolation 이론에 따르면, percolation concentration(P_c)이상에서 도전성 충전제의 함량에 따른 복합재의 σ_{dc} 는 식 (1)의 scale law로 표현될 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0(P - P_c)^t \text{ for } P > P_c \quad (1)$$

여기서 σ 는 복합재의 전도도, σ_0 은 fitting 상수, 그리고 t 는 임계 지수이다. t 의 이론적인 값[8]

은 Monte Carlo 모델로부터 계산된 1.6 ~ 2.0의 범위를 갖는 반면, 실험적인 값[8]은 1.3 ~ 3.1인 것으로 보고된 바 있다.

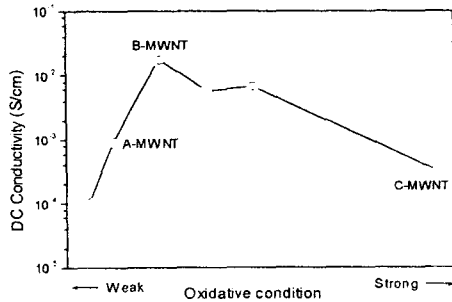


Figure 3. DC conductivities of the composites depending on oxidative condition showed at Table 1. MWNT volume content of all compositions is 2 vol.%.

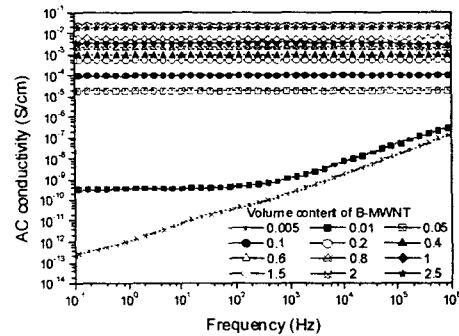


Figure 4. Frequency dependence of AC conductivity with the B-MWNT volume content of composites at 25°C.

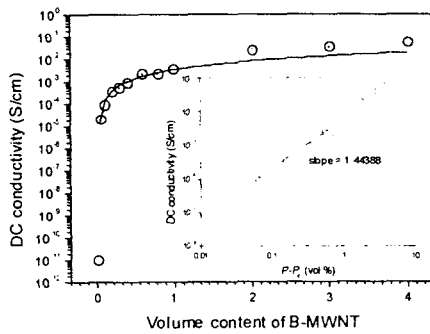


Figure 5. Plot of DC conductivity as a function of B-MWNT volume content of composites: the critical concentration P_c has been determined using Eq. (1) ($P_c = 0.037 \pm 0.007$): inset: log-log plot of DC conductivity as a function of $P - P_c$: ($t = 1.44$).

리 말하면 직접적인 접촉을 가정했을 때 가능하나[7]. B-MWNT/PU 복합 시스템에서는 B-MWNT 사이에 접촉 저항이 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 B-MWNT/PU 복합체의 전기 전도 기구는 인접한 전도 영역사이에 존재하는 potential barrier를 전자가 뛰어 넘거나 통과함으로써 일어나는 hopping 혹은 터널링에 의한 것임을 알 수 있었다.

여기서 σ 는 복합재의 전도도, σ_0 은 fitting 상수, 그리고 t 는 임계 지수이다. t 의 이론적인 값[8]은 Monte Carlo 모델로부터 계산된 1.6 ~ 2.0의 범위를 갖는 반면, 실험적인 값[8]은 1.3 ~ 3.1인 것으로 보고된 바 있다. Figure 5의 결과로부터 식 (1)과 nonlinear regression fitting법을 이용하여 이론적인 percolation 파라미터를 구하였다. σ_0 은 3.6×10^{-3} S/cm 이었으며, 임계 지수는 Figure 5의 inset에서 보여지는 것과 같이 log-log plot의 선형관계에서 기울기로부터 결정되었다. $t = 1.44$ 의 값은 P_c 가 0.037 ± 0.007 로 정해졌을 때 얻어진 것이다. σ_0 은 이론적으로 B-MWNT 자체의 전도도에 수렴해야 하나 약 10^8 배 낮다. 이것은 percolation 이론에서 전기 전도 네트워크는 인접 도전성 입자간의 물리적인 접촉, 달

References

- [1] P. Pötschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, *Polym.*, Vol. 44, p. 5023 (2003).
- [2] J. Sloan, and M. L. H. Green, "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", by edited H. S. Nalwa, Vol. 5, chap. 7, Academic Press, 2000.
- [3] K. L. Strong, D. P. Anderson, K. Lafdi, J. N. Kuhn, *carbon*, Vol. 41, p. 1477 (2003).
- [4] Y. Feng, G. Zhou, G. Wang, M. Qu, and Z. Yu, *Chem. Phys. Let.*, Vol. 375, p. 645 (2003).
- [5] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", chap. 9, Academic Press, 1964.
- [6] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne, *Macromolecules*, Vol. 36, p. 5187 (2003).
- [7] D. Stauffer, and A. Aharony, "Introduction to the percolation theory", Francis and Taylor, London, 1991.

[8] B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, p. 4024 (2002).