

니켈코팅 된 탄소나노튜브(CNTs) 강화 구리 나노복합체의 특성

The Characteristic of Nickel-coated Carbon Nanotube Reinforced Copper Matrix Nanocomposite Materials

오세영¹, 임병수², 김철주², 김범준², 성병호², 최지훈², 심언태², 이재영², *[#]백승현^{1,2}
 S. Y. Oh¹, B. S. Lim², C. J. Kim², B. J. Kim², B. H. Sung², J. H. Choi², U. T. Shim², K. J. Hyung²,
 *[#]S. H. Baik(sbaik@me.skku.ac.kr)^{1,2}

¹ 성균관대학교 나노과학기술원, ² 성균관대학교 기계공학부

Key words : Carbon Nanotubes, Copper, Nanocomposites

1. 서론

탄소나노튜브(Carbon Nanotubes: CNTs)는 전기 전도도가 구리와 비슷하며 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 같으며, 강도는 철강보다 100배나 좋은 50GPa 이상이고, 1TPa의 높은 탄성계수와 내부식성, 내마모성의 뛰어나다^[1-4]. 또한 외부의 힘에 의해 변형 시 sp²에서 sp³구조로 변하면서 머리카락처럼 쉽게 구부러지는 성질이 있다^[5]. 이러한 우수한 특성 때문에 금속, 세라믹, 폴리머 등의 강화재료로 많은 연구가 진행 중이다.

CNTs를 이용해서 성공적인 복합체를 만들기 위해선 두가지 중요한 요소가 있다. 하나는 금속기지 안에 CNTs를 얼마나 균일하게 분산하느냐 이고, 다른 하나는 금속기지와 CNTs 간의 표면 결합력이다. CNTs와 구리입자의 결합력보다 CNTs 간의 결합력이 더 좋아 서로 뭉치게 되어 균일분산이 되지 않음은 물론 복합체의 강도도 저하 된다. 또한 소결공정이나 주조공정 시 단일벽 탄소나노튜브와 구리의 비중 차이 때문에 균일한 재료를 얻기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 극복하기 니켈 코팅한 CNTs를 이용하고 초음파기를 이용해 기계적 믹싱을 하게 된다^[6,7]. 이 공정을 통해 분산과 결합력의 문제를 해결하게 된다.

시험을 위한 복합체의 시편은 가압 통전 소결로를 사용하여 제조하였고, 시편의 기계적 강도는 SP-creep 시험기를 사용하였고, 전기적 특성은 4-point probe 측정법을 사용하였다.

본 연구의 목표는 탄소나노튜브를 구리 금속기지에 결합시키는 기술 개발을 통해 탄소나노튜브의 여러 가지 우수한 특성과 금속기지의 특징을 최대한 활용하여 기존 소재의 한계를 극복하는데 있다.

2. 제조방법 및 시험

2.1 니켈 코팅 공정

CNTs와 구리와 균일 분산과 결합력을 해결하기 위해 CNTs에 니켈을 코팅한다^[6,7]. 니켈을 CNTs에 코팅하게 됨으로서 서로 간의 결합력이 좋은 CNTs의 응집을 막을 수 있다. 또한 니켈은 구리와 원자반경이 비슷하고, 같은 FCC 구조이어서 친화력이 좋다. 이 때문에 니켈이 구리와 CNTs 간의 매개체 역할을 하여서 결합력이 향상된다. Fig. 1은 니켈로 코팅된 탄소나노튜브의 모습을 전자주사현미경(SEM)으로 나타낸 것이다.

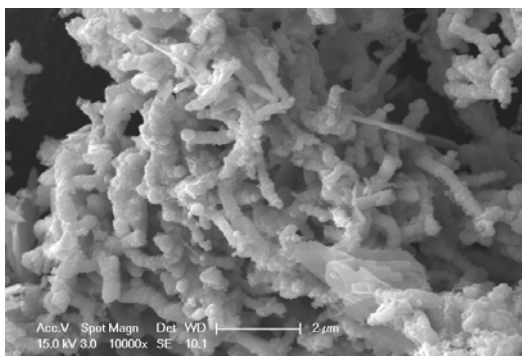


Fig. 1 Nickel-coated carbon nanotubes

니켈코팅과정은 코팅과정은 초음파 분산방법을 통해 분산된 탄소나노튜브를 0.1M SnCl₂/0.1M HCl 의 용액에 30분 동안 반응시키면 탄소나노튜브에 Sn²⁺가 기능화 되며, 이것은 다시 0.0014M PbCl₂/0.25M HCl 의 용액에 30분간 반응시킨다. 이 과정을 통해 Pd²⁺가 탄소나노튜브 주위에 기능화 되고, 마지막으로 Table 1의 용조에 80℃, 2시간동안 반응시켜 니켈을 코팅한다^[6].

Table 1 Bath composition and operating conditions of electroless nickel coating^[6]

Chemical	Concentration (mol/l)
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.25
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.09
Na ₂ H ₂ EDTA·2H ₂ O	0.054
NaH ₂ PO ₂ ·2H ₂ O	0.84
NH ₄ Cl	1.87
Pb(NO ₃) ₂	7.5×10 ⁻³
pH at 25℃ (adjusted by NH ₄ OH)	8.75
Bath temperature	80℃

2.2 혼합공정

10~15μm 구리입자와 니켈코팅된 CNTs를 에탄올에 넣고 70℃의 열판 위에서 5W의 초음파를 이용해 분산하는 동시에 에탄올의 증발을 돕기 위해 드라이기로 건조한다.

2.3 소결공정

혼합공정을 거친 재료를 성형하기 위해 진공 가압 통전 소결로를 사용하여 시편을 만들었다. 구리는 8.92, 니켈은 8.845로 밀도가 비슷하기 때문에 니켈 코팅된 CNTs를 사용함으로써 구리입자와의 소결 시 비중차이로 인한 문제를 해결해 균일 분산 할 수 있었다.

지름 15mm인 SP-creep 시험용 원관형 시편을 Fig. 2와 같은 방법으로 제작하였다. 소결 가압 조건은 45MPa이고, 온도조건은 40분간의 승온 조건과 소결온도 600℃에서 30분간 유지하였다.

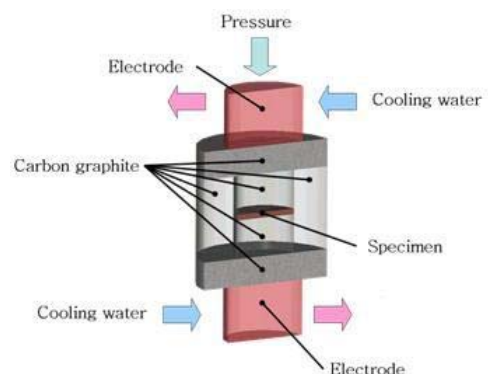


Fig. 2 A schematic diagram of the hot-pressing apparatus

2.4 SP-creep 및 저항특성 실험

Fig. 3은 SP-creep 시험의 개략도를 나타낸 것으로 시험방법은 분위기의 온도를 200℃로 고정 시킨 후 지름 2.4mm의 세라믹(Si3N4)구를 정사각형시편(10×10×0.5mm)에 245N의 하중으로 가한다. 이 시험에서 얻어진 시편의 변형률 곡선을 통해 재료의 연성 및 강도를 측정 할 수 있다.

전기저항측정은 4-point probe 측정법을 사용했다.

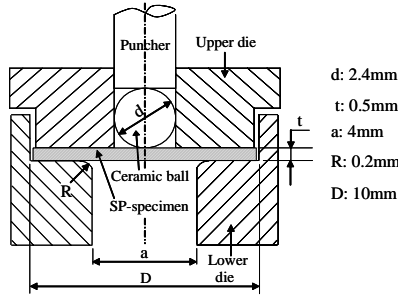


Fig. 3 A schematic diagram of a small punch creep tester

3. 실험결과 및 고찰

각 시편에 대한 SP-creep 실험결과를 Fig. 4에 도시하였다. 순수구리 시편의 경우 약 8~9mm 정도의 초기변위 발생 후 약 20시간 후 파단이 나타났다.

CNTs 구리 혼합체의 경우 약 7~8mm 정도의 초기변형 후 구리시편에 비해 짧은 시간에 파단이 발생되었다. CNTs 구리 혼합체의 경우 순수구리시편과 비교하여 약간의 강도 향상이 나타났으나 동시에 연성 성질은 감소하여 쉽게 파단 됨을 알 수 있다. 이것의 원인으로는 구리입자 내에 CNTs가 분산이 잘 안되었고, 또한 구리입자와 CNTs 간의 결합력이 약한 것으로 판단된다^[8].

니켈 코팅된 CNTs 구리복합체의 경우 초기변위는 탄소나노튜브 구리복합체와 유사하였으나 파단에 도달하는 시간은 순수구리의 약 6배 정도로 나타났다. 원인으로는 니켈 코팅 탄소나노튜브의 니켈소재가 구리와 CNTs를 결합시키는 접합제 역할을 하여 구리입자와 CNTs 간의 결합력이 향상되어 강도가 증가한 것으로 판단된다.

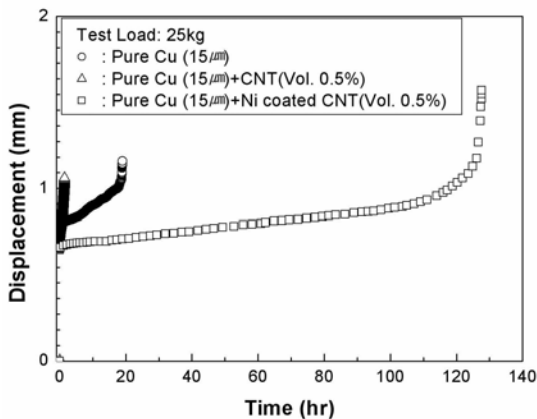


Fig. 4 The effects of interfacial bonding characteristics on displacement rates^[7].

Fig. 5는 SP-creep 실험 후의 시편의 파단면 SEM 사진이다. CNTs가 구리 결정 내부에 박혀있는 것을 볼 수 있다. 또한 균일하게 분산되어 있는 CNTs를 확인 할 수 있다.

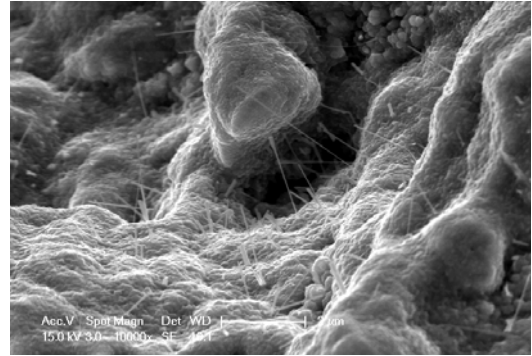


Fig. 5 SEM images of ruptured sections of specimens

4-point probe 저항 측정결과 CNTs 구리 나노복합체는 구리보다는 저항이 약간 크지만 일반적으로 쓰이는 니켈합금보다는 작은 결과가 나왔다.

4. 결론

니켈코팅 된 CNTs 구리 복합체 시편을 제조하여 SP-creep 실험과 저항측정결과 순수 구리 시편에 비해서 저항은 약간 높아졌지만 일반적으로 쓰이는 니켈 합금 보다는 낮고, 강도는 순수 구리시편 보다는 6배 이상 향상된 측정값을 얻을 수 있었다. 이는 코팅된 니켈이 CNTs와 구리사이의 계면 결합력을 향상시키는 것을 알 수 있다.

후기

본 연구는 (주)엔지비의 2006년 차세대 자동차 미래기술 연구 과제 지원으로 수행되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. Tans, S., Devoret, M., Dai, H., Thess, A., Smalley, R., Geerligs, L. and Dekker, C., "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires", Nature, 386, 474-477, 1997
2. Wong, E., Sheehan, P. and Lieber, C., "Nanobeam Mechanics : Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes", Science, 277, 1971-1975, 1997
3. Paul, W., Baik, S., Heller, D. and Strano, M., "Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes", Nature matt, 14, 86-92, 2005
4. Zhan, G., Kuntz, J., Wan, J. and Mukherjee, A., "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina based nanocomposites", Nature Mater. Arti., 2, 38-42, 2003
5. Bahr, J., Yang, J., Kosynkin, D., Bronikowski, M., Smalley, R. and Tour, J., "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode", J. Am. Chem. Soc, 123, 6536-6542, 2001
6. Li, Q., Fan, S., Han, W., Sun, C. and Liang, W., "Coating of Carbon Nanotube with Nickel by Electroless Plating Method", Jpn. J. Appl. Phys., 36, 501-503, 1997
7. Lim, B., Kim, C., Kim, B., Shim, U., Oh, S., Sung, B., Choi, J. and Baik, S., "The effects of interfacial bonding on mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites", nanotechnology, 17, 5759-5764, 2006
8. Sun, J. and Zhang, M., "Interface characteristics and mechanical of carbon fibre reinforced copper composites", J. Mater Sci., 26, 5762-5766, 1991