

탄소나노튜브/고분자 나노복합체와 탄소나노튜브의 분산안전성

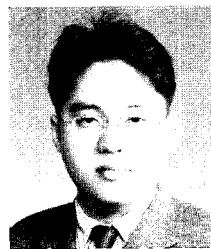
정 인 우

1. 서 론

나노기술은 물리학, 화학, 공학 및 의학 등 모든 학문 분야에서 관심의 초점이 되고 있으며, 가까운 미래에 정보전자, 소재화학, 바이오, 환경 및 에너지 등의 전 응용 분야에서 다양한 분야와 융합하여 21세기의 신기술을 주도할 핵심 기술로서 기존의 산업 구조를 획기적으로 전환시킬 수 있는 미래의 기술로서 인식되고 있다.¹ 나노기술은 1~100 nm 정도의 크기 영역에서 원자나 분자를 조작하여 이들의 미세구조로부터 소재의 근본적인 물성의 변화를 추구하는 학문으로 나노복합소재의 경우, 분자 수준 또는 나노 미터 스케일의 이종 물질을 분산시켜 복합화한 것이다. 이러한 나노복합소재는 기존의 블렌딩 및 마이크로 수준의 복합체의 한계를 뛰어 넘는 차세대 복합소재의 하나로 주목 받고 있다.

최근 주목 받고 있는 나노복합소재로는 금속나노입자/고분자, 무기나노입자/ 고분자, 탄소나노튜브/고분자 등이 있다.²⁻⁷ 이 중 탄소나노튜브는 고분자의 회전반경과 비슷한 크기의 직경을 가지고 있어서, 고분자와 분자 수준의 혼합체를 형성할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 고분자와 탄소나노튜브의 분자수준 복합체가 상업화 될 경우, 투명하면서도 전기 전도성을 나타내는 재료로 널리 활용될 전망이다. 또한 탄소나노튜브는 가운데가 비어있는 튜브형태의 재료로서 강도는 크나 밀도가 상대적으로 낮아, 가벼우면서도 높은 강도가 필요한 우주 항공재료 또는 mobile용 각종 기기의 재료로 활용될 수 있는 가능성이 높아서 이러한

연구도 전세계적으로 경쟁적으로 이루어지고 있다. 탄소나노튜브의 비중 대비 강도는 현재 알려져 있는 모든 재료 중에서 가장 높은 수준으로 이러한 특성을 활용하면 훨씬 발전된 형태의 우주케이블, 우주선, 항공기 등의 재료로 활용이 가능하다. 현재는 개발 초기로서 매우 높은 생산 가격이지만, 탄소재료 중 가장 널리 사용되고 있는 카본 블랙과 비교하여 유사한 생산원가로 향후에 생산이 가능할 전망이다. 물성뿐만 아니라 경제성을 확보하고 있어서 수년 내에 재료시장을 와해할 수 있는 신소재로서의 가능성에 많은 전문가들이 관심을 가지고 있다. 이러한 신기술이 사용화 되기 위해서는 아직 탄소나노튜브의 합성 기술, 표면 개질 및 분리, 분산, 가공 방법 등 해결해야 할 문제가 많다. 본 논문에서는 나노튜브의 합성 방법, 특성, 나노 복합체 합성을 위한 나노 튜브의 표면 개질과 분산성 향상을 위한 최근 연구 동향에 대해 다루고자 하였다.



정인우

- 1995 연세대학교 화학공학과 공학학사
- 1997 연세대학교 화학공학과 공학석사
- 2001 연세대학교 화학공학과 공학박사
- 2002~ 호주 시드니 대학교 postdoctoral fellowship
- 2003~ 연세대학교 나노과학기술 연구센터 연구교수
- 2005~ 경북대학교 응용화학과 현재 전임강사

2. 탄소나노튜브

2.1 탄소나노튜브의 역사

1985년에 Kroto와 Smalley가 탄소 동소체의 하나인 Fullerene (C_{60} : 탄소 원자 60개가 모여서 만들어진 축구공 모양의 분자)을 처음 발견한 이후, 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 일본 NEC 부설 연구소의 Iijima 박사가 전기방전법(arc-discharge)을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 튜브 모양의 탄소나노튜브를 발견하여 Nature에 처음으로 발표하였다(Figure 1-a).⁸ 탄소나노튜브에서 하나의 탄소 원자는 3개의 다른 탄소원자와 sp^2 결합

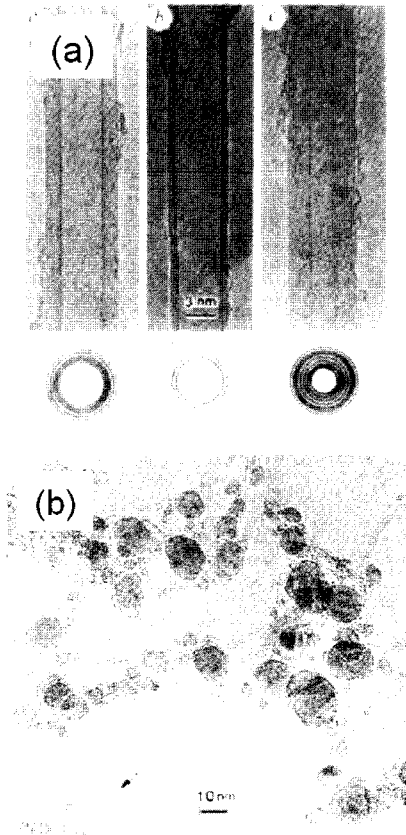


Figure 1. (a) TEM micrographs and schematic representations of multi- and double-walled carbon nanotubes; (b) TEM micrographs of single-walled carbon nanotubes.^{8,9}

의 육각형 벌집무늬를 이루며, 이 튜브의 직경이 대략 수 nm 정도로 극히 작기 때문에 나노튜브라 부르게 되었다. 이어서 1993년에는 IBM의 Bethune 등과 NEC의 Iijima 등이 전기방전법을 사용하여 직경이 1 nm 수준인 단일벽 나노튜브(single-walled carbon nanotube; SWNT)를 발표하였다(Figure 1-b).⁹

1996년에는 Smalley 등에 의해서 레이저 증착법(laser ablation)에 의해 직경이 균일한 단일벽 탄소나노튜브의 합성 방법이 발표되었다.¹⁰ 이어서 1998년에 Ren 등은 플라즈마 화학기상증착법(plasma chemical vapor deposition)을 사용하여 유리 기판 위에 수직 배향된 고 순도의 탄소나노튜브를 합성하게 되었다.¹¹ 이는 탄소나노튜브의 합성과 응용기술면에서 획기적인 진전을 가져오게 되었다.

2.2 탄소나노튜브의 구조

탄소 나노튜브는 흑연판(graphene)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 흑연판이 말리는 각도와 구조에 따라서 금속 또는 반도체의 특성을 보인다. 나노튜브의 벽을 이루는 흑연판의 수에 따라서 단일벽(single-walled), 다중벽(multi-walled), 이중벽(double-walled)등으로 나눌 수 있다. 탄소나노튜브는 Figure 2에서 보는 바와 같이 말린 각도에 따라서 zigzag형태와 armchair형태, 그리고 chiral형태 등으로 나눌 수 있다. 이러한 구분은 흑연판 격자 위의 두 점을 연결하는 벡터로 표시할 수 있다. $(n, 0)$ 의 경우 zigzag형으로, (n, n) 의 경우 armchair형으로 나타낸다. 그러나 대부분의 탄소나노튜브는 이러한 대칭구조를 갖지 않고 벌집모양의 육각형이 튜브 축을 따라서 나선형으로 배열된 chiral 구조를 갖는다.¹²

단일벽 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(MWNT; multi-walled nanotube)에 비해 우수한 기계적, 전기적, 열적 성질로 인해 많은 관심의 대상이 되어왔다. 단일벽 탄소나노튜브는 상업적으로 판매되고 있으나 정제된 단일벽 탄소나노튜브의 경우 1그램당 700\$ 정도의 고가에 판매되고 있다. 앞으로 대량 생산 체계가 수립되고 수요처가 확대

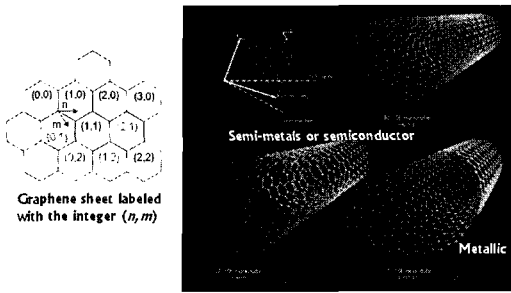


Figure 2. Various graphene structures of single-walled carbon nanotube.

됨에 따라서 가격은 계속 하락할 것으로 예상된다.

2.3 탄소나노튜브의 합성법

초창기에는 전기 방전법(arc-discharge)¹³으로 탄소나노튜브가 제조되었으나, 이후로 레이저 증착법(laser ablation),¹⁰ 기상 성장법(vapor phase growth)¹⁴ 등이 고안되었다. 이들 방법은 탄소나노튜브를 합성 후, 고 순도의 제품을 얻기 위해서 복잡한 정제 과정을 거쳐야 하며, 또한 구조 제어 및 수직배향 합성이 어려운 단점을 갖고 있다. 최근에 탄소나노튜브를 수직배향으로 합성할 수 있는 CVD(chemical vapor deposition)¹⁵이 크게 부각되고 있다. CVD법은 기존의 전기방전법이나 레이저 증착법에서는 불가능한 탄소나노튜브의 수직배향합성을 가능하게 할뿐만 아니라 저온합성, 고 순도 합성, 대면적 기판합성이 가능하며 나아가서는 탄소나노튜브의 구조제어가 용이한 장점을 갖고 있다.

2.3.1 전기 방전법(arc-discharge)

탄소나노튜브를 합성할 때 사용한 초기 방법으로, 두 개의 전극으로는 흑연 막대를 사용하였다. 두 전극 사이에서 방전이 일어나면 양극으로 사용된 흑연 막대에서 떨어져 나온 탄소 입자(cluster)들이 낮은 온도로 유지되고 있는 음극 흑연 막대에 응축된다. 이렇게 음극에서 응축된 흑연은 탄소나노튜브와 탄소 나노입자들을 포함하고 있다. 두 극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되며, 20~40 V의 전압 범위에서 전류는 50~100 A 정도일 때 전기방전이 효과적으로 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 흑연막대 사이의 거리는

1~2 mm 범위이다. 그리고 순수한 양극 흑연 막대에 Co, Ni, Fe, Y 등을 혼합해서 전기방전을 하면 단일벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 반응기에서 제조 가능한 생산량은 120 g/day 정도이다.

2.3.2 레이저 증착법(laser ablation)

1995년 미국 Rice 대학의 Smalley 등은 레이저 증착법에 의해서 탄소나노튜브를 합성하였다. 1200 °C의 오븐 안에 있는 흑연 봉에 레이저를 주사하여 흑연을 기화시킨다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 오븐의 압력은 500 torr 정도로 유지한다. 기화된 흑연은 저온의 포집부에 흡착된다. 이와 같이 얻어진 응축 물질에는 MWCNT와 탄소 나노입자가 혼합되어 있다. 그러나 순수한 흑연 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 흑연을 사용하면 균일한 단일벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 레이저 증착법은 graphene의 결정성이 우수한 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 장점을 갖는다. 반응기에서 제조 가능한 생산량은 50 g/day 정도이다.

2.3.3 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)

최근 들어서 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)을 통해 대면적의 기판 위에서 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 진척되었다. 화학기상 증착법은 고 순도 물질을 합성하기에 적합하여 정제가 용이하며, 결정구조를 제어할 수 있다는 특징이 있다. 화학 기상 증착법에는 크게 플라즈마(plasma)를 이용한 방법과 고온에서 진행되는 고온 화학기상증착법으로 나눌 수 있다. 플라즈마 화학기상증착법의 장점은 500 °C 이하의 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있다는 점이다. 일반적으로 플라즈마 CVD에서 방전을 일으키는 전원은 직류(DC) 또는 고주파의 두 가지로 구분된다. 플라즈마 방식은 방전 공간을 전극 사이에 끼우고 전극에 인가되는 고주파 전계에 의하여 글로우 방전을 발생시키는 방법이다. 직류방전 방식은 고주파 방식과 동일하지만 방전용 전원만 다를 뿐이다. 일반적으로 반응기체로서 CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ 등을 사용한다. 기판으로는 Fe, Ni, Co



Figure 3. Schematic of chemical vapor deposition method for the synthesis of individual carbon nanotube on a substrate.¹⁷

등의 금속이 증착된 Si 혹은 SiO₂ 기판을 사용한다.¹⁶

고온 화학 기상 증착법에서는 Fe, Ni, Co, Co-Ni 등의 금속 등이 증착된 기판을 HF로 처리를 한 다음, 이 시료를 장치에 투입한다. 850 °C의 온도에서 다시 NH₃으로 이 시료의 금속 면을 에칭하여 작은 금속 입자들을 형성시킨 후 반응시키면, 금속 입자 위에서 다중벽 탄소나노튜브들이 수직 배향되어 성장된다. 고온 화학기상증착법에 의해 형성된 탄소나노튜브는 플라즈마 화학기상증착법보다 더욱 더 우수한 결정 특성을 갖는다. CVD법에 의해 합성되는 나노튜브에 대한 모식도를 Figure 3에 도시하였다.¹⁷

2.3.4 기상 성장법(vapor phase growth)

최근에는 탄소나노튜브를 대량 합성할 수 있는 방법으로 기상 성장법(vapor phase growth)이 제시되고 있다. 이 방법은 기판을 사용하지 않고 반응기 내부로 촉매금속과 탄화가스를 동시에 공급하여 반응기 내벽과 반응기 내부 공간에서 기상 반응으로 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로써 대량합성에 유리한 장점을 갖고 있다. 가열로 (1000~1100 °C) 안에서 열 분해된 금속원자는 기상에서 핵을 형성하면서 입자로서 성장한다. 주입된 탄화

수소기체가 금속입자의 표면에서 금속카바이드를 형성하고, 포화되면, 응결되어 탄소나노튜브로 성장된다.¹⁶ 반응기에서 제조 가능한 생산량은 50 kg/day 정도이다.

2.4 탄소나노튜브의 물성

탄소나노튜브는 흑연판이 실린더 구조로 등골개 말린 형태이며 크기나 형태에 따라서 독특한 물리적 성질을 보이는 거대분자이다. 단일벽 탄소나노튜브의 경우, chirality, 직경, 길이 등에 따라서 다양한 물리적 특성을 나타내며, 다중벽 탄소나노튜브의 경우, chirality 보다는 직경이나, 길이, graphene 구조의 결함(defects)에 물리적 성질이 많이 좌우된다.^{18,19} 탄소나노튜브와 함께 신소재로 각광 받고 있는 탄소 섬유와 Kevlar의 물리적 성질에 대해서 Table 1에 열거하였다.

2.4.1 기계적 성질

탄소나노튜브는 강철보다 10-100배 견고하고 물리적인 충격에 강하여 또한 우수한 탄성 성질을 갖고 있다. 탄소나노튜브의 modulus 측정치에 대해서는 다양한 값이 보고되고 있으나, 대략 수 0.8~2 TPa 정도의 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 기존의 graphite 섬유에 비해 20-30배 정도의 값이다.^{20,21} 단일벽 탄소나노튜브의 경우, chirality, 직경 등에 따라서 다양한 modulus 값을 나타내며, 다중벽 탄소나노튜브의 경우, 1999년 Forro 등에 의해 알려진 바와 같이 탄소나노튜브의 graphene 구조의 결함에 따라서 다양한 modulus 값을 나타낸다.²¹

Table 1. Physical properties of various functional materials.

Property	Materials	Single-walled Carbon nanotube	Multi-walled Carbon nanotube	Carbon fiber	Kevlar
Tensile strength (GPa)		-	23-63	4-7	3.6-4.1
Tensile Modulus (GPa)		640	1060	150-950	130
Elongation at break (%)		5.8	-	0.5-2.5	2.8
Density (g/cm ³)		1.3-1.5	1.8-2.0	1.7-2.2	1.44
Electrical conductivity (S/m)		~10 ⁶	~10 ⁶	5.5 × 10 ⁴ ~9 × 10 ⁵	< 10 ⁻¹³
Typical diameter (μm)		0.001	0.02	10-50	10-50

2.4.2 전기적 성질

1998년 Frank는 SPM을 이용하여 탄소나노튜브를 수은 액체상에서 전도성을 측정하였다.²² 그 결과 탄소나노튜브가 양자거동을 보이면서 전도성을 가진다고 보고하였다. Thess 등은 rope형태의 단일벽 탄소나노튜브의 저항을 4-point 법으로 측정하여 300 K에서 약 $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 임을 보고하였으며, 이 값은 현재 알려진 고전도성 탄소나노섬유보다 더 높은 값을 가진 것으로 알려져 있다.²³

2.4.3 열적 성질

일반적으로 전기적 성질이 우수한 소재는 열전성질 또한 비례하여 우수한 특성을 보인다. 탄소나노튜브의 열전도도는 온도와 음향 양자(phonon)의 평균자유경로에 의존한다는 사실이 알려져 있으며, 1999년 Hone 등에 의해 탄소나노튜브의 열전도도가 온도에 일차적인 의존도를 가진다는 사실이 보고 되었다. 또한 상온에서 탄소나노튜브의 열전도도가 2,000~6,000 W/mK 의 범위에 존재한다고 제시하였다.²⁴ 탄소나노튜브의 우수한 열적 성질로 인해, 고분자 소재의 낮은 열 전도성을 보강하여 열의 국부적인 축적을 억제하고, dissipation을 향상시켜 금속보다 가벼우면서도 우수한 열전도성을 갖는 소재를 합성할 수 있다. 최근 CPU에서 발생하는 열량을 신속히 제거하기 위해 탄소나노튜브/고분자 복합체 소재로 하우스링한 노트북이 출시되기도 하였다.

3. 탄소나노튜브/고분자 복합체

탄소나노튜브는 현재 전계 방출 디스플레이(field emission display),²⁵ 연료전지,²⁶ 생체센서(biosensor),²⁷ 원자 현미경(atomic force microscopy 또는 scanning probe microscopy) 등의 tip 등으로 활용하고 자 하는 연구 외에,²⁸ 우수한 전기적 성질과 기계적 성질로 인해 나노 크기의 규모에서 고분자 수지와와의 혼합을 통한 나노 복합체 형성에 많은 연구가 집중되고 있다.²⁹⁻³² 그러나 탄소나노튜브의 대량 생산이 어려운 관계로 아직까지는 산업체에 필요한 수준의 공급이 원활하지 못한 실정

이다. 또한 단일벽 탄소나노튜브의 경우, 아직도 고가(수백\$/g)인 관계로 특성상 대량 생산을 해야 하는 고분자 복합체의 개발에 걸림돌이 되고 있다. 다중벽 탄소나노튜브의 경우, 단일벽 탄소나노튜브에 비해 가격이 비교적 저렴하다(수\$/g). 또한 나노 복합체 형성 시, 그 목적에 따라서 투입되어야 하는 탄소나노튜브의 양이 결정된다. 통상 전도성 탄소나노튜브/고분자 복합체의 경우 투명성의 확보를 위해서는 1 wt% 이하 수준에서 percolation(탄소나노튜브 간의 연결)이 원활히 이루어져야 한다. 반면 기계적 강도의 향상을 위한 탄소나노튜브/고분자 복합체의 경우 10 wt%까지도 도입이 가능하나, 통상 3~7 wt%의 양이 사용되고 있다.

3.1 전도성 나노복합체

적절한 전도도를 갖는 탄소나노튜브/고분자 복합체 합성을 위해서는 고분자 매트릭스 전체에 걸쳐서 탄소나노튜브가 연속적인 연결을 이루는 최소 임계함유량(percolation threshold) 이상의 탄소나노튜브가 함유되어야 한다.³³ 탄소나노튜브는 다른 전도성 filler에 비해 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖고 있으므로, 전도성 복합소재의 합성에 있어서 적합한 구조를 갖고 있다. 기존의 카본블랙을 사용하는 전도성 복합재료의 경우 임계함유량이 10% 수준인데 비해, 카본나노튜브는 0.01% 이하의 농도에서도 전도성을 유지할 수 있다. 투명성의 확보를 위해서는 다중벽 탄소나노튜브에 비해, 단일벽 탄소나노튜브가 직경이 더 가늘어 더 효과적이다. 최근 Windle 등은 VCD법에 의해 제조된 다중벽 탄소나노튜브를 예폭시 고분자와 나노복합체를 형성하고, 탄소나노튜브의 함량에 따른 전도성을 측정하였으며, 0.005 wt% 이상에서 충분한 전도성이 나오는 것을 보여 주었다.³⁴ 이에 대한 결과를 Figure 4에 나타내었다.

높은 전도도를 위해서는 탄소나노튜브 합성 시 존재하는 불순물(무정형 탄소, 촉매, 기타 등)을 반드시 제거해야 한다. 최근 Kymakis 등은 poly(3-octylthiophene) 고분자 매트릭스에 단일벽 탄소나

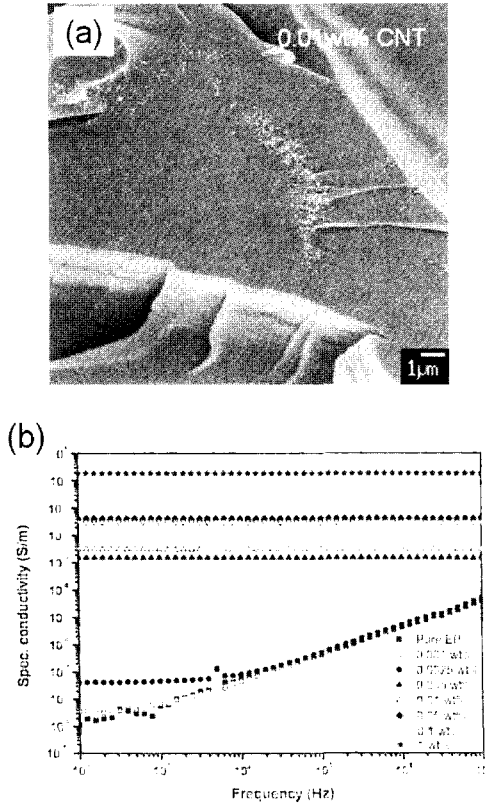


Figure 4. (a) SEM micrograph of multi-walled carbon nanotube/epoxy polymer nanocomposite; (b) log-log plot of the specific conductivity of the carbon nanotube/epoxy polymer nanocomposites as a function of nanotube loading.³⁴

노튜브를 도입하여, 전기적 특성을 측정하였으며, 나노튜브의 농도에 따라서 전도도가 6승 이상 증가하는 현상(임계 함유량은 4%)을 보고하였다. 그는 논문에서 hydrothermal 법을 이용하여, 탄소나노튜브를 정제한 후, 정제하지 않은 탄소나노튜브와 전기전도도를 비교하여, 현격한 차이가 나타남을 보고하였다.³⁵ 이에 대한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

단일벽 탄소나노튜브를 이용한 전도성 복합체는 전도도의 향상 이외에도 카본블랙을 대체할 수 있는 대전방지(antistatic) 및 전자파(electromagnetic) 차폐재 등에도 널리 연구가 진행되고 있다. 이를 위해서는 1 Scm 정도의 전도성이 있어야 하

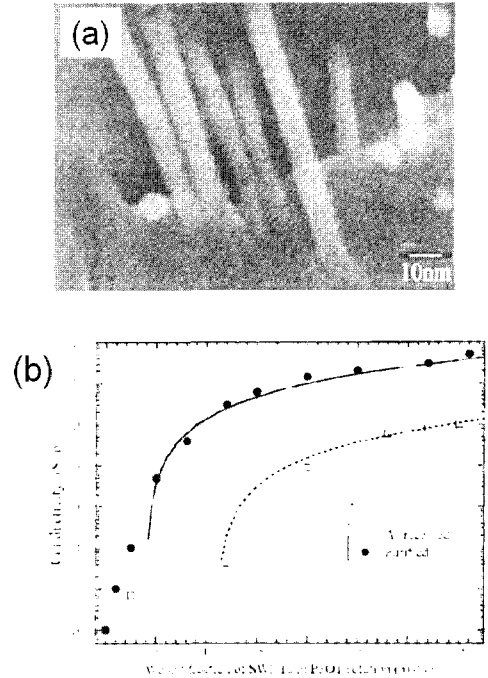


Figure 5. (a) SEM micrograph of single-walled carbon nanotube protrude from the edge of poly(3-othylthiophene) polymer matrix; (b) plot of room conductivity of a poly(3-othylthiophene)-SWNT composite with or without purification, as a function of the SWNTs content.³⁵

며, 카본나노튜브가 가장 적합한 소재로 각광 받고 있다. 최근에 Eikos사에는 단일벽 탄소나노튜브를 고분자 필름에 코팅하여, 투명성 전극을 개발하였다. 기존의 투명전극 소재로 가장 많이 사용되어온 것은 ITO (Indium-tin-oxide) 유리 전극이나, 최근 카본나노튜브/고분자 복합체 연구를 통해 유연하면서도 투명한 전극소재 개발(flexible display 용)에 관심의 초점이 모아지고 있다.

3.2 고강도 나노복합체

1차원 타입의 충전제는 BC4000년부터 진흙 벽돌의 강도를 올리기 위해 짚을 사용한 것과 같이 고강도의 새로운 소재 개발에 중심이 되어 왔다. 근래에 와서 알루미늄, 유리, 붕소, 실리콘 카바이드, 탄소 소재 등이 고강도 소재의 제조를 위한 충전제로 널리 사용되었다. 그러나 이와 같은 재료

들은 그 크기에 있어서 수십 마이크로에서 수 mm의 크기를 갖고 있어 고강도 소재 개발에 있어서 많은 제약을 갖고 있다.³⁶ 앞서서도 언급한 바와 같이 탄소나노튜브는 이러한 문제를 해결할 수 있는 좋은 소재 중의 하나로 여겨져서 최근에 와서 많은 다양한 방법을 통해 고강도 카본나노튜브 복합재료가 연구, 개발되었다. 그러나 실제 탄소나노튜브 복합체가 우수한 물성을 갖기 위해서는 탄소나노튜브의 고른 분산성과 고분자/ 탄소나노튜브의 계면의 접착력이 보장되어야 한다. 탄소나노튜브 복합체가 외부에서 스트레스를 받을 경우 탄소나노튜브/고분자 매트릭스간의 전단응력 강도 (shear stress strength)가 중요한 인자로 작용한다. 탄소나노튜브가 받는 스트레스는 라만 광 분석법 (Raman spectroscopy)을 통해 D' band (2662 cm^{-1})를 분석함으로써 쉽게 알 수 있다.³⁷ Frankland 등은 분자 동력학 모사를 통해 결정형 및 무정형의 폴리에틸렌에서 탄소 나노튜브의 전단응력 강도가 $\sim 2.5\text{ MPa}$ 임을 보였으며,³⁸ Liao 와 Li 는 폴리스티렌 매트릭스에서 탄소 나노튜브의 전단응력 강도가 186 MPa 임을 보고한 바 있다.³⁹ 반면 Wong 등은 같은 시스템에서 탄소 나노튜브의 전단응력 강도가 138 MPa 임을 보고 하였다.⁴⁰ Qian 등은 TEM을 이용하여, 크랙의 형성을 관찰함으로써

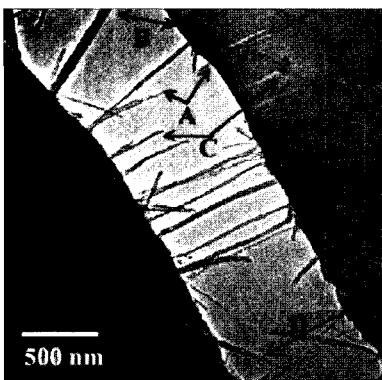


Figure 6. In situ observation of crack nucleation and propagation in multi-walled carbon nanotubes/polystyrene thin films as induced by thermal stresses.⁴¹

써 탄소나노튜브 복합체의 강도 향상 메커니즘을 이해하려고 시도한 바 있다. 그들은 탄소나노튜브에 의해 연결된 크랙을 관찰할 수 있었으며, 크랙의 폭이 약 800 nm 정도되면 고분자 매트릭스로부터 나노튜브가 분리되어 빠져 나온다고 보고 하였다. 이러한 제안은 탄소나노튜브와 고분자 매트릭스의 계면 결합이 균일하지 않으며, 부분적으로 약한 부분이 이러한 분리현상을 나타냄을 의미하고 있다.⁴¹ 또한 이러한 문제는 탄소나노튜브 자체의 결합에도 관계가 있음을 보고하였다. 이에 관한 자료를 Figure 6에 나타내었다. 또한 탄소나노튜브는 수백에서 수만의 중횡비를 가지므로, 배향 (alignment)도 역시 중요한 인자로 작용한다.

4. 탄소나노튜브의 분산 안정성 향상

탄소나노튜브는 우수한 물성을 갖고 있음에도 불구하고, 탄소나노튜브/고분자 복합체 형성 시 가장 문제시 되는 점은 탄소나노튜브의 분산성 또는 고분자 수지 매트릭스 내에서의 상분리 현상이다. 탄소나노튜브는 고유의 표면 성질에 의해 탄소나노튜브 사이에 강한 응집력을 갖고 있다. 구조가 상이한 고분자 매트릭스에서 잘 혼합되어 탄소나노튜브 사이의 응집 현상을 최소화하고, 매트릭스와 탄소나노튜브 사이의 접착성을 향상시켜서 고분자 수지가 외부로 받는 응력을 탄소나노튜브가 효과적으로 분산, 흡수할 수 있어야 한다. 이러한 접착력의 향상과 상분리 현상을 막기 위해서 통상 산 처리,⁴²⁻⁴⁴ 공유 결합이나 이온 결합을 형성하는 화학적 처리 방법⁴⁵⁻⁴⁷과 초음파 분쇄,¹⁸ 기계적 전단력,³⁰ 용융 혼합,⁴⁸ 유화제의 투입^{29,49-53} 등의 물리적인 방법이 널리 사용되고 있다.

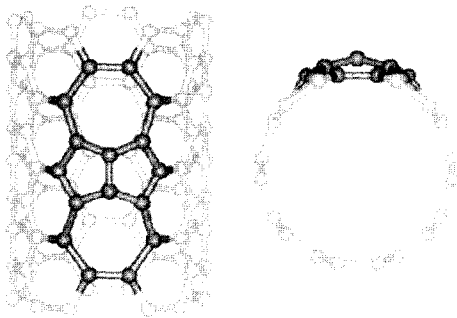
열 또는 화학 기상증착법이나 아크 방전법을 이용한 탄소나노튜브 합성과정에서 개개의 탄소나노튜브 간에 응집 현상 (aggregation)이 발생한다. 이러한 응집은 nm 크기 수준에서 분자간 힘인 van der Waals 힘과 같은 표면 인력 ($\sim 900\text{ meV/nm}$)에 의해 서로 강하게 응집되어 있으며, 탄소나노튜브 간의 응집은 rope 나 bundle 형태를 이루게 된다.⁵⁴

이러한 응집 현상은 수백~수만 μm 수준까지 크기에서 탄소나노튜브의 aggregate들 간의 큰 입자를 형성한다. 이와 같은 탄소나노튜브의 응집현상은 고분자 매트릭스 내에 분산도 저하와 기계적 강도와 전도특성을 향상시킬 수 있는 3차원적인 네트워크 형성을 방해하기 때문에 탄소나노튜브 분산문제가 고분자 복합 소재의 합성 및 제품 개발에 걸림돌이 되고 있다.

4.1 화학적 처리에 의한 분산 안정성 향상

탄소나노튜브의 분산성 향상을 위해 가장 많이 사용되는 방법은 산 처리법(acid treatment)이다. 산 처리법은 통상 황산, 질산 등을 이용하며, 황산과 질산을 3:1 정도로 혼합하여 사용하기도 한다. 산 처리 강도에 따라서 온도를 높이거나(reflux), 초음파(ultrasonication)를 가하기도 한다. 탄소나노튜브에 강산이 접촉하게 되면, 탄소나노튜브의 가장 약한 부분 (즉, 반응성이 우수한 부분)이 가장 먼저 결합이 생기게 된다. 결합부분에는 보통 카르복실 그룹이나 하이드록실 그룹이 생긴다. 이러한 반응은 탄소나노튜브의 양 말단이나, 탄소나노튜브의 벽 부분 중에서도 Stone-Wales 결합(또는 7-5-5-7) 부분에서 먼저 시작된다.¹⁷ (Figure 7 참조).

Figure 8에는 여러 가지 물질을 이용한 탄소나노튜브의 화학적 처리 방법에 대해 도시하였다. 질산에 의해 형성된 탄소나노튜브의 카르복실 그



Stone-Wales (or 7-5-5-7) defect on the sidewall of a nanotube.

Figure 7. Stone-Wales defect structure of single-walled carbon nanotubes.

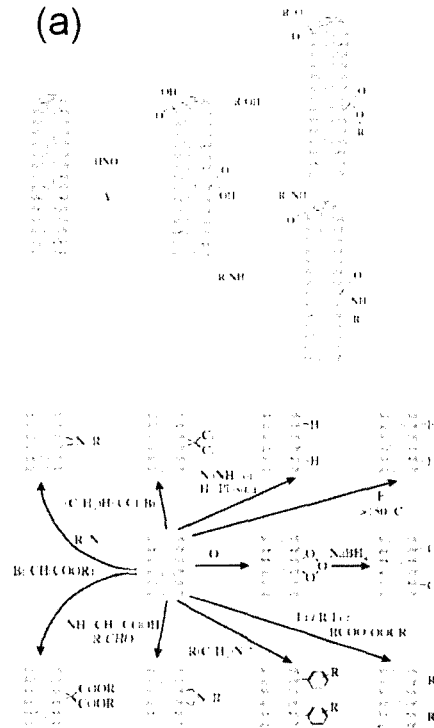


Figure 8. (a) Chemical modification of carbon nanotubes through thermal oxidation, followed by subsequent esterification or amidization of the carboxyl groups; (b) overview of possible addition reactions for the functionalization of the carbon nanotube sidewall.

룹은 디올(diol)이나 디아민(diamine)등에 의해 에스테르나 아마이드 그룹을 형성시킨다.(Figure 8-a) 이와 같은 두 단계에 걸친 화학적 개질은 비교적 탄소나노튜브의 전기적, 기계적 성질에 큰 영향을 미치지 않는다.⁵⁵ 이 외에도 탄소나노튜브에 직접적인 부가 반응을 통해서도 탄소나노튜브를 화학적으로 개질할 수 있다. (Figure 8-b) 직접적인 화학적 개질은 탄소나노튜브의 π -conjugated 그룹에 직접 원자, 라디칼, carbene, 또는 nitrene 등을 붙이는 것으로, 통상 높은 온도에 반응시킨다. 이러한 반응은 굴곡률(curvature)이 큰 단일벽 탄소나노튜브에서 더 반응이 잘 진행된다. Figure 8에 도시한 바와 같이 다양한 기능성 그룹을 탄소나노튜브 표면에 도입할 수 있다.⁵⁶

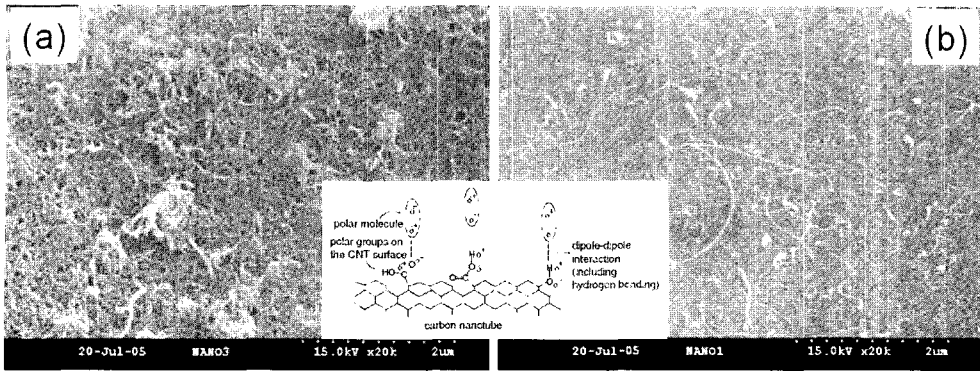


Figure 9. (a) SEM micrograph of pristine multi-walled carbon nanotubes dispersed in water; (b) SEM micrograph of carboxylated multi-walled carbon nanotubes dispersed in water.

탄소나노튜브를 분산시킬 연속상에 따라 조금씩 다르기는 하나, 대부분의 기능성 그룹은 탄소나노튜브의 분산 안정성을 향상시키는 데 큰 도움이 된다. Figure 9에는 산 처리에 의한 탄소나노튜브의 분산 안정성에 대한 그림을 나타내었다. 표면에 형성된 카르복실 그룹은 수상에서 물 분자와 수소 결합을 형성하여 안정하고 개개의 탄소나노튜브 분산체를 형성시킨다.

최근 Gao 등은 다중벽 탄소나노튜브에 아민기를 도입시킨 후, 디이소시아네이트를 반응시켜서 우레아 결합을 갖는 고분자/탄소나노튜브 복합체를 제조하였다. 그의 논문을 통해 화학적 결합을 이용할 경우, 폴리우레아 고분자가 탄소나노튜브를 싸고 있는 구조를 갖고 있음을 증명하였다.⁵⁷ 이에 대한 내용을 Figure 10에 도시하였다. 최근 Kong 등은 Cu(I)Br/*N,N,N,N*-pentmethyldiethyle netriamine (PMDETA)를 촉매로 사용하는 ATRP (atom transfer radical polymerization)법을 이용하여, 탄소나노튜브에 폴리스티렌 브러시(brush)를 화학적으로 형성하는 연구를 수행하였다. 그는 논문을 통해 폴리스티렌이 탄소나노튜브와 화학적으로 결합하고, 탄소나노튜브를 완전히 둘러싸여 (wrapping) core-shell 구조를 갖는 나노복합체 합성에 대해 논하였다.⁵⁸ Zhao 등은 oxaly chloride를 단일벽 탄소나노튜브와 반응시킨 후, PABS (poly aminobenzene sulfonic acid)과 PEG(polyethylene glycol)을 탄소나노튜브에 화학적으로 결합시켜서

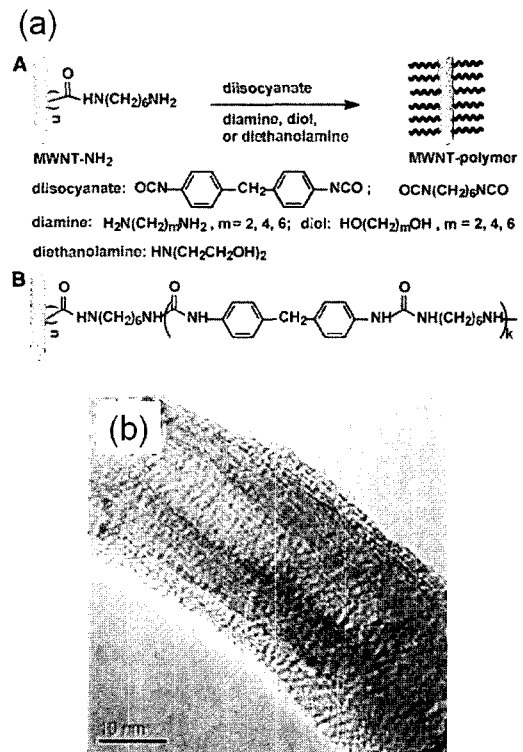


Figure 10. (a) Schematic illustration for the functionalization of carbon nanotubes by the *in situ* polycondensation approach; (b) TEM micrograph of multi-walled carbon nanotube/polyurea nanocomposite.⁵⁷

물에 잘 녹을 수 있는 공중합체를 형성하였다.⁵⁹ Eitan 등은 다중벽 탄소나노튜브를 카르복실 그룹으로 개질 한 후, bisphenol-A의 에폭시 고분자에

있는 di-glycidyl ether를 결합시켜서 에폭시 그룹을 가진 탄소나노튜브를 합성하기도 하였다.⁶⁰

4.2 물리적 방법에 의한 분산 안정성 향상

화학적 개질을 사용하지 않는 방법은 대표적으로 계면활성제를 사용하거나, 탄소나노튜브와 친화성이 우수한 고분자로 둘러싸는 경우가 있다. 이 방법의 특징은 탄소나노튜브의 결합을 최소화하고, 본래의 나노튜브의 길이를 그대로 유지할 수 있는 장점을 갖는다. 다만, 화학적 개질에 비해 고분자 매트릭스와의 상용성이 저하되거나, 계면 접착력이 저하되는 단점을 갖고 있다. Figure 11에 계면활성제 및 고분자를 이용한 분산성 향상에 대한 모식도를 나타내었다.⁶¹

통상의 이온성 계면활성제의 경우, 탄소나노튜브에 흡착 시 흡착 구조에 대해서는 자세히 알려진 바는 없다. 다만 Figure 11에 나와있는 바와 같이 원통형으로 탄소나노튜브를 둘러싸거나, 반구형(hemisphere)의 미셀이 형성되어 탄소나노튜브 표면에 흡착하는 정도로 알려져 있다.^{61,62} 고분자 또는 고분자형 계면 활성제의 경우 탄소나노튜브와 강한 흡착을 하기 위해서는 화학적 구조 내에 흑연판 구조와 같은 페닐(phenyl) 그룹이 존재하는 것이 좋다는 수학적 모사 결과가 Yang 등에 의해 발표된 바 있다.⁶³ 탄소나노튜브의 분산안정성을 위해 사용되었던 고분자에는 폴리스티렌(polystyrene), 폴리스티렌 술폰산(polystyrene sulfonic

acid), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone), 폴리페닐비닐리덴 (polyphenyl vinylidene) 등이 있다. Figure 12에는 세가지 종류의 계면활성제를 이용하여, 탄소나노튜브를 물리적으로 개질한 후, 순수한(pristine), 그리고 카르복실, 아민 등의 개질된 다중벽 탄소나노튜브들의 물에서의 분산안정성을 6개월 후 측정된 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 저 분자량의 이온성 계면활성제나 비이온성 계면활성제에 비해 이

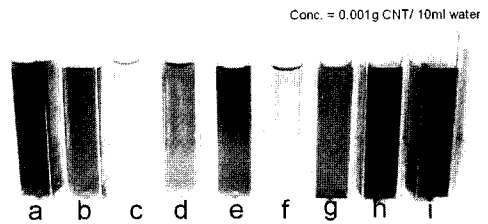


Figure 12. Photographic images of the various multi-walled carbon nanotube (MWNT) dispersions after 6 months: (a) SDS/pristine MWNTs, (b) SDS/COOH-MWNTs, (c) SDS/NH₂-MWNTs, (d) Pluronic P84/pristine MWNTs, (e) Pluronic P84/COOH-MWNTs, (f) Pluronic P84/NH₂-MWNTs, (g) ASR/pristine MWNTs, (h) ASR/COOH-MWNTs, (i) ASR/NH₂-MWNTs. (SDS: sodium dodecyl sulfate, Pluronic P84: non-ionic polymeric surfactant, ASR: poly(styrene/ α -methyl styrene/acrylic acid) polymeric surfactant)

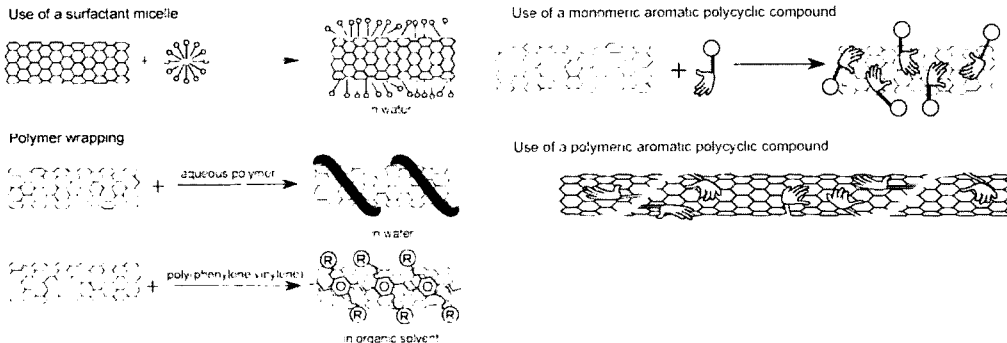


Figure 11. Physical method using various surfactants for enhancing dispersion stability of carbon nanotubes.⁶¹

온성 그룹을 갖고 벤젠 고리를 갖는 형태의 고분자가 더 우수한 분산 안정성을 보임을 알 수 있다.

5. 맺 음 말

최근 들어서 탄소나노튜브의 우수한 전기적, 기계적 물성과 나노 수준의 크기, 큰 종횡비 등으로 인해, 탄소나노튜브를 실용화하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 1991년에 Iijima박사가 탄소나노튜브를 합성한 이래로 미래의 소재를 이끌어 갈만한 차세대 소재로서 각광을 받아왔음에도 불구하고 아직까지도 이와 관련 시장을 형성되지 못한 형편이다. 탄소나노튜브를 이용한 제품의 상업화는, 아마도 전도성 또는 고강도의 나노복합재료 소재의 상업화가 가장 빠르게 이루어질 것으로 예상된다. 이를 위해서는 무엇보다도 탄소나노튜브를 저가에 대량 생산할 수 있는 체계가 구축되어야 한다. 또한 기존의 탄소 소재와는 달리 연료 전지, 반도체 소자, 바이오 센서 등 여러 분야에서 신제품을 기대할 수 있으며, 이를 위해서는 산학연 다각도의 협력 체계 구축을 통한 나노복합재료 소재의 기계적, 열적, 전기적 특성에 대한 물성 향상과 분석 기법의 발전이 필수적이라 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 한국과학기술정보연구원, 핵심정보분석을 통한 국가전략산업 고도화 지원체제 구축 사업 (2002).
2. V. Bliznyuk, B. Ruhstaller, P. J. Brock, U. Scherf and S. A. Carter, *Adv. Mat.*, **11**, 1257 (1999).
3. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Chem. Mat.*, **8**, 1728 (1996).
4. M. Maxfield and B. R. Christiani, *PCT Int. Appl.*, **Wo**, 1993.
5. G. Wegner, *Molecular Crystals Liq. Crystals Sci. Tech. A*, **235**, 1 (1993).
6. F. Dalmás, L. Chazeau, C. Gauthier, K. Masenelli-Varlot, R. Dendievel, J. Y. Cavaille and L. Forro, *J. Polym. Sci. B*, **43**, 1186 (2005).
7. M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, *Adv. Mat.*, **11**, 937 (1999).
8. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).

9. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
10. J. H. Hafner, A. Thess, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *NATO ASI Series, Series E: Appl. Sci.*, **316**, 19 (1996).
11. Y. Ren, J. Ran, L. Guo and C. Zheng, *Gongneng Cailiao*, **29**, 1008 (1998).
12. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Chemie in Unserer Zeit*, **39**, 16 (2005).
13. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, **358**, 220 (1992).
14. M. Ge and K. Sattler, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 710 (1994).
15. M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura and E. Ota, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2477 (1995).
16. J. H. Han, *Polym. Sci. Tech.*, **16**, 162 (2005).
17. B. Kannan and B. Marko, *Small*, **1**, 180 (2005).
18. K. L. Lu, R. M. Iago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris and S. C. Tsang, *Carbon*, **34**, 814 (1996).
19. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006).
20. C. F. Cornwell and L. T. Wille, *Solid State Comm.*, **101**, 555 (1997).
21. J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham and L. Forro, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 944 (1999).
22. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer, *Science*, **280**, 1744 (1998).
23. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dal, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs and C. Dekker, *Nature*, **386**, 474 (1997).
24. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti and A. Zettl, *Phys. Rev. B*, **59**, R2514 (1999).
25. S. Uemura, T. Nagasako and A. Yotani, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, (Ise Electronics Corp., Japan). Jp, 1999.
26. C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon and Y. Yan, *Nano Lett.*, **4**, 345 (2004).
27. S. Sotiropoulou and N. A. Chaniotakis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 103 (2003).
28. K. Tagami, N. Sasaki and M. Tsukada, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 301 (2001).
29. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise and J. S. Young, *Chem. Mat.*, **12**, 1049 (2000).
30. H. Koerner, G. Price, A. Pearce Nathan, M. Alexander and A. Vaia Richard, *Nature Materials*

FIELD Publication Date:2004, 3, 115.

31. X. Shi, L. Hudson Jared, P. Spicer Patrick, M. Tour James, R. Krishnamoorti and G. Mikos Antonios, *Biomacromolecules* FIELD Publication Date:2006, 7, 2237.
32. F. Wypych and G. Satyanarayana Kestur, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 532 (2005).
33. B. G. Min, *Polym. Sci. Tech.*, **16**, 176 (2005).
34. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, M. S. P. S. I. A. Kinloch and A. H. Windle, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).
35. E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.*, **99**, 084302/1 (2006).
36. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau and Y. K. Gun'ko, *Carbon*, **44**, 1624 (2006).
37. S. L. Ruan, P. Gao, X. G. Yang and T. X. Yu, *Polymer*, **44**, 5643 (2003).
38. S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner and M. Griebel, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3046 (2002).
39. K. Liao and S. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4225 (2001).
40. M. Wong, M. Paramsothy, X. J. Xu, Y. Ren, S. Li and K. Liao, *Polymer*, **44**, 7757 (2003).
41. D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000).
42. I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo and T. Akasaka, *Carbon*, **43**, 3124 (2005).
43. V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand and M. Prato, *Chem. Comm.*, 3050 (2002).
44. D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 213 (2000).
45. D. McIntosh, V. N. Khabashesku and E. V. Barrera, *Chem. Mat.*, ACS ASAP.
46. K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao and R. C. Haddon, *Science*, **301**, 1501 (2003).
47. D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas and M. Prato, *Chemistry*, **9**, 4000 (2003).
48. P. Poetschke, A. R. Bhattacharyya, I. Alig, S. M. Dudkin, A. Leonhardt, C. Taeschner, M. Ritschel, S. Roth, B. Hornbostel and J. Cech, *AIP Conference Proc.*, **723**, 478 (2004).
49. G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard and S. Roth, *AIP Conference Proc.*, **442**, 39 (1998).
50. H. T. Ham, Y. S. Choi and I. J. Chung, *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 216 (2005).
51. O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano and D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13357 (2003).
52. J.-L. Mura and G. Riess, *Polym. Adv. Tech.*, **6**, 497 (1995).
53. K. Yurekli, C. A. Mitchell and R. Krishnamoorti, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9902 (2004).
54. N. Grossiord, O. Regev, J. Loos, J. Meuldijk and C. E. Koning, *Anal. Chem. A*, **77**, 5135 (2005).
55. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, *Science*, **282**, 95 (1998).
56. J. L. Bahr and J. M. Tour, *J. Chem. Mat.*, **12**, 1952 (2002).
57. C. Gao, Y. Z. Jin, H. Kong, R. L. D. Whitby, S. F. A. Acquah, G. Y. Chen, H. Qian, A. Hartschuh, S. R. P. Silva, S. Henley, P. Fearon, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11925 (2005).
58. H. Kong, C. Gao and D. Yan, *Macromolecules*, **37**, 4022 (2004).
59. B. Zhao, H. Hu, A. Yu, D. Perea and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8197 (2005).
60. A. Eitan, K. Jiang, D. Dukes, R. Andrews and L. S. Schandler, *Chem. Mat.*, **15**, 3198 (2003).
61. N. Nakashima, *Int. J. Nanosci.*, **4**, 119 (2005).
62. W. Wnseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach and A. Bouwen, *Adv. Func. Mat.*, **14**, 1105 (2004).
63. M. Yang, V. Koutsos and M. Zaiser, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10009 (2005).