

극저온 볼밀링 공정을 이용한 탄소나노튜브의 분산특성 연구

A Study on the Dispersion Characteristics of Carbon Nanotubes using Cryogenic Ball Milling Process

이지훈¹, 이경엽^{2,✉}

Ji Hoon Lee¹ and Kyong Yop Rhee^{2,✉}

¹ 경희대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Kyung Hee Univ.)

² 경희대학교 기계공학과-산학협력기술원 (Industrial Liaison Research Institute, Department of Mechanical Engineering, Kyung Hee Univ.)

✉ Corresponding author: rheeky@khu.ac.kr, Tel: 031-201-2565

Manuscript received: 2009.12.26 / Revised: 2010.2.8 / Accepted: 2010.3.8

The cryogenic ball milling was performed on carbon nanotubes (CNTs) at an extremely low temperature to increase the dispersion of CNTs. The effects of milling speed and time on the de-agglomeration and structural changes of CNTs were studied. FESEM was used to analyze the dispersion and the change of particle size before and after milling process. Transmission electron microscopic (TEM) analysis was also investigated the effect of cryogenic ball milling on the morphological characteristics of CNTs. The structural changes by the cryogenic ball milling process were further confirmed by x-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopic analysis. The results showed that the agglomeration of CNTs was significantly reduced and amorphous structure was observed at high milling speed. However, the milling time has no great effect on the dispersion property and structural change of CNTs compared with milling speed.

Key Words: Carbon Nanotubes (탄소나노튜브), Cryogenic Ball Milling (극저온 볼밀링), Dispersion Property (분산특성), Structural Characteristic (구조특성)

1. 서론

탄소나노튜브 (Carbon nanotubes; CNTs)는 cylindrical 한 탄소나노구조의 동소체로써 그 뛰어난 기계적 및 전기적 특성으로 인하여 고강도 구조재 및 도전성 재료 등으로의 활발한 연구가 이루어지고 있다.¹⁻³ 한편, CNTs는 제한된 분야에서의 단일소재로도 이용이 되고 있으나, 기계적 및 전기적 특성을 최적으로 발현시키기 위해서는 단일 미세분말체가 아닌 matrix에서의 강화재 형태나 alloy 형태로의 mixing을 통한 복합화가 요구되어진다. 그러나 CNTs를 적용하는데 있어 상분리, 표면소수성, 응집 및 낮은 분산성과 같은 문제들이

발생하는 바, 이에 대한 다양한 연구들이 시도되어지고 있다. Lu⁴는 초음파처리에 따른 CNTs의 분산 및 이에 발생하는 기계적 결합에 대한 연구를 수행하였으며, Lee⁵는 강산을 이용한 CNTs의 화학적 기능화에 대해 연구하였다. 화학적 기능화를 통하여 표면의 친수성, 우수한 분산특성 등을 유지할 수 있으나, 처리공정의 복잡성과 장시간의 공정시간이 소요된다는 단점이 있다.

금속, 세라믹 및 탄소소재와 같은 다양한 재료에 있어 분말 입자의 크기를 줄이기 위해 90년대 이후 여러 분야에 있어 볼밀링 공정에 대한 연구가 진행된 바가 있다. Zhang⁶은 볼밀링 된 Al-Ti 분말에 대한 특성변화를 검토하였다. 또한, Li⁷

는 그래파이트 분말에 대하여 볼밀링을 통한 layer 의 박리현상에 대한 형태학적 특성을 연구하였다. Pierard⁸ 는 나노튜브에서의 응집의 감소, 구조적 파괴현상에 대해 보고하였다. 또한, 볼밀링을 통한 약물전달 및 수용성이 증가된 약물입자제어에 대한 몇몇의 연구도 발표되어진 바가 있다.^{9,10}

볼밀링 공정에 있어 극저온 환경의 적용은 재료의 강한 취성화에 의한 볼밀링 효과를 극대화시킬 수 있다. 또한, 극저온 볼밀링은 금속분말의 분쇄를 통한 분산성을 향상시킬 수 있는 기존의 기계적합금공정 (Mechanical alloying process)과는 달리 높은변형률과 저온환경을 제공할 수 있다는 점에서 큰 차별성을 가지고 있다.¹¹ 뿐만 아니라, 극저온 볼밀링공정을 통하여 입자크기의 제어 및 분산에 있어 공정시간을 크게 줄일 수 있다는 용이성 때문에 극저온 밀링에 대한 기존의 몇몇 연구가 수행된 바가 있다. Zhou¹² 는 Al alloy 에 대한 거시적 구조 및 기계적 특성에 대하여 극저온 밀링을 적용하여 초미세결정의 생성 및 기계적 특성이 향상되었음을 나타내었다. 또한 Lee¹³ 는 CNTs 에 대하여 공정시간의 증가에 따라 입자크기의 감소함을 보여주었으며, 이는 추가적인 표면개질을 통하여 새로운 형태의 hybrid 재료로의 적용 가능성을 시사하였다.

본 연구에서는 극저온 환경하에서 볼밀링 공정의 속도 변수 (300 및 700 rpm) 및 공정시간 (2 h 및 6 h)을 적용, 탄소나노튜브의 입자제어를 통하여 응집현상을 감소시키고자 하였으며, 이로부터 CNTs 의 형상 및 구조적 특성을 규명하고자 하였다. 이를 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, LEO SUPRA 55, Germany), Transmittance Electron Microscopy (TEM, JEM-2100F, Japan), X-ray Diffractometry (XRD, M18XHF-SRA, Japan) 및 Raman spectroscopy (NRS-3100, Japan) 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

본 연구에서 사용된 CNTs 는 화학기상증착법에 의해 제조된 한화나노텍의 길이 10~20 μm , 직경 10~15 nm, 순도 95 % 이상의 MWCNTs (CM-95, Korea)이다. 또한, CNTs 의 분쇄용 매체로는 직경 12.7 mm 의 지르 코니아볼 (ZrO_3)을 사용하였다.

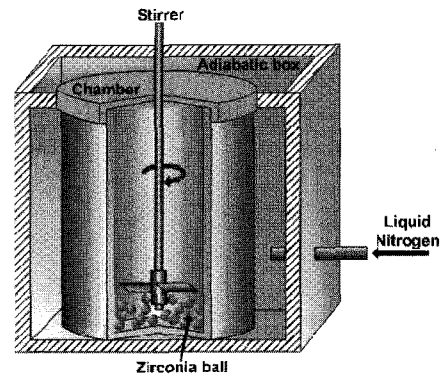


Fig. 1 Schematic diagram of cryogenic ball milling equipment

2.2 극저온 볼밀링

본 연구에서 사용된 볼밀링 방법은 다음과 같다. 첫째로 1:10 의 weight ratio 로 CNTs 와 지르코니아볼을 SUS chamber 내에 장입한 후 adiabatic box 내로 액체 질소를 지속적으로 투입하여 온도를 $-180\text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 유지하였다. 이는 극저온에서 CNTs 분말의 강한 취성화를 통하여 분쇄효과를 향상시킬 것으로 판단되기 때문이다. 또한, 볼밀링 시 밀링속도에 따른 입자크기 및 구조변화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 공정전의 CNTs 에 300 및 700 rpm 의 속도변화 및 2 h 와 6 h 의 공정시간을 적용하였다. Fig. 1 은 본 연구에 적용된 교반방식의 볼밀링 장비 개략도를 나타낸다.

2.3 CNTs sampling 및 분석방법

극저온 볼밀링 전·후의 CNTs 분말의 특성을 규명하기 위하여 FESEM, TEM, XRD 및 Raman 분석을 실시하였다.

첫째로, 각 공정 후의 CNTs 분말 1 mg 을 3 ml 의 에탄올용액에 첨가한 후 5 min 의 초음파분산을 실시하여 분석의 용이성을 얻고자 하였다. FESEM 및 TEM 분석을 위하여 각각 분산된 CNTs 용액 1 방울을 silicon wafer 와 150 mesh 의 carbon coated copper grid 에 떨어뜨린 후 상온에서 약 12 h 동안 건조하여 분석을 위한 sampling 작업을 하였다. 또한, 볼밀링 공정 후의 CNTs 표면의 결정구조변화의 특성을 검토하고자 XRD 및 Raman 분석을 추가로 실시하였으며, 측정조건으로는 각각 $2\theta = 0 \sim 100^\circ$ 와 scan range (cm^{-1}) 1000 ~ 2000 의 범위를 적용하였다. 또한, 결과의 재현성을 위해 각각 두 차례의 분석을 실시하였다.

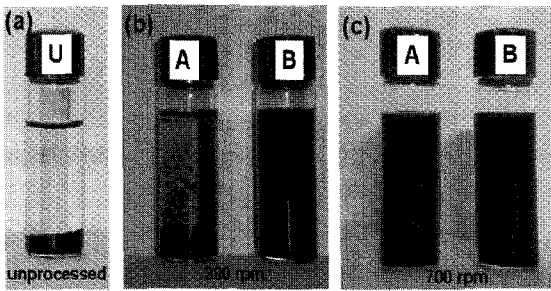


Fig. 2 Dispersion states for CNTs sonication at milling speed of (a) unprocessed, (b) 300, and (c) 700 rpm for 2 h; A, 6 h; B after 24 h

3. 실험결과 및 토의

3.1 CNTs 의 분산특성

볼밀링 공정 전·후의 각 CNTs 는 에탄올 용액 (0.5 mg/ml)내에서 5 min 의 초음파 분산 시킨 CNT 에 대하여 24 h 경과 후의 침전 정도에 따른 분산 특성을 확인하고자 하였다. 공전 전 및 공정 후의 각각 다른 밀링속도 ((b): 300, (c): 700 rpm) 및 밀링 시간 (A: 2 h, B: 6 h)에 따른 CNTs 의 분산 정도를 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 에 나타난 바와 같이 공정 전 (unprocessed) 의 CNTs (Fig. 2(a))의 경우 CNTs 파우더가 강한 응집력으로 인해 전부 침전 되었음을 확인할 수 있었다. 반면 300 rpm 의 볼밀링 속도에서는 2 h 의 경우 서서히 침전됨을 알 수 있다. 그러나 6 h 의 볼밀링시간과 700 rpm 에서의 2 h 와 6 h 의 공정조건에서는 CNTs 의 침전없이 뛰어난 분산 정도를 나타내었다. 또한, 분산 효과는 밀링시간에 비해 공정속도에서 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터, 극저온 볼밀링 공정은 분쇄매체인 볼과 극저온조건으로 CNTs 입자의 길이제어를 통한 분산특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법임을 알 수 있다. 특히, 볼밀링 공정에서 극저온환경의 형성은 볼밀링 효과를 더욱 극대화시킬 수 있다.

3.2 FESEM 분석

볼밀링 공정 전·후의 분산 및 형태적 특성을 규명하기 위해 FESEM 분석을 실시하였다. 앞서 Fig. 2 의 결과에서 다소 불분명한 분산특성을 FESEM 결과를 통해 확인하였다. Fig. 3 은 공정 전 (Fig. 3(a)), 300 rpm (Fig. 3(b)) 및 700 rpm (Fig. 3(c)) 밀링속도에서 6 h 의 동일공정시간에 대하여 CNTs

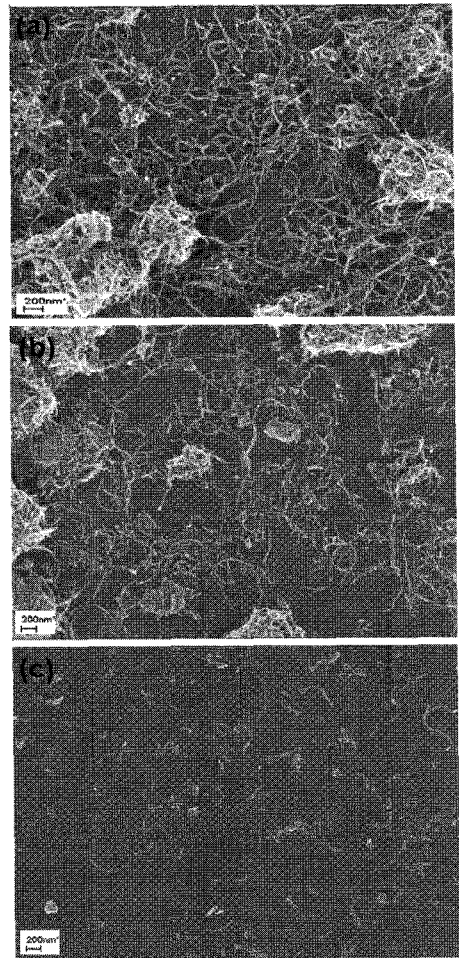


Fig. 3 FESEM results of unprocessed and ballmilling processed CNTs

입자의 크기 및 분산 정도를 나타내고 있다. Fig. 3 에서 알 수 있듯이 공정 전의 심한 응집현상을 보이는 CNTs 의 입자들은 볼밀링공정에 의하여 특히, 공정속도가 300 에서 700 rpm 으로 증가할수록 길이감소 및 분산특성이 향상됨을 알 수 있다. 또한, CNTs 의 길이는 최초 10~20 μm 에서 200 nm 혹은 그 이하까지 급격하게 감소함을 확인할 수 있다.

3.3 CNTs 의 구조특성변화

CNTs 의 형태적 특성변화를 확인하기 위하여 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 4 는 공정 전 (Fig. 4(a))과 700 rpm 의 공정 후 (Fig. 4(b)) CNTs 의 표면을 나타내고 있다. 공정 전 CNTs 의 경우 (Fig. 4(a)), CNTs 끝단의 tip 이 달혀 있음을 알 수 있다. 반면,

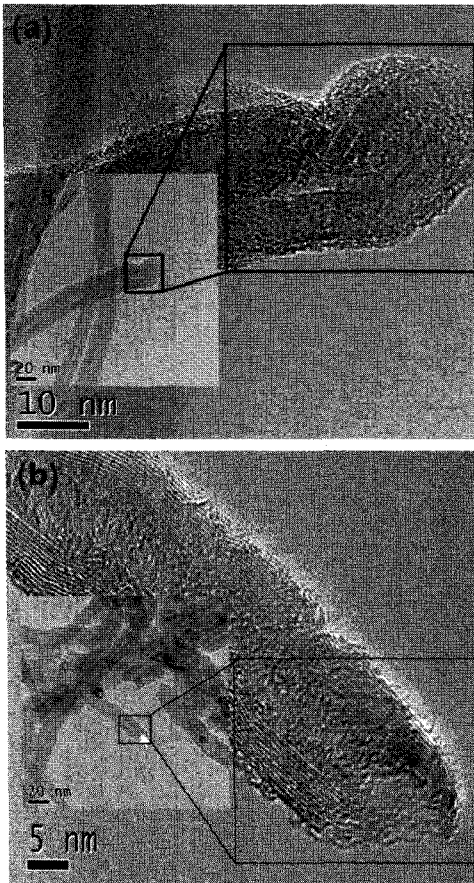


Fig. 4 TEM results of unprocessed and ballmilling processed CNTs

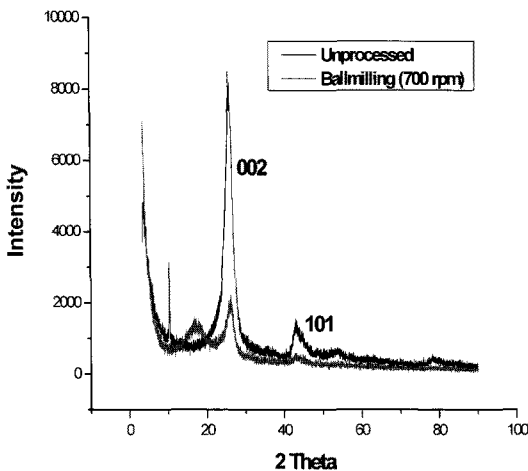


Fig. 5 XRD results of unprocessed and ballmilling processed CNTs

700 rpm 의 공정 후 CNTs 의 표면 대부분이 열려 있음을 확인 할 수 있었다. 이러한 CNTs 끝단의 tip 이 open 되는 현상은 극저온볼밀링에 따른 강한 취성화 및 볼매체에 의해 carbon 재료들에서 보여지는 강한 C-C 결합을 부분적으로 무너뜨려줌으로 defect 가 발생하고 이로부터 tip 이 open 되었음을 나타낸다. 또한, 이는 CNTs 의 표면에 다양한 기능이 도입되기에 용이할 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 장점 때문에 CNTs 의 open tip 을 생성시키기 위한 산 및 유기용매와 같은 화학처리 방법도 흔히 사용되는 방법 중 하나이다.^{14,15}

3.4 XRD 분석

Fig. 5 는 볼밀링 공정에 따른 XRD pattern 의 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 carbon 재료에서 구조적 특성변화를 확인하기 위한 방법으로 XRD 분석과 Raman 분석이 유용하게 사용되어지고 있다. Fig. 5 에서 확인되는 바와 같이 볼밀링공정 전·후에 있어 peak 의 발생위치는 동일함을 알 수 있다. 이는 ball 또는 chamber 내벽의 마모에 의한 CNTs 의 오염현상이 발생하지 않았다고 예측할 수 있다. 또한, 공정 전에 비하여 공정 후의 peak 강도 (Intensity)가 급격하게 감소할 뿐만 아니라 다소 완만해지는 경향을 확인할 수 있다. 이는 CNTs 의 고유한 다결정질 구조의 특성 (polycrystalline structure)이 비정질 구조 (amorphous structure)로 변화되었음을 의미한다. 즉, CNTs 의 tip 이 open 되고 defect 에 의한 구조특성의 변화로 인하여 고유의 강한 결정질 구조 (C-C)가 파괴되었음을 나타내며, 이는 CNTs 의 표면에 기능성그룹 (functional group) 및 다른 물질들과의 결합을 용이하게 할 수 있는 다양한 나노복합재료로의 제작가능성을 시사해준다고 판단할 수 있다. 또한 Eom¹⁶ 에 의해 발표된 기존의 논문에서 볼밀링에 의한 XRD 의 (002), (101) 두 peak 의 감소원인으로 높은 angle 로의 shift 현상 및 고에너지 볼밀링공정에 의해 CNT 의 graphene layer 의 disorder 및 flatten 현상에 기인한다고 설명한 바 있다.

3.5 Raman 분석

Raman 분석을 통하여 앞 절에서 확인한 볼밀링 공정 전·후의 CNTs 의 구조적 특성변화를 추가적으로 확인하고자 하였다. carbon 재료에서 흔히 발생하는 Raman peak 의 경우 1300 cm⁻¹ 부근에서의 D-band 와 1600 cm⁻¹ 부근에서의 G-band 두 가지로

크게 구분지어 예측해 볼 수 있다.¹⁷ D-band 는 보통 disordered 혹은 defect 로 알려져 있으며 대부분의 탄소동소체에서 발생된다. 또한 G-band 의 경우 CNTs 의 crystallinity 구조를 의미한다고 할 수 있다. Fig. 6 은 공정 전·후에서의 Raman spectra 를 나타내고 있다. Fig. 6 에서 나타낸 바와 같이 일반적인 CNTs 의 두 영역에서의 D-band 와 G-band 를 확인할 수 있다. 그러나, 700 rpm 의 높은 밀링속도를 적용한 경우, 두 band 의 intensity 가 다소 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 앞서 XRD 의 결과와 일치하는 현상이며, 볼밀링공정을 통하여 CNTs 의 기본구조가 다소 변화되었음을 나타낸다. 즉, 볼밀링공정을 통하여 극저온의 강한 취성화와 함께 분쇄매체인 볼의 높은 속도로 인한 고에너지 발생에 의하여 CNTs 탄소구조가 재배열, 파괴, 비정질구조로 변화되었음을 의미한다고 할 수 있다. 이와 같은 현상은 볼밀링에 의한 잔여 graphite 들의 무질서도 및 재배열현상에 따른 결과로 사료된다.¹⁸

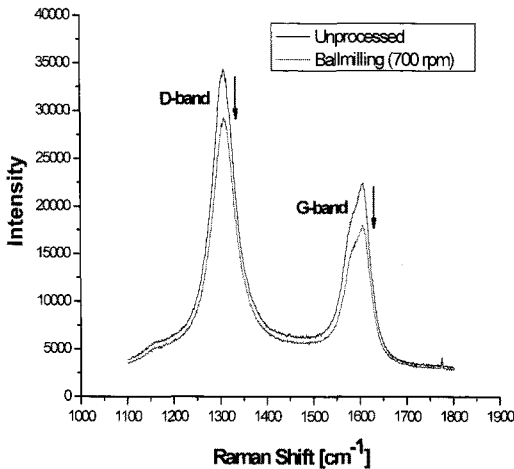


Fig. 6 Raman spectra of unprocessed and ballmilling processed CNTs

4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 입자크기 제어 및 이에 따른 응집현상의 감소를 통한 분산성 향상 및 CNTs 의 구조적 특성변화를 확인하기 위하여 극저온 볼밀링 공정을 적용, 공정속도 (300 및 700rpm) 및 공정시간 (2 h 및 6 h)의 변수에 따른 CNTs 의 특성변화를 규명하고자 하였다. 본 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 극저온 볼밀링공정을 통하여 CNTs 입자크기가 10~20 μm 에서 200 nm 혹은 그 이하의 크기로 제어가 되었음을 확인하였으며 이로부터 CNTs 의 분산성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

2) 볼밀링공정에 따른 CNTs 의 분산효과는 공정시간보다 공정속도에 있어 더욱 큰 영향을 받는 것으로 확인하였다.

3) XRD 및 Raman 분석을 통하여 볼밀링공정시 peak 의 위치변화가 없음을 통하여 성분의 변화가 없음을 알 수 있으며, carbon 재료의 C-C 기본구조가 재배열, 파괴, 비정질구조 등과 같은 형태로 다소 변화됨을 알 수 있다.

4) 본 연구는 CNTs 의 분산성 향상을 위한 기초연구로써, 극저온 볼밀링공정을 적용, 분산효과를 규명하고자 하였다. 향후 보다 다양한 공정조건을 적용, 이에 대한 흡착특성 연구를 진행할 예정이다.

참고문헌

- Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forró, L., Benoit, W. and Zuppiroli, L., "Mechanical properties of carbon nanotubes," *Applied Physics A*, Vol. 69, No. 3, pp. 255-260, 1999.
- Hongjie, D., "Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties," *Accounts of Chemical Research*, Vol. 35, No. 12, pp. 1035-1044, 2002.
- Hong, W. K., Lee, C. O., Nepal, D., Geckeler, K. E., Shin, K. W. and Lee, T. H., "Radiation hardness of the electrical properties of carbon nanotube network field effect transistors under high-energy proton irradiation," *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 22, pp. 5675-5680, 2006.
- Lu, K. L., Lago, R. M., Chen, Y. K., Green, M. L. H., Harris, P. J. F. and Tsang, S. C., "Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound," *Carbon*, Vol. 34, No. 6, pp. 814-816, 1996.
- Lee, J. H. and Rhee, K. Y., "Silane Treatment of Carbon Nanotubes and Its Effect on the Tribological Behavior of Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, No. 12, pp. 6948-6952, 2009.
- Zhang, D. L. and Ying, D. Y., "Formation of fcc titanium during heating high energy ball milled Al-Ti powders," *Materials Letters*, Vol. 52, No. 4-5, pp.

- 329-333, 2002.
7. Li, J. L., Wang, L. J. and Jiang, W., "Carbon microspheres produced by high energy ball milling of graphite powder," *Applied Physics A*, Vol. 83, No. 3, pp. 385-388, 2006.
 8. Pierard, N., Fonseca, A., Colomer, J. F., Bossuot, C., Benoit, J. M., Van Tendeloo, G., Pirard, J. P. and Nagy, J. B., "Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes," *Carbon*, Vol. 42, No. 8-9, pp. 1691-1697, 2004.
 9. Kayrac, D., Akman, U. and Hortacu, O., "Micronization of Ibuprofen by RESS," *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 26, No. 1, pp. 17-31, 2003.
 10. Rhee, K. Y., Cho, H. K. and Hong, J. S., "An investigation on the application of cryogenic ball milling to ibuprofen particle and its characteristics," *Materials Science Forum*, Vol. 505-507, Part 1, pp. 355-360, 2006.
 11. Kukovecz, Á., Kanyó, T., Kónya, Z. and Kiricsi, I., "Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes," *Carbon*, Vol. 43, No. 5, pp. 994-1000, 2005.
 12. Zhou, F., Liao, X. Z., Zhu, Y. T., Dallek, S. and Lavernia, E. J., "Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling," *Acta Materilia*, Vol. 51, No. 10, pp. 2777-2791, 2003.
 13. Lee, J. H., Jeong, T. W., Heo, J. N., Park, S. H., Lee, D. H., Park, J. B., Han, H. S., Kwon, Y. N., Kovalev, I., Yoon, S. M., Choi, J. Y., Jin, Y. W., Kim, J. M., An, K. H., Lee, Y. H. and Yu, S. G., "Short carbon nanotubes produced by cryogenic crushing," *Carbon*, Vol. 44, No. 14, pp. 2984-2989, 2006.
 14. Kathi, J. and Rhee, K. Y., "Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane," *Journal of Material Science*, Vol. 43, No. 1, pp. 33-37, 2008.
 15. Ma, P. C., Kim, J. K. and Tang, B. Z., "Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 14, pp. 2965-2972, 2007.
 16. Eom, J. Y., Kim, D. Y. and Kwon, H. S., "Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition," *Journal of Power Source*, Vol. 157, No. 1, pp. 507-514, 2006.
 17. Darsono, N., Yoon, D. H. and Kim, J. M., "Milling and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in texanol," *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 11, pp. 3412-3419, 2008.
 18. Belin, T. and Epron, F., "Characterization methods of carbon nanotubes: a review," *Materials Science & Engineering B*, Vol. 119, No. 2, pp. 105-118, 2005.