



## 폴리아크릴레이트/카본나노튜브 복합체 시트의 열적·전기적 성질

최아영·윤관한<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과

접수일(2011년 7월 22일), 수정일(2011년 7월 28일), 게재확정일(2011년 8월 4일)

### Thermal and Electrical Properties of Polyacrylate/Carbon Nanotube Composite Sheet

A. Y. Choi and K. H. Yoon<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,  
1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

(Received July 22, 2011, Revised July 28, 2011, Accepted August 4, 2011)

**요약** : 본 연구에서는 폴리아크릴레이트/카본나노튜브 복합체를 제조하고 전극재료로서의 응용가능성을 알아보았다. 복합체의 전기전도도는 MWNT의 함량에 따라 증가하였고 시트의 두께가 두꺼워 질수록 증가하였으며 MWNT 50 wt% 함량에서 0.36 Ω/sq의 표면저항값이 얻어졌다. 복합체의 열분해온도는 폴리아크릴레이트에 비해 MWNT의 함량에 따라 증가하였으며 50 wt%의 MWNT 복합체 함량에서 15 °C의 증가가 관찰되었다. 복합체의 저장탄성율의 경우도 MWNT의 함량에 따라 증가하였고 특히, 고온에서의 증가가 뚜렷하였다. 폴리아크릴레이트의 열팽창계수는 온도의 증가에 따라 20 °C 부근부터 수축이 된 반면, 복합체의 경우는 수축되지 않고 약간 팽창하는 경향을 보였다. 복합체의 형태학을 관찰한 결과 폴리아크릴레이트 내에서 MWNT의 분산이 잘 이루어진 것을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : The polyacrylate/multi-walled carbon nanotube (MWNT) composites were prepared and investigated for the application as a counter electrode in solar cell. The electrical conductivity of the composites was increased with increasing MWNT content and with the thickness of the sheet. The surface resistivity value of the composite at 50 wt% loading of MWNT was 0.36 Ω/sq. The thermal decomposition temperature of the composites was also increased with the MWNT contents, and the increase of 15 °C was observed at the composite of polyacrylate/MWNT (50/50, w/w). The increase of storage modulus of the composites was observed, especially at the higher temperature compared to polyacrylate. The dimensional change of polyacrylate decreased over 20 °C, but that of the composite increased linearly with the temperature. The morphology of the composites stands for the good dispersion of MWNT into the polyacrylate matrix.

**Keywords** : polymers, carbon nanotubes, electrical properties, thermal properties, scanning electron microscopy

## I. 서 론

전극 소재는 태양전지, 투명전극, 디스플레이, 센서 등에 주로 사용되고 있으며 전자산업의 발달 및 제품의 단순 경박으로 인하여 기존보다 경제성 및 품질이 우수한 소재의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 기존의 전기전도성을 구현하는 전극재료로서는 백금(Pt), 은(Ag)과 같은 금속계와 ITO (Indium Tin Oxide), FTO (Fluorine coated Tin Oxide)와 같은 금속산화물계로 대별할 수 있다. 백금과 은 등의 귀금속은 태양전지의 상대전극 및 연결전극, 정전기 방지 및 전자파 차폐

재, 이차전지 및 연료전지의 촉매, RFID, 전자잉크 등에 폭넓게 사용되고 있으며 가격이 고가임에도 불구하고 사용이 증가하고 있다. 현재 신재생에너지로 각광받고 있는 태양전지 분야에서 백금은 상대전극재료로서 가공초기 paste상에서 기판 위에 sputtering하여 사용되어지고 있다. 그러나 이러한 Ag-paste 전극재료는 대부분 수입에 의존한다는 점, 자원이 유한하다는 점, 가격이 고가이며 사용에 제한적이라는 점에서 이러한 문제점을 해소할 수 있는 새로운 전극 소재의 개발이 시급한 실정이다.

탄소나노튜브는 고분자 수지에서 연속적인 연결망을 형성하여, 길게 확장된 나노튜브 망의 접합지점에서 탄소나노튜브 간의 전자 hopping을 가능하게 하고, 이를 통해 전기전도도를

<sup>†</sup> 대표저자 E-mail: khyoon@kumoh.ac.kr

크게 향상시키는 것은 물론 강도, 강성, 열전도도,<sup>1</sup> 안정성, 내마모성 등의 역학적 특성을 향상시킨다. 그러나 탄소나노튜브가 복합체에 사용되기 위해서는 고분자수지내에서 탄소나노튜브의 분산과 고분자수지와와의 계면접착력<sup>2</sup>의 문제점 때문에 많은 제약을 받아오고 있다. 이를 해결하기 위하여 탄소나노튜브의 표면을 개질한 후 탄소나노튜브 고분자복합체를 제조하여 그 성질의 향상을 보인 많은 연구들이 발표되고 있다. 최근에 발표된 탄소나노튜브 고분자복합체의 경우 poly(methyl methacrylate) (PMMA),<sup>3</sup> epoxy,<sup>4</sup> polyamide6,<sup>5</sup> polyimide,<sup>6</sup> poly(ethylene terephthalate) (PET)<sup>7-9</sup> 및 polypropylene (PP)<sup>10-12</sup>의 연구 결과에서 탄소나노튜브의 분산 및 계면접착력의 증가에 따라 복합체의 성질이 많이 향상되었다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 탄소나노튜브가 전극재료로서의 사용가능성을 알아보고자 폴리아크릴레이트수지에 탄소나노튜브를 분산시켜 탄소나노튜브 페이스트를 제조하고 이를 형상화하여 복합체 sheet를 제조하였다. 탄소나노튜브의 함량과 sheet의 두께에 따른 열적-전기적 성질을 조사하였고 탄소나노튜브의 분산거동을 조사하기 위하여 sheet의 파단면을 주사전자현미경(SEM)을 통하여 관찰하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 실험에서 탄소나노튜브는 (주)Applied Carbon Nano Technology. Co.에서 공급 받은 것으로 thermal chemical vapor

deposition (CVD)방법으로 제조되었으며, 순도가 90% 이상이고, 길이는 10~50  $\mu\text{m}$ , 직경은 10~20 nm인 분말형태의 탄소나노튜브를 사용하였다. 탄소나노튜브의 바인더 역할을 하기 위한 수지는 폴리아크릴레이트를 공중합하여 사용하였고, 폴리아크릴레이트 수지의 분자량은 873,200 g/mol이며 점도 13,500 cps로 희석시킨 용액형태의 폴리아크릴레이트 수지를 사용하였다.

### 2. 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체 시트의 제조

탄소나노튜브를 폴리아크릴레이트 수지 내에 잘 분산시키기 위해 3-roll mill을 사용하여 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체 시트를 제조하였고 Figure 1에 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체 시트의 제조 과정을 나타내었다. 폴리아크릴레이트에 MWNT를 함량별 (30, 35, 40, 45, 50 wt%)로 넣고 MWNT가 수지 내에 고르게 분산되지 못하고 크게 뭉쳐있는 상태를 3-roll mill을 사용하여 일정한 속도로 돌아가는 롤 사이의 반복적인 투입을 통해 분산된 탄소나노튜브 페이스트를 얻는다. 이렇게 제조한 페이스트를 30  $^{\circ}\text{C}$  진공오븐에서 약 20분 동안 기포를 제거한 후 doctor blade와 폴리에틸렌테레프탈레이트 이형제 필름을 사용하여 두께를 0.2 mm로 일정하게 코팅하였으며 이를 80  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 약 24시간 동안 건조하여 시트 형태의 샘플을 제조하였다. 또한, 두께에 따른 전기적 성질을 알아보기 위하여 제작된 시트를 2장과 4장을 hot press를 이용하여 적층하였고 적층된 시트의 수에 따라 1 시트, 2시트, 및 4시트라 명명하였다.

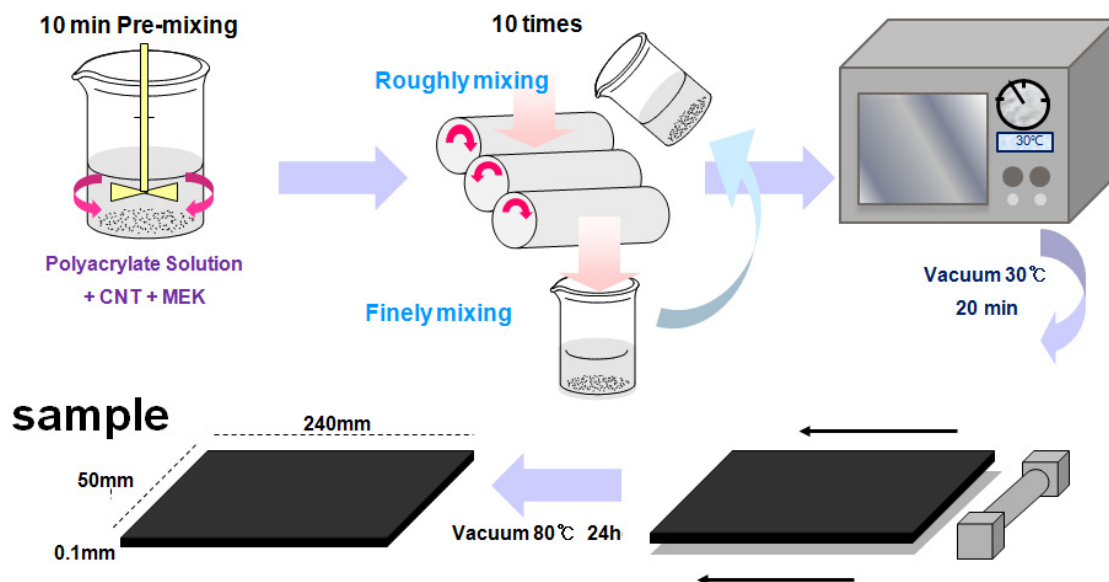


Figure 1. Preparation of polyacrylate/MWNT composite sheet.

### 3. 복합체의 전기적 성질

제조된 복합체 시트의 전기적 특성을 알아보기 위해 두께 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  인 시편을 준비하였다. 사용한 기기로는  $10^3 \sim 10^{12}$   $\Omega/\text{sq}$ 까지 측정 가능한 two-probe 표면저항측정기 (ACL Inc. ACL 800 Megohmmeter)와  $10^3 \sim 10^6$   $\Omega/\text{sq}$ 까지의 표면저항을 측정할 수 있는 four-probe 표면저항측정기 (A.I.T Inc. CMT-SR2000N)를 사용하였다.

### 4. 복합체의 열적 특성

복합체의 열분해 거동을 알아보기 위해 TGA (Thermal gravimetric analyzer, TA Instruments Q500)를 사용하여 상온에서 600  $^\circ\text{C}$ 까지 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다. 저장탄성을 및  $\tan \delta$ 를 측정하기 위해 DMA (Dynamic mechanical analyzer, Q800)를 사용하였으며 조건은 -50  $^\circ\text{C}$ ~100  $^\circ\text{C}$ 까지 2  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 질소분위기에서 측정 하였다. 제조된 시트의 팽창 및 수축정도를 알아보기 위해 -50  $^\circ\text{C}$ ~100  $^\circ\text{C}$ 에서 2  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에서 TMA (Thermal mechanical analysis, TMA2940)를 사용하였다.

### 5. 모폴로지 분석

제조된 복합체의 분산성 및 형태의 차이를 알아보기 위하여 시트형태인 복합체를 액체질소를 이용하여 파단 한 후 시료를 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 복합체 안에 분포되어 있는 MWNT의 모폴로지를 분석하였다.

## III. 결과 및 토론

### 1. 복합체의 전기적 성질

Figure 2는 MWNT의 함량과 시트의 두께에 따라 제조된 폴리아크릴레이크/MWNT 복합체 시트의 표면저항 값을 나타내고 있다. 1 시트 (두께: 100  $\mu\text{m}$ )의 복합체 경우에 MWNT의 함량이 30 wt% 일 때 6.2  $\Omega/\text{sq}$ 의 값에서 MWNT 함량이 50 wt% 일 때의 1.7  $\Omega/\text{sq}$ 의 값으로 표면저항이 MWNT 함량에 따라 감소하는 결과를 보이고 있다. 2 시트 (두께: 200  $\mu\text{m}$ )의 경우에도 MWNT의 함량이 30 wt% 일 때 3.5  $\Omega/\text{sq}$ 의 값에서 MWNT 함량이 50 wt% 일 때의 1.1  $\Omega/\text{sq}$ 의 값으로 감소하였고, 4 시트 (두께: 400  $\mu\text{m}$ )의 경우에도 1.8  $\Omega/\text{sq}$ 의 값에서 표면저항 값이 0.36  $\Omega/\text{sq}$ 까지 낮아지는 결과가 얻어졌다. 이와 같이 시트의 두께에 따라 복합체의 표면저항 값이 감소하는 이유는 다층의 sheet를 적층하는 과정에서 hot press를 이용하여 제조한 결과 시트 표면의 MWNT 밀도가 증가하여 나온

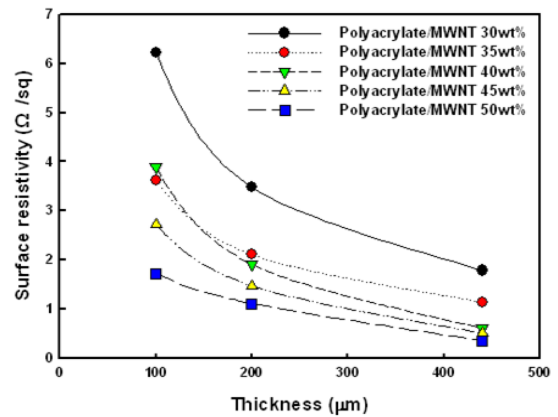
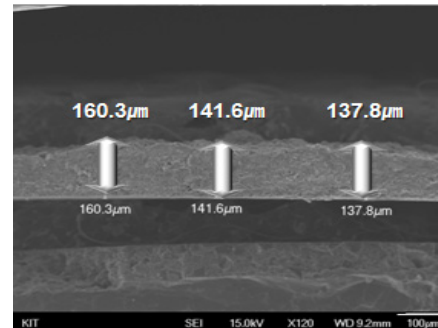
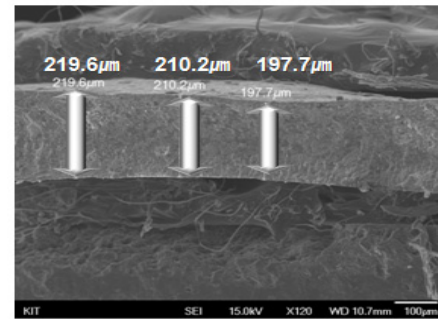


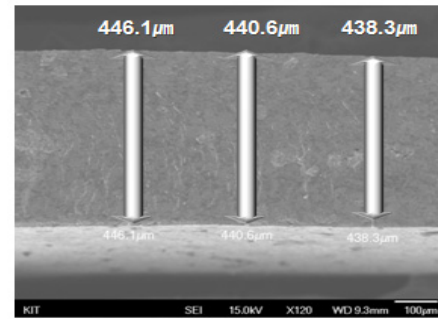
Figure 2. The Surface resistivity of polyacrylate/MWNT composite sheet with the MWNT content and sheet thickness.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. The thickness of polyacrylate/MWNT composite sheet; (a) 1 sheet, (b) 2 sheet, (c) 4 sheet.

결과로 사료된다. 시트의 형태학적 관찰은 뒤에 언급할 예정이다. CNT 복합체가 Ag-paste를 대체하여 전극재료로 사용되기 위해서는  $0.1 \Omega/\text{sq}$ 의 표면저항 값을 나타내야 하는데 4 시트의 경우 매우 근접한 결과 값을 보이고 있다. Figure 3은 적층된 시트의 두께를 SEM으로 측정된 결과를 나타내고 있다. 시트 제조 시에 건조과정과 적층을 하는 동안 두께의 변동이 있어서 실 측정값은 시트의 두께별로 각각 150, 200, 440  $\mu\text{m}$ 로 관찰되었다.

## 2. 열적 특성

MWNT의 첨가에 따라 폴리아크릴레이트의 분해거동을 조사하기 위하여 제조된 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체 시트의 열분해 특성을 TGA로 조사하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4를 보면 MWNT의 함량에 따라 복합체의 분해온도 (무게 감소율이 5 wt% 일 때 기준)가 증가하는 경향을 보이고 있다. 폴리아크릴레이트의 경우 분해온도는  $346^\circ\text{C}$ 에서 나타났고 MWNT 함량이 30 wt%인 복합체의 경우는 분해온도가 폴리아크릴레이트의 경우와 같은 결과를 보이고 있지만 MWNT 함량이 50 wt%인 경우  $361^\circ\text{C}$ 에서 나타나  $15^\circ\text{C}$ 의 분해온도 증가가 나타났다. 이와 같은 결과는 MWNT의 첨가가 폴리아크릴레이트의 열적 안정성에 크게 기여한다고 사료된다. 고분자/CNT 복합체의 분해온도 증가는 분해된 물질의 물리·화학적 흡착에 의해서 설명할 수 있는데 분해된 폴리아크릴레이트가 MWNT 표면에 물리적 흡착을 함으로서 MWNT 표면으로부터 멀리 있는 폴리아크릴레이트의 분해보다 분해를 지연시키기 때문으로 사료된다.

Figure 5와 6은 MWNT 함량에 따라 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체 시트의 저장탄성율과  $\tan \delta$ 를 나타내고 있다. MWNT의 유·무에 따라 초기 저장탄성율과 고온에서의 저장탄성율의 차이가 크게 나타나고 있고, 복합체의 경우 MWNT의 함량에 따라서는 초기 저장탄성율의 차이는 관찰되지 않지만 고온에서의 저장탄성율의 차이가 관찰되고 있다. 예를 들어, 전극재료 공정이 약  $80\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 이루어진다고 하면  $100^\circ\text{C}$ 를 기준으로 MWNT 30 wt% 복합체의 저장탄성율의 값이 40 MPa이고 MWNT 50 wt% 복합체의 저장탄성율의 값이 148 MPa 값을 나타내어 공정온도에서의 저장탄성율의 값이 3.7배에 달하는 결과가 얻어진다.  $\tan \delta$ 로부터 관찰되는 폴리아크릴레이트의 유리전이온도는  $-24^\circ\text{C}$ 에서 관찰되고 복합체의 경우는 MWNT의 함량에 따라 조금 다르지만  $-21\sim -24^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내어 폴리아크릴레이트의 값과 크게 다르지 않게 측정되었다.

Figure 7은 폴리아크릴레이트와 MWNT 함량에 따른 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체의 수축율의 결과를 보이고 있다. 일반적으로 액체에서 고체로 상변화가 일어나는 동안 비체적의 감소가 일어나고 따라서 수축이 일어나게 된다. 폴리아크

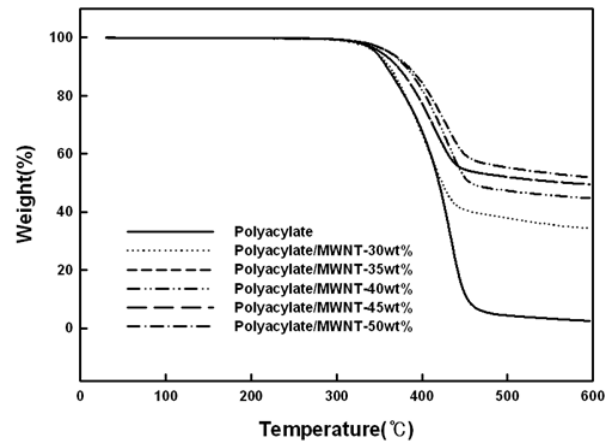


Figure 4. Thermogravimetric analysis of polyacrylate/MWNT composite with the MWNT content.

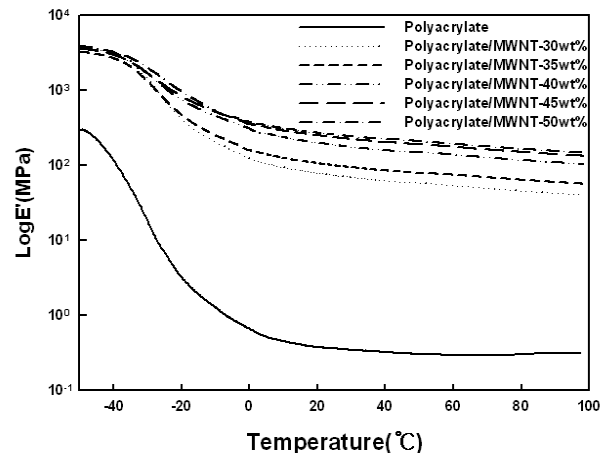


Figure 5. The storage modulus of polyacrylate/MWNT composite with the MWNT content.

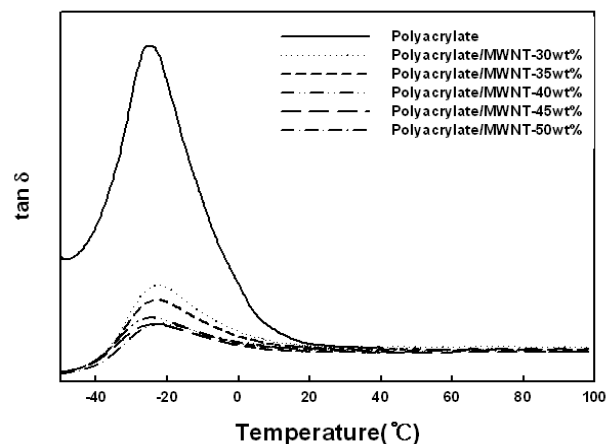


Figure 6. The  $\tan \delta$  of polyacrylate/MWNT composite with the MWNT content.

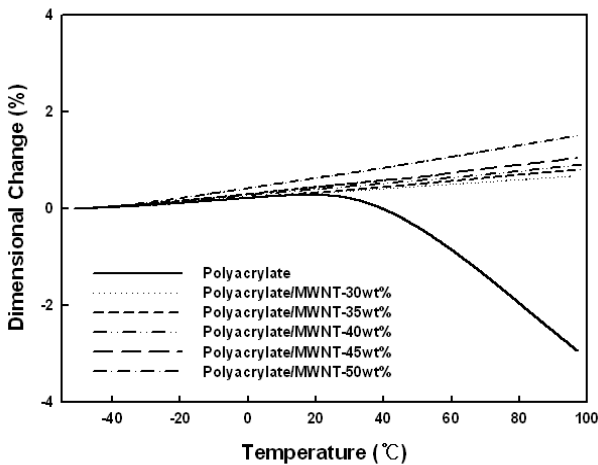


Figure 7. Thermomechanical analysis showing the thermal expansion behavior of polyacrylate/MWNT composite sheet with the MWNT content.

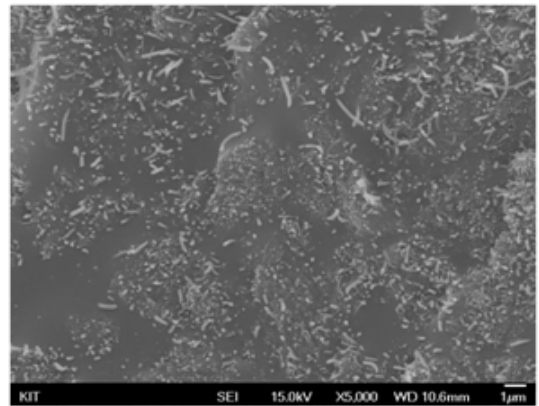
릴레이트의 경우 20 °C를 지나면서 점차 수축하게 되고, 본 연구에서 제조된 복합체 시트의 경우 80 °C에서 건조되었기 때문에 80 °C를 기준으로 보면 폴리아크릴레이트의 수축률은 약 2.2%의 감소가 관찰된다. MWNT의 첨가는 폴리아크릴레이트의 고체화되는 과정에서 일어나는 비체적의 감소를 줄일 수 있어 복합체의 수축율을 효과적으로 억제하는 결과를 보이고 있다. MWNT의 함량에 따라 폴리아크릴레이트와 MWNT의 접촉 면적이 많아지기 때문에 그 효과는 증가하는 경향을 나타내었다.

### 3. 모폴로지 분석

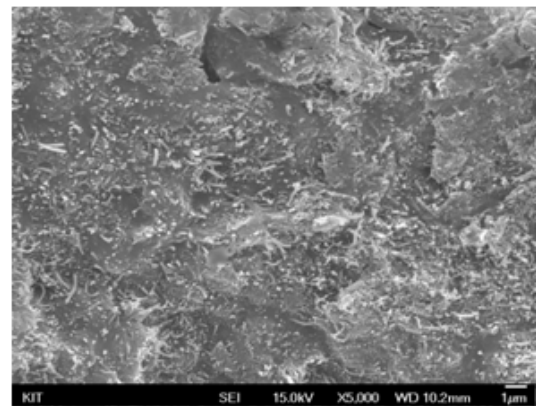
Figure 8은 MWNT함량에 따른 FE-SEM의 결과를 보여주고 있다. MWNT함량이 증가함에 따라 복합체의 파단면에 드러나는 MWNT의 양이 많은 것을 볼 수 있고 특히, MWNT함량이 30 wt%인 경우 파단면에 돌출된 MWNT의 길이가 짧게 관찰되고 MWNT의 함량이 증가함에 따라 파단면에 돌출된 MWNT의 길이가 긴 것을 확인 할 수 있는데, 이는 MWNT 30 wt%의 경우는 폴리아크릴레이트가 MWNT를 충분히 감쌀 수 있는 반면에 MWNT 50 wt%가 되면 폴리아크릴레이트가 MWNT를 다 감쌀 수 없기 때문에 파단면 표면으로 많은 양이 돌출 된 것으로 판단된다. 이에 따라 MWNT의 함량에 따른 복합체의 표면저항 값이 작게 나타나는 결과가 얻어졌다.

### IV. 결 론

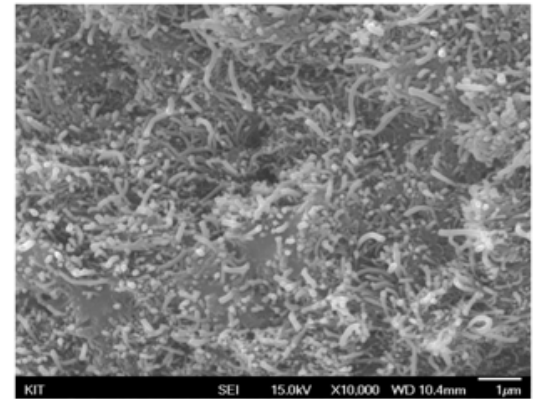
본 연구에서는 폴리아크릴레이트를 바인더로 사용하고 MWNT의 함량을 30~50 wt% 첨가하여 폴리아크릴레이트/MWNT 복합체 시트를 제조하였다. 복합체 시트의 열적 특성



(a)



(b)



(c)

Figure 8. FE-SEM micrographs of polyacrylate/MWNT composite sheet; (a) 30 wt%, (b) 40 wt%, (c) 50 wt%.

을 조사한 결과 5 wt%의 무게감소에서 측정된 분해온도의 경우 폴리아크릴레이트보다 MWNT 50 wt%의 복합체조성에서 15 °C의 증가가 관찰되었고 저장탄성율의 경우는 MWNT의 첨가에 따라 크게 증가하였으며 특히, 고온에서의 저장탄성율의 증가가 뚜렷하게 관찰되었다. 온도에 따른 수축율의 경우, 폴리아크릴레이트수지는 온도가 증가함에 따라 고형화

되면서 수축하는 경향을 보이고 있지만 MWNT가 첨가된 복합체의 경우는 약간 팽창하는 경향을 나타내었다.

복합체의 전기적성질은 MWNT 함량 50 wt%에서 0.36  $\Omega$ /sq 이 표면저항값이 관찰되었지만 CNT 복합체가 Ag-paste를 대체하여 전극재료로 사용되기 위해서는 0.1  $\Omega$ /sq이하의 표면저항 값을 나타내야 한다. 전기적성질 측면에서만 본다면 표면저항값을 더 낮추기 위하여 MWNT의 함량을 더 증가시켜 최적의 MWNT 함량을 결정하면 충분히 전극재료로서의 응용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. K.T. Lau and D. Hui, "Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structure", *Carbon*, **40**, 1597 (2002).
2. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, and A. Mau, "Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 618 (2001).
3. M. Wang, K.P. Pramoda, and S.H. Goh, "Enhancement of interfacial adhesion and dynamic mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotube composites with amine-terminated poly(ethylene oxide)", *Carbon*, **44**, 613 (2006).
4. F.H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, and K. Schulte, "Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites", *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820 (2003).
5. C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D.W. Schaefer, S. Zhang, and C.C. Han, "Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization", *Polymer*, **46**, 5125 (2005).
6. B.K. Zhu, S.H. Xie, Z.K. Xu, and Y.Y. Xu, "Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 584 (2006).
7. D.H. Shin, K.H. Yoon, O.H. Kwon, B.G. Min, and C.I. Hwang, "Surface resistivity and rheological behaviors of carboxylated multiwall carbon nanotube-filled PET composite film", *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 900 (2006).
8. S.H. Jin, Y.B. Park, and K.H. Yoon, "Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite", *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3434 (2007).
9. S.H. Jin, K.H. Yoon, Y.B. Park, and D.S. Bang, "Properties of surface-modified multiwalled carbon nanotube filled poly(ethylene terephthalate) composite films", *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1163 (2008).
10. M.K. Seo, J.R. Lee, and S.J. Park, "Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes", *Mater. Sci. Eng. A*, **404**, 79 (2005).
11. W. Leelapornpisit, M.T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, J. Denault, and B. Simard, "Effect of carbon nanotubes on the crystallization and properties of polypropylene", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 2445 (2005).
12. M.K. Seo and S.J. Park, "Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites", *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 44 (2004).