

탄소 나노튜브의 볼밀링 시 구조 변화

남혜림 · 안중호*
안동대학교 신소재공학부

Structural Modification of Carbon Nanotubes during Ball-milling

Hye Rim Nam and Jung-Ho Ahn*

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro,
Andong, Gyeongbuk 760-749, Korea

(Received August 12, 2013; Accepted August 27, 2013)

Abstract We examined various ball-milling parameters which affect the structural and morphological modification of multi-wall carbon nanotubes. In particular, the effect of milling mode and the use of different milling agents were examined. Friction milling mode induced more structural changes than impact milling mode except the use of dry ice as a milling agent. Wet milling was helpful for reducing more effectively the agglomeration of nanotubes than dry milling. The use of hard solid particles such as silica and alumina as milling agents resulted in an effective shortening of nanotubes, but often susceptible to the amorphization and the destruction of crystallinity.

Keywords : Carbon nanotubes, Ball milling, Nanomaterials

1. 서 론

탄소 나노튜브는 수 nm의 직경과 마이크로미터 급 길이의 큰 종횡비를 가지는 일차원적 형상뿐만 아니라 원통형의 특이한 구조를 가지고 있는 나노재료이다[1]. 이러한 독특한 구조로 인해 탄소 나노튜브는 기존의 타 탄소재료와는 다른 여러 흥미로운 전기적, 열적, 기계적, 광학적, 자기적 특성을 가지며, 따라서 전자, 정보 통신, 환경, 에너지, 의약 등 폭넓은 분야에서의 응용이 예상되고 있다. 그러나 튜브간의 반 데르 왈스 결합력에 의한 심한 응집 현상으로 인해 균일한 분산이 어려워 특유의 성질을 제대로 이용할 수 없다는 문제점이 있다. 또한 다른 금속이나 고분자등과 함께 복합체를 제조할 때 젖음성이 부족하고, 그 결과 계면 강도가 미흡한 문제점도 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 표면 개질, 단편화, 개봉화 등 탄소 나노튜브의 구조를 용도에 맞게 변화시키는 방법에 대한 많은 연구가 진행 되고 있다[2-4].

이들 방법 중 볼밀링은 탄소 나노튜브를 분산시키거나 타 재료와 혼합하여 복합화 시킬 수 있는 효과적인 공정으로

여겨져 많은 연구가 행해져 왔다[5-7]. 특히 볼밀링은 분산뿐만 아니라 탄소 나노튜브의 길이와 직경 분포를 조절할 수 있고 튜브 선단의 중앙 홀(hole)을 열게 하는 것도 가능하다. 이러한 열린 구조의 탄소 나노튜브는 수소분자나 리튬이온의 저장능을 향상시켜 에너지 저장재료로도 효과적으로 이용될 수 있다[6, 7]. 또한 볼밀링에 의한 튜브의 변형부나 결함부는 화학반응을 활성화시켜 촉매능 증대와 같은 화학적 이용에도 적용할 수 있다.

그러나 현재까지 탄소 나노튜브 볼밀링에 대해 이루어진 보고들의 대부분은 연구자 마다 임의의 공정조건을 적용하여 단편적으로 이루어진 측면이 있어 보다 체계적인 조사가 필요하다. 가령 밀링 방식만 하더라도 어트리터(attritor mill), 유성형 밀(planetary mill), 진동밀(vibratory mill), 수평식 밀(horizontal mill)등 밀링 장치에 따라 크게 다른 결과를 얻을 수 있다. 또한 볼:분말의 장입비, 밀링 조제(milling agents)의 사용 여부 및 종류, 밀링 모드의 변화 등도 큰 영향을 미칠 수 있다. 특히 건식이 아닌 습식 밀링의 경우 지금까지 보고된 대부분의 연구에서는 알코올이나 물과 같은 제한된 종류의 밀링 조제만을 사용해 왔다.

*Corresponding Author : Jung-Ho Ahn, TEL: +82-54-820-5648, FAX: +82-54-820-6126, E-mail: jhahn@andong.ac.kr

따라서 본 연구에서는 아르곤(Ar), 암모니아(NH₃)와 같은 기체, 드라이아이스(dry ice; CO₂), 산 혼합용액(황산+과산화수소), 메탄올(CH₃OH)과 같은 액체뿐만 아니라 이산화규소(SiO₂) 및 알루미늄(Al₂O₃)와 같은 고체 등, 다양한 물질을 밀링조제로 사용해 보았다. 밀링 조제의 선정은 탄소 나노튜브 표면과 밀링 분위기(Ar, NH₃) 및 유기화합물(dry ice, CO₂)과의 밀링 반응으로 표면 개질을 하기 위한 1차적 목적이 있었다. 또한 이들 밀링 조제가 탄소 나노튜브의 분산 및 합금화에도 기여 할 수 있는지도 알아보고자 하였다. 또한 밀링 모드에 따른 탄소 나노튜브의 형상 및 구조변화를 살펴보기 위해 마찰 모드(friction mode)와 충격모드(impact mode)의 두 조건에서 수평밀을 이용해 실험을 행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료재료는 CVD(chemical vapor deposition) 방법으로 제조된 다중벽 탄소 나노튜브(Multi-wall carbon nanotube; MWCNT)이었다. MWCNT의 직경은 ~20 nm, 길이는 5~20 μ m 이며, 내부 중앙 홀의 직경은 ~20 nm 이었다. 볼밀링은 수평식 밀을 사용하였으며, 밀의 회전 속도를 조절하여 각기 충격 모드(30 r.p.m.)와 마찰모드(130 r.p.m.)에서 80시간 동안 밀링 하였다. 밀링모드의 구분은 용기의 크기, 볼 장입량 및 밀의 회전 속도를 고려해 확립된 이전의 연구를 참조로 하였다[8]. 볼:분말의 무게비는 400대 1이었으며, 밀링 용기와 볼은 스테인리스 강이었다. MWCNT의 밀링은 드라이아이스, 암모니아, 메탄올, 아르곤, 산 혼합용액(황산과 과산화수소), 이산화규소, 알루미늄 등 다양한 밀링 조제를 사용하여 행하였으며, 각각의 첨가조건을 표 1에 정리하였다. 고체인 이산화규소와 알루미늄을 밀

Table 1. Ball milling condition of multi-wall carbon nanotubes

Sample name	Material	Milling mode	Milling atmosphere
MC 1	CNT	Friction	Ar
MC 2	CNT	Impact	Ar
MC 3	CNT	Friction	Ammonia
MC 4	CNT	Impact	Ammonia
MC 5	CNT+Dry ice (1:20)	Friction	Ar
MC 6	CNT+Dry ice (1:20)	Impact	Ar
MC 7	CNT+Methanol (1:100)	Friction	Ar
MC 8	CNT+Methanol (1:100)	Impact	Ar
MC 9	CNT+H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ (1:2:18)	Friction	Ar
MC 10	CNT+H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ (1:2:18)	Impact	Ar
MC 11	CNT-20 wt.%SiO ₂	Friction	Ar
MC 12	CNT-20 wt.%SiO ₂	Impact	Ar
MC 13	CNT-20 wt.%Al ₂ O ₃	Friction	Ar
MC 14	CNT-20 wt.%Al ₂ O ₃	Impact	Ar

링 조제로 사용한 경우에는 밀링 후 이들을 MWCNT와 분리, 제거하기 위한 후 처리를 거쳤다. 이산화 규소는 불산(HF)에서 1분, 알루미늄은 수산화 나트륨(NaOH)과 증류수 10대 1의 혼합 용액에서 24 시간 산세 후 증류수로 pH 5~7 이 되도록 세척 하였다. 밀링된 분말은 JSM-6700F 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM)과 JEM-2010 투과전자 현미경(TEM)을 이용 하여 형상 및 구조변화를 조사였다. 상분석은 Ultima IV X-선 회절기(XRD)를 이용하였다. 광전자 분광기(XPS) 분석은 Multilab-2000를 이용하여 Al-K α (1486.6eV) X-선으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 각기 마찰모드(30 r.p.m.)와 충격모드(130

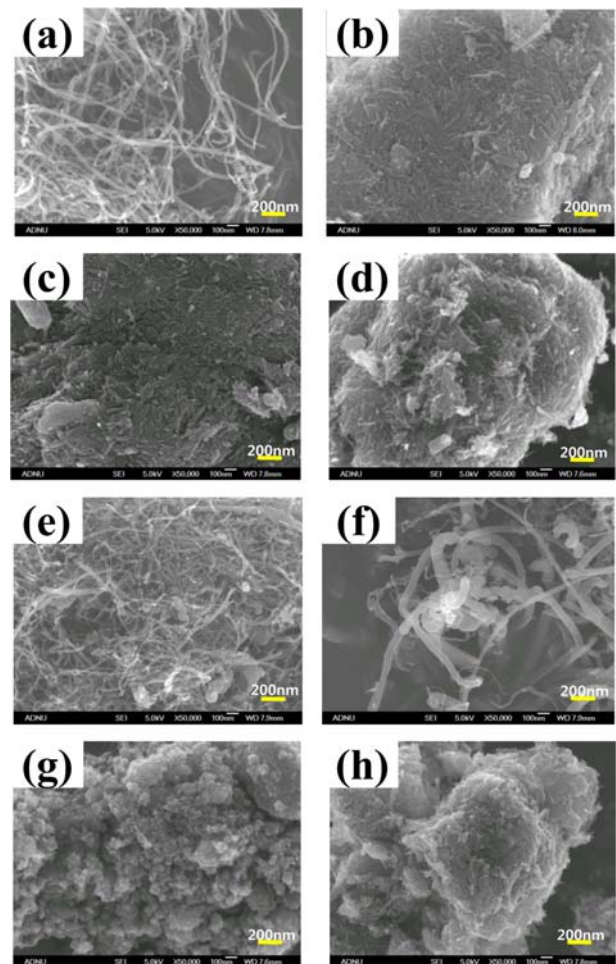


Fig. 1. FE-SEM images of ball-milled MWCNTs under friction mode (30 r.p.m.): (a) As-received MWCNTs, (b) MC1 (MWCNT, ball-milled in Ar), (c) MC3 (MWCNT, ball-milled in NH₃), (d) MC5 (MWCNT, ball-milled with dry ice), (e) MC7 (MWCNT, ball-milled with methanol), (f) MC9 (MWCNT, ball-milled with H₂SO₄+H₂O₂), (g) MC11 (MWCNT, ball-milled with 20 wt.%SiO₂), and (h) MC13 MW(CNT, ball-milled with 20 wt.%Al₂O₃).

r.p.m.)에서 80 시간 볼밀링시킨 MWCNT 분말의 FE-SEM 사진이다. 마찰모드에서는 밀링볼이 용기의 밑 부분에서 내벽을 따라 미끄러지면서 마찰에 의해 밀링되는 방식을 말한다. 충격모드는 볼의 대부분이 용기 내부의 정상까지 올라갔다 거의 수직으로 떨어지면서 충격에 의해 밀링되는 방식이었다. 두 밀링 모드의 조건은 이전 연구결과[8]를 바탕으로 하였다.

먼저 Ar 분위기에서 건식으로 밀링한 분말의 형상을 보면 마찰, 충격 두 모드 공히 MWCNT 분말의 응집이 심하였다(그림 1, 2의 (b)). 이는 볼밀링에 의해 MWCNT들이 서로 접합되고, 심한 경우 내부 홀도 압착되어 일어난 결과로 생각된다. 이러한 응집현상은 암모니아 분위기에서 볼밀링한 경우에도(그림 1, 2의 (c)) 크게 개선되지 않았다. 이로 미루어 밀링에 의해 암모니아가 N이나 H로 분해되

어 MWCNT의 표면을 활성화시키거나 흡착시키는 효과는 크지 않은 것으로 보인다. 일반적으로 마찰모드에 비하여 충격모드에서 밀링한 경우에 응집이 더 많이 발생하였다. 이러한 결과는 볼밀링에 의한 분산성 향상 및 다른 재료와의 복합화 가능성이 거의 없는 것으로 판단된다.

한편, 드라이 아이스를 밀링 조제로 첨가하여 MWCNT와 함께 밀링한 경우 아르곤이나 암모니아 분위기의 건식 밀링과는 다른 결과를 보여주었다. 즉, 마찰모드 밀링의 경우(그림 1(d))를 보더라도 건식 밀링에 비해 응집현상이 많이 감소되었음을 알 수 있으며, 이는 볼밀링에 의한 분산성이 기체 밀링 조제를 사용 하였을 때 보다 향상 되었음을 의미한다. 특히 충격모드 밀링에서는(그림 2(d)) MWCNT 들이 파단으로 단편화되어 마찰모드와는 전혀 다른 분말형상을 가지게 되었다. 이와 같이 MWCNT가 밀링 중 응집되는 현상은 메탄올이나 산 혼합용액과 같은 액체를 밀링 조제로 사용한 습식 밀링을 행 함으로서 크게 감소하였다(그림 1, 2의 (e, f)). 이는 MWCNT의 표면에 균일하게 분포된 액상물질이 밀링에 의한 과도한 냉간 압착을 효과적으로 저지하기 때문으로 생각된다. 또한 MWCNT들의 길이도 짧아져, 볼밀링에 의한 단편화를 확인 할 수 있었다. 특히, 황산과 과산화 수소 혼합용액을 밀링 조제로 사용한 경우(그림 1, 2의 (f)) 일부 MWCNT들이 팽창하여 튜브의 두께가 커진 것을 알 수 있다. 이는 밀링 중 파단에 의해 결합이 생겨진 부분이나 열려진 튜브의 선단부를 통해 산 혼합용액이 내부 홀로 삽입(intercalation)된데 기인하는 것으로 생각된다.

기체, 액체 밀링 조제 이외에 단단한 고체입자의 첨가가 밀링 중 MWCNT를 효과적으로 파단 하는지 알아보기 위해 Al_2O_3 와 SiO_2 입자도 밀링 조제로 사용해 보았다. 이들 고체 입자는 밀링 후 제거하기 위해 불산 혹은 수산화 나트륨 용액으로 용해시킨 후 세척, 건조하였다. SiO_2 를 첨가해 밀링한 경우(예; 시편 MC13) 불산으로 세척, 건조한 후 EDS 로 분석해본 결과 밀링 조제가 비교적 잘 제거되었음을 확인하였다. 그러나 Al_2O_3 를 첨가한 경우(예. M13)에는 수산화나트륨으로 용해, 세척하여도 이들 입자가 완전히 제거되지 않았다. 일반적으로 고체입자를 첨가해 밀링한 후 용해, 세척을 거쳐 얻은 MWCNT는 응집이 분위기를 사용한 건식 밀링 보다는 응집이 덜 되었으나 습식밀링에 비해서는 더 잘 발생하였다(그림 1, 2(g, h)) 특이한 것은 SiO_2 를 첨가해 밀링한 경우 튜브형상이 사라지고 구형화되는 경향을 관찰할 수 있었으며, 특히 마찰모드에서 밀링한 경우가 충격모드 밀링보다 더 뚜렷하였다. (그림 1(g)) 이와 같은 결과는 볼밀링 방법에 의해 다른 재료와 복합화 하였을 때 MWCNT와 비정질 탄소를 동시에 첨가시킨 경우와 유사 할 것으로 예측된다.

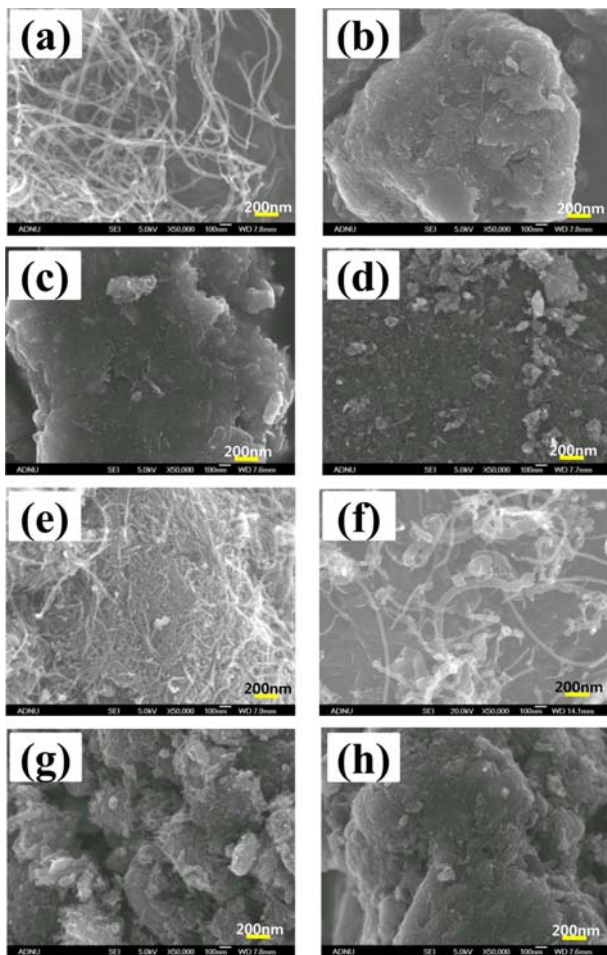


Fig. 2. FE-SEM images of ball-milled MWCNTs under impact mode (130 r.p.m.): (a) As-received MWCNTs, (b) MC2 (MWCNT, ball-milled in Ar), (c) MC4 (MWCNT, ball-milled in NH_3), (d) MC6 (MWCNT, ball-milled with dry ice), (e) MC8 (MWCNT, ball-milled with methanol), (f) MC10 (MWCNT, ball-milled with $H_2SO_4+H_2O_2$), (g) MC12 (MWCNT, ball-milled with 20 wt.% SiO_2), and (h) MC14 (MWCNT, ball-milled with 20 wt.% Al_2O_3).

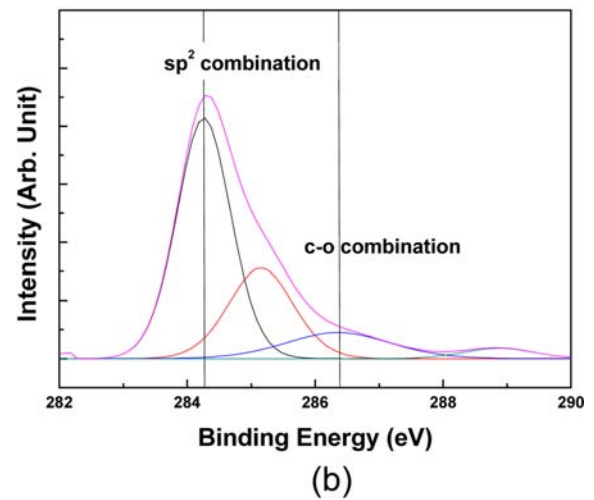
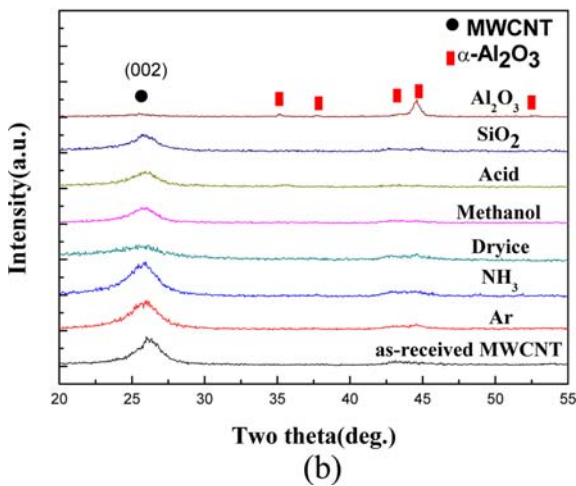
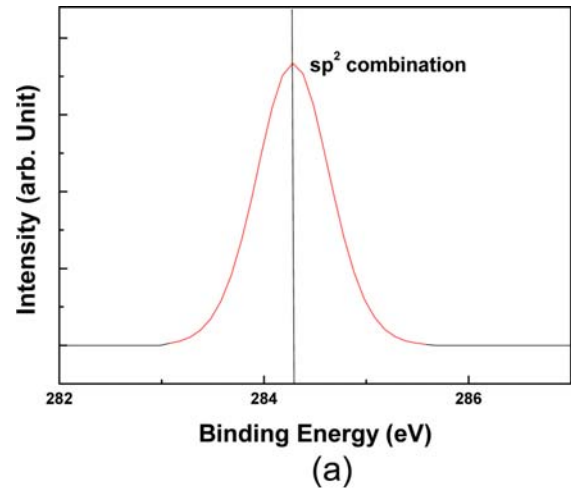
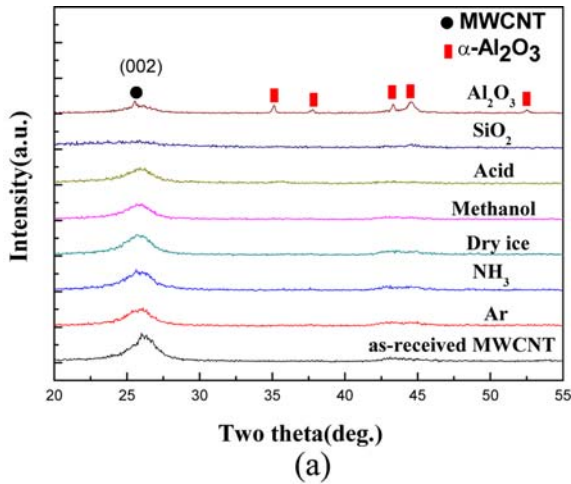


Fig. 3. XRD results of MWCNTs, ball-milled under friction mode (30 r.p.m.) (a), and under impact mode (130 r.p.m.) (b).

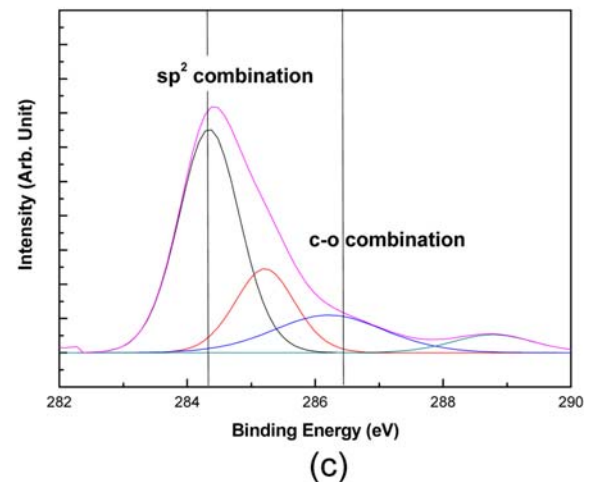
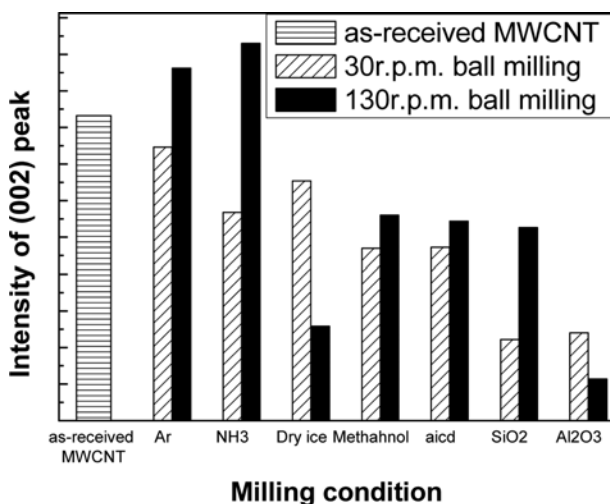


Fig. 5. XPS results of ball-milled MWCNTs: (a) As-received MWCNTs, (b) MC5 (ball-milled with dry ice under friction mode), and (c) MC6 (ball-milled with dry ice under impact mode).

Fig. 4. Intensity of X-ray diffraction peak of (002) for MWCNTs ball-milled under different milling modes.

그림 3의 (a)와 (b)는 각기 마찰모드와 충격모드에서 볼 밀링시킨 MWCNT 분말의 X-선 회절 분석 결과이다. 도

표에서 보듯이 고체 밀링 조제인 Al_2O_3 를 첨가시킨 시편을 제외하고 모든 시편에서 MWCNT의 길이 방향 면인 (002) 회절선만이 관찰되었다. 또한 밀링 후 회절선의 강

도가 약해지고 있으며, 회절각도 낮은 쪽으로 다소 이동함을 볼 수 있었다. 이는 밀링에 의해 MWCNT의 튜브 길이 방향 결정성이 약화되고, 결합구조가 유도됨을 말해주고 있다. 특이한 점은 MWCNT (002) 회절선의 강도가 마찰 모드 밀링의 경우 SiO₂첨가 시편에서, 그리고 충격모드 밀링의 경우에는 드라이아이스가 밀링 조제로 사용된 시편에서 뚜렷하게 나타났다. 이러한 경향은 밀링에 의해 튜브 형상이 거의 사라지고 구형으로 변환된 그림 1, 2의 FE-SEM 형상분석결과와도 일치하고 있다. 그림 4에는 각 밀링 조건에 따른 (002) 회절선의 강도를 비교하여 표시하였다. 그림에서 보듯이 드라이아이스와 Al₂O₃를 첨가시킨 경우를 제외한 모든 시편에서 충격모드 보다는 마찰모드 밀링 후의 (002) 회절선 강도가 더 낮았다. 즉 MWCNT의 구조에 더 많은 결정성 감소 혹은 결합이 발생하였다. 일반적으로 밀링에 의해 MWCNT 구조를 많이 변화를 일으키는 순서는 Al₂O₃, SiO₂, 드라이아이스, 황산 용액, 메탄올, 암모니아 및 Ar 밀링이었다. 이 중 Al₂O₃와 드라이아이스를 첨가한 경우는 충격모드 밀링에서 더 많이 MWCNT의 구조 변화가 일어났지만, 나머지 경우는 밀링 모드에서 더 많았다. 다만 Al₂O₃를 첨가하여 밀링 한 시편

은 Al₂O₃가 후처리 후 완전 제거되지 않아 MWCNT (002) 회절선의 상대 강도가 낮아진 영향이 크므로, 밀링에 의한 MWCNT 결정성 감소 때문만으로는 볼 수 없다. 그러나 드라이아이스를 첨가한 밀링의 경우에는 탄소의 결합에너지 변화에 의한 것으로 생각된다.

이를 확인하기 위해 볼밀링한 MWCNT를 광전자 분광기(XPS)로 분석하였으며, 그 결과가 그림 5에 예시되어 있다. 먼저, 밀링을 하지 않은 시편의 경우 주 피크가 E_b=284.2 eV인 것으로 미루어 탄소가 sp² 결합을 하고 있는 것을 알 수 있었다. 한편 드라이아이스를 첨가하여 마찰모드에서 밀링한 시편의 경우(MC5), 밀링하지 않은 MWCNT와 마찬가지로 결합에너지 E_b=284.2 eV 부근에서 sp² 결합 피크가 존재 하지만 강도가 상대적으로 낮았다. 또한 E_b=286 eV 부근에서 또 다른 피크를 볼 수 있는데 이는 C=O 결합을 나타내는 것이다. 즉 밀링 중 분해된 드라이아이스(CO₂) 중의 O가 MWCNT의 표면에서 C와 결합함을 알 수 있다. 이러한 드라이아이스 첨가 시편의 밀링 후 C-O 결합은 충격모드 밀링(MC6)에서도 유사한 결과를 얻었다(그림 5(c)) 다만 마찰모드 밀링(그림 5(b))에 비해 E_b=286eV 피크의 강도가 훨씬 더 높게 나타났다.

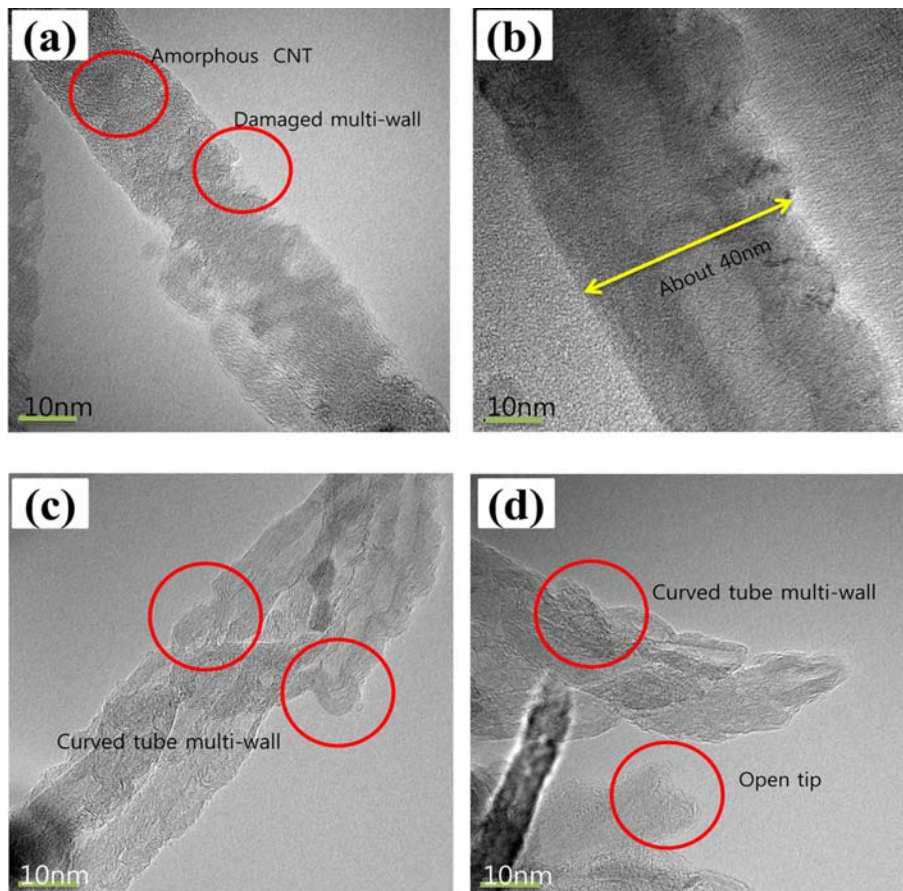


Fig. 6. TEM images of MWCNTs ball-milled under impact mode (130 r.p.m): (a) MC6 (ball-milled with dry ice), (b) MC10 (ball-milled with H₂SO₄+H₂O₂), (c) MC12 (ball-milled with 20 wt.% SiO₂), and (d) MC14 (ball-milled with 20 wt.% Al₂O₃).

이것은 충격모드 일수록 C-O결합이 더 활발히 일어남을 의미하며, XRD 결과와도 일치한다.

그림 6은 밀링에 의한 MWCNT의 결정구조 변화가 가장 많이 일어난 시편인 MC6(드라이아이스 충격모드 밀링)과 형상의 변화가 가장 많이 된 MC10(산 혼합용액 첨가, 충격모드 밀링) 시편의 투과 전자현미경(TEM) 사진이다. 사진에서 보듯이 드라이아이스 첨가 충격모드 밀링(그림 6(a))에서는 부분적인 비정질 현상과 함께 튜브의 손상도 관찰된다. 한편 산 혼합용액을 첨가한 습식 충격모드 밀링(그림 6(b)) 후에는 MWCNT의 두께가 원래 보다 두 배 이상인 ~40 nm로 팽창하였다. 일반적으로 Al₂O₃ 및 SiO₂와 같이 단단한 고체입자를 밀링조제로 사용한 시편(그림 6(c, d))에서는 튜브가 심하게 구부러지거나 선단부가 밀링에 의해 개봉된 모습을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 불밀링에 의한 MWCNT의 형상 및 구조 변화를 체계적으로 알아보기 위해 다양한 공정조건을 적용하여 보았다. 이를 위하여 마찰 및 충격모드의 불밀링, 습식 및 건식 밀링, 기체, 액체, 고체 등의 다양한 밀링 조제 첨가효과에 대해 조사해 보았다. 그 결과, 불 밀링 중 불과 용기내벽의 마찰이 불 사이의 충격에 의한 밀링 보다 MWCNT의 구조 및 형상 변화에 큰 영향을 주었다. 다만 드라이 아이스 밀링과 같은 특수한 경우에는 반대효과가 있었다. MWCNT의 응집현상만을 고려한다면 액체를 밀링 조제로 사용한 습식 밀링이 건식 밀링 보다 효과적

이었다. SiO₂와 같은 고체입자를 밀링 조제로 사용한 경우 MWCNT의 단편화는 효과적으로 일어났으나 과도한 결정성 감소로 튜브 조직이 파괴, 혹은 비정질화 되었다. 결론적으로 밀링 모드, 습, 건식 밀링, 밀링 조제의 종류를 변화 시킴에 따라 탄소 나노튜브의 형상 및 구조를 다양한 형태로 변화시킬 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2012년도 안동대학교 산학연구비 지원사업에 의하여 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. Iijima: Nature London., **354** (1991) 56.
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio: Annu. Rev. Mater. Res., **34** (2004) 247.
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley: Science., **273** (1996) 483.
- [4] S. H. Lee, B. K. Lim, W. J. Lee and S. O. Kim: Polymer Science and Technology., **18** (2007) 6.
- [5] C.Z. Massot, N. L. bolay: Chemical Engineering and Processing., **47** (2008) 1350.
- [6] Y. B. Li, B. Q. Wei, J. Liang, Q. Yu and D. H. Wu: Carbon., **37** (1999) 493.
- [7] Y. Lu: Advanced Materials Research., **499** (2012) 72-75.
- [8] J.-H. Ahn and Y.-K. Paek: J. Mater. Sci. Lett., **18** (1999) 17.