

태양에너지 획득 양성자 조사 단일벽 탄소나노튜브의 열처리에 의한 교정결합

김태규* · 박영민** · 김영배*** · 김대원****,†

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, **부산대학교 나노융합기술학과,
동방문화대학원대학교 대외협력단, *신라대학교 지능형자동차공학부

Remedial Junction of Proton Irradiated Single Walled Carbon Nanotubes using Heat Treatment For Solar Energy Harvesting

Tae Gyu Kim*, Young Min Park**, Young Bae Kim***, Dae Weon Kim****,†

*Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Gyeongnam 50463, Korea

**Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 50463, Korea

***Outside Cooperation, Dongbang Culture University, Seoul 02838, Korea

****Division of Intelligent Vehicles, Silla University, Busan 46958, Korea

Abstract The remedial junction is found in the network of single walled carbon nanotubes after the irradiation of protons not only for the better mechanical strength but also for the higher property of electrical conductivity. The irradiated proton formed a beam transferred sufficient energy to change the sp² structure of atomic carbon as much as damage of crystalline formation, however it is shown the cross bonding while recovery of structure. This improved network in 2-D atomic chain of carbon is expected to use in a critical part in space energy harvesting system related with the solar radiation.

(Received January 14, 2019; Revised January 22, 2019; Accepted January 28, 2019)

Key words : Space Energy, Proton Irradiation, Carbon Nanotubes, Remedial Junction, Heat Treatment

1. 서 론

탄소나노튜브는 구형으로 생성된 풀러렌(fullerene) 연구의 연장으로 이즈마 박사(Dr.Imija)가 소개한 원통형 3차원 탄소나노구조물이다. 현재 공정활용도와 대면적 작업공정에서 유리한 점이 많은 2-D 평면 배열의 그래핀(graphene)의 활발한 연구와 실용화가 진행되고 있지만, 여전히 탄소나노튜브도 다양한 나노 응용분야의 소재로 적용되고 있다. 극한의 우주궤도에서 사용되는 소재는 극저온, 무중력, 플라즈마, 중성입자, 자기장, 입자방사선에 의한 외부환경에서도 정상적인 작동이 요구된다. 저렴하고 간단한 장비 사용과 단순한 공정조건만으로 높은 물성과 좋은 성능을 도출하는 탄소나노튜브는 높은 전도성, 기계적 내구성, 생산비용 측면에서 우주용 소재 응용분야의

적합성을 가진다고 할 수 있다. 최근 우주개발과정에서 인공위성, 우주탐사선, 우주정거장에 설치된 태양광 패널(solar cell panel)의 전기에너지 획득량이 가동 필요 에너지량을 충족하지 못하여 안전모드(safe mode or hibernation mode)로 진입하거나 극한의 전력제한을 하는 실정이다. 따라서 새로운 우주에너지 획득 개념 요구에 따라 태양방출 에너지를 다양하게 획득하기 위한 방안을 연구하고 있으며 태양광 패널의 기전원리인 광전효과(photoelectric effect)뿐 아니라 태양상수(solar constant)에 의한 방대한 복사열 에너지(radiation heat energy) 회수 연구도 주목받고 있다. 본 연구는 전도성 탄소 흑체(carbon black body)의 높은 흡열 복사체 효과를 증가하고 물리적 구조의 강성을 향상하기 위하여 우주환경 요소의 하나인 양성자 조사 영향에 의한 인

†Corresponding author. E-mail : hans2003@snu.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

위적 결정손상과 열처리에 의한 교정결합으로 치밀하고 물성이 개선된 탄소원자구조 유도 형성을 목적으로 하였다. 이는 탄소나노튜브의 복사열 흡수율, 복사열 방사를 증가하기 위한 내부 네트워크 강화에 의한 열전도도 개선, 접촉면의 증가 혹은 영구결합에 의한 원자배열의 기계적 내구성을 향상하여 우주궤도에서의 다양한 극한임무 수행을 목적으로 하는 것이다[1-3].

2. 실험방법

2.1 시험소재

본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브(Single Walled CNT)를 사용하였다. 탄소나노튜브는 고체 분말상태로 사용이 곤란하며 수수성에 의한 응집이 발생하기 때문에 액체내 분산을 위한 정전반발력 부여과정이 필요하다. 본 연구에서는 질산을 사용하여 성장 공정용 금속 촉매 잔유물 제거 뿐 아니라, 히드록실기와 카르복실기간 정전반발력을 생성하여 0.01 wt% 농도를 유지하는 1,2-디메틸클로로벤젠 분산액(suspension)을 준비하였다. 양성자 조사와 분석의 편의성을 위하여 지름 3 mm 투과전자현미경 분석용 그리드(grid)에 탄소나노튜브용액을 스프레이하고 건조시켜 증착하였다.

2.2 양성자조사

한국원자력연구원(KIRAMS)에서 운용중인 MC-50 싸이클로트론으로 양성자를 직접 그리드 표면에 조사하였다. 조사에너지는 알루미늄 감속조절패널을 이용하여 3.4 MeV로 조정하였고 500 nA 가동전류를 유

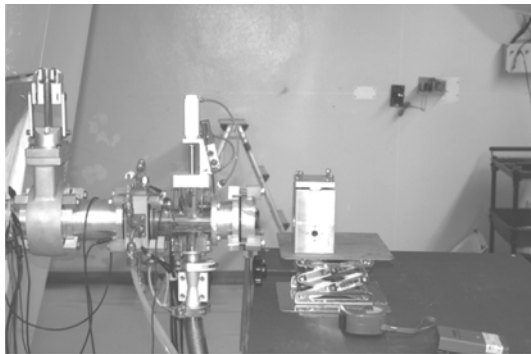


Fig. 1. MC-50 cyclotron in KIRAMS.

지하였다. 빔 형상은 20 mm 원형단면과 정규분포 프로파일이 확인되었고 조사량(fluence)은 10^{13} p/cm², 10^{14} p/cm², 10^{15} p/cm², 10^{16} p/cm²을 각 단계별로 적용하였다. 빔이 방출되는 빔엔드로부터 그리드 표면까지는 약 10 cm 거리를 유지하였고 이는 상대적으로 높은 입자에너지인 양성자 조사에 의한 열축척에 의한 손상을 방지하기위한 냉각 목적이 있다.

2.3 풀림(annealing) 열처리

양성자가 조사되면 낮게 분포된 일부 양성자의 정지 에너지전달 입자에 의하여 손상된 결합손실이 부분적으로 연결되지만 흐트러진 결합구조의 정형화를 유도하기 위한 풀림(annealing)과정이 필요하다[4]. 공정은 10^{-2} Torr 크리스탈관 진공가열로에서 분당 20°C씩 상승하여 500°C 분위기에서 10분 가열 후 2시간 동안 냉각하였다. 본 연구는 열처리 공정조건은 변화시키지 않고 양성자 조사 에너지 수준과 조사량에 따라 결합 손상 변화를 분석하여 양성자 조사영향도 결과를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 투과전자현미경 분석

가속전압 300 kV을 사용한 투과전자 현미경(TEM transparent electron microscopy)으로 관찰한 양성자 조사 전 탄소나노튜브는 Fig. 2(a)와 같으며 분산용 액체의 증발 가열과정 중 표면장력에 의한 부분적인 응집현상이 나타난다. Fig. 2(b)에서 탄소나노튜브 최소가닥의 결정구조를 확인할 수 있으며 원통구조의 가닥이 상호 겹쳐져 있는 크로스 정선(cross junction)이 발견된다. 이는 카르복실기와 히드록실기의 반발과 끌림에 의한 적절한 평면적 배열이 이루어졌음을 확인한 것이다[5]. 조사에너지 3.4 MeV로 10^{16} P/cm² 최대 조사량을 적용한 탄소나노튜브는 Fig. 3(a)와 같이 파손 절단(rupture) 된 부분 ("R" 영역)이 나타나며 이러한 현상은 과도한총 조사에너지에 의한 탄소나노튜브 네트워크의 회복불가의 파괴(destruction)가 발생하였음을 예측 할 수 있다. 반면 총에너지 량을 1/100으로 저감한 10^{14} P/cm²에서는 Fig. 3(b)와 같이 부분 손상이 탄소나노튜브 가닥의 상호연결로 손상이 스스로 회복하는 교정결합

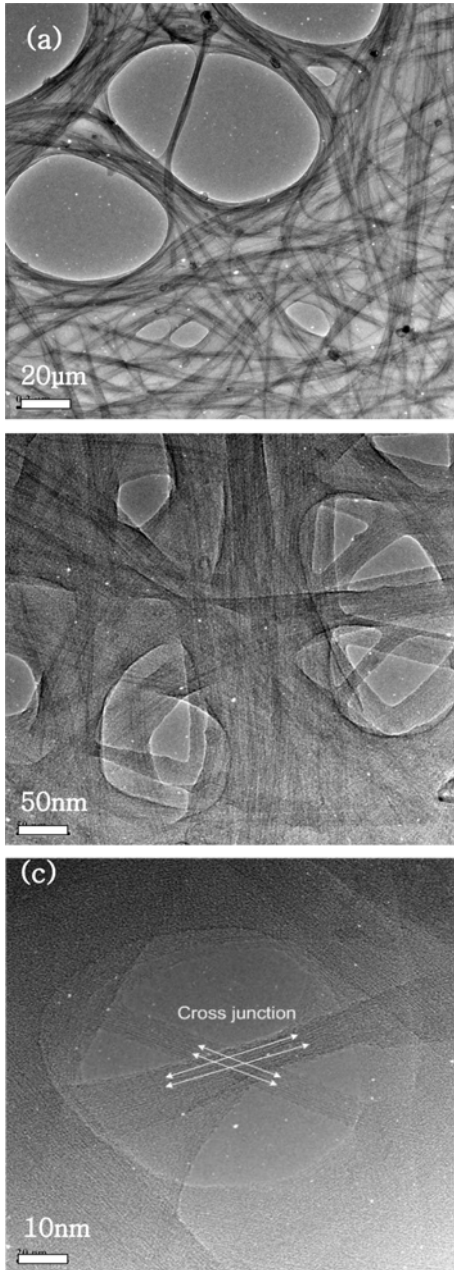


Fig. 2. CNT network before proton irradiation (a) on scale 20 μm , (b) 50 nm, and (c) 10 nm where shown the overlapped Cross junction, not damaged and associated for connection.

(remedial junction)이 나타났다. 교정결합은 일정한 손상의 크기가 같은 탄소나노튜브네가 아닌 접촉되거나 근접된 동일 손상과 크기의 다른 결정체 부분이 재결합 회복(restoration)되는 것으로 전체 네트워크

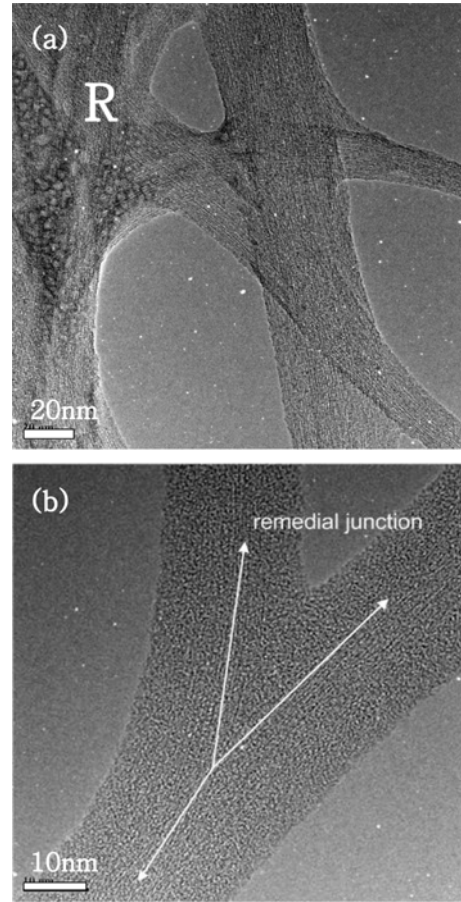


Fig. 3. CNT after irradiation with 3.4 MeV protons (a) shown damaged alike rupture with 10^{16} p/cm^2 fluence, (b) typical remedial junction could find on 10^{14} p/cm^2 fluence.

의 전기적 전도성흐름 성능이 향상되고 열전달 면적과 구조적 내구성 향상을 기대하였다. 투과전자현미경의 KeV조사에너지는 나노소재의 원자배열을 여기하거나 비정상손상을 유발할 수 있으므로 액체질소 냉각장치 가동과 시편의 진공건조장치 보관으로 이상요소 영향을 최소화 하였다.

3.2 면저항 측정

단일벽 탄소나노튜브는 sp^2 결합구조에 의하여 매우 높은 전기적 전도도를 가지고 있어서 면저항 (sheet resistance, S.R. $\Omega \cdot \text{sq.}^{-1}$)의 변화로 내부 결정변화의 향상 혹은 손상정도를 판단하였다. Fig. 4는 조사량에 따른 면저항의 변화도를 보여준다. 최초

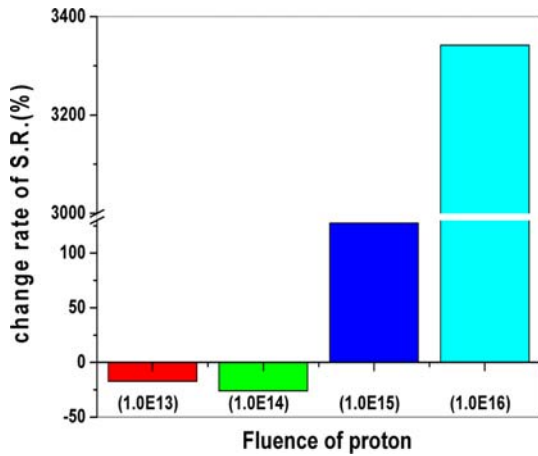


Fig. 4. Change rate of sheet resistance in CNT after irradiation using 3.4 MeV protons with fluence of 10^{13} p/cm² fluence, 10^{14} p/cm², 10^{15} p/cm², and 10^{16} p/cm².

조사량 10^{13} P/cm²과 10^{14} P/cm²에서 면저항이 낮아지는 효과가 보이며 특히 10^{14} P/cm²에서 가장 좋은 전기전도도 향상을 나타내고 있다. 이후 10^{15} P/cm²에서 면저항이 증가하여 최고 조사량인 10^{16} P/cm²에서 매우 높은 값이 측정되었다. 따라서 교정결합 발생으로 네트워크 접촉저항이 낮아지고 반면 전자와 열의 흐름이 원활한 원자결합이 증가되었음을 확인하였다. 전기전도도와 열전도도는 일반적으로 거의 비례하며 탄소결합체 역시 동일한 물성을 보이므로 열의 흡수와 방열효율이 증가되었다고 할 수 있다. Fig. 5에서 보여주는 그래프는 Fig. 4 양성자조사량에 따른 면저항 변화율의 상세한 비교분석 내용을 보여주고 있다. 양성자 조사량 10^{13} P/cm²에서 양성자 조사 전 면저항은 $1,750 \Omega/\square$ 로 측정되었고 양성자 조사 후 $1,700 \Omega/\square$ 로 면저항값이 조금 낮아졌고

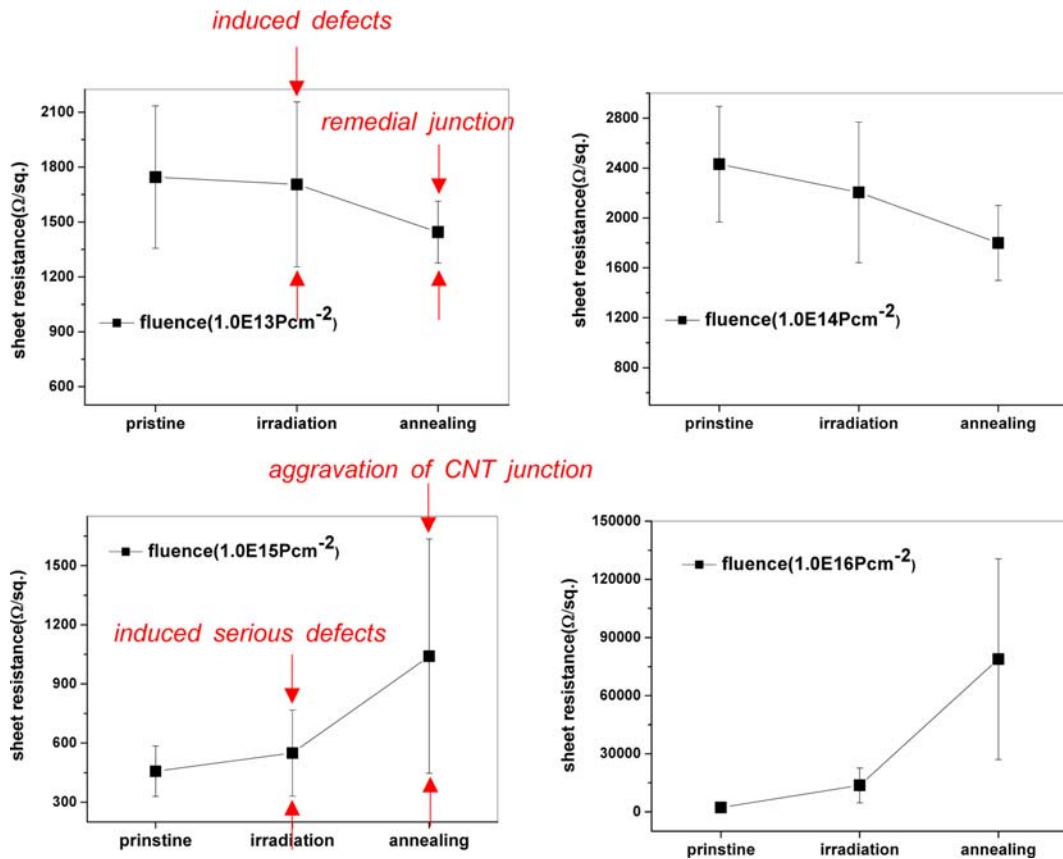


Fig. 5. Change of sheet resistance associated with the fluence of proton irradiation. In cases of 10^{13} p/cm² and 10^{14} p/cm² shown the reduction of resistance or induced defects for new allocated remedial junctions, that is the increase of electrical and thermal conductivity. the other hand, while done over fluence of 10^{15} p/cm² fluence, the network of CNTs are changed to the aggravation of junction, that is the induction of serious defects.

열처리에 의한 나노결정 구조물의 안정화 이후에는 1,480 Ω/□으로 개선됨을 알 수 있다. 이는 부분적인 결정구조의 손상을 유도(induced defects)하여 자체 회복이 아닌 접촉된 네트워크 간 교정결합으로 회복되어 전기전도도의 개선효과가 나타났음을 알 수 있다. 양성자 조사량 10¹⁴ P/cm²에서는 조사 전 시료에서는 동일한 경향으로 변저항값이 낮아지고 있으며 조사 전 2,500 Ω/□이 측정되고 양성자 조사 후 2,200 Ω/□, 열처리 공정으로 1,500 Ω/□까지 낮아지는 뚜렷한 개선효과가 발견된다. 그러나 양성자 조사량이 10¹⁵ P/cm² 이상으로 증가하면 그림과 같이 오히려 면저항의 증가를 확인 할 수 있다. 조사 전 450 Ω/□으로 측정된 값이 양성자 조사 후 550 Ω/□으로 약간 증가됨을 알 수 있고 열처리 공정으로 오히려 결정구조의 손상이 확대되어 면저항값은 1,000 Ω/□으로 증가하게 된다. 따라서 양성자 조사에 의한 결정구조의 손상유도는 재결합 불포화 결합(dangling bond)이 아니라 완전한 체인손상(chain scission)이 발생한 스톤-웨일즈 손상(Stone-Wales defects)가 발생한 것으로 예측된다[6]. 따라서 자체결정의 손상유도는 접촉된 네트워크간 결합으로 복원되는 것이 아니라 비정형 결합 확산(aggravation of atypical junction)으로 물성이 악화되는 현상이 발생하는 것으로 추측된다. 본 연구의 최고 양성자 조사량인 10¹⁶ P/cm²에서는 Fig. 6과 같이 매우 치명적인 손상증가를 발견할 수 있다. 또한 열처리에 의한 손상부의 재결합 형태도 매우 변칙적이어서 면저항의 균일성이 상당히 낮아지기 때문에 거의 비정질 탄소 구조물의 물성행태를 나타내고 있다. 초기 0 Ω/□에 가까운 면저항이 양성자 조사 후 10,000배 이상 저항이 증가하며 열처리에 의한 이상 결합이후 결정성의 붕괴로 70,000배의 저항값 증가를 확인 할 수 있다. 결론적으로 상대적으로 낮은 10¹⁴ P/cm² 양성자 조사량에 의하여 최대한 부분적인 유도 손상을 유지하여 최대한 결정성 위주의 회복으로 교정결합이 나타나도록 공정을 유지해야 한다.

3.3 MeV 에너지 강도 영향

Fig. 6은 양성자의 가속에너지를 3.4 MeV와 10 MeV로 설정하여 조사한 후 라만분광기(Raman Spectroscopy)를 사용하여 결정성의 변화를 분석한

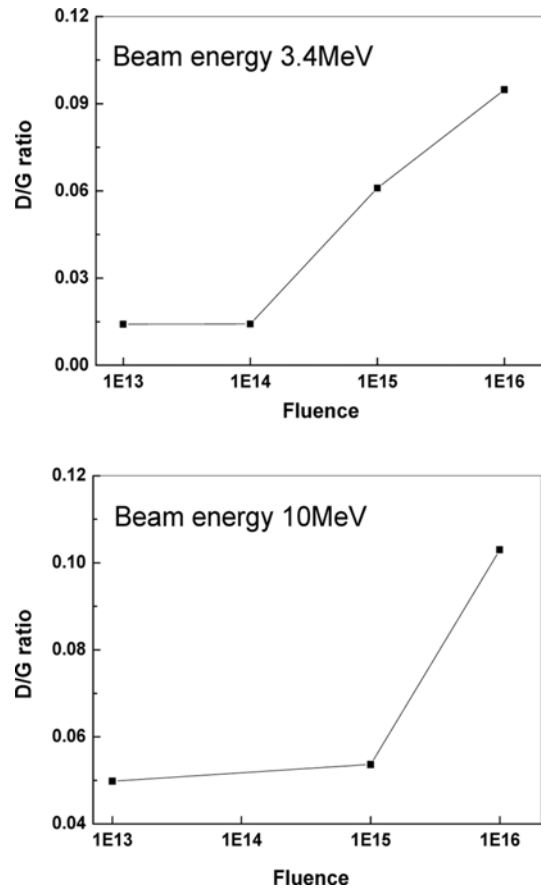


Fig. 6. Change of D/G ratio checked with Raman Spectroscopy shown why have to use 3.4 MeV. Energy of 10 MeV damaged larger than those of 3.4 MeV.

결과를 보여준다. 라만 스펙트럼을 통한 탄소나노튜브의 결정성은 sp³ 결합을 나타내는 D-peak(1,355 cm⁻¹)과 sp² 결합을 나타내는 G-peak(1,583 cm⁻¹)의 상대적인 비율 D/G로 표현한다. 3.4 MeV 에너지를 이용하여 10¹³ P/cm²에서 10¹³ P/cm²까지 조사된 탄소나노튜브의 결정성은 오히려 증가함을 알 수 있으며 이것은 내부의 결정성 네트워크가 교정결합에 의하여 더욱 정형적으로 배열성이 개선된 것을 의미한다. 반면 10¹³ P/cm² 조사이후에서는 D/G 값이 매우 증가하며 이것은 내부의 비결정성이 증가했음을 나타내고 있다. 조사 에너지 10 MeV에서는 낮은 조사량에서도 3.4 MeV와 비교하여 높은 D/G값이 나타나며 조사량이 증가할수록 급격한 변화값을 확인할 수 있다. 결과적으로 양성자 조사 에너지는 낮은

수록 손상과 회복에 의한 결정성 증가 유도가 용이하여 물성의 개선효과를 기대할 수 있으며 양성자 조사량은 일정한 수준까지 적정 혹은 최적의 에너지 전달이 적절한 불포화 체인을 형성하고 교정결합이 쉽게 나타나도록 하는 조건임을 알 수 있다.

3.3 결과추론

분석된 결과를 이용하여 양성자 조사와 후속 열처리 효과에 의한 교정결합의 진행과정을 추측할 수 있다. 탄소나노튜브는 강한 물리적 외력이나, 높은 열환경에서 자체 결합력이 파손되어 변형이 일어나게 된다. 2차원 sp² 결합으로 구성된 탄소나노튜브는 4개의 총결합이 완전하게 연결된 구조가 아니라 6각체 구성을 위한 3개의 공유체인과 1개의 공진체인으로 구성되어 2차원보다 강하지만 3차원 완전 결합보다는 내구성과 강도가 낮은 특이한 물성이 발견된다. 따라서 외력에 의한 변형손상은 손상부위 체인의 위치 혹은 방향성(orientation)만을 변경하는 재결합으로 비결정성 경향이 높은 스톤-웨일즈(Stone-Wales Defects) 손상이 발생하게 되므로 단순한 고온 열처리는 비결정성을 증가시키는 영구손상으로 변화할 수 있는 기회가 높아진다. 반면 고속 가속된 입자에 의한 결정의 손상은 영향부위가 매우 협소하지만 단절된 체인을 정밀하게 유도할 수 있기 때문에 전체 결정 구조나 네트워크의 물성저하보다 향상을 기대할 수 있다[7]. 본 연구의 MeV 양성자 입자 조사에 의하여 단순한 체인의 변형이나 이동이 아니라 완전한 공백(vacancy)를 만듦으로써 새로운 결정성 배열을 유도하는 불포화 체인(dangling)을 형성하는 효과를 획득할 수 있다. 이후 적절한 에너지를 공급하는 열처리 환경으로 이웃간 공백의 결합이 우선 유도되어 자연적인 기존 결정구조로 회복되는 교정결합이 이루어지게 된다.

4. 결 론

우주에너지 회수를 위한 태양열 흡수효과와 기계적 내구성 증가, 열방출 증가를 위한 전도도 향상을 목적으로 양성자 조사와 열처리에 의한 탄소나노튜브 물성증가를 연구하였다. 3.4 MeV 에너지 양성자 조사를 기준으로 10¹³ P/cm²와 10¹⁴ P/cm² 조사량에서

탄소나노튜브 면저항이 낮아지고 전도성이 향상되는 물성개선이 나타났고 특히 10¹⁴ P/cm² 조사량이 가장 최적의 물성개선을 유도하였다. 반면 10¹⁵ P/cm² 이상의 양성자 조사량은 불포화손상 유도와 교정결합 생성빈도가 낮아지고 비결정성이나 비정형 네트워크가 증가하여 면저항이 높아지는 결과를 보여주었다. 라만 분광 분석에서도 10¹⁴ P/cm² 조사량의 탄소나노튜브 D/G값이 가장 효과적으로 나타났으며 이후 급격한 비결정성 증가를 보여 주었다. 에너지를 10 MeV로 증가한 경우 조사량에 상관없이 결정성이 낮아지고 물성이 역행하는 효과도 발견되었다. 따라서 탄소나노튜브의 교정결합에 의한 결정성 증가를 유도하여 전도성과 내구성을 개선하기 위해서는 양성자 조사 에너지는 불포화 체인을 발생시키는 적절히 낮은 페르미(Fermi) 수준으로, 조사량은 10¹⁵ P/cm²가 넘어가지 않도록 조절하는 공정이 필요하다. 또한 양성자 조사 후 후속 열처리는 진공로에서 풀림공정으로 서냉하여 자체 손상 회복되도록 해야 한다. 교정결합의 발생빈도는 물성의 향상도와 직접적인 관련이 있으며 실제 향상된 네트워크 저항값 감소에 의한 전기전도도 향상율이 교정결합 생성율의 기준으로 볼 수 있을 것이다.

후 기

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2018R1D1A1B07046366).

References

1. Ahmad Ishaq, Zhichun Ni, Long Yan, Jinlong Gong, Dezhong Zhu : Radiation Physics and Chemistry, **79**(6) (2010) 687-691.
2. Vishalli, D. K. Avasthi, Alok Srivastava, Keya Dharamvir : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **407** (2017) 172-179.
3. Kehang Cui, Shigeo Maruyama : Progress in Energy and Combustion Science, **70** (2019) 1-21.
4. Jian Liu, Xiaobin Tang, Yang Li, Zhendong Dai, Da Chen : Materials Chemistry and Physics, **196** (2017) 160-169.
5. Tomitsugu Taguchi, Shunya Yamamoto, Hironori Ohba : Acta Materialia, **154** (2018) 90-99.

6. P. A. Ecton, J. Beatty, G. Verbeck, W. Lakshantha, J. M. Perez : Applied Surface Science, **387** (2016) 822-827.
7. Giulio D'Acunto, Francesca Ripanti, Paolo Postorino, Maria Grazia Betti, Carlo Mariani : Carbon, **189** (2018) 768-775.