

## 직접 방사법으로 합성된 탄소나노튜브 섬유유의 기계적 특성 향상

김진석\*\*\* · 박준범\* · 김승민\* · 광이구\*\*† · 황준연\*†

### Enhancement of the Mechanical Properties of CNT Fibers Synthesized by Direct Spinning Method with Various Post-Treatments

Jin-seok Kim\*\*\*, Junbeom Park\*, Seung Min Kim\*, L.K Kwac\*\*†, Jun Yeon Hwang\*†

**ABSTRACT:** Recent studies regarding the properties of carbon nanotubes (CNT) have made remarkable progress in CNT fibers research. However no CNT fibers showed the properties of CNTs because CNTs in fibers have weak interfacial bonding with low shear modulus in the pristine form. Thus, it is upmost interest to develop and employ post-production treatments to the CNT fibers that would potentially improve their properties. In this study, post-treatments resulted in improvement of strength of CNT fibers up to 40%.

**초 록:** 최근 탄소나노튜브 (CNT) 고유의 특성을 충분히 발현하면서, 섬유화를 통해 장점을 극대화 할 수 있는 탄소나노튜브 섬유 합성 방법 및 후처리 공정들이 많은 관심을 받아왔다. 그러나 개별 탄소나노튜브가 다발형태로 집속되어지는 과정 중, 탄소나노튜브 상호간 약한 계면결합력과 전단특성으로 인하여 원하는 섬유 물성을 확보하기 어려운 문제점을 갖고 있다. 이를 해결하기 위해서 본 연구에서는 Direct Spinning 방법을 통한 탄소나노튜브의 연속적인 합성과 다양한 후처리 방법을 이용하여 탄소나노튜브 섬유유의 기계적 특성을 조사하였다. 플라즈마 후처리를 통하여 측정된 탄소나노튜브 섬유유의 기계적 물성은 본래의 섬유보다 최대 40%가 증가됨을 확인하였다.

**Key Words:** 직접방사(Direct spinning), 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition), 탄소나노튜브 섬유(Carbon Nanotube Fiber), 플라즈마 처리(Plasma Treatment)

#### 1. 서 론

최근 탄소나노튜브 섬유는 탄소섬유의 한계를 극복할 수 있는 대체 소재로 주목 받고 있다. 탄소나노튜브 섬유는 기존의 탄소섬유보다 초경량, 고강도 뿐만 아니라 고전도성 까지 보여주고 있다. 이와 같은 우수한 특성은 전기전자, 에너지, 바이오, 우주항공, 스포츠, 국방 등 다양한 산업 전 분야에서 그 응용이 주목되고 있다[1]. 탄소나노튜브는 1차원

구조로 탄소원자간의 강한 공유결합으로 구성되어 화학적으로 매우 안정한 상태를 유지하지만 순수한 탄소나노튜브를 사용하는 것은 길이가 짧고, 반데르발스 결합 때문에 유기 용매내에서 분산이 어려워 복합소재로서의 응용이 제한적이다. 따라서 탄소나노튜브를 섬유 형태로 합성하여 탄소나노튜브 고유의 문제점을 극복한다면 다양한 나노복합소재에 응용이 가능하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. Table 1에 복합소재로 응용되는 Kevlar 섬유, 탄소섬유 및 탄

Received 17 August 2015, received in revised form 27 August 2015, accepted 28 August 2015

\*Korea Institute of Science and Technology, Jeonbuk

\*†Korea Institute of Science and Technology, Jeonbuk, Corresponding author (E-mail: Junyeon.Hwang@kist.re.kr)

\*\*Department of Carbon Convergence Engineering, Jeonju University, Jeonbuk

\*\*†Department of Carbon Convergence Engineering, Jeonju University, Jeonbuk, Corresponding author (E-mail: kwac29@jj.ac.kr)

**Table 1.** Commercial high performance fibers [4]

Fiber type	Tensile strength (N/tex)	Electrical conductivity (S/m)	Thermal conductivity (W/mK)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Kevlar	2.3	-	-	1.44
Carbon fiber	2	5.9 × 10 <sup>4</sup>	6.8	1.79
CNT fiber (Direct spinning)	1.5	8 × 10 <sup>5</sup>	45	0.2

소나노튜브 섬유는 물리적 특성을 나타내었다.

탄소나노튜브 섬유화 기술 중 Cambridge 대학의 Windle 교수가 제안한 ‘Direct Spinning’ 방법은 연속적인 탄소나노튜브 섬유의 제조가 가능하여 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 그러나 수천~만개의 탄소나노튜브의 집합체인 탄소나노튜브 섬유는 이론적으로 계산된 탄소나노튜브 고유 물성에 크게 미치지 못하고 있는 실정이다. 이는 섬유상의 집합체로 이루어진 탄소나노튜브간 약한 전단특성과 계면결합력이 좋지 않아 순수 탄소나노튜브 섬유로써 응용이 제한적 이기 때문이다[3].

따라서 탄소나노튜브 섬유화 기술 개발을 위한 최근의 연구동향은 섬유의 후처리를 통한 강도 향상에 초점을 맞추고 있다[5,6]. 이는 크게 물리적 또는 화학적 방법으로 구분할 수 있는데 물리적 방법은 다발형태의 탄소나노튜브를 집속시켜 밀도 증가를 통해 물성을 향상시키는 방법인데 반해, 화학적 방법은 섬유형태에는 영향을 주지 않고, 섬유의 표면에 기능적 특성을 변형시키고, 계면결합력을 향상시켜 물성 향상을 기대하는 방법이다.

본 연구에서 사용한 플라즈마 처리 공정은 대면적, 3차원 나노 규모의 표면반응에 있어서 그 물질 자체의 특성을 변형시키지 않고 표면 특성을 바꿀 수 있는 장점을 가지고 있다[7]. 유도결합형 플라즈마는 상대적으로 온도 및 속도 변화가 완만하고, 비교적 오랫동안 많은 운동량과 에너지를 전달할 수 있다. 또한 기체온도가 저온임 상태임에도 불구하고 다양한 입자는 화학적으로 활성이 매우 크므로 화학반응이 일어나기 쉬운 상태가 되기 때문에 고분자 물질의 표면개질에 사용되는 경우가 많다. 플라즈마 입자들은 플라즈마 반응 및 외부 전기장에 의한 공간전하장의 존재로 전기장에서의 가속 및 감속, 자기장에서 회전원운동을 하게 된다. 따라서 플라즈마 반응을 위해 가스중 물질을 주입하여 활성화 된 분자에 의해 탄소나노튜브 섬유의 표면에 기능기를 형성하거나, 계면결합력을 향상시킨다[8,9]. 또한 플라즈마의 작용 중 에칭방법으로 이온이 고분자 표면과 충돌하여 비정질 탄소를 제거할 수 있다[10]. 결과적으로 표면이 개질된 탄소나노튜브 섬유는 계면 특성이 향상됨에 따라 고강도 하이브리드 나노복합재료의 소재로써 응용 가능성을 확대시킬 수 있다.

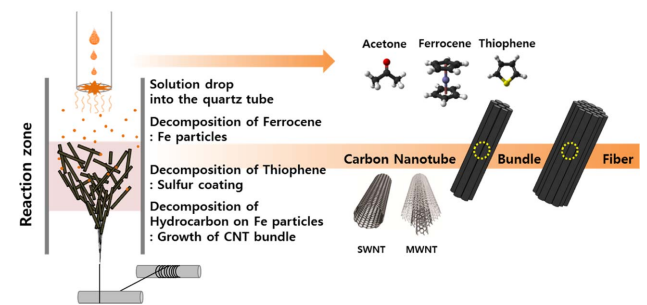
## 2. 실험 방법

### 2.1 탄소나노튜브 섬유의 합성

본 실험에서는 Fig. 1과 같이 수직 CVD를 이용한 Direct Spinning 방법으로 탄소나노튜브 섬유를 합성하였다. 촉매 작용을 위한 전이금속 공급원으로 Ferrocene과 활성제 역할을 하는 Thiophene을 액상의 Acetone에 혼합한 후 2시간 동안 초음파 처리하여 준비하였다. Table 2에 본 실험에 사용한 공정조건 등을 나타내었다. 수직형 전기로에 실린 지펄프를 이용해 혼합용매와 Carrier gas 역할을 하는 수소가스를 일정한 속도로 주입하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 고온의 반응기에서 합성된 소수성 상태의 탄소나노튜브 집합체는 하단의 수조를 통과해 Shrink 되어 순수 탄소나노튜브 섬유를 연속적으로 제조하였다[11].

### 2.2 플라즈마 처리

다양한 플라즈마 처리 방법 중, 유도결합형 플라즈마는 통상 바깥쪽에서 코일을 감은 석영관내에 방전부가 존재한다. 코일에 고주파 전류를 흘리면 같은 주기로 변화하는 유도자계와 함께 유도전류가 방전부에 흘러 저항열이 발생하여 열플라즈마가 형성된다. 탄소나노튜브 섬유의 표면에 플라즈마 처리를 위한 장치의 기본구성은 Fig. 2와 같이 고주파를 발생시키는 고주파 발생장치, 플라즈마 및 부하 임피던스와 매칭을 위한 매칭박스, 방전을 일으키는 진공조 그리고 가스를 공급하는 가스부, 로터리 펌프와 터보분



**Fig. 1.** Overview schematic of the CVD process for the direct spinning of CNT fibers

**Table 2.** Processing conditions and their ranges for the CNT fibers

Parameter	Range
Acetone (wt%)	95.5~98.5
Ferrocene (wt%)	1.0~2.0
Thiophene (wt%)	0.5~3.0
Temperature (°C)	900~1170
H <sub>2</sub> flow rate (sccm)	800~1300
Solution injection rate (ml/h)	5~25

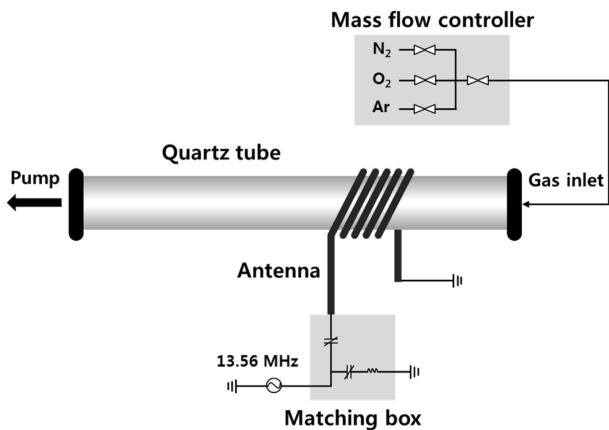


Fig. 2. Schematic of ICP equipment

자펌프 등의 배기부로 이루어진다. 진공조는 원판형 석영관 외벽에 안테나 코일이 감겨져 있다. RF 전원을 공급받는 안테나 코일은 고주파 전원과 플라즈마를 전자기적으로 결합시키는 유도결합소자로써, 코일을 챔버 외부에 설치하였다. 진공시스템을 위하여 로터리펌프와 터보분자펌프를 사용하여, 진공조 내부를  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr까지 배기한다. 플라즈마를 발생시키는 가스는 산소와 아르곤을 사용하였으며 MFC와 니들 밸브를 사용하여 일정 유량의 가스를 주입하였다. 플라즈마 발생을 위하여 13.59 MHz의 RF 전원을 20~100 W 출력으로 사용하였고, 처리시간은 1분으로 실험하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 Acetone 처리에 따른 기계적 특성

섬유형태의 탄소나노튜브 집합체의 기계적 강도 변화를 확인하기 위해 아세톤을 이용하여 집속화 시켰다. 아세톤에 섬유를 담궈 알코올이 증발하면서 그에 따른 모세관력에 의해서 다공성 상태의 개별 탄소나노튜브들이 Fig. 3과 같이 집속화 된다. Fig. 4와 같이 직경이 감소하고 고밀도화에 의해 탄소나노튜브간의 결합력이 증가하여 탄소나노튜브 섬유 집속의 기계적 강도가 25% 이상 증가하는 결과를 확인하였다.

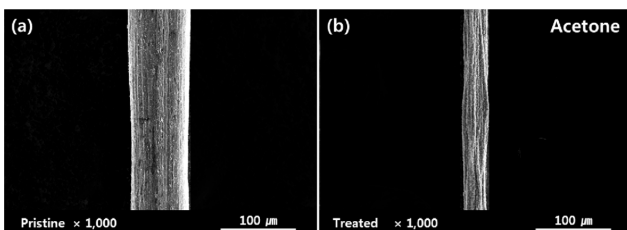


Fig. 3. SEM image of: (a) pristine; and (b) densified

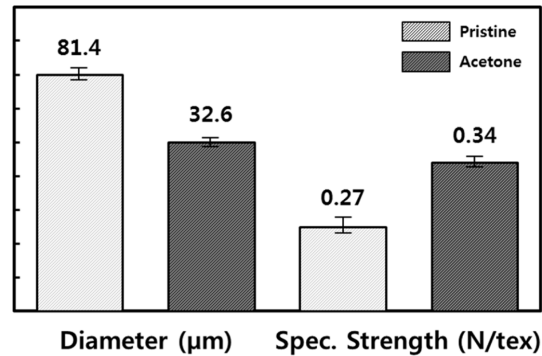


Fig. 4. Diameter and specific strength of CNT fibers densified

#### 3.2 IR 처리에 따른 탄소나노튜브의 결정성

IR Heating을 통해 탄소나노튜브의 불순물을 제거하고 결정성을 증가시키는 결과를 확인할 수 있었다. 적외선 건조 방식은 에너지 전달방식이 빛에너지인 복사열전달로 파장이 짧고 진동구사력 크기 때문에 열 침투력이 높아 건조효과를 극대화할 수가 있다. 또한 빛의 직진성 때문에 손실되는 에너지가 적고 중간 매질인 공기를 투과하므로 열손실 없이 효과적으로 가열할 수 있다[12]. 따라서 번들상태의 탄소나노튜브 섬유의 내부에 깊숙이 침투하여 표면 경계 내부의 불순물을 제거하여 결정성을 높일 수가 있었다. Fig. 5와 같이 다양한 조건에 합성된 탄소나노튜브 섬유에 IR처리를 한 결과 결정성이 공통적으로 증가하는 것을 확인할 수가 있었다. Table 3에 본 실험에서 합성된 탄소나노튜브

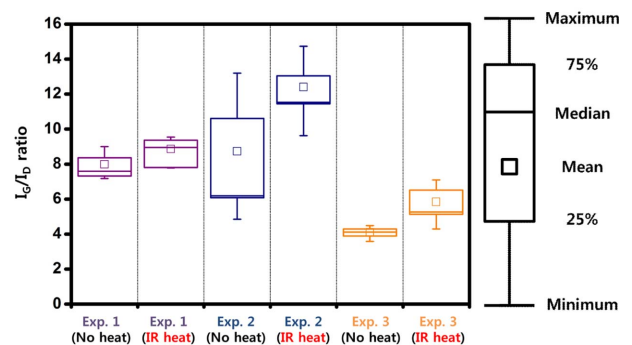


Fig. 5. Relative  $I_D/I_G$  ratio from Raman spectra of CNTs synthesized under various conditions

Table 3. Experimental conditions of CNT fibers by direct spinning

Exp.	1	2	3
Acetone	200 (97.73 wt.%)	200 (97.38 wt.%)	200 (96.36 wt.%)
Ferrocene	1.0 (1.57 wt.%)	1.0 (1.56 wt.%)	1.0 (1.54 wt.%)
Thiophene	1.0 (0.70 wt.%)	1.5 (1.06 wt.%)	3.0 (2.10 wt.%)

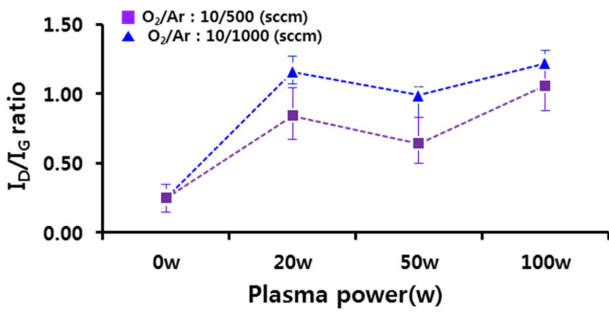


Fig. 6. Raman spectra of plasma generated CNT fiber for different plasma power.

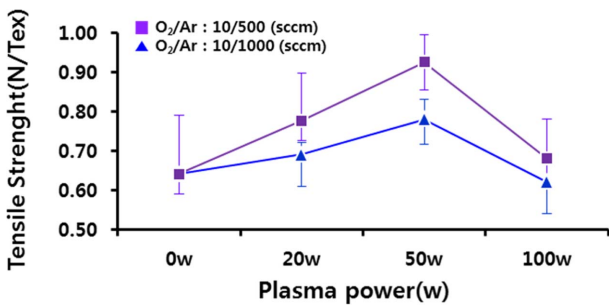


Fig. 7. Mechanical properties of plasma generated CNT fibers for different plasma power and gas flow rate

섬유 중 현저한 특성 변화를 보여주는 합성조건을 나타내었다.

### 3.3 플라즈마 처리에 따른 기계적 특성

플라즈마 처리 후 탄소나노튜브 섬유의 기계적 강도와 결합상태를 확인한 결과, Fig. 6과 같이 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리 후 산소 충격(bombardment)으로 인해 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>비가 증가하는 결과를 나타내었으며 탄소나노튜브 섬유 표면에 결합이 증가된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 주입가스 유속을 10/500, 10/1000 sccm 주입하고 50 W로 처리했을 경우 에칭 작용으로 인해 결합이 감소하였고, Fig. 7과 같이 기계적 강도가 증가하는 결과를 확인할 수 있었다.

### 3.4 플라즈마 처리에 따른 미세구조 분석

Fig. 8과 같이 플라즈마처리를 통한 탄소나노튜브 섬유의 표면 상태를 확인한 결과 플라즈마 처리 전 무방향 상태에서 탄소나노튜브 섬유가 일정방향으로 재배열(Realignment) 되는 것을 확인할 수 있다. 이는 분자상태의 탄소나노튜브 간에 반데르발스 힘을 증가시켜 플라즈마 처리 후에 자기배향(Self-Alignment)에 의하여 기계적 강도가 증가되는 것으로 확인하였다.

### 3.5 플라즈마 표면처리

탄소나노튜브 섬유의 표면의 Carboxyl Acid Group 또는 Hydroxyl Group을 형성하기 위하여 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리를

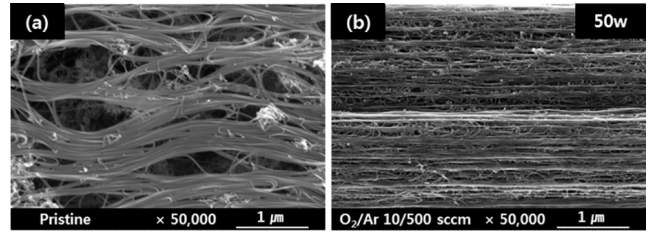


Fig. 8. SEM images of CNTs (A) before and (B) after plasma treatment for 1(min) at an O<sub>2</sub>/Ar flow of 10/500(sccm), and plasma power of 50 W

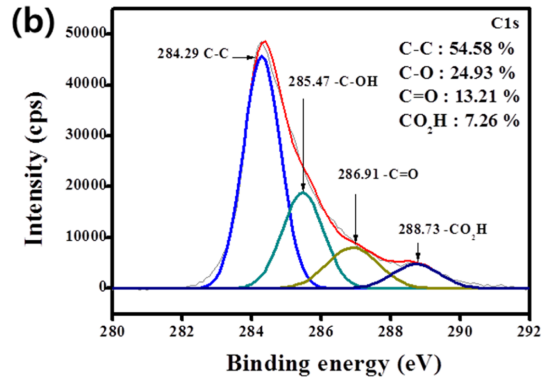
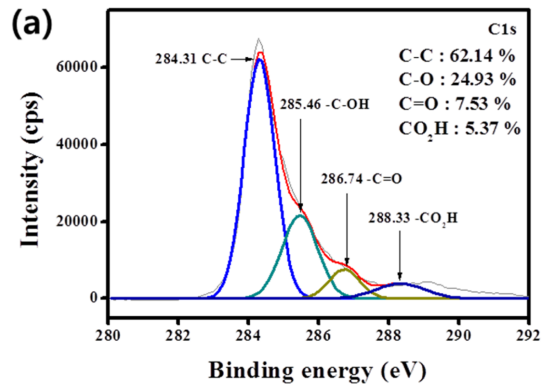


Fig. 9. XPS spectra of the CNTs (a) before and (b) after plasma treatment

하였다. 그 결과 플라즈마처리를 표면처리를 하지 않은 섬유에 비해 상대적으로 C1s peak가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소나노튜브 섬유에 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 처리함으로써 Fig. 9와 같이 Carboxyl Acid Group(-COOH) 또는 Hydroxyl Group(-OH)과 같은 Functional Group의 산소 작용기가 형성됨에 따라 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브 고유의 특성을 충분히 발현하면서, 섬유화를 통해 장점을 극대화 할 수 있는 탄소나노튜브 섬유 합성 방법 및 후처리 방법에 대해서 연구하였



다. 플라즈마 처리 조건에 따른 탄소나노튜브 섬유 기계적 강도 변화와 표면개질에 대해 연구한 결과 플라즈마 처리에 따라서 탄소나노튜브 섬유의 결함이 발생하지만, 플라즈마를 처리할 경우 CNT 섬유의 표면 특성에는 큰 변화시키지 않고 기계적 강도를 증가시키는 결과를 확인하였다. 뿐만 아니라 무방향성의 초기 상태에서 플라즈마 처리를 통해 일정한 방향으로 배열 되어 기계적 특성에 영향을 주는 것을 확인하였다. 이 실험을 통하여 하이드록실기, 카르복실기가 탄소나노튜브 섬유의 표면개질이 가능하고, 이를 통하여 염색성과 섬유가공에 유리한 고강도, 경량화된 하이브리드 복합소재로서의 응용 가능성을 확대시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

본 연구는 KIST가 지원하는 KIST Institutional program (2Z04470) 연구과제 및 교육과학기술부와 한국연구재단의 일반연구자지원사업 (NO.2013R1A1A2062899)으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

## REFERENCES

- Lu, W., Zu, M., Byun, J.H., Kim, B.S., and Chou, T.W. "State of the Art of Carbon Nanotube Fibers: Opportunities and Challenges", *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 14, 2012, pp. 1805-1833.
- Li, Y.L., Kinloch, I.A., and Windle, A.H. "Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis", *Science*, Vol. 304, No. 5668, 2004, pp. 276-278.
- Filleter, T. and Espinosa, H.D. "Multi-scale Mechanical Improvement Produced in Carbon Nanotube Fibers by Irradiation Cross-linking", *Carbon*, Vol. 56, 2013, pp. 1-11.
- Vilatela, J.J., and Windle, A.H., "A Multifunctional Yarn Made of Carbon Nanotubes", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Vol. 7, 2012, pp. 23-28.
- Sears, K., Skourtis, C., Atkinson, K., Finn, N., and Humphries, W., "Focused Ion Beam Milling of Carbon Nanotube Yarns to Study the Relationship between Structure and Strength", *Carbon*, Vol. 48, No.15, 2010, pp. 4450-4456.
- Liu, K., Sun, Y., Zhou, R., Zhu, H., Wang, J., Liu, L., and Jiang, K., "Carbon Nanotube Yarns with High Tensile Strength Made by a Twisting and Shrinking Method", *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 4, 2010, pp. 045708.
- Babu, D.J., Yadav, S., Heinlein, T., Cherkashinin, G., and Schneider, J.J., "Carbon Dioxide Plasma as a Versatile Medium for Purification and Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 22, 2014, pp. 12028-12034.
- Wei, H., Wei, Y., Wu, Y., Liu, L., Fan, S., and Jiang, K., "High-strength Composite Yarns Derived from Oxygen Plasma Modified Super-aligned Carbon Nanotube Arrays", *Nano Research*, Vol. 6, No. 3, 2013, pp. 208-215.
- Yu, H., Cheng, D., Williams, T.S., Severino, J., De Rosa, I.M., Carlson, L., and Hicks, R.F., "Rapid Oxidative Activation of Carbon Nanotube Yarn and Sheet by a Radio Frequency, Atmospheric Pressure, Helium and Oxygen Plasma", *Carbon*, Vol. 57, 2013, pp. 11-21.
- Xu, T., Yang, J., Liu, J., and Fu, Q., "Surface Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes by O<sub>2</sub> Plasma", *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 22, 2007, pp. 8945-8951.
- Gspann, T.S., Smail, F.R., and Windle, A.H., "Spinning of Carbon Nanotube Fibres Using the Floating Catalyst High Temperature Route: Purity Issues and the Critical Role of Sulphur", *Faraday Discuss.*, Vol. 173, 2014, pp. 47-65.
- Zhong, X.H., Li, Y.L., Liu, Feng, Y., Liang, J., and Li, J.Y. "Continuous Multilayered Carbon Nanotube Yarns", *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 6 2010, pp. 692-696.