

論文

첨가제 종류에 따른 탄소나노튜브 금속복합재료 소결코팅 영향

김대해*, 정희여*, 김민수**, 박찬우***

Influences to Additive Type on Carbon Nanotube metal composite

Dea-Hea Kim*, Xi-Ru Zheng*, Myin-Su Kim**, Chan-Woo Park***

ABSTRACT

The coating of metal surface with carbon nanotubes(CNTs) has been studied for the heat transfer enhancement of the boiling and condensation of refrigerant. The multiwalled carbon nanotube / copper oxide(CuO) composite powder, which has been surface modified by dispersant and polyvinyl alcohol solution, was ultrasonically sprayed and sintered on a copper wafer. In this paper, experiments were performed to assess the characterization and comparison of the carbon nanotube before and after sintering and the morphology changes of the CNT/CuO-coated surface by using different dispersants. The dispersants used are THF (Tetrahydrofuran), SDBS(Dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt), SDS(Sodium dodecyl sulfate). The samples were examined by scanning electron microscopy(SEM), thermogravimetric analysis(TGA), differential scanning calorimeter(DSC) and Raman spectroscopy.

초 록

냉매의 비등이나 응축같은 열전달 향상을 위하여 금속 표면위에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하는 것을 연구하였다. 분산제와 PVA(polyvinyl alcohol) 용액으로 분산 처리된 다중벽 탄소나노튜브/CuO의 복합 분말 코팅액을 구리기판위에 도포한 후 소결을 하였다. 본 논문에서는 CNT/CuO 소결 코팅시 다양한 분산제를 사용하여 소결 전후의 조직 형상 변화 및 특징을 실험적으로 평가하였다. 분산제로는 THF(Tetrahydrofuran), SDBS(Dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt), SDS(Sodium dodecyl sulfate)가 사용되었다. 각각의 시편들은 주사전자현미경, 열중량분석, 시차주사열량측정법, 라만분광법을 사용하여 분석하였다.

Key Words : 열전달(heat transfer), 소결(sintering), 분산제(dispersant), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 구리(copper), 복합재료(composite)

1. 서 론

21세기 공업의 급속히 발전하면서 인류의 생활수준도 많이 향상되었다. 하지만 화석연료의 무절제한 사용으로 인해서 지구 온난화는 인류의 생존을 위협하고 있다. 온난화 중요한 대책 중 하나는 에너지 절약의 실천인데, 냉동/공조기의 에너지 효율을 향상시키는 것은 지구환경 보호를 위해 매우 중요하다. 냉

동기에 에너지 효율의 증대시키기 위해서 무엇보다도 증발기와 응축기에서 냉매의 비등 및 응축 열전달을 촉진시켜야 한다.

탄소나노튜브는 탁월한 물성 있기 때문에 각 영역에서 주목 받고 있다. 전기 전도도가 구리와 비슷하고, 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 같으며, 강도는 철강보다 100배나 뛰어나다[1-4]. Kim et al.는 실온에서 MWCNTs는 3000W/mK 이상의 열전도도 가지고 있는 것을 제시하였다

접수: 2012년 7월 30일, 수정: 2012년 10월 26일, 게재승인: 2012년 10월 28일

* 전북대학교 기계설계공학부 대학원

** 전북대학교 기계설계공학부

*** 전북대학교 기계설계공학부, Corresponding author(E-mail:cw-park@jbnu.ac.kr)

[5]. 국내외 연구자들에 의하여 탄소나노튜브의 전기적 특성과 기계적 특성에 대해 많은 연구가 수행되고 있다. 그리고 어느 정도 성과 얻고 있다. 일부에서는 탄소나노튜브를 이용해서 냉매의 비등 및 응축 열전달 촉진시킨 사례를 발표하였다. Ujereh et al.는 PECVD 방법이 이용해서 실린콘 위에 CNT코팅하여 FC-72 냉매 풀 비등 CHF의 촉진 영향을 살펴 보았다. CNT가 표면 면적 증가하기 때문에 코팅된 실린콘과 구리표면의 CHF를 크게 향상시킨다는 것을 증명하였다[6]. Khanikar et al.는 MPCVD 방법으로 CNT이 코팅된 구리시편에서 CNT가 증류수가 flow boiling 촉진시킨다는 연구를 하였다[7]. 그러나 CVD 방법으로 합성 시 불순물을 함유하고 있어, CNT의 물성 향상을 방해하고, CVD 코팅 공정이 복잡하여 공업적으로 넓은 범위에서 응용되기가 어렵다. 또한 탄소나노튜브는 각각의 튜브 사이에 반데르발스 힘을 작용해서 서로 뭉칠 때 탁원한 특성을 크게 감소한다[8]. 이에 따라 균일 분산이 매우 어렵기 때문에 탄소나노튜브를 열적 분야에의 적용에 많은 어려움이 따르고 있다. 이를 해결하기 위하여 CNT를 분산 시 여러 종류의 첨가제를 사용하고 있는데, 각각 첨가제가 분산 및 기타 공정에 어떤 역할을 하는지 그 영향은 아직 많이 알려져 있지 않고 있다.

본 연구에서는 CNT/CuO 복합분말을 구리 기판위에 소결 코팅시 CNT/CuO 복합분말 소결 코팅액을 제작하기 위하여 분산제로 많이 사용되고 있는 THF(Tetrahydrofuran), SDBS(Dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt), SDS(Sodium dodecyl sulfate)가 소결 코팅에 미치는 영향을 파악하였다. 분산제 종류에 따른 각각의 특성을 FE-SEM 및 DSC(Differential Scanning Calorimeter), TGA(Thermogravimetric Analyzer), Raman(Raman Spectroscopy)를 통해서 파악하였다.

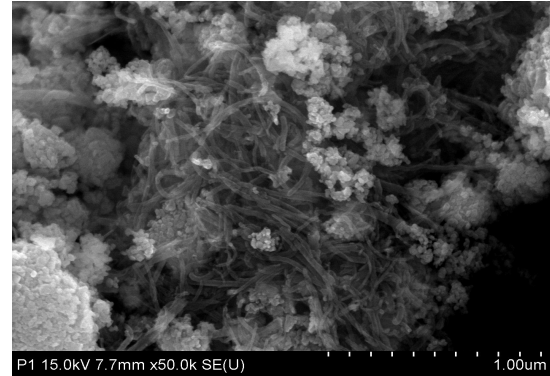


Fig. 1 SEM image of as-received MWCNT/CuO powder.

2. 실험

2.1 재료

코팅 분말은 ball milling로 제조된 MWCNT 30 volume% 함유한 탄소나노튜브/copper oxide 복합 powder(Applied Carbon Nanotechnology Co.,Ltd,(Fig. 1참조))를 사용하였고, 구리 금속 시편위에 코팅하기 위해 PVA(polyvinyl alcohol, Junsei Chemical Co.,Ltd)와 증류수를 이용하여 농도 2wt%의 PVA 용액 제조하였다. 분산성을 향상시키기 위해 분산제로는 Tetrahydrofuran(Junsei Chemical Co.,Ltd), Dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt (Junsei Chemical Co.,Ltd), Sodium dodecyl sulfate (GenDEPOT)를 사용하였다. 모든 코팅시험을 copper wafer 위에 실행하였다.

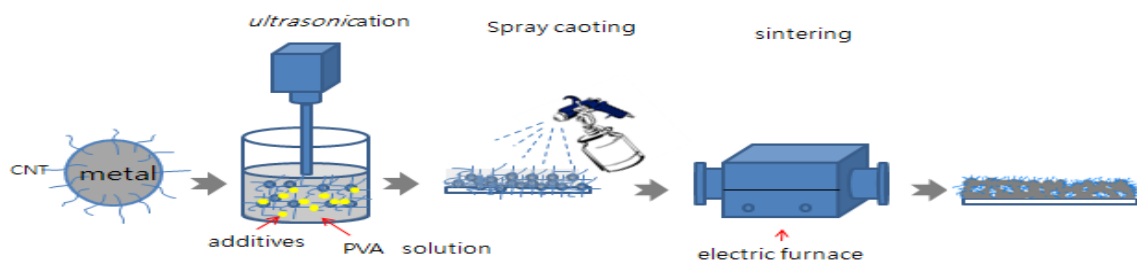


Fig. 2 Schematic of the process of experiments.

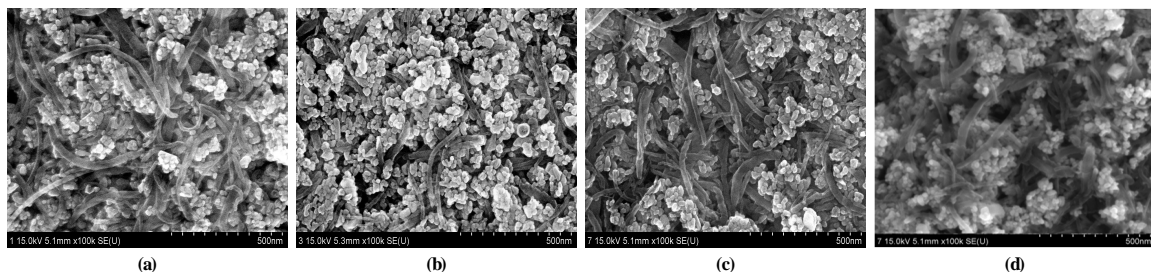


Fig. 3 FESEM images of the CNT/CuO coated surface by using different additives before sintering. (a) THF, (b) SDBS, (c) SDS, (d) Pristine.

2.2 시편제조

Fig. 2는 본 실험의 공정을 도식적으로 보여준다. 본 실험에서는 4종 시편을 제작하였다.

- 1) a시편은 THF용액에 CNT/CuO powder를 넣은 후 초음파로 1시간 분산 처리한 후 150℃에서 건조시키고 그 후 PVA 용액에 넣고 초음파로 1.5시간 처리한 코팅 용액을 제조하였고 spray코팅방법으로 도포하였다.
- 2) b, c 시편은 PVA용액에 CNT/CuO powder와 분산제 SDBS, SDS를 1%를 넣은 후 초음파로 1.5시간 처리한 코팅 용액을 제조하였고, spray 코팅방법으로 도포하였다.
- 3) d시편은 PVA용액에 CNT/CuO powder를 넣은 후 초음파로 1.5시간 처리하여 코팅용액을 제조하였고, spray 코팅방법으로 도포하였다.

모든 시편을 일반 전기로에서 150℃에서 120분 정도 건조시켰다. 그 이후 PVA를 산화제거하기 위하여 공기 분위기 전기로에서 1차 적으로 350℃의 온도에서 10분 동안 가열하였다. 그 이후 CNT/CuO 복합재를 소결 하기 위하여 수소 10% 함유한 질소분위기에서 900℃ 2시간 동안 환원 소결하였다. 최종적으로는 CNT/Cu 복합재 소결된 최종 시편을 완성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결에 의한 탄소나노튜브의 변화

Fig. 3은 소결하기 전에 분산제 종류 따른 박막표면의 FESEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 전체적이 CNT의 표면구조는 완전하고 어느 정도 분산 되어 큰 덩어리가 없어진 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4는 소결한 후에 분산제 종류 따라 박막표면의 FESEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 구리박막표면에 CNT들이 관입된 것을 알 수 있다. 그리고 소결 과정 중 CNT 표면에 구리입자 코팅되며 조직이 조대(粗大)하게 되는 것을 관찰될 수 있다. 또, 건조 소결한 후에 THF, SDS 첨가한 것 과 분산제 첨가하지 않은 것은 작은 덩어리 생기는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 SDBS 첨가한 것은 균일하게 분포하는 것을 관찰할 수 있다. 이것으로 SDBS 첨가시 표면의 분산이 잘되는 것으로 판단된다. 이것을 이온성 계면활성제 SDBS가 화학 구조 aromatic group과 긴 꼬리 부분을 가지고 있기 때문이라고 판단된다[9].

Fig. 5는 소결하기 전에 분산제 종류 따른 박막표면의 Raman spectroscopy 결과이다. Fig. 6은 소결한 후에 분산제 종류 따라 박막표면의 Raman spectroscopy 결과이다. CNT 관찰시 나타나는 대표적인 피크로는 ~1350cm⁻¹에서 나타나는 Disorder mode(D-mode)가 있으며, ~1580cm⁻¹에서 나타나는 Tangential mode(G-mode)가 있다. CNT 개질되면 일반적으로 I_D/I_G ratio가 증가하게 된다. Fig. 5과 Fig. 6 통해 Table 1과 같이 소결

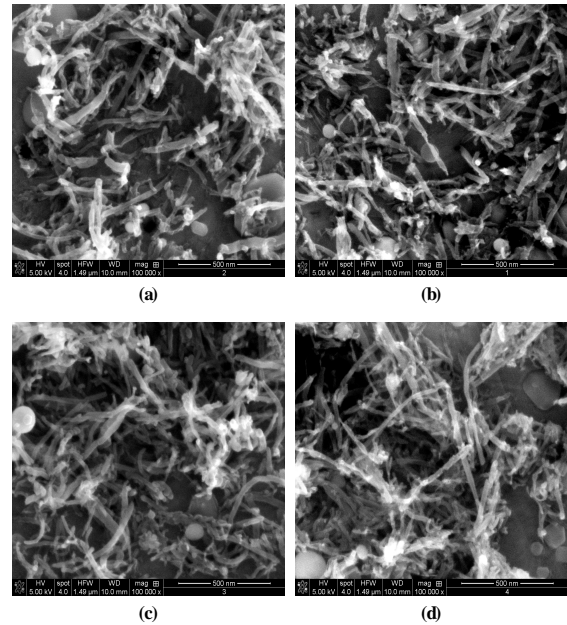


Fig. 4 FESEM images of the CNT/Cu coated surface by using different additives after sintering. (a) THF, (b) SDBS, (c) SDS, (d) Pristine.

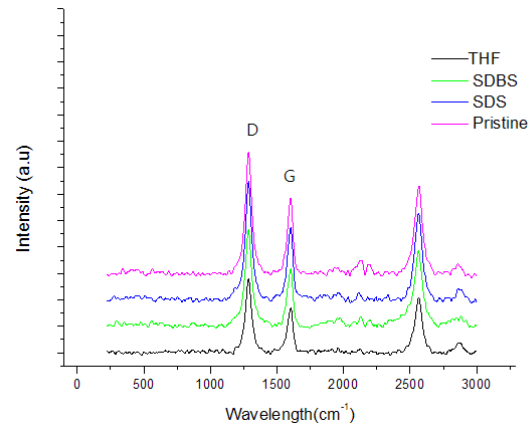


Fig. 5 Raman spectroscopy results of the CNT/CuO coated surface by using different additives before sintering.

하기 전후에 THF-CNT/CuO, SDBS-CNT/CuO, SDS-CNT/CuO, Pristine CNT/Cuo 코팅의 I_D, I_G, I_D/I_G의 값을 얻을 수 있다. 소결한 후에 I_D, I_G, I_D/I_G의 값이 다 증가되는 것이 알 수 있다. 이것은 소결과정 중에 CuO를 환원을 시키고 구리 입자가 용융하면서 입자끼리 서로 결합하여 큰 사이즈 입자 형성되기 때문이다. 그리고 Raman 결과 통해서 다른 물질 생기지 않았다는 것을 판단할 수 있다. Table 1은 소결 전후의 소결한 후에 I_D, I_G, I_D/I_G 값의 변화를 나타낸다.

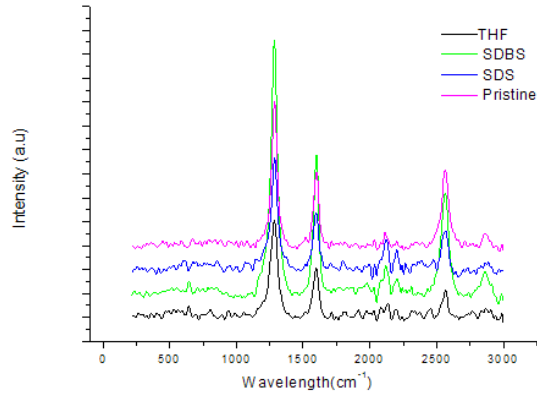


Fig. 6 Raman spectroscopy results of the CNT/CuO coated surface by using different additives after sintering.

Table 1 The Raman spectroscopy results by using different additives before sintering and after sintering

Coatings	Before sintering			After sintering		
	I _d	I _g	I _d /I _g	I _d	I _g	I _d /I _g
THF	0.0028	0.0016	1.64	0.0041	0.0021	1.96
SDBS	0.0046	0.0032	1.45	0.0116	0.0068	1.71
SDS	0.0064	0.0047	1.35	0.0066	0.0044	1.51
Pristine	0.0075	0.0058	1.29	0.00897	0.0061	1.47

3.2 분산제의 열 특성

분산제의 종류에 따라 PVA, CNT가 고온 소결 시 열 분해되는 특성을 파악하였다.

Fig. 7는 분산제 종류 따라 박막의 DSC 그래프이다. 각 샘플은 공기분위기에서 20°C/min의 속도로 가열하여 100°C~600°C 까지 측정하였다. 그래프에서 2번 발열을 관찰할 수 있다. Fig. 7를 통해서 Table 2과 같이 PVA와 CNT의 산화 시작온도를 얻을 수 있다.

Fig. 8은 분산제 종류 따른 박막의 TGA 그래프이다. 각 샘플은 공기분위기에서 20°C/min의 속도로 가열하여 100°C~600°C까지 측정하였다. 그래프를 통해서 2번 열분해 발생한 것을 판단할 수 있다. 첫 번째 열분해는 PVA 고분자가 200°C 정도에서 열분해가 일어나고 두 번째 열분해는 CNT가 약 420°C 정도에서 열분해가 일어나는 것을 판단 할 수 있다.

Fig. 8를 통해 Table 3에서 PVA와 CNT의 분해온도를 얻었다. THF, SDBS, SDS 첨가한 것과 미첨가한 것의 PVA 완전 분해온도와 CNT의 산화가 시작되는 온도의 온도차가 각각 40°C, 53°C, 41°C, 47°C이다. 그리고 Fig. 8에서 보듯이 SDBS 첨가된 코팅이 무게손실이 가장 느리게 일어나고 손실 제일 작은 것이 알 수 있다. 그래서 SDBS 첨가한 것은 소결 시 열안정성이 제일 좋은 것을 판단할 수 있다.

Table 2 Oxidizing Temperature of the CNT/CuO coated surface by using different additives before sintering

oxidizing Temperature(°C)	THF	SDBS	SDS	Pristine
PVA	204	199	189	194
CNT	370	379	355	387

Table 3 Decomposition Temperature of the CNT/CuO coated surface by using different additives before sintering

Decomposition Temperature(°C)	THF	SDBS	SDS	Pristine
PVA	230	226	214	240
CNT	475	425	467	421

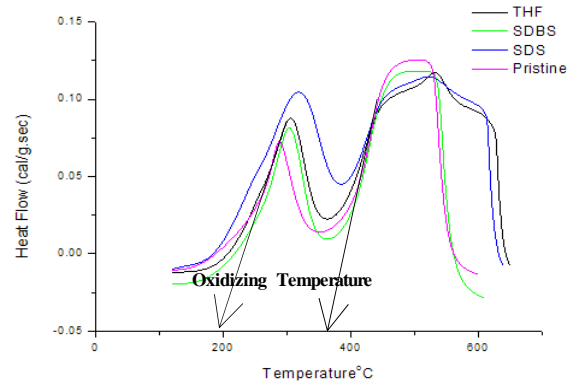


Fig. 7 DSC diagrams of the CNT/CuO coated surface by using different additives before sintering.

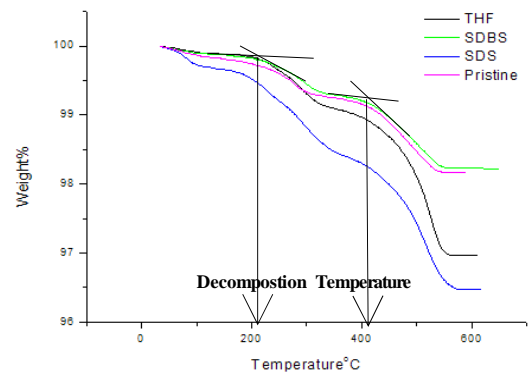


Fig. 8 TGA diagrams of the CNT/CuO coated surface by using different additives before sintering.

4. 결 론

본 연구에서는 열전달 성능이 우수한 CNT의 특성을 이용

하고자, 열전달 표면인 copper wafer에 열전달 촉진을 위하여 탄소나노튜브를 코팅하기 위해서 탄소나노튜브/CuO를 소결 코팅 하였다. CNT분산을 위하여 첨가된 첨가제 종류에 따라, 소결하기 전후에 박막표면의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소결한 후에 CNT 구리박막표면에 관입되어 있음을 알 수 있다. CNT 표면에 copper 입자가 서로 소결 되어 그 형성이 조대(粗大)해진다. 그리고 다른 물질 생기지 않은 것을 판단할 수 있다.
- 2) 건조 소결한 후에 THF, SDS 첨가한 것 과 분산제 첨가하지 않은 것은 작은 덩어리 생기는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 SDBS 첨가한 것은 소결 후 CNT가 균일하게 분포하는 것을 관찰할 수 있다. 이것을 이온성 계면활성제 SDBS가 화학 구조 aromatic group과 긴 꼬리 부분을 가지고 있기 때문이라고 판단된다.
- 3) SDBS 첨가한 것은 소결시 열안정성이 제일 좋은 것을 판단할 수 있다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.(No. 2012015020)

참고문헌

- 1) Zhang, X.F., Zhang, X.B., Tendeloo, G.V., Amelinckx, S., Beeck, M., and Landuyt, J.V., "Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 130, No. 3-4, 1993, pp. 368-382.
- 2) Pipes, R.B., and Hubert, P., "Helical carbon nanotube array: mechanical properties," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, No. 3, 2002, pp.419-428.
- 3) Delmotte, J.S., and Rubio, A., "Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners," *Carbon*, Vol. 40, No. 10, 2002, pp. 1729-1734.
- 4) Kweon, H.S., Estili, M., Takagi, K., Miyazaki, T., and Kawasaki, A., "Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites," *Carbon*, Vol. 47, No. 3, 2009, pp. 570-577.
- 5) Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., and McEuen, P.L., "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Physical Review Letters*, Vol. 87, No. 21, 2001, pp.1-4.
- 6) Ujereh, S., Fisher, T., and Mudawar, I., "Effects on carbon nanotube arrays on nucleate pool boiling," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 50, No. 19-20, 2007, pp. 4023-4038.
- 7) Khanikar, V., Mudawar, I., and Fisher, T., "Effects of carbon nanotube coating on flow boiling in a micro-channel," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, No. 15-16, 2009, pp.3805-3817.
- 8) Kwon, S.H., Park, D.Y., and Lee, D.Y., "A Study on the Microstructure and Physical Properties of Cold Sprayed Cu/CNT Composite Coating," *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*, Vol. 46, No. 3, 2008, pp. 182-188.
- 9) Kim, M.S., *Fabrication of Transparent Conductive Films from Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed in Aqueous Solutions with Various Surfactants and Characterization of Their Properties*, Mater Thesis, Sejong University, Korea, 2010.