

## 탄소나노튜브가 분산된 $Al_2O_3$ 나노복합분말의 치밀화 및 특성

유승화 · 양재교 · 오승탁<sup>a</sup> · 강계명<sup>a</sup> · 강성근<sup>b</sup> · 좌용호\*

한양대학교 재료화학공학부, <sup>a</sup>서울산업대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>한양대학교 신소재공학부

### Densification and Some Properties of Carbon Nanotubes-Dispersed $Al_2O_3$ Nanocomposite Powders

Seung-Hwa Yoo, Jae-Kyo Yang, Sung-Tag Oh<sup>a</sup>, Kae-Myung Kang<sup>a</sup>,  
Sung-Goon Kang<sup>b</sup> and Yong-Ho Choa\*

Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology,  
Seoul 139-743, Korea

<sup>b</sup>Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 31, 2005; Accepted November 28, 2005)

**Abstract** In-situ processing route was adopted to disperse carbon nanotubes (CNTs) into  $Al_2O_3$  powders homogeneously. The  $Al_2O_3$  composite powders with homogeneous dispersion of CNTs could be synthesized by a catalytic route for in-situ formation of CNTs on nano-sized Fe dispersed  $Al_2O_3$  powders. CNTs/Fe/ $Al_2O_3$  nanopowders were densified by spark plasma sintering (SPS). The hardness and bending strength as well as electrical conductivity increased with increasing sintering temperature. However, the electrical conductivity of the composites sintered at above 1500°C showed decreased value with increasing sintering temperature due to the oxidation of CNTs.

**Keywords** : Carbon nanotubes, Densification, Nanocomposite, Mechanical properties, Electrical property

## 1. 서 론

탄소나노튜브(CNT)는 화학적으로 인정하고, 열 및 전기전도성이 우수하며, 기계적 특성면에서도 고강도, 고탄성율을 가지고 있어서 다양한 응용분야로 큰 주목을 받고 있는 재료이다<sup>1-3</sup>. 향후 기대되는 분야로는 single-electron transistor, molecular diodes, electron emitter(FED, microwave 증폭기), AFM용 나노 tip, 메모리소자, logic gates 등 각종 전자소자와 촉매제, 화학적 센서, 수소저장 등이 있다<sup>4,5</sup>. 이러한 응용 가능 분야 중 폴리머, 금속 및 세라믹 등의 기지상 내에 CNT를 강화제(또는 충전제)로 첨가한 복합재료는 CNT 자체의 우수한 특성을 이용하여 고강도를 갖는 새로운 기능성 재료로서의 응용이 가능하다는 점에서

최근 많은 관심의 대상이 되고 있다.

그 중  $Al_2O_3$  및 SiC 기지 내에 CNT를 도입하여 세라믹재료의 파괴인성 및 강도 등의 기계적 특성을 향상시키고 전기전도도를 부여하는 연구가 시도되고 있으나<sup>6-9</sup> 아직까지는 만족할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다. 이러한 낮은 물성향상 효과는 복합분말의 합성단계에서 기지상과 CNT의 불균일 분산 및 소결체의 미세조직 제어 등의 어려움에 기인한다. 따라서 본 연구자들은 금속산화물의 선택적 수소환원<sup>10</sup>을 통하여  $Al_2O_3$  기지상 분말에 나노크기의 촉매금속 입자 Fe를 균일하게 분산시킨 후 CNT를 합성하는 in-situ 합성법을 제안하여 CNT가 균일분산된 나노복합분말을 성공적으로 제조한 바 있다<sup>11</sup>.

본 연구에서는 in-situ 합성법으로 제조한 나노복합

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

분말을 이용하여 소결거동 및 소결체의 특성을 분석하고자 한다. 저온에서 단시간 치밀화가 가능한 방전 소결법을 적용하여 CNT의 첨가량 및 소결온도에 따른 치밀화 거동을 조사하며 또한 소결체의 경도 및 파괴강도와 전기전도도를 측정하여 공정조건에 따른 이러한 특성의 의존성을 해석하고자 하였다.

## 2. 실험방법

금속촉매인 Fe 나노입자를  $Al_2O_3$ 기지에 균일하게 석출할 수 있는 액상법을 이용하여 복합분말을 제조하였다. 출발원료로써는  $Al_2O_3$ (99.9%, 0.2  $\mu m$ , Sumitomo Chem. Co., Japan)와 Fe-질산염( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 99.9%, 고순도화학, Japan)을 사용하였다. 촉매금속/ $Al_2O_3$  분말은 최종 조성이 0.01 vol% 및 0.1 vol% Fe/ $Al_2O_3$  이 되도록 칭량하였다. 우선 1000 ml의 polyethylene pot에 금속염 및  $Al_2O_3$ 를 넣고 200 ml의 충전부피를 갖는  $Al_2O_3$ 볼(직경 5 mm, 99.5%) 및 전체부피가 500 ml를 유지하도록 에탄올을 추가하여 24시간 동안 밀링하였다. 이렇게 습식 밀링한

분말은 evaporator를 이용하여 40°C에서 20분 동안 완전히 건조시킨 후 Ar 분위기에서 400°C로 2시간 동안 하소하였다. 하소한 금속산화물/ $Al_2O_3$  복합분말은  $H_2$  분위기, 600°C에서 1시간 동안 Fe-산화물의 선택적인 환원을 통하여 Fe/ $Al_2O_3$ 의 나노복합 촉매분말 형태로 제조하였다. CNT 합성은 수소 환원한 Fe/ $Al_2O_3$  촉매분말을 열 CVD장치에 장입한 후  $C_2H_2$ ,  $H_2$ , Ar 가스를 각각 10, 300, 1000 sccm의 유량으로 혼합하여 흘려주어 행하였다. 이때 합성온도는 800°C, 시간은 10분으로 하여 반응시킨 후 상온으로 냉각하였으며, Fe의 양(0.01 vol%, 0.1 vol%)에 따라 합성된 CNT는 각각 2 vol%와 8 vol%가 되었다. CNT의 함량은 CNT 합성 전과 합성 후의 분말무게를 측정하여 질량 차이로 계산하였다. 이렇게 제조된 CNTs/Fe/ $Al_2O_3$  나노복합분말은 방전플라즈마소결장치(SPS-515S)를 이용하여 흑연몰드(내경 15 mm) 내에서 1400~1700°C(승온속도 100°C/min), 30 MPa의 압력으로 진공분위기에서 소결하였다.

각 공정단계별에서의 나노복합분말과 소결한 나노복합체는 XRD(X-ray Diffraction)를 이용하여 상 특

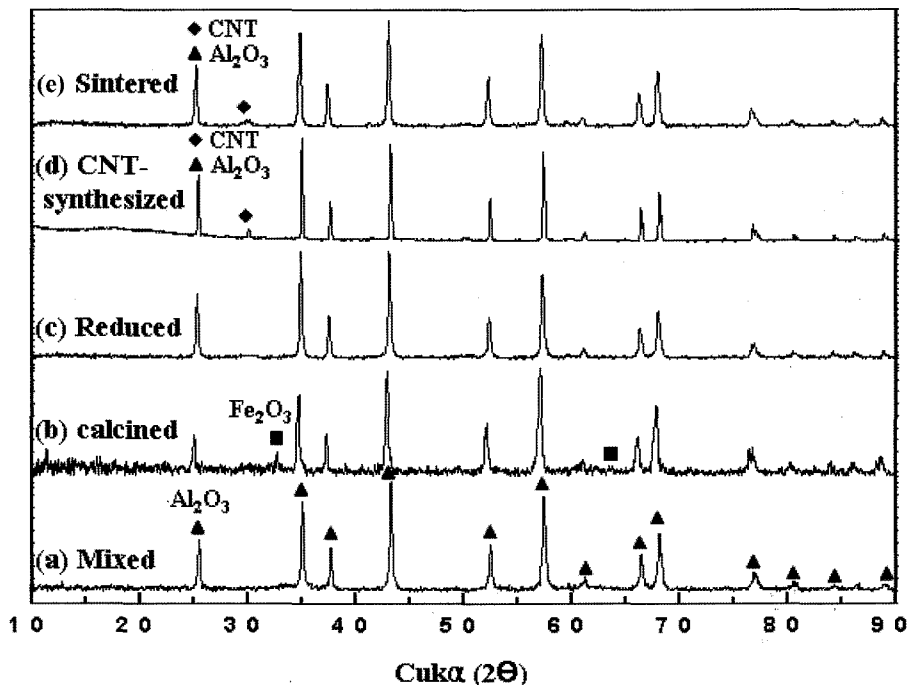


Fig. 1. XRD profiles of the samples at different stages of fabrication; (a) mixed by ball-milling, (b) calcined at 400°C for 2 h, (c) hydrogen reduced at 600°C for 1 h, (d) CNT synthesized at 800°C for 10 min and (e) sintered at 1400°C.

성을 분석하였으며 미세조직 특성은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 나노복합체의 밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 계산하였고, 경도는 Vickers 경도계를 이용하여 하중 1 kg, 유지시간 15 s의 조건으로 압입한 후 diamond 압침으로 형성된 시편표면의 압흔으로부터 계산하였다. 파괴강도는 disk 형태의 시편을 이용하여 ball-on-3 ball 방법으로 측정하였으며 cross-head speed는 0.5 mm/min으로 하였다. 전기전도도는 4-probe point 법을 이용하여 상온에서 전기비저항을 측정한 후 치밀체의 전기전도도를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각의 공정단계별로 제조된 분말의 XRD 분석 결과이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 Fe의 양이 0.1 vol%가 되도록 출발원료인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe-질산염을 이용하여 볼 밀링 후 건조한 분말혼합체는 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크만 관찰되었으며 비정질 상태인 금속질산염의 피크는 관찰되지 않았다. 하소 한 분말혼합체(그림 1b)는 단지  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상으로 이루어져 Fe-질산염이 산화물상태로 변환되었음을 알 수 있다. 하소 후 존재하던 금속산화물상은 수소환원을 통하여 전부 금속 Fe 상으로 환원되어 분말혼합체는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상과 Fe 상만이 존재하여야 한다. 그러나 적은 양의 CNT를 합성하기 위해 초기 원료 분말 Fe-질산염을 소량 첨가하였기 때문에 수소환원 후의 XRD 결과인 그림 1(c)에서 Fe의 피크를 관찰할 수 없었다. 그러나 이전 연구에서 많은 양의 Fe-질산염의 첨가를 통해 환원 후 Fe 상의 존재를 증명하였다<sup>11)</sup>. Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노복합분말의 Fe를 촉매로 하여 CNT를 합성시킨 CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노복합분말은 그림 1(d)와 같다. 일반적으로 CNT(002)면은  $26^\circ$ 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있으며, 그림 1(d)의 경우  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크와 CNT(002) 피크가 중첩된 것으로 보인다. 한편  $30^\circ$  부근에서 그림 1(a)-(c)에서는 나타나지 않았던 피크가 관찰되었는데 이 역시 CNT 피크로 사료된다<sup>12,13)</sup>. 또한 그림 1(d)의 소결된 CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노복합체(그림 1e)는 복합분말일 때의 XRD 피크와 같은 결과를 나타내고 있다.

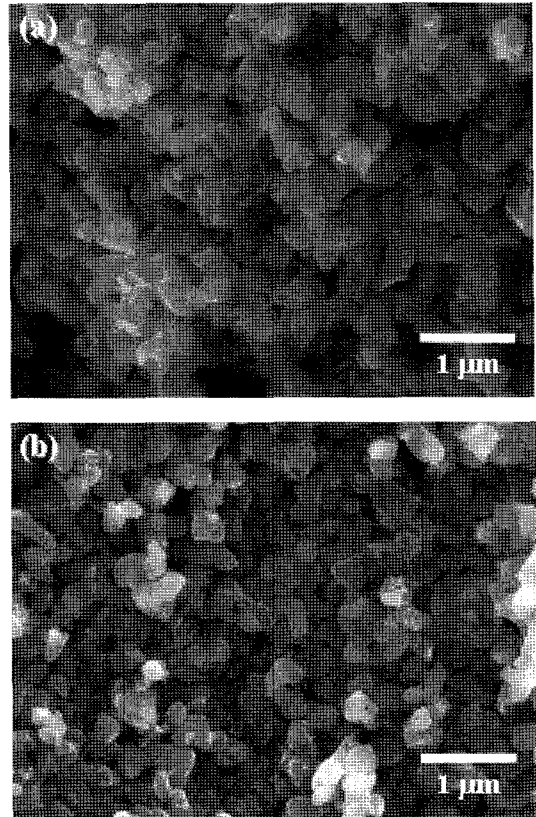


Fig. 2. FE-SEM images of (a) 2 vol% CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders and (b) 8 vol% CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders, homogeneously dispersed CNTs on Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowders by thermal CVD.

이렇게 합성된 CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노복합분말을 FT-Raman 분광기를 이용하여 분석한 결과 RBM mode와 D band( $1286.62 \text{ cm}^{-1}$ ), G band( $1597.11 \text{ cm}^{-1}$ )가 관찰된 것으로 보아 SWNT(single wall nanotube)와 MWNT(multi wall nanotube)가 공존하고 있으며, 이러한 결과는 TEM 분석을 통해서도 관찰되었다<sup>11,14)</sup>.

그림 2(a)와 (b)는 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 CNT의 부피비가 각각 2 vol%, 8 vol%가 되도록 Fe의 양(0.01 vol%, 0.1 vol%)을 달리하여 합성된 CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노복합분말의 FE-SEM 결과이다. 그림 2에서 보이는 바와 같이 2 vol%와 8 vol% CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노복합분말은 CNT가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 균일하게 분산되어 있으며, 8 vol% CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 2 vol% CNTs/Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 더 많은 양의 CNT를 함유하고 있었다. 이는 일반적으로 Fe를 촉매로 하여 그 위에 CNT가

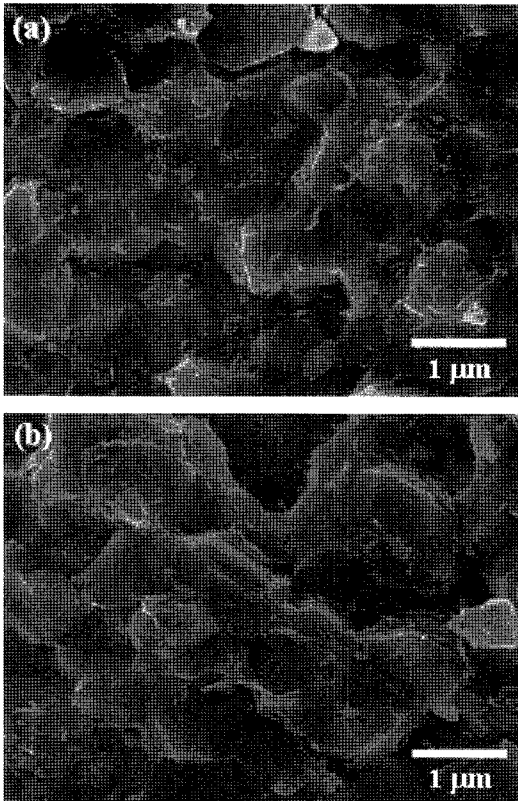


Fig. 3. FE-SEM images of the fracture surface of (a) 2 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and (b) 8 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite, fully densified at 1700°C by SPS.

성장하기 때문에, Fe의 양이 많을수록 비례적으로 CNT의 양도 증가하였기 때문이다.

2 vol% 및 8 vol% CNTs가 합성된 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말은 방전플라즈마소결장치를 이용하여 1400~1700°C, 30 MPa의 압력으로 진공분위기에서 소결하였으며, 1700°C 소결후의 나노복합체 파단면을 그림 3에서 나타내었다. 2 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 소결밀도는 이론밀도의 98%로써 그림 3(a)에서 보이는 바와 같이 완전 치밀화 되었음을 알 수 있다. 또한 CNT는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입계 사이에서 균일하게 분산되어 위치하고 있다. 그림 3(b)의 8 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체는 2 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체와 같은 양상을 보이고 있으며, 이는 1700°C의 소결온도에서는 CNT의 함량과 무관하게 완전 치밀화 되는 것을 의미한다. 소결온도가 각각 1400°C,

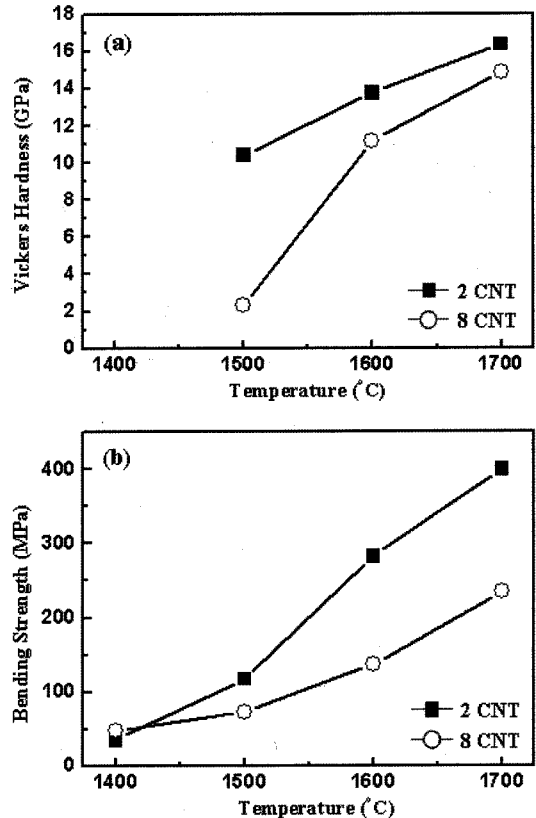


Fig. 4. (a) Vickers hardness and (b) bending strength of nanocomposites as a function of sintering temperature.

1500°C, 1600°C인 경우 2 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체는 82%, 94%, 97%의 소결밀도, 8 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체는 81%, 87%, 93%의 소결밀도를 갖으며 소결온도의 증가에 따라 밀도도 증가하는 결과를 나타내었다. 한편, 8 vol% CNT가 첨가된 경우가 동일온도에서 더 낮은 소결밀도를 나타내는 바 이는 CNT가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지상의 원자확산을 방해하여 치밀화를 방해하였기 때문으로 해석된다<sup>15)</sup>.

그림 4는 소결온도에 따른 CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 기계적인 특성을 보여주고 있다. CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 경도는 소결온도가 증가할수록 그 값이 증가하며, CNT의 함량이 많을수록 경도 값은 감소한다(그림 4a). 또한 그림 4(b)에서도 CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 강도 또한 소결온도가 증가할수록 그리고 CNT의 함량이 감소할수록 강도 값이 증가한다는 것을 보여주고 있다. 소결온도의 증가에 따른 기계적 특성의 향상은 증가된 소결밀도로 해석

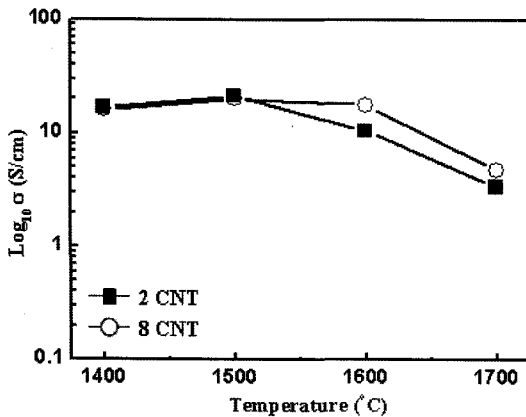


Fig. 5. Electric conductivity of nanocomposites as a function of sintering temperature.

되나 CNT 함량에 따른 변화는 CNT와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계면특성 및 CNT의 분포 등 추후 정량적인 미세조직의 연구가 요구된다.

4-probe point법을 이용하여 측정한 소결온도와 밀도에 따른 CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 전기전도도를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 2 vol% 및 8 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체는 모두 소결온도 1500°C까지는 전기전도도가 증가하였으나, 1500°C 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 소결온도 1500°C에서 2 vol% 및 8 vol% CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 전기전도도는 20 S/cm 이상의 최대값을 보여주며 이는 이전의 다른 연구<sup>16)</sup>에 비해 매우 높은 값으로 측정되었다. 본 연구에서는 in-situ 공정을 통해 CNT를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 직접 합성하여 기계적인 혼합과정으로 인한 결합 없이 균일 분산되었기 때문에 1500°C까지는 상대적으로 높은 전기전도도를 나타낸 것으로 해석된다. 그러나 1500°C 이상의 높은 소결온도에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CNT의 반응에 의한 미세조직 특성변화에 의하여 전기전도도가 감소된 것으로 판단된다<sup>7)</sup>.

#### 4. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지 내 CNT가 균일 분산된 CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말을 제조하여 소결한 CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 기계적·전기적 특성 변화를 해석하였다. 금속질산염의 하소 및 수소환원 공정을 통

하여 촉매금속 Fe가 균일하게 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합분말을 성공적으로 제조하였다. 열 CVD장치를 이용하여 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합분말에 직경 20-30 nm 크기의 CNT를 직접 성장시켜 균일한 나노복합분말을 제조하였으며 합성된 CNT는 single wall과 multi wall 형태로 이루어져 있음을 확인하였다. 이렇게 제조된 CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합분말은 방전플라즈마소결장치에 의해 1400~1700°C, 30 MPa로 소결되었다. CNTs/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체의 경도와 강도는 소결온도가 높을수록 더욱 치밀화되어 경도와 강도값이 증가하였고, CNT함량이 많을수록 CNT가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결을 방해하기 때문에 낮은 소결체 밀도를 나타내었다. 전기전도도는 CNT의 균일분산으로 인해 1500°C까지 증가하지만, 1500°C 이상에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CNT의 반응에 의한 결합형성 등으로 인해 전기전도도는 감소하였다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2003-000-11675-0) 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis and R. C. Haddon: *Accounts of Chemical Research*, **35** (2002) 12.
2. P. M. Ajayan and O. Z. Zhou: *Carbon Nanotubes*, **80** (2001) 391.
3. M. Damjanovic, I. Milosevic, T. Vukovic and R. Sredanovic: *Physical Review B*, **60** (1999) 2728.
4. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker: *Nature*, **393** (1998) 49.
5. Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents and C. Dekker: *Nature*, **402** (1999) 73.
6. A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon and A. Rousset: *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 613.
7. E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel and A. Rousset: *Acta Mater.*, **48** (2000) 3803.
8. A. Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, F. Chastel and A. Rousset: *Chem. Phys. Lett.*, **352** (2002) 20.
9. G. D Zhan, J. D. Kuntz, J. L. Wan and A. K. Mukherjee: *Nature Mater.*, **2** (2003) 38.
10. Y. H. Choa, J. K. Yang, B. H. Kim, Y. K. Jeong, J. S. Lee, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara: *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **266** (2003) 12.

11. Y. H. Choa, S. H. Yoo, J. K. Yang, S. T. Oh and S. G. Kang: J. of Korean Powder Metall. Inst., **12** (2005) 146.
12. Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang and Z. L. Yu: Materials Letters, **57** (2002) 988.
13. A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu and B. Wei: Chemical Physics Letters, **344** (2001) 13.
14. W. Qian, T. Liu, F. Wei and H. Yuan: Carbon, **41** (2003) 1851.
15. C. S. Smith: Transactions of the Metalurgical Society AIME, **175** (1948) 15.
16. S. Rul, F. Lefevre-schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney: Acta Mater., **52** (2004) 1061.