

---

『수요연계 개방형 탄소나노튜브 상용화 기술개발』  
**CNT 소재 · 중간재 물성특성 DB 보고서**

---

2015. 5.

# 목 차

1. CNT 소재/중간재 DB 구축 개요 .....	1
2. CNT 소재/중간재 기술 및 산업 동향 .....	6
2-1. 시장 동향 및 전망 .....	10
2-2. CNT 기반 R&D 동향 .....	14
3. CNT 제품 특허 동향 .....	22
3-1. 모바일용 CNT 하이브리드 방열시트 .....	22
3-2. Graphite 대체 레독스 흐름전지용 CNT 기반 Bipolar plate .....	28
3-3. CNT 기반 발열체를 이용한 결로방지 시스템 .....	32
4. CNT 소재/중간재 DB .....	37
4-1. CNT 소재 DB .....	37
4-2. CNT 중간재 DB .....	82
5. 맺음말 .....	104
6. 참고문헌 .....	107

## 1. CNT 소재/중간재 DB 구축 개요

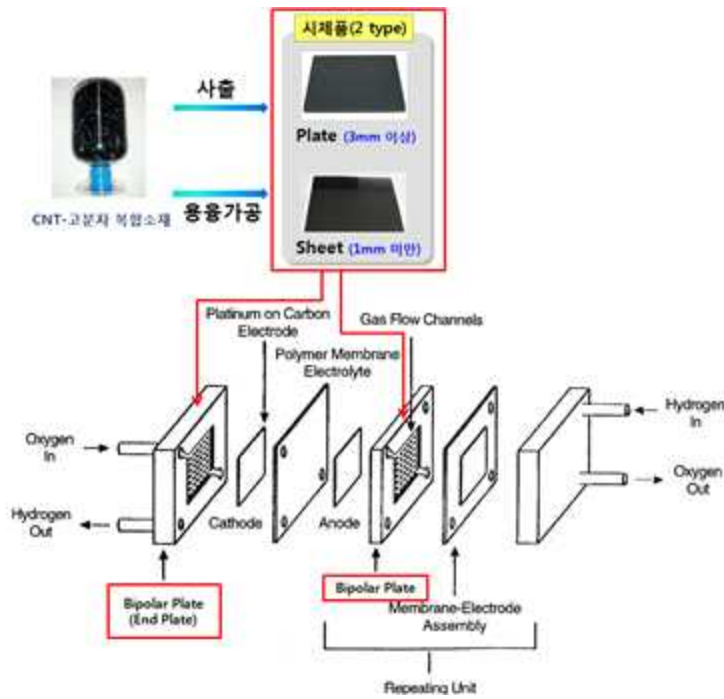
- 탄소나노튜브(CNT)는 우수한 전기전도성, 고방열성, 고강도 등의 특성을 지니는 나노소재로서 신시장을 창출할 수 있는 잠재성이 큰 소재로, 지난 10여년 간 다양한 응용분야 활용을 목표로 많은 기초·원천연구 개발 투자가 이루어졌으나, 상용화 성과는 다소 미약한 실정이다.
- 이에, “수요연계 개방형 탄소나노튜브 상용화 기술개발” (기술료 지원사업) 사업을 통해 상용화가 유망한 CNT 적용 제품을 선정하여 나노-수요기업간 연계 및 제품화 기술개발을 통해 CNT 적용 상용 제품을 창출할 수 있는 공급사슬 구축 시범사업을 추진하였다.
- 이러한 나노-수요기업 간 제품개발 과정에서, 다양한 CNT 원소재 및 해당 CNT 적용 중간재의 물성특성에 대한 DB를 구축하였다. 이는 CNT 제조업체는 자사의 CNT가 적용 가능한 응용분야 탐색에 활용하고, CNT 중간재 제조업체는 자사 제품에 적합한 CNT를 선정하는 데에 조금이라도 도움이 되고자 함이다.
- CNT 소재·중간재 물성특성 DB 구축은 동 사업의 주요 개발 품목인 1) 모바일용 CNT 하이브리드 방열시트, 2) Graphite 대체 레독스 흐름전지용 CNT기반 Bipolar plate, 3) CNT 기반 발열체를 이용한 절로방지 시스템과 관련하여, 주요 요구 특성인 ‘방열’, ‘전기 전도성’, ‘발열’ 특성 별로 추진하였으며, 원재료인 CNT 및 각 개발 대상 중간재 적용 물성특성에 대한 데이터를 확보하고 해당 특성 제품 별 CNT와 중간재의 연관 관계 등에 대한 분석을 수행하였다.

- 그림 1은 “수요연계 개방형 탄소나노튜브 상용화 기술개발” 사업의 주요 개발 품목 중 하나인 모바일용 CNT 하이브리드 방열시트의 모식도이다. 기존의 방열시트 소재로는 금속(은, 구리 등), 흑연, 탄소 섬유를 소재로 이용하였기 때문에 기계적 강도를 높이기 위해 고분자 필름을 포함하는 다층구조의 형태로서 휨 내구성 및 인장강도 성능이 낮으며 중간재 소재를 대부분 수입에 의존하기 때문에 단가가 높은 문제가 있다. CNT-하이브리드 복합소재를 이용하면 single layer 방열시트 구조를 가지므로 휨 내구성 및 인장강도 성능이 높고 경제성 있는 제품 개발이 가능할 것으로 기대된다.

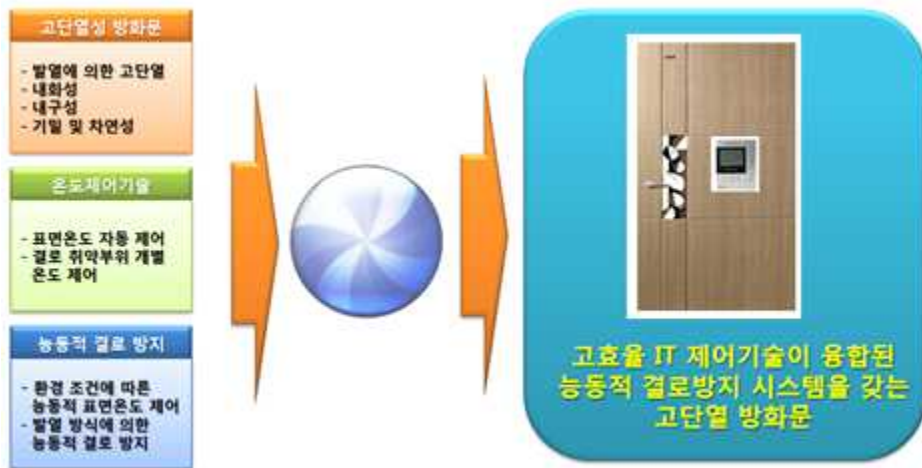


<그림 1. 기존 방열시트 구조 개선을 통한 CNT 하이브리드 일체형 방열시트>

- 두 번째 대상 품목은 Graphite 대체 레독스 흐름전지용 CNT 기반 Bipolar plate로서 그림 2에 나타내었다. 레독스 흐름 전지(RFB, Redox Flow Battery)는 화학물질의 산화·환원과정을 이용하여 전기 에너지 충·방전이 가능한 이차 전지로서, 일반적으로 Bipolar Plate(분리판)로서 Graphite(흑연)또는 금속을 사용하고 있으나 단점인 가격, 고중량, 부식성, 파손 위험 등이 있다. 이러한 기존 Bipolar plate의 문제점을 극복함과 동시에 고전기전도도를 갖는 CNT 고분자 복합소재 개발을 목표로 하고 있다.
- 마지막 개발 품목은 CNT 기반 발열체를 이용한 결로방지 시스템 개발로서 그림 3에서와 같이, 실내 열 손실 및 결로 현상을 방지할 수 있는 고효율 IT 제어기술이 융합된 능동적 결로 방지 시스템을 개발하는 것이다.



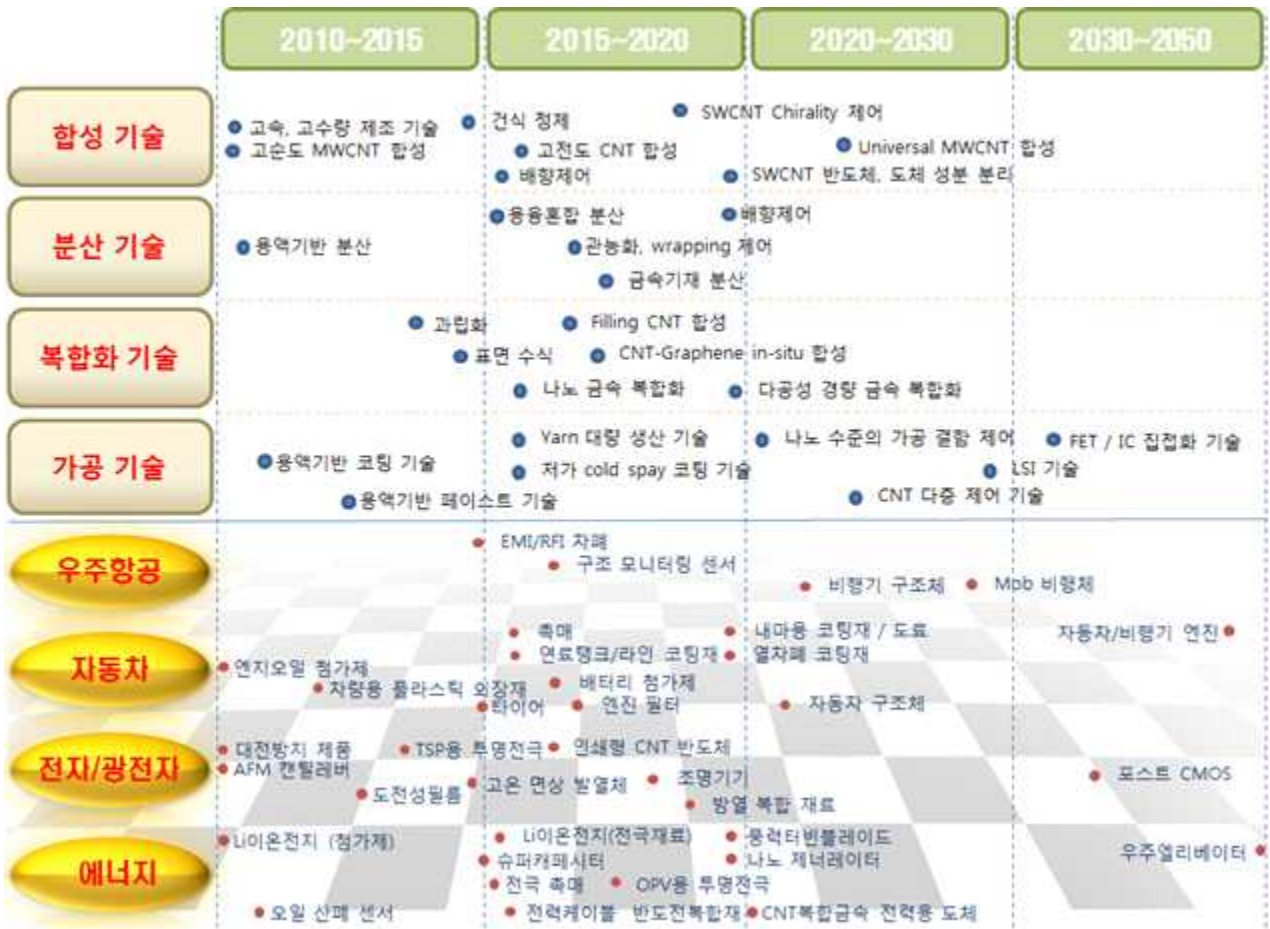
<그림 2. 레독스흐름 전지의 모식도 및 Bipolar plate>



<그림 3. 고효율 IT 및 CNT 기반 발열체가 장착된 결로 방지 방화문>

○ 국내 CNT 제조사 별, grade 별 CNT 분말의 길이, 직경, 결정성, 순도, 겉보기 밀도 및 젖음성에 관한 데이터는 이를 활용하는 중간재 개발 업체 및 연구 기관 등에 제공됨으로써 국내 CNT 제품화에 기여할 것으로 기대된다.

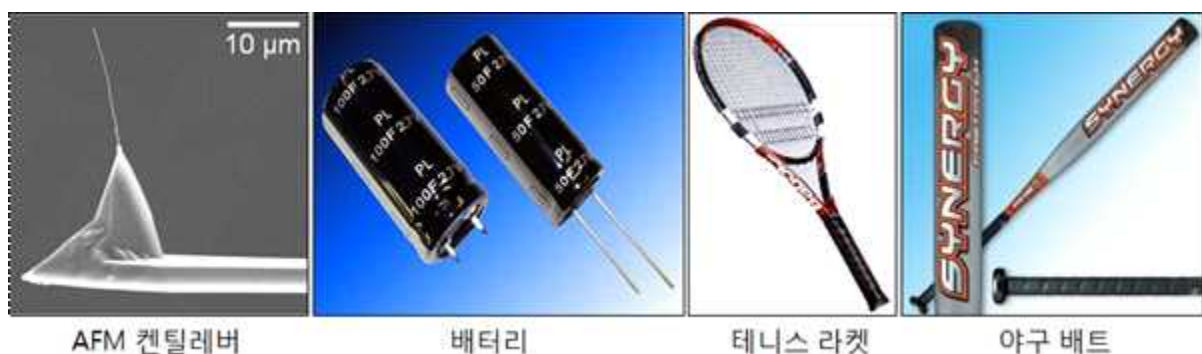
- 아래 그림 4는 CNT 기술 로드맵 및 실용화 시나리오를 나타낸 것으로 향후 CNT 산업이 지속적으로 성장할 것으로 예상되며, 이러한 CNT DB 구축과 관련한 연구활동은 지속적으로 업데이트 되어야 할 것으로 판단된다.
  
- 본 고에서는 가능한 범주에서 IDTechEx, Future markets 등의 국외 산업 리서치 보고서, 선진국의 기술로드맵, 국내 산업동향 보고서 및 국내 관련 전문가들의 의견을 수렴하여 CNT 기술로드맵 및 실용화 시나리오 재구성하여 그림 4에 나타내었다. 각 기술 및 산업 분야 별로 보고 주체에 따라 상용화의 시기나 기술 발전의 방향이 다소 차이는 있지만, 기술 개발의 방향을 파악하는 데는 도움이 될 것으로 판단된다. 먼저 CNT 관련 기술을 합성, 분산, 복합화 및 가공 기술로 분류하여 2010년부터 2050년까지 기술로드맵을 구성하였으며, 그 하단에는 실용화 시나리오로서 우주항공, 자동차, 전자·광전자 및 에너지로 구분하여 시기별로 대량 양산 체계로 진입 가능한 분야들을 제시하였다.



〈그림 4. CNT 기술로드맵 및 실용화 시나리오 (●실현시기)〉

## 2. CNT 소재/중간재 기술 및 산업 동향

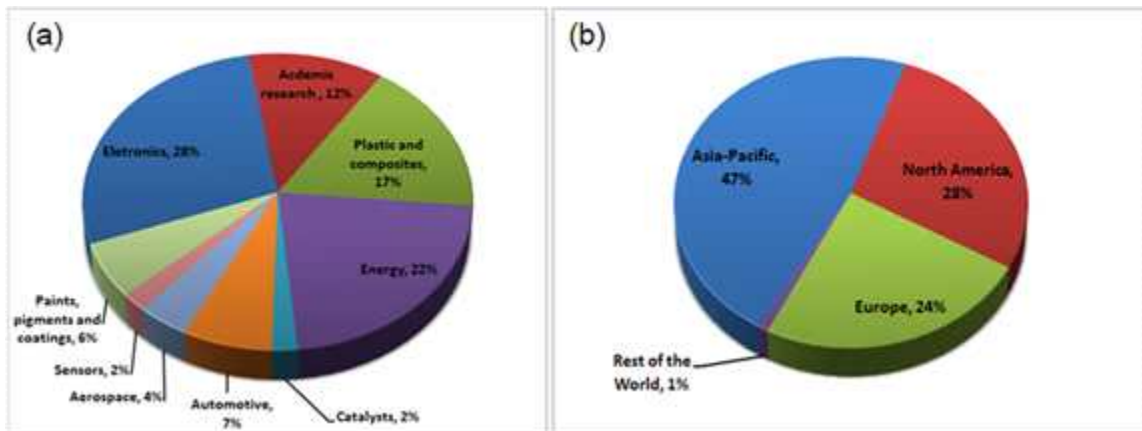
- 나노와 탄소를 대표하는 물질인 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)는 1991년 일본의 이지마 박사가 발견한 신물질이다.
- CNT의 생산량은 지난 몇 년간 크게 증가하여 현재 매년 수천 톤 이상 생산되고 있는데, 이것은 CNT의 지속적인 가격 하락을 유발하고 있으며 이것은 응용분야의 확대를 유도하고, 다시 CNT 생산량의 증대를 이끄는 산업적인 선순환이 되고 있다.
- CNT 산업의 Value chain을 원소재-중간재-응용분야 관점에서 살펴보면, CNT의 unique한 물성으로 인해 바이오 센서, 필터 등의 바이오-메디컬 분야, 2차전지, 슈퍼캐패시터 등의 전극 소재, X-ray 튜브, 복합소재(고분자, 금속) 등의 소재, 중간재 및 최종 제품에 응용되고 있으며, 원자 힘 현미경(AFM, atomic force microscope)의 탐침 끝에 CNT를 장착하여 고해상도를 구현시키고 수명을 향상시킨 CNT 캔틸레버, Li 이온 2차전지 전극 첨가제(배터리 수명 향상), 테니스 라켓 프레임 샵트 소재(반발력 향상), 야구 배트(강도 향상), 페인트(접착력 강화) 등에 실용화 되고 있다[그림 5].



<그림 5. CNT를 이용해 제작된 실용화 제품 사례>



- 응용 분야별 수요 현황[그림 6]을 살펴보면, 전기전자 분야가 28%로 가장 높은 비중을 보이며, 에너지 22%, 플라스틱 복합재료 17%, 자동차 7%, 항공우주 4%의 순으로 많이 활용되고 있다. 나머지 도료 및 코팅재 6%, 센서 2% 그리고 연구 목적으로 12%가 쓰이고 있다. 이것은 많은 분야에서 이미 CNT의 상용화가 시작되었거나, 많은 상용화 연구가 진행되고 있음을 알 수 있는 지표가 되며, 지역별로는 아태평양 지역이 47%, 북미 28%, 유럽이 24%의 순으로 CNT를 사용 중이다.



<그림 6. CNT의 (a) 응용분야별, (b) 지역별 수요 현황 >

(출처: "The Global Market For Carbon Nanotubes To 2020", '13 Future Markets 발간)

- 2011년을 기준으로, 세계적으로 대략 10,000톤의 CNT 생산능력을 지닌 것으로 파악되나, 실제 생산량은 이보다 적은 것으로 판단되며, CNT의 생산 capa는 아시아가 북미와 유럽 합친 것의 2~3배에 달하는 것으로 보고된다. 실제 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT, multi-walled carbon nanotube)의 최고 생산국은 일본이며, 중국의 CNano社와 일본의 Showa Denko社가 세계에서 가장 높은 생산역량을 보유한 것으로 알려진다.

- CNT 대량 생산으로 인해서 CNT의 가격은 지난 몇 년간 꾸준히 하락하고 있으며, 대량 정제된 MWCNT는 \$100/kg 미만의 가격으로 판매되고 있으며, MWCNT 주요 생산기업으로는 Arkema, CNano, Hyperion, Nanocyl and Showa Denko 등이 있다.

제조사	가격 (\$/unit)	CNT 종류
Adlabs	\$169/200mg	SWCNT
Alfa Aesar	\$400/250mg	SWCNT
Arkema	\$80/kg	MWCNT
Carbolex	\$60-100/g	SWCNT
Carbon Nanotech Res.Inst.Inc	\$400/kg	MWCNT
Catalytic Materials	\$35-60	
CNI	\$750-900/g	SWCNT
Cheaptubes	\$95	
CHano	\$100	MWCNT
Ironmark Composites	\$500/kg	MWCNT
MEIL	\$7-80	
MicrotechNano, LLC	\$120-180/g	SWCNT
Nanoamor	\$3-225	
Nanocyl	\$6-485	
Nanolab	\$200-400	
Nanofedge	\$64-85	SWCNT
Nanotech Labs	\$13/g	
Nanothinx	\$11-40/g	MWCNT
	\$160-220/g	SWCNT
Rosseter	\$20-25/g	MWCNT
SouthWest NanoTechnologies, Inc.	\$150-650/g	SWCNT

<CNT 제조사별 가격>

- 국내 주요 CNT 관련 기업 현황은 표 1과 같으며, CNT 원소재에서부터 중간재를 개발하고 있는 업체로는 한화케미칼, 금호석유화학이 있으며, 최근 SK케미칼도 CNT 생산 및 중간재 제품을 개발 중인 것으로 보고되고 있다. 순수하게 CNT 원소재를 중심으로 개발, 생산하고 있는 기업체로는 제이오, 카본나노텍, KH케미칼 등이 있다.
- 그 밖에 기업체들은 CNT의 고전도성, 고방열 특성을 이용한 CNT 대전방지, 투명전극용 코팅액 혹은 필름을 개발, 생산하고 있거나, 압출, Kneading 등의 용융분산 후 사출 등을 통해 성형하는 고분자 컴파운드 형태의 제품을 개발, 생산하고 있는 것으로 파악된다.

표 1. 국내 주요 CNT 관련 제품 개발 / 생산 기업체 리스트

기업명	주요 개발/생산 제품
한화케미칼	CNT 전도성 필름 및 응용제품 등
금호석유화학(주)	MWCNT
(주)제이오	MWCNT
카본나노텍	CNT
(주)KH케미칼	SWCNT
CNT	MWCNT
(주)나노솔루션	SWCNT, MWCNT, 대전방지 코팅액
(주)아데소	CNT 방열제품 등
(주)씨엔티솔루션	Bipolar Plate(연료전지분리판)
나노미래	기능성 CNT복합소재
(주)탑나노시스	CNT 압전필름, 투명발열체, 투명전극 등
(주)어플라이드카본나노	CNT-금속 복합재, 잉크, 페이스트 등
(주)바이오니아	CNT-금속 복합재
빛기술(주)	도전성 롤러, 전도성&방열 부품 등
(주)상보	CNT적용 터치필름
월드튜브	CNT 응용제품
(주)네원	CNT 대전방지코팅제 및 전자파 차폐 소재

## 2-1. 시장 동향 및 전망

- CNT 자체 수요는 2012년 약 3,700톤에서 2020년 12,000톤으로 급증할 것으로 예상되며, 그 응용 시장 규모는 낙관적으로 예측했을 때 2012년 3.4억 불에서 22.9억불로 증대될 전망이다. CNT 응용 분야별 낙관적 시장 예측치는 2020년을 기준으로 항공우주 분야가 5.8억불, 자동차 분야가 5.3억불, 전기전자·광전자·포토닉스 분야가 4.5억불, 에너지산업 분야가 2.9억불의 순으로 큰 시장을 형성할 것으로 예측된다.
- 항공우주, 자동차 및 에너지 산업 분야의 CNT 복합재료는 지난 수십년간 카본블랙/그래파이트 복합재료 혹은 금속 복합재료가 점유한 시장을 조금씩 대체해 가고 있다. CNT 복합재료 관련 킬러 애플리케이션이 출시되지 않았기 때문에 기존 재료가 이미 주류를 이루고 있는 응용제품 시장으로 침투하여 상용화되고 있는 추세이다. 향후 자동차용 타이어, 초고압 전력케이블용 반도체 컴파운드, 항공 및 자동차의 내외장 구조재 등의 시장도 점차 CNT 복합재료로 대체될 가능성이 있다.
- 전자, 광전자, 포토닉스 분야에서 CNT는 전자기기와 컴퓨팅 산업에서 매우 광범위하게 이용될 것으로 기대되며, 집적 회로(integrated circuits)에의 나노기술의 적용은 프로세스의 밀도와 성능, 에너지 효율과 신뢰성을 향상시키는 역할을 한다. 코팅과 필름, 디스플레이, 메모리/데이터 저장 및 처리, 인쇄전자기술, 유전체, 열방출 및 열관리, 유기포토다이오드 및 광검출기, 직접회로, 전자발광식 표시장치, 전자패키징, 포토닉스 등의 분야에서 활용될 것으로 기대된다 [표 2].

표 2. 전자, 광전자, 포토닉스 분야 주요 업체 및 개발 내용

주요 개발 생산 업체	개발 내용
Alnair Labs Corporation	광전자 커뮤니케이션 분야의 기술개발을 기반으로 한 제품 생산 (CNT가 포함된 ultra-short pulsefiber mode-locked laser 등)
Applied Nanotech, Inc	산업적, 의학적 센싱 모니터링 제품을 위한 전자적, 이온 소스 개발 및 대면적 디스플레이 어플리케이션(CNT FEDs)
Aneeve	인쇄형 FET, 인쇄형 RFID, 센싱 및 진단
Canatu	터치 스크린 및 터치 센서용 투명 전극
Dupont Microcircuit Materials	플렉시블 디스플레이를 위한 나노튜브 개발
Eikos, Inc.	디스플레이, 광전지, 에너지 저장, 조명, 플렉시블 전자기기 등에 활용되는 투명전도성코팅 기술
Fujitsu Laboratories	반도체 기기에 활용되는 CNT 트랜지스터, CNT 연결재, CNT-graphene 복합재
Honjo Chemical Corporation	연료전지 및 평면 패널 디스플레이 어플리케이션에 활용되는 플러렌 및 CNT 개발
Molecular Nanosystems, Inc.	CNT의 열적특성을 활용하여 반도체 칩 패키징의 열분산을 개선
Samsung Electronics	CNT 기반 color active matrix eletrophoretic display 개발
TECO Nanotech Co., Ltd	CNT FEDs 개발, XinNano Materials, Inc., Xintek Inc. 와 조인트벤처
TOP Nanosys	SWCNT 투명전도성필름 생산
XinNano materials, Inc.	투명전도성필름과 정전기방지 필름의 기본 물질에 적용되는 CNT 잉크 및 전계방출(Field Emission) Grade CNT 생산

- 에너지(ENERGY - INCLUDING OIL AND GAS) 분야에서는 풍력과 태양에너지, 연료전지, 열발전, 전지 및 슈퍼캐패시터 분야 등의 연구에서 CNT가 이용될 것으로 기대되며, 현재, 가시적 제품이 만들어지고 있는 단계이다. CNT가 지니는 독특한 기계적, 전기적, 광적 특성들은 기존 기술들보다 효율이 뛰어난 값싸고 환경 친화적인 에너지 전환과 저장 시스템에 이용되기 시작하고 있다. 배터리 효율 향상 분야는 현재는 응용 연구 단계이며, 오일 첨가제, 풍력 터빈의 낙뢰에 대한 보호 및 강화용 나노복합재료, 슈퍼캐패시터는 이미 상용화 되었으며, 오일 첨가제와 슈퍼캐패시터 분야는 2015년에, 풍력 터빈의 낙뢰 방지용 나노복합재료는 2019년에 각각 대량 양산 단계에 진입할 것으로 보고된다. 수소 저장, 열전소자 분야는 아직 응용 연구 단계이며, 풍력 터빈 블레이드는 시제품 개발 단계로 각각 2016년과 2014년에 대량 양산 단계에 진입할 것으로 예상된다 [표 3].

표 3. 에너지 분야 주요 업체 및 개발 내용

주요 개발 생산 업체	개발 내용
Applied Nanotech	대면적 LCD TV, 산업 및 의학 조명 어플리케이션에 사용되는 CNT 전자방출형 램프 개발
ANS	배터리 전극용 CNT 기반 파우더
ArkNano	리튬이온배터리에 사용되는 CNT 전도성 첨가제 생산
Bing Energy	PEM 연료전지에 CNT 활용
Blue Nano	배터리 전극용 CNT 기반 파우더
CAP-XX	높은 정전용량과 시리즈 저항(ERS)을 가지는 슈퍼커패시터 생산
Contour Energy Systems, Inc.	MIT와 기술라이센싱 체결(리튬이온 배터리의 전력을 향상시킬 수 있는 CNT 기술)
EcoloCap Solutions Inc.	99%의 효율을 가진 CNT 리튬 배터리의 테스트 성공
Eden Energy	메탄가스로부터 이산화탄소의 생성 없이 수소와 탄소나노섬유 또는 탄소나노튜브를 생산하는 기술 개발
Eedge Windpower	풍력 터빈 블레이드
Nanocyl S.A.	오손방지용 도료, 난연 코팅재
NanoOasis	멤브레인 필터
Porifera	멤브레인 필터
Seldon	물 정제 시스템
showa denko	배터리 전극용 CNT 기반 파우더

## 2-2. CNT 기반 R&D 동향

### □ CNT 복합재료 분야

- CNT의 응용분야 중 가장 빠른 상용화가 기대되는 분야는 복합재료이다. CNT 복합재료는 고분자 또는 금속기지에 CNT를 충전하여 복합화하는 것으로 기지재 특성(성형성, 유연성, 경량 및 강도 등)과 CNT 특성의 시너지 효과로 물성이 향상된다. CNT 복합재료는 기지재료에 따라 고분자 복합재료와 금속 복합재료로 구분할 수 있다. 이것은 CNT의 대량 생산으로 CNT 가격이 지속적으로 낮아짐과 동시에 CNT 분산 및 복합화 기술이 지속적으로 향상되어 제품의 재현성을 확보하기 시작했기 때문이며, 카본블랙 대비 훨씬 적은 함량으로도 복합재료에서의 전기적, 기계적 특성 향상을 얻을 수 있어 가공성이나 제품의 무게 및 부피 측면에서 유리한 점이 많기 때문이다.
- 고분자 및 금속 복합재료 기술이 적용된 다양한 스포츠 용품들이 있으며, 기존의 일반 스포츠 용품에 비해 경량 이면서도 강도 및 탄성이 탁월하게 우수한 것을 특징으로 한다. 또한, CNT 고분자 복합재료는 온라인 페인팅을 위한 펜더, 도어 핸들 및 미러 하우징 등의 차량용 플라스틱 외장재, 연료 라인/탱크, 퀵 커넥트, O 링 및 펌프 모듈 등의 차량용 연료시스템 등의 자동차 산업에 현재 시험 적용 혹은 일부 제품화 되고 있을 정도로 실생활에 많이 다가와 있다.
- CNT 복합재료의 응용분야는 크게 높은 열전도성을 이용한 방열체, 전기전도성을 이용한 대전방지용 고분자 복합재료, 고강도, 고중형비의 우수한 기계적 특성을 이용한 구조재료로 분류할 수 있다. CNT 복합재료의 핵심 기술은 고분자 혹은 금속 기지내 CNT의 균질 분산, 표면개질(기능기화) 등을 포함한 분산 및 복합화 기술이라 할 수 있다.



## □ 방열용 CNT 복합재료 분야

- CNT는 다이아몬드 이상의 높은 열전도성을 지니고 있으며, 복사흡수 및 복사방사 특성도 우수하기 때문에 기존 금속 기반의 벌크형 방열 제품을 대체하여 경량화 및 저가화하기에 적합하다. CNT 복합재료를 이용한 벌크형 방열제품은 CNT만으로 균일하게 고충진 (high filler loading)을 하여 방열 특성을 충족하기 어렵기 때문에 CNT, 그래파이트, 카본파이버 등의 입자와 고분자 수지를 혼성 복합화하여 개발되고 있다.
- 먼저, CNT, 그래파이트 혹은 카본파이버 입자를 고분자 수지와 2중 압출, Kneader 등의 용융 혼합기를 활용하여 용융분산시킨 다음 사출성형을 통해 방열용 제품으로 성형한다. 이러한 방열용 CNT 복합재료는 1~3W/mK 정도의 열전도도를 지니고, 기존의 알루미늄 (2.7g/cm<sup>3</sup>) 방열 제품에 비해 무게가 40~70%까지 저감되며, 가격적으로도 유리한 장점을 지닌다. 국내기술로 개발된 40W급 LED 조명에 적용된 방열 구조체의 경우, 알루미늄 대비 40% 경량, 90% 이상의 방열 효율을 가지고 있다. 기술적인 이슈로는 고분산 및 혼성 복합화 기술의 최적화를 통한 방열소재 입자의 함량을 저감하는 것과, 제품 관점에서의 전체적인 방열 설계 및 성능이 고려되어야 한다는 것이다.



<그림 7. 40W급 LED 조명에 적용된 CNT 복합 방열 구조체>

- 고전도성 CNT 복합소재는 방열 코팅 분야에도 적용될 수 있다. TV, 휴대폰, 노트북 등 박형이면서 전자부품이 고집적화 된 경우에는 제품 구동 과정에서 열방출이 많으며 방출된 열에 의해 소자 및 제품의 성능이 떨어지는 문제점이 있다. 또한 최근 LED 조명이 보급되고 있으며 태양전지 시장이 확대되면서 LED 조명, 태양전지의 수명 향상을 위해 방열 소재 적용이 확대되고 있다.

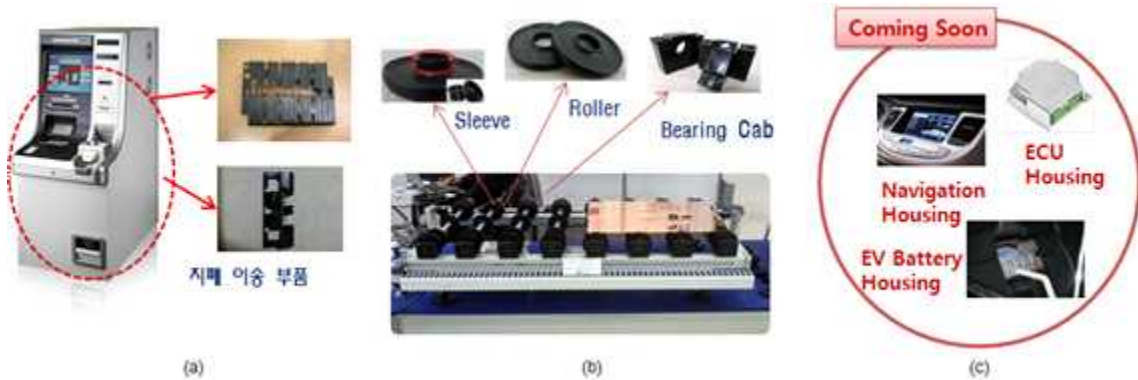


<CNT 방열 도료 및 heat sink>

- CNT는 높은 열전도도와 높은 열방사 특성을 가지고 있어 heat sink, heat spread에 적용되어 방열 효과를 극대화 할 수 있다. LED 조명의 heat sink에 CNT를 코팅함으로써 기체 표면에서 열 방출 속도를 향상시켜 heat sink 표면 온도를 10~20℃ 낮추는 결과가 보고되었으며, 최근 국내 업체에 의해 CNT 방열 도료가 개발되어 2012년 신기술 인증상을 획득한 사례도 있다.

## □ 고전도성 CNT 복합재료 분야

- CNT 복합재료 응용 분야 중 가장 상용화가 많이 이뤄진 분야 중 하나로 CNT의 고전도도와 고종횡비의 특성을 활용한 대전방지용 복합재료라 할 수 있다. 현재 대전방지용 CNT 고분자 복합재료는 미국 등 CNT 기술이 앞선 선진시장에서 IC 반송용 트레이, 자동차 정전도장용 수지 및 연료라인 등으로 일부 프리미엄급 차량에 이용되고 있으며, 국내 또한 금융자동화기기의 지폐 이송 장치, 전기전자 제품의 포장을 위한 발포성 대전방지 제품 등에 이용되고 있다. 금융자동화기기 및 LCD, OLED 생산 공정 중의 기관 이송 장비에 적용된 대전방지용 CNT 복합재료는 향후 자동차 및 연료시스템 분야의 대전방지용으로도 활용 가능하다.



<그림 8. 대전방지용 CNT 복합재료 제품 (a) 금융자동화기기의 지폐 이송부품, (b) 기관 이송 장비의 Roller, Sleeve 및 bearing cab, (c) 향후 적용 예상 분야>

- 고분자 복합재료에 대전방지 기능을 부가하기 위해 CNT를 이용할 경우, 이론적으로 카본블랙의 1/4~1/5, 탄소섬유의 1/3~1/4의 함량 (MWCNT의 경우 1~5 wt%)으로도 동일 수준의 전도성 부여가 가능해 고분자의 장점을 유지할 수 있으며, 성형품의 슬러깅 현상과 표면 불량도 완화되는 이점이 있다. 또한 향후 CNT의 분산기술이 발달하면  $10^2 \Omega/\text{sq}$ 이하의 표면저항이 요구되는 전자파차폐용으로도 활용이 가능할 것으로 기대된다.

○ 정전기 방지(ESD) 필름은 기재 표면에 특정 종류의 전하가 형성되는 것을 방지하는 필름이다. 주로 마찰에 의해 발생하는 정전기가 기재 표면에 축적되었다가 한꺼번에 흐를 때 정전기가 띤 물체는 전기적 충격을 받게 되고 이것은 각종 부품, 설비의 고장 원인이 되고 있다. 또한 정전기가 형성된 기재 표면은 먼지 등 이물에 의해 쉽게 오염되기 때문에 디스플레이, 반도체 공정에 사용되는 각종 고분자계 광학필름은 필수적으로 정전기 방지 처리를 하게 된다.

○ ESD 필름의 경우 기재 표면에 10<sup>6</sup>~10<sup>8</sup> Ω/sq 수준으로 표면 전기전도도를 확보하여 전하가 축적되어 대전압이 형성되지 않도록 하는 것이 중요하다. 현재 정전기의 방지를 위해 주로 PEDOT 계열의 전도성 고분자를 사용하고 있지만 최근 국내 업체에 의해 MWCNT를 이용한 대전 방지 필름 기술이 개발되어 전자부품 회로 보호용 트레이로 상용화되었다.



<MWCNT를 이용한 전자부품 포장용 트레이>

○ 기존 전도성 고분자 필름에 비해 제품 성형 과정에서의 기재 길이, 부피 변화에 대한 전기전도도 유지 특성이 우수하여 충분한 경쟁력을 가지고 있으나 대전 방지 분야에서는 필름의 기능성 이외에 가격 경쟁력을 충분히 확보하는 것이 중요하다. 특히 중국 업체들이 가격 경쟁력을 앞세워 세계 시장에 진출하고 있어 무엇보다도 가격 경쟁력을 확보하는 것이 중요하다.

## □ CNT기반 발열체 분야

- CNT 투명 전도막의 또 다른 주요 적용 분야로 투명 면상 발열체를 들 수 있다. CNT 투명 발열체는 SWCNT를 투명기판에 코팅함으로써 발열 창호 유리 등에 적용하여 김서림 방지, 결로 방지, 성에 제거의 기능성 창호로 사용될 수 있다. 최근에는 CNT를 사용하여 창호 유리의 온도를 조절하여 겨울철 실내의 열이 창호를 통해 외부로 누출되는 것을 방지하고 공기오염 없는 쾌적한 난방 시스템을 구현하는 기술 개발을 진행하고 있다.



<CNT 면상 발열체>

- 발열 유리 개발에 있어 가장 중요한 이슈는 저저항의 대면적 투명 발열체 유리의 가격 경쟁력을 확보하는 것이다. 발열 유리는 ITO, FTO 등 전도성 투명 산화물을 진공 증착하는 방식으로 제조될 수 있지만, CNT 발열 유리의 경우 습식 코팅 방식으로 대면적 기판에 코팅할 수 있어 제조비용을 크게 줄일 수 있다. 현재 창호용 CNT 발열 유리는 1m\*1m 크기 수준까지 제조될 수 있고 금속소재와 하이브리드 함으로써 면저항 값은 100Ω/sq 이하 수준까지 낮출 수 있다. 하지만 CNT 전도막의 저항 수준은 여전히 높은 수준이며 고가의 SWCNT를 사용해야 하는 점에서 대면적 기판에 적용하는데 어려움이 있다. MWCNT를 이용한 발열체 개발도 적극 진행되고 있다. MWCNT는 SWCNT 대비 전기전도성이 떨어지기 때문에 후막 코팅으로 전도막의 전도성을 확보하고 있다. MWCNT 면상 발열체는 가격이 저렴하고 기존 발열체 대비 승온 속도가 빠르고 온도조절이 용이한 장점이 있다. 또한 슬림화가 가능하고 디자인이 자유롭기 때문에 프리미엄 난방기구, 조리기구 등의 제품에 적용될 수 있다. 현재 CNT 발열체는 200℃ 이상의 고온 발열체를 구현할 수 있으며

300°C 급 고온 발열체 개발이 진행되고 있다. 발열체 구동 온도에 따라 그 적용 범위는 크게 확대될 것으로 예상된다.



<그림 9. 다양한 형태의 CNT 발열체 (좌)바닥 난방 발열체, (b)발열체 적용 차량 부품>

## □ CNT 경량 복합강화재 분야

- CNT 경량 복합강화재의 경우는 고분자 복합재료보다는 금속 복합재료 기술 개발에 더욱 초점이 맞춰져 있으며, 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 구리(Cu) 및 텅스텐(W) 등 금속기지내에 CNT를 분산하여 이용하고 있다. 주로 이용되는 금속기지는 알루미늄이며, 최근 다공성 알루미늄 (Aluminum foam), Al/Mg 합금과의 CNT 복합화 연구도 진행 중이다. 이러한 연구의 가장 큰 목적은 가벼우면서도 강도를 극대화하는데 있다. 알루미늄은 비중이  $2.7\text{g/cm}^3$ 로 철( $7.9\text{g/cm}^3$ )보다 1/3정도 가볍고 내식성 및 내마모성이 우수해 주로 자동차, 철도, 항공기 등 운송기기와 토목/건축분야의 구조재로 이용되고 있다. 그러나 알루미늄은 강도가 약해 아직은 그 사용 범위가 제한적인데, CNT를 알루미늄과 복합화 할 경우 강도가 향상되어 향후 에너지 절약 및 환경 개선을 위한 운송기기 경량화의 주소재로 이용될 것으로 기대되고 있다.
- CNT와 금속 복합재료 개발의 가장 큰 기술적 이슈는 CNT와 금속과의 비중차이에 의한 금속 기지내에서의 분산성 문제와 고온 인가 시 CNT가 산화되는 문제점을 들 수 있다. 이러한 문제점 극복을 위해 도출된 성형기술들 또한 양산화가 쉽지 않은 고비용의 기술이라는 또 다른 문제를 야기하고 있다. CNT 금속복합재료의 상용화를 위해서는 이러한 기술적 난제를 극복함과 동시에 양산성 있는 성형 기술의 확보가 시급한 실정이다. 그러나 상기의 CNT 금속 복합재료의 문제점들을 해소하고 원가경쟁력, 신뢰성 및 재현성을 확보할 경우 CNT 복합재료의 대체가능 시장 중 가장 큰 시장으로 높은 성장이 예상된다.



### 3. CNT 제품 특허 동향

#### 3-1. 모바일용 CNT 하이브리드 방열시트

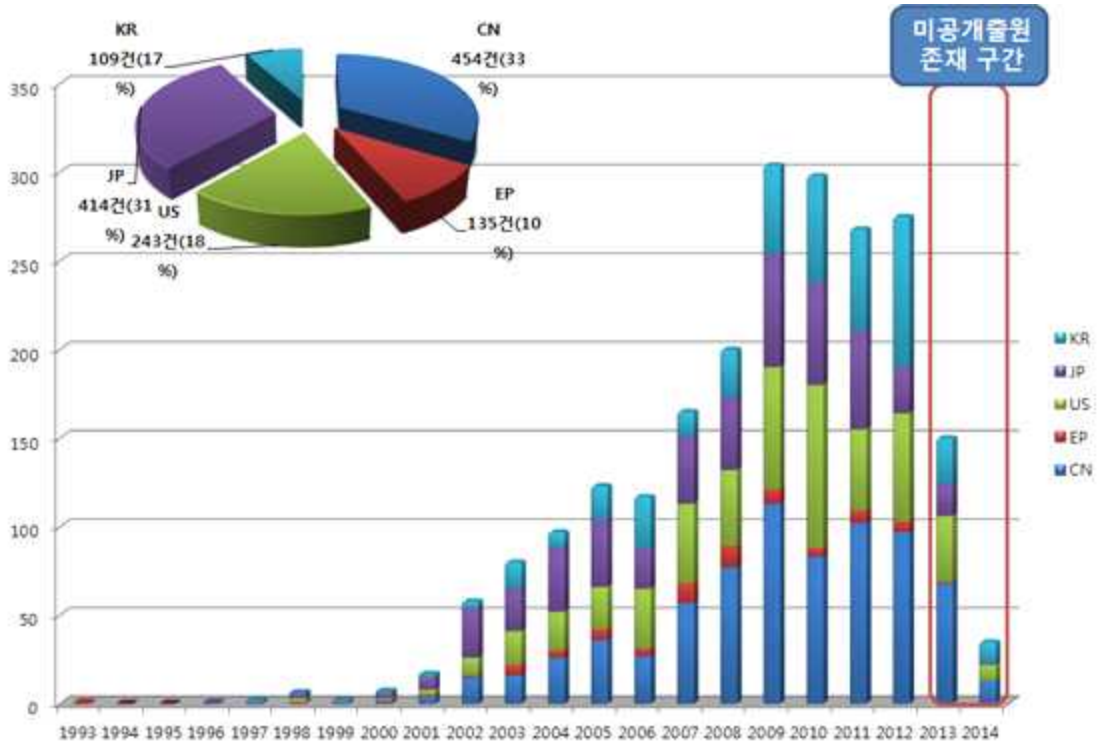


그림 10. CNT 하이브리드 복합소재 방열시트 관련기술의 국가별 점유율 및 특허건수 추이

- CNT 하이브리드 복합소재 방열시트 관련 기술에 관한 특허출원은 전 세계적으로 2000년대 초반에 급증한 후 특허출원 건수가 꾸준히 유지되는 경향을 보이며, 특히, 일본 414건 및 중국 454건으로 일본과 중국의 특허출원이 전 세계 특허출원건수의 약 60% 정도를 차지하며 두 국가가 전 세계 특허 동향을 주도하고 있는 것으로 보인다.
- 또한, 2000년대 후반에 들어오면서 다른 국가의 특허출원건수의 증가 속도에 비해 한국과 중국의 특허출원건수가 매우 급격히 증가하는 추세를 보이고 있으므로, 전 세계 기업체들은 중국과 한국 시장을 주요 타겟 시장으로 보고 있는 것으로 예측된다.



- 한편, 한국의 특허출원 건수는 전 세계 총 출원건수의 17%에 불과하나 꾸준한 특허출원이 이루어지고 있고 특히 2000년대 후반부터는 특허출원건수가 급격히 성장하고 있음이 확인되며, 일본과 한국의 경우 자국의 출원인이 외국 출원인을 압도하는 것으로 나타났으므로, 자국의 기술력이 우수하여 외국의 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 낮은 것으로 확인된다.

□ 주요 출원인 현황

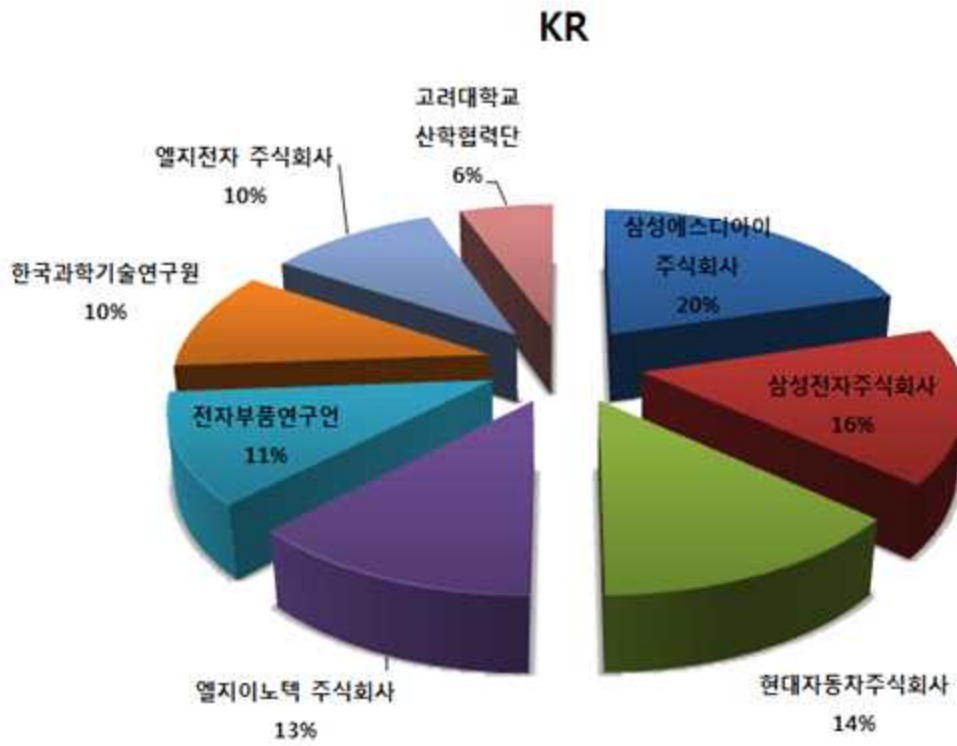


그림 11. 한국 주요 출원인 TOP 10

- 한국은 자국 기업인 삼성에스디아이 주식회사가 가장 많은 한국출원을 한 것으로 확인되었고, 주요 출원인 TOP 10 전부가 자국의 연구소 또는 기업체들의 출원인 것으로 확인됨. 현재 전체적으로 국내 기술력이 우수하고, 자국 기업체들의 연구개발도 활발히 진행되는 것으로 보인다.

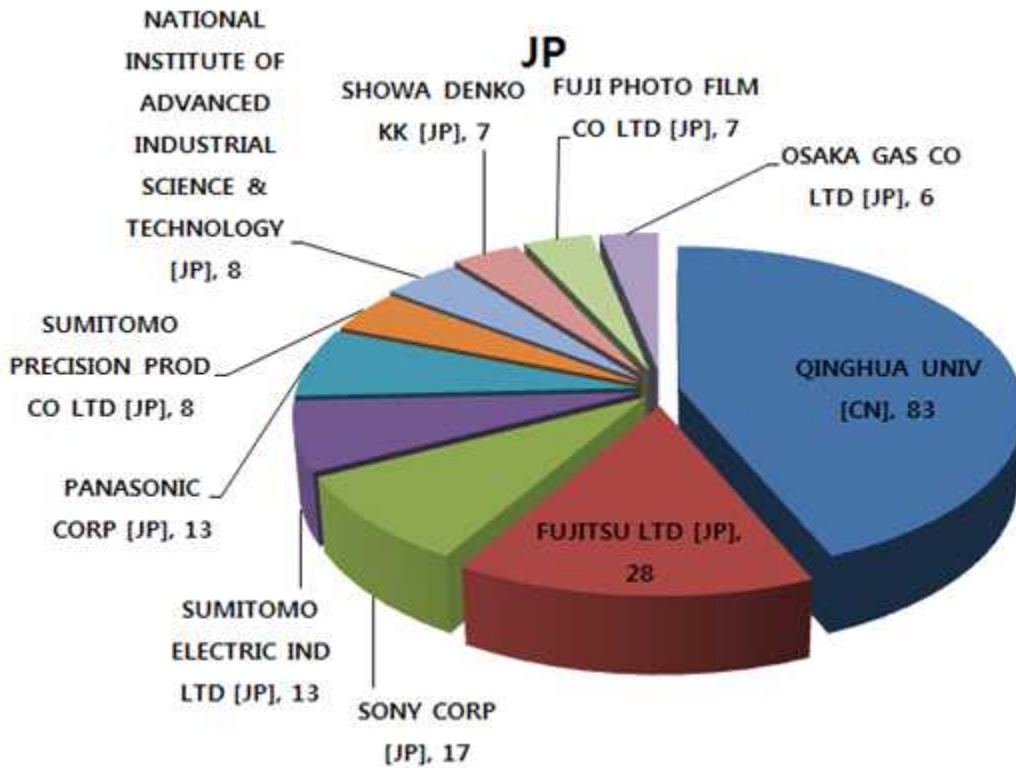


그림 12. 일본 주요 출원인 TOP 10

- 일본은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10이 대부분이 자국 기업체인 것으로 확인되었지만 가장 많은 특허출원을 하고 있는 출원자는 중국의 대학으로 확인됨. 이로써 일본은 자국 기술력이 우수하여 외국 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 낮은 것으로 확인되었지만, 최근 일본의 특허출원건수는 정체되고 있는 반면에 중국의 특허출원이 늘어나고 있음으로 중국과의 기술력 격차가 좁아지고 있는 것으로 확인됨. 하지만, 여전히 세계 기술흐름에 큰 영향을 미치는 일본 기업체들의 특허동향을 주기적으로 모니터링하여 해당 기술분야에서의 기술발전흐름을 간접적으로 유추하고, 이를 토대로 연구개발의 방향을 설정할 필요가 있다.

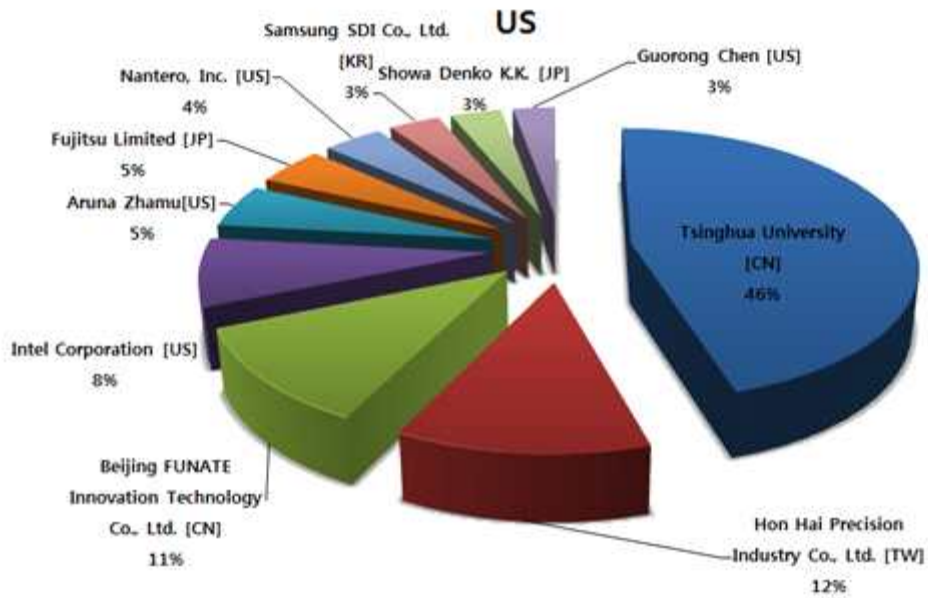


그림 13. 미국 주요 출원인 TOP 10

- 미국은 시장이 크기 때문에 미국의 자국 기업뿐만 아니라, 각국의 기업체들이 특허출원을 많이 하고 있는 것으로 나타났고, 자국 기술력이 다른 국가들에 비해서 조금 미약하여 해외 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 다소 높은 것으로 확인된다.

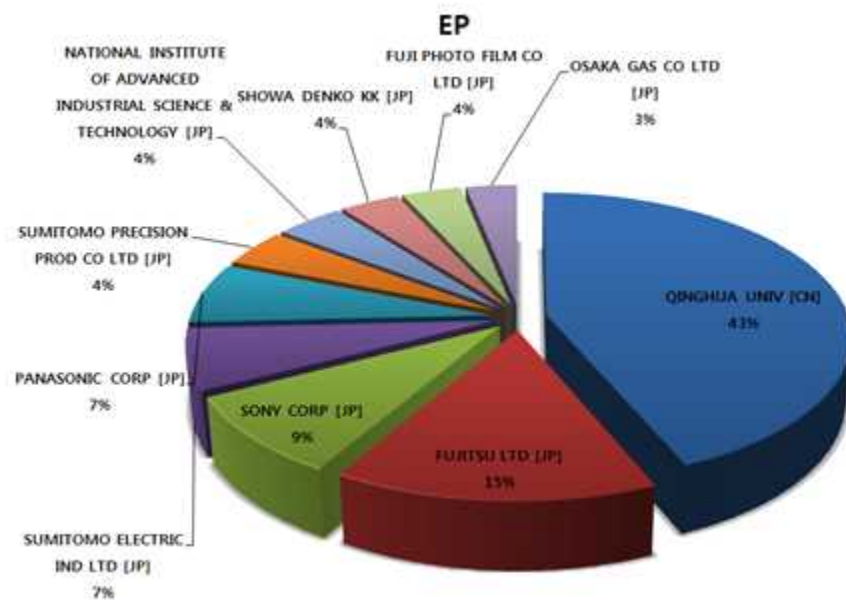


그림 14. 유럽 주요 출원인 TOP 10

- 유럽은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10이 전부 일본과 중국의 기업체로 나타났으므로, 유럽연합 자체 기술력이 낮고, 해외 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 높은 것으로 확인되었다. 나아가, 해외 기업체들은 유럽 시장을 주요 타겟 시장으로 고려하고 있는 것으로 예측된다.

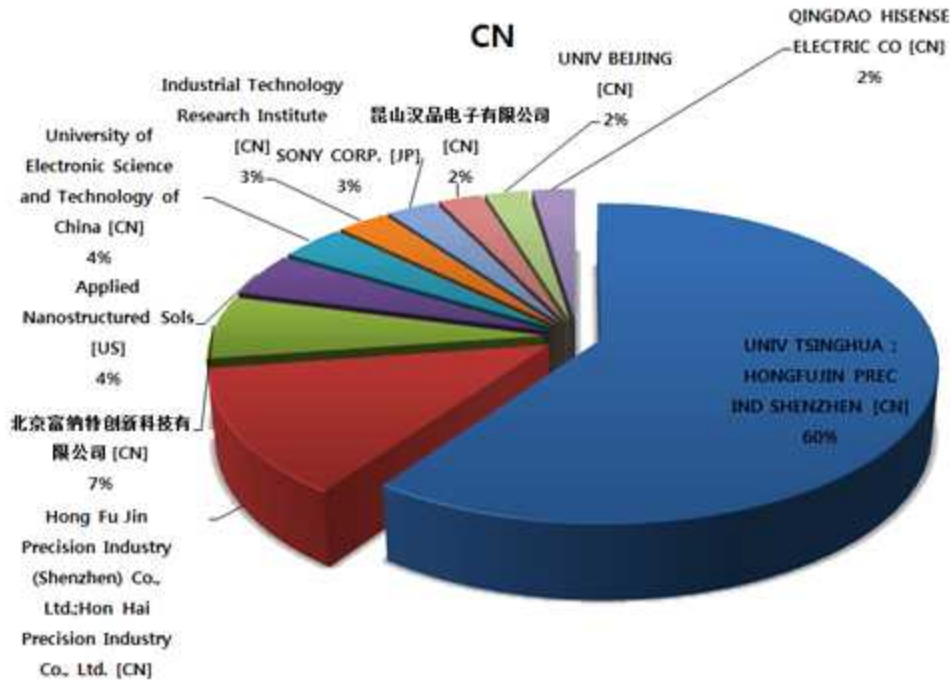


그림 15. 중국 주요 출원인 TOP 10

- 중국은 전체 출원 중 내국인의 출원 비중이 낮은 반면 주요 출원인 TOP 10이 모두 자국내 기업체 또는 대학으로서 전체적으로 중국의 기술력이 우수하고 해당 기술분야에 대한 자국 기업체들의 연구개발이 활발히 이루어지고 있는 것으로 예측된다.

### 3-2. Graphite 대체 레독스 흐름전지용 CNT 기반 Bipolar plate

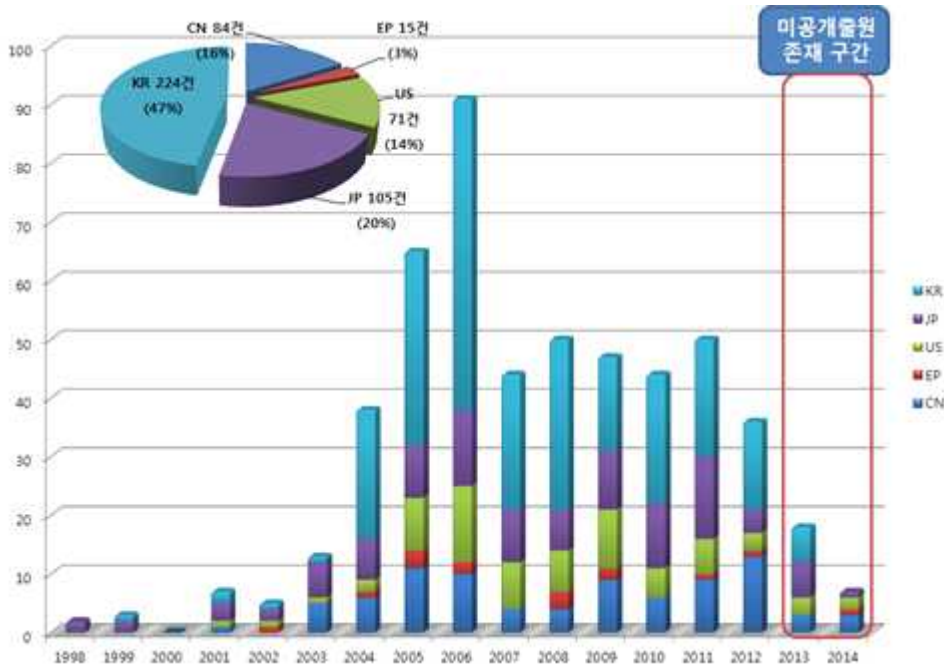


그림 16. 레독스 흐름전지용 CNT 양극판 관련 기술의 국가별 점유율 및 특허건수 추이

- 레독스 흐름전지용 CNT 양극판 관련 기술에 관한 특허출원은 전 세계적으로 2000년대 초중반에 급증한 후 급격히 하락 후 현재까지 비슷한 출원 건수를 유지하고 있는 것으로 확인된다.
- 특히, 한국 224건으로 한국의 특허출원이 전 세계 특허출원건수의 47% 정도를 차지하며 전 세계 특허동향을 주도하고 있는 것으로 보인다.
- 또한, 2000년대 후반에 들어오면서 다른 국가의 특허출원건수의 감소보다 한국의 특허출원건수가 매우 급격히 감소하는 추세를 보이고 있지만, 여전히 다른 국가들에 비해서 출원 건수가 많은 것을 확인할 수 있으며, 이는 전 세계 기업체들은 한국 시장을 주요 타겟 시장으로 보고 있는 것으로 예측된다.

□ 주요 출원인 현황



그림 17. 한국 주요 출원인 TOP 10

- 한국은 자국 기업인 삼성에스디아이 주식회사가 가장 많은 한국출원을 한 것으로 확인되었고, 주요 출원인 TOP 10 전부가 자국의 연구소 또는 기업체들의 출원인 것으로 확인되었다. 현재 전체적으로 국내 기술력이 우수하고, 자국 기업체들의 연구개발도 활발히 진행되는 것으로 보인다.

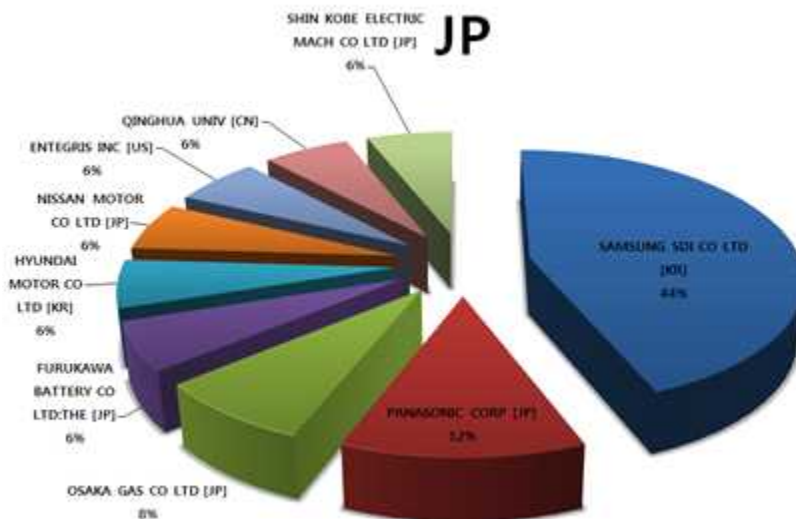


그림 18. 일본 주요 출원인 TOP 10



- 일본은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10 중 일본기업이 과반수 이하인 것으로 확인되었고, 이로써 일본은 자국 기술력과 외국 기술력이 비슷하며, 외국 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 어느 정도 있는 것으로 확인된다.

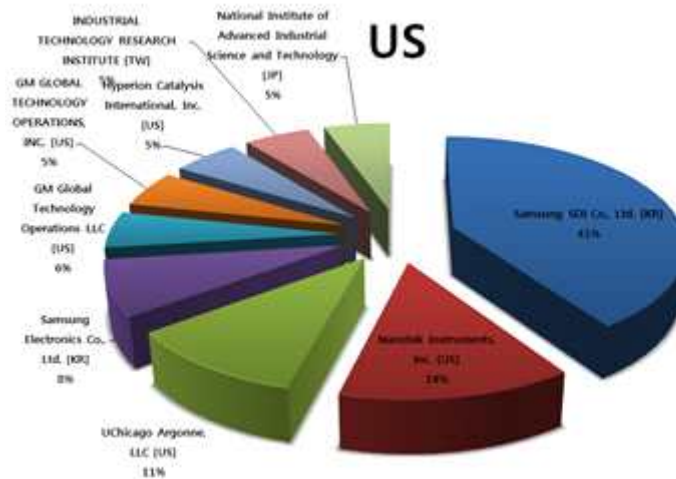


그림 19. 미국 주요 출원인 TOP 10

- 미국은 시장이 크기 때문에 미국의 자국 기업뿐만 아니라, 한국의 기업체들이 특허출원을 많이 하고 있는 것으로 나타났고, 자국 기술력이 외국의 기술력에 비해 우수하지 못하여 해외 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 다소 높은 것으로 확인된다.

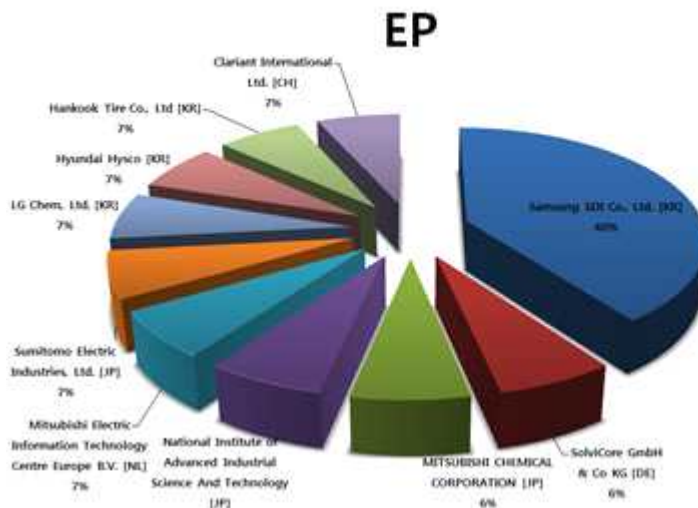


그림 20. 유럽 주요 출원인 TOP 10



- 유럽은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10 중 8개 기업체가 외국 기업체로 나타났으므로, 유럽연합 자체 기술력이 낮고, 해외 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 높은 것으로 확인된다.

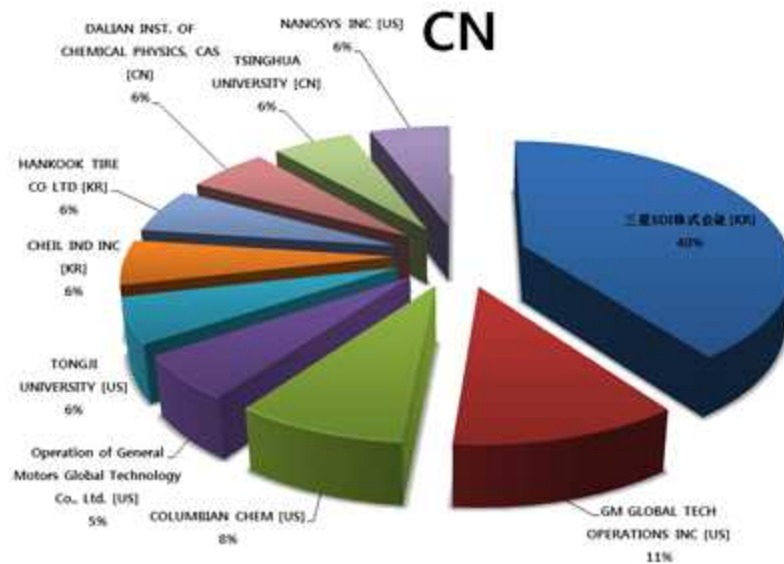


그림 21. 중국 주요 출원인 TOP 10

- 중국은 앞서 살펴본 바와 같이 내국인 출원에 비해 외국인 출원 비중이 매우 높으며, 외국 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 어느 정도 있는 것으로 확인되었다. 나아가 외국 기업체들도 역시 중국 시장을 주요 타겟 시장으로 고려하고 있는 것으로 예측된다.

### 3-3. CNT 기반 발열체를 이용한 결로방지 시스템

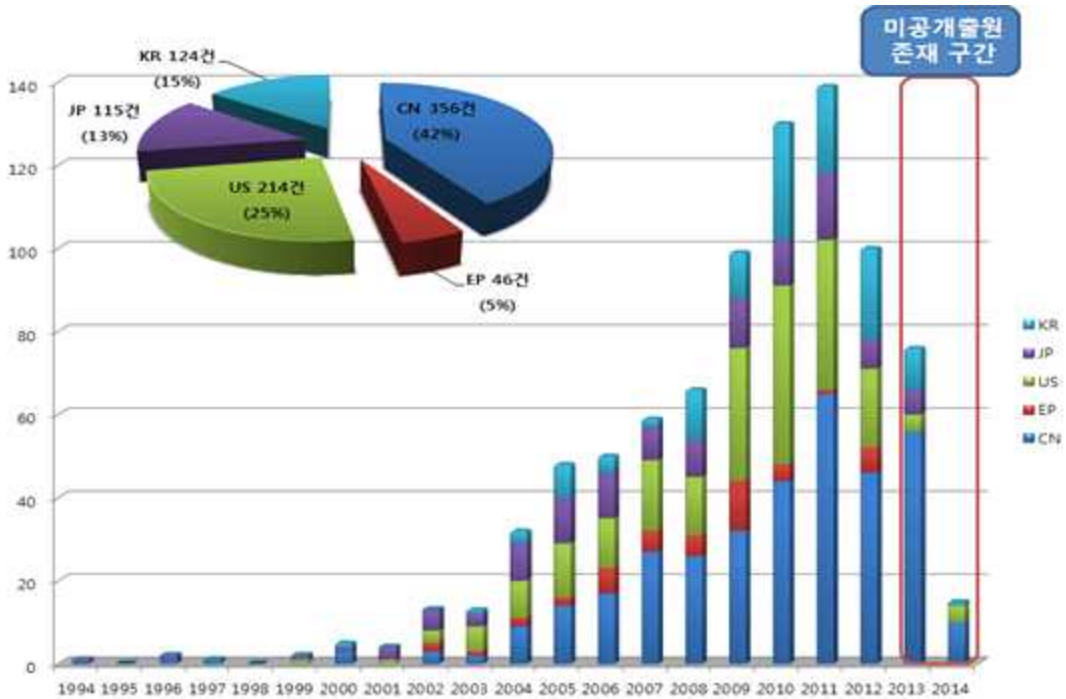


그림 22. CNT 기반 결로방지 시스템 관련 기술의 국가별 점유율 및 특허건수 추이

- CNT 발열체를 이용한 결로방지 시스템 관련 기술에 관한 특허출원은 전세계적으로 2000년대 초중반에 급증한 후 다시 2000년대 후반에 들어오면서 다시 출원건수 급증하였지만 2012년도에는 출원건수가 급격히 하락한 것으로 확인된다.
- 특히, 중국 356건으로 중국의 특허출원이 전 세계 특허출원건수의 42% 정도를 차지하며 전 세계 특허동향을 주도하고 있는 것으로 보인다.
- 또한, 2000년대 후반에 들어오면서 다른 국가의 특허출원건수의 증가 속도에 비해 중국의 특허출원건수가 급격히 증가하는 추세를 보이고 있으므로, 전 세계 기업체들은 중국 시장을 주요 타겟 시장으로 보고 있는 것으로 예측된다.

- 한편, 한국의 특허출원 건수는 전 세계 총 출원건수의 15%에 불과하나 2000년대 후반에 들어서는 출원건수가 급격히 성장하고 있어 국내의 연구개발이 활발히 진행되고 있는 것으로 추정된다.

□ 주요 출원인 현황



그림 23. 한국 주요 출원인 TOP 10

- 한국은 미국 기업인 어플라이드 나노스트럭처드 솔루션스가 가장 많은 한국출원을 한 것으로 확인되었고, 출원건수가 많은 상위 회사들이 대부분 한국의 회사들로서 현재 전체적으로 해외 기술력에 대한 의존도가 다소 낮은 것으로 보이고, 자국 기업체들의 연구개발도 활발히 진행되는 것으로 보인다.

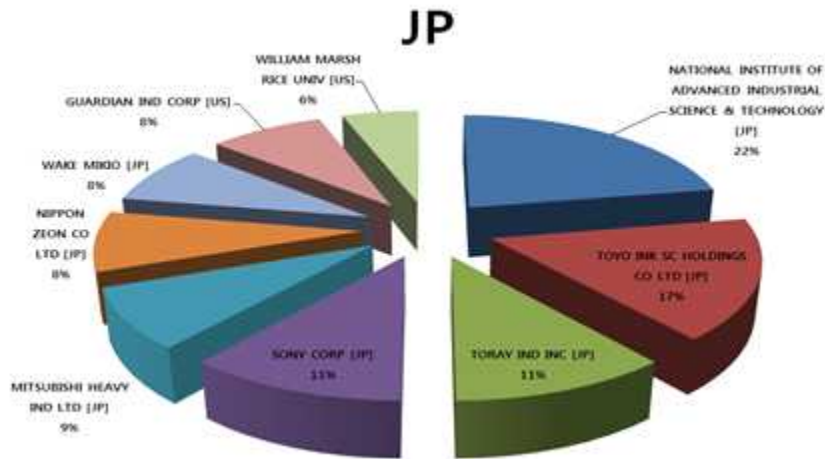


그림 24. 일본 주요 출원인 TOP 10

- 일본은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10이 대부분 자국 기업체인 것으로 확인되었고, 이로써 일본은 자국 기술력이 우수하여 외국 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 낮은 것으로 확인된다. 또한, 세계 기술흐름을 주도하는 일본 기업체들의 특허 동향을 주기적으로 모니터링하여 해당 기술분야에서의 기술발전 흐름을 간접적으로 유추하고, 이를 토대로 연구개발의 방향을 설정할 필요가 있다.

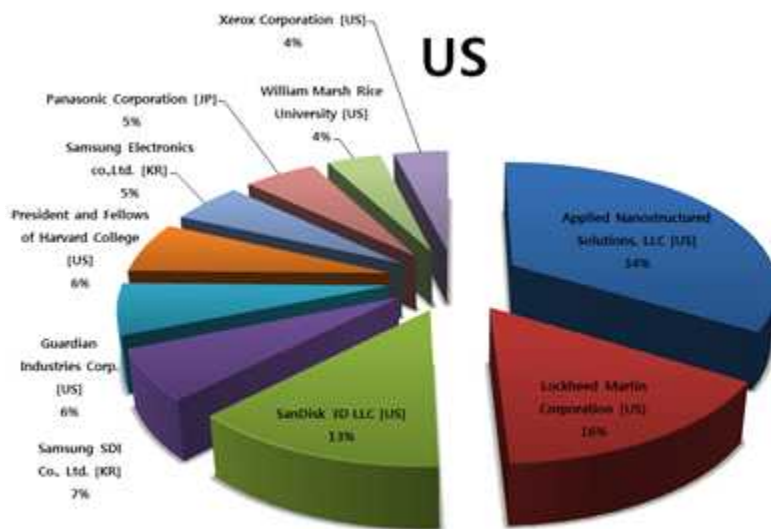


그림 25. 미국 주요 출원인 TOP 10

- 미국은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10이 대부분 자국 기업체인 것으로 확인되었고, 이로써 미국은 자국 기술력이 우수하여 외국 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 낮은 것으로 확인된다.

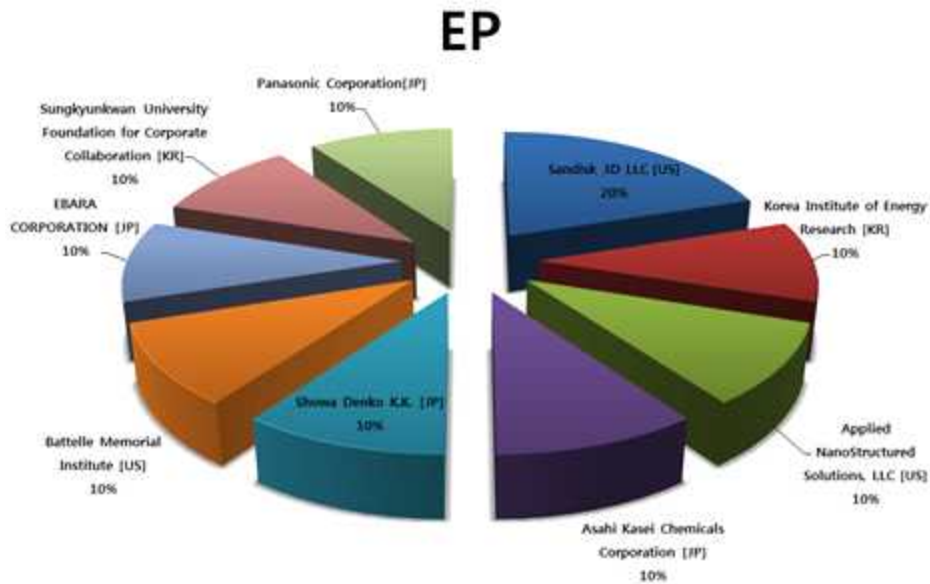


그림 26. 유럽 주요 출원인 TOP 10

- 유럽은 특허출원을 가장 많이 하고 있는 주요 출원인 TOP 10가 모두 외국 기업체로 나타났으므로, 유럽연합 자체 기술력이 낮고, 해외 기술력 및 제품 수입에 대한 의존도가 높은 것으로 확인된다. 나아가, 해외 기업체들은 유럽 시장을 주요 타겟 시장으로 고려하고 있는 것으로 예측된다.

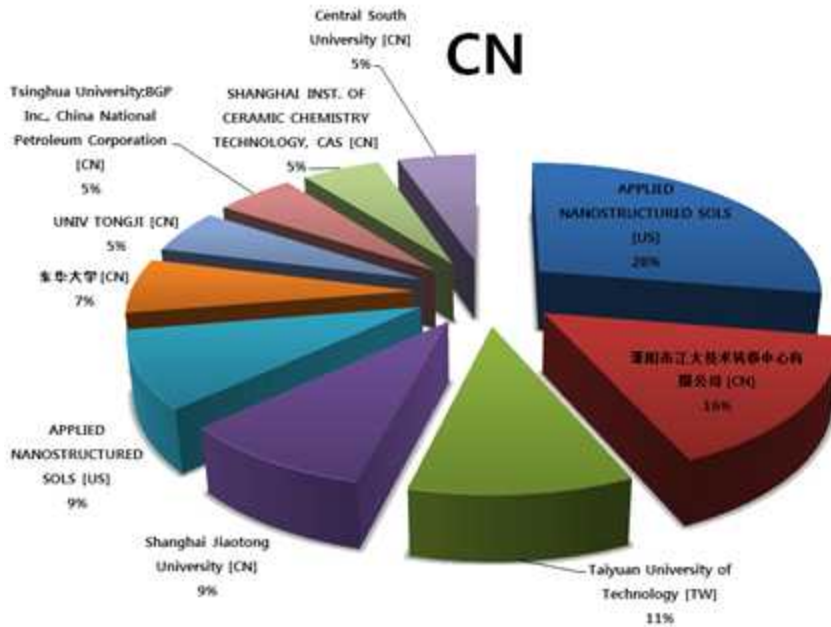


그림 27. 중국 주요 출원인 TOP 10

- 중국은 전체 출원 중 내국인 출원 비중이 낮은 반면 주요 출원인에는 다수의 자국 기업체가 포함되어 있는 것으로 확인되었다. 이로부터 해당 기술분야에 대한 자국 기업체들의 연구개발이 활발히 이루어지고 있는 동시에, 외국 기업체들도 역시 중국 시장을 주요 타겟 시장으로 고려하고 있는 것으로 예측된다.

## 4. CNT 소재/중간재 DB

### 4-1. CNT 소재 DB

#### 1) 요약

- 수요연계 개방형 탄소나노튜브 상용화 기술개발사업의 주요 개발 품목인 1) 모바일용 CNT 하이브리드 방열시트, 2) Graphite 대체 레독스 흐름전지용 CNT기반 Bipolar plate, 3) CNT 기반 발열체를 이용한 결로방지 시스템 별로, 중간재 제조 시 사용한 CNT를 중심으로, 국내외 CNT 원소재의 물성특성 DB를 구축코자 하였다.
- 국내 CNT 제조사별, 그레이드별 CNT 분말의 길이, 직경, 결정성, 순도, 겉보기 밀도 및 젖음성에 관한 데이터는 이를 활용하는 중간재 개발 업체 및 연구 기관 등에 제공됨으로써 국내 CNT 제품화에 도움이 될 것이다.
- 국내 주요 4개 CNT 제조사의 CNT 샘플 12종 및 이들과 비교하기 위한 국내외 3종의 CNT를 선별하여 CNT 원소재를 확보, 상기의 분석대항 물성에 대해서 분석하였다.

## ■ CNT DB 구축 대상 제품

표 4. CNT DB 구축 대상 제품

제조사	샘플명	형태(육안관찰)	형상(SEM)
OCSiAl	TUBALL (SWCNT)	Powder	-
C-Tube	C-120	Powder	-
Nanocyl	NC-7000	Powder	-
(주)카본나노텍	CNT Regular	Powder	entangled
(주)카본나노텍	CNT MR99	Powder	entangled
금호석유화학	K-Nanos-100P	Powder	aligned
금호석유화학	K-Nanos-100T	Pellet	aligned
JEIO	JT-8	Fluffy powder	more aligned
JEIO	JT-8C	Fluffy powder	more aligned
JEIO	JT-10	Powder	entangled
JEIO	JT-11	Powder	more aligned
JEIO	JT-20	Powder	more entangled
한화 케미칼	CM-95	Powder	entangled
한화 케미칼	CM-150	Powder	less entangled
한화 케미칼	CM-250	Powder	less entangled



## ■ 분석 대상 물성 항목

표 5. 분석 대상 물성 항목

분석 대상 물성	단위	분석 Tool	표준규격 유/무	평가 방법 및 규격
길이	μm	SEM	-	SEM image로 길이 측정 및 평균계산
직경	nm	TEM	-	TEM image로 직경 측정 및 평균계산 (N≈100)
G/D ratio	-	RAMAN	-	CNT powder의 RAMAN spectra로 임의의 3지점의 I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> 평균계산
순도	%	TGA	-	TGA 데이터에서 반응 후 Residue%로 Purity%계산
겉보기 밀도	g/ml	메스실린더	ASTM 1895-96 ASTM 329-98	메스실린더를 이용한 부피 및 질량 측정 후 밀도 계산
젖음성	-	SIGMA 700	-	Washburn 식을 이용한 $C \cos \theta$ 계산

## ■ 탄소나노튜브 요약 분석표

표 6. 탄소나노튜브 요약 분석표

■ : 측정값    ■ : 제조사 제공 TDS (Technical data sheet)

샘플 #	길이 (μm)	직경 (nm)	I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> ratio (unit)	순도 (wt%)	겉보기 밀도 (g/ml)	젖음성 (Ccos θ)	형태(육안)
TUBALL	> 5	1.8±0.4	13.78±0.69 (30.5±2.3)	75	3.68×10 <sup>-2</sup>	3.7×10 <sup>-2</sup>	Powder
C-120	1~25	10~40	0.70±0.01	> 95	3.84×10 <sup>-2</sup> (3~6×10 <sup>-2</sup> )	3.5×10 <sup>-2</sup>	Powder
NC-7000	1.5	9.5	0.67±0.01 (0.41±0.03)	90	4.93×10 <sup>-2</sup>	4.3×10 <sup>-2</sup>	Powder
CNT Regular	10~30	12.4±3.9	0.66±0.06	82	7.72×10 <sup>-2</sup>	3.4×10 <sup>-2</sup>	Powder
CNT MR99	10~30	13.7±4.5	0.73±0.09	84	5.41×10 <sup>-2</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>	Powder
K-Nanos-100P	20~50 avg.26	13.7±3.7 (8~15)	0.72±0.04 (0.7~1)	92 (~95)	3.97×10 <sup>-2</sup> (0.015~0.04)	4.6×10 <sup>-2</sup>	Powder
K-Nanos-100T	20~50 avg.26	13.8±4.1 (8~15)	0.79±0.05 (0.7~1)	92 (~95)	1.13×10 <sup>-1</sup> (0.06~0.14)	2.2×10 <sup>-2</sup>	Pellet
JT-8	100~200 100~200	7.5±2.5 (7~9)	0.73±0.07	90 (98.5)	7.51×10 <sup>-3</sup> (0.008~0.01)	4.4×10 <sup>-2</sup>	Fluffy powder
JT-8C	100~200 100~200	5.8±1.9 (7~9)	0.78±0.02	97 (98.5)	1.10×10 <sup>-1</sup> (0.07~0.08)	7.3×10 <sup>-2</sup>	Fluffy powder
JT-10	50~100 20~100	10.5±3.7 (9~11)	0.63±0.01	92 (95~97)	4.11×10 <sup>-2</sup> (0.04~0.06)	5.3×10 <sup>-2</sup>	Powder
JT-11	20~80 10~50	6.1±1.9 (7~9)	0.75±0.08	87 (98)	1.10×10 <sup>-2</sup> (0.009~0.01)	3.9×10 <sup>-2</sup>	Powder
JT-20	30~100 20~100	13.8±5.2 (15~25)	0.70±0.06	92 (95~98)	5.06×10 <sup>-2</sup> (0.04~0.06)	2.6×10 <sup>-2</sup>	Powder
CM-95	5~100 3~100	12.1±4.2	0.70±0.01	93~97	8.07×10 <sup>-2</sup> (5~10×10 <sup>-2</sup> )	2.2×10 <sup>-2</sup>	Powder
CM-150	20~200 10~150	15.4±5.0	0.69±0.03	87~93	3.82×10 <sup>-2</sup> (3~7×10 <sup>-2</sup> )	2.9×10 <sup>-2</sup>	Powder
CM-250	100~300 250	13.4±3.6	0.66±0.02	92~96	8.00×10 <sup>-3</sup> (1~2×10 <sup>-2</sup> )	1.3×10 <sup>-2</sup>	Powder

## 2) CNT의 길이 DB

### ■ 분석 방법 및 표준 규격

- 각각의 탄소나노튜브 시료마다 600, 3,000, 6,000, 30,000, 60,000, 200,000배의 배율에서 SEM 사진을 측정한다. 측정한 SEM 사진으로부터 탄소나노튜브의 형상을 파악하고 고배율에서 탄소나노튜브의 형상을 more aligned, aligned, less aligned, less entangled, entangled, more entangled 총 6단계로 구분해 나타낸다.
- Aligned 탄소나노튜브는 정렬된 나노튜브를 기준으로 길이 범위를 정하고, entangled 탄소나노튜브는 측정에 어려움이 있으므로 번들 크기로 길이의 범위를 정한다.

### ■ 분석 장비

- 기기명 : Quanta250FEG
- 배율 : x600, x3,000, x6,000, x30,000, x60,000, x200,000
- 가속전압 : 200kV



그림 28. Quanta250FEG 현미경 사진(출처: www.rimerc.cn/)

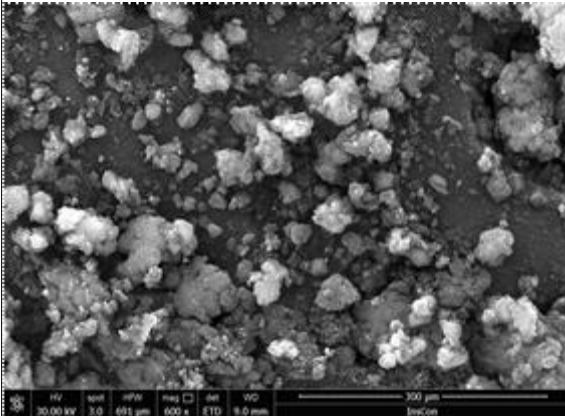
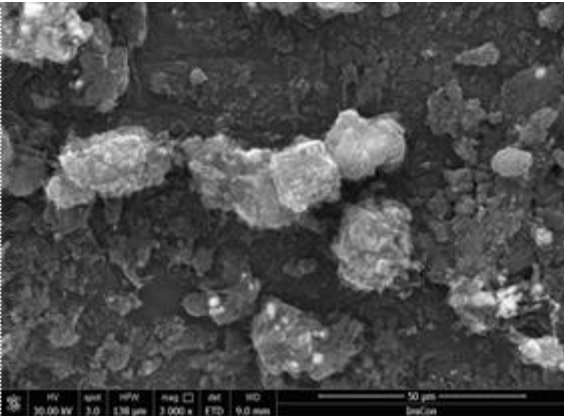
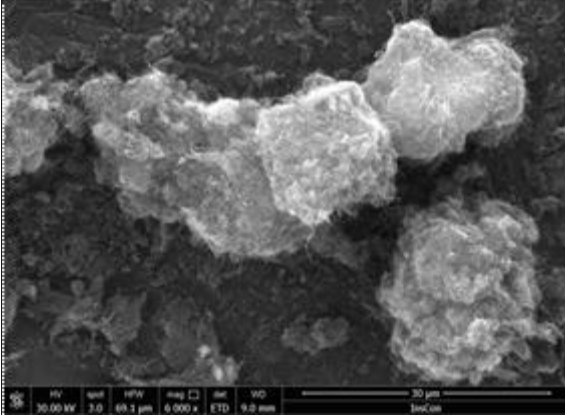
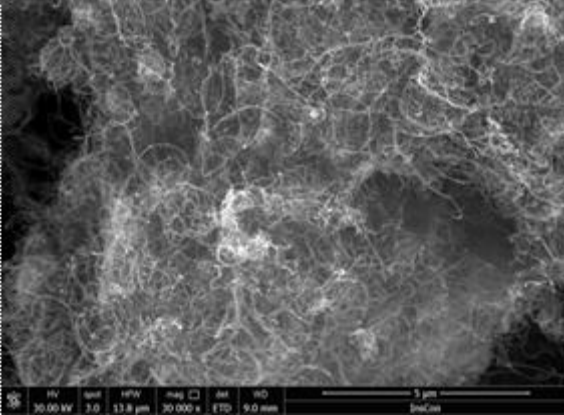
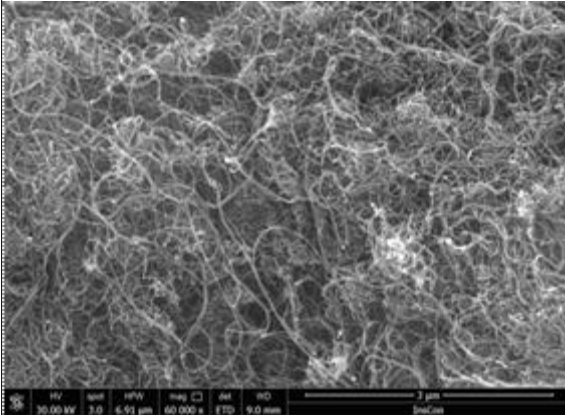
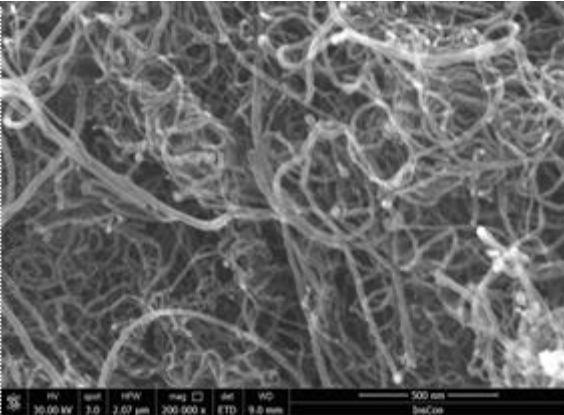
## ■ 시료 준비

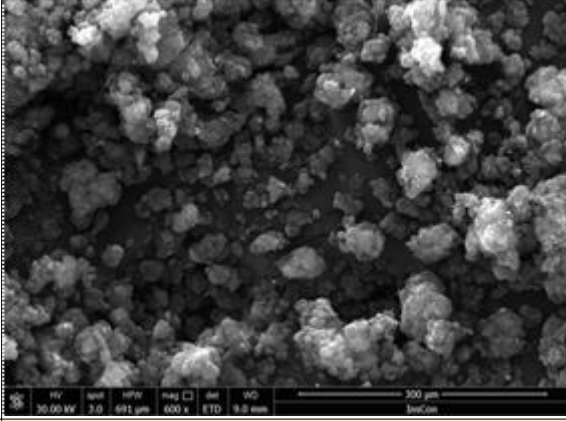
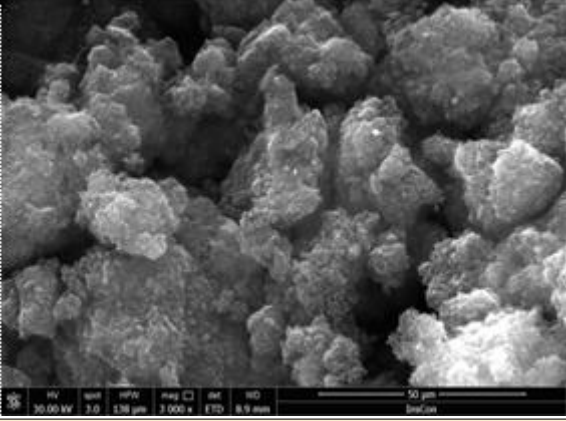
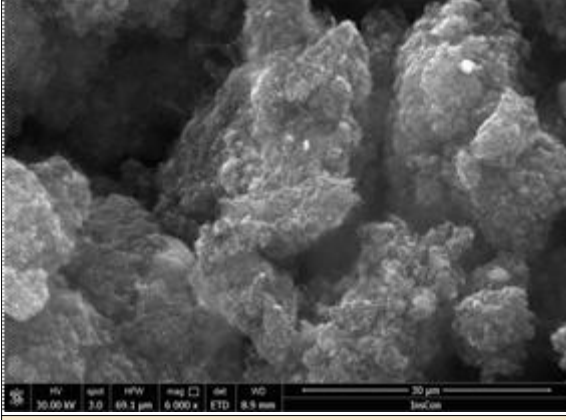
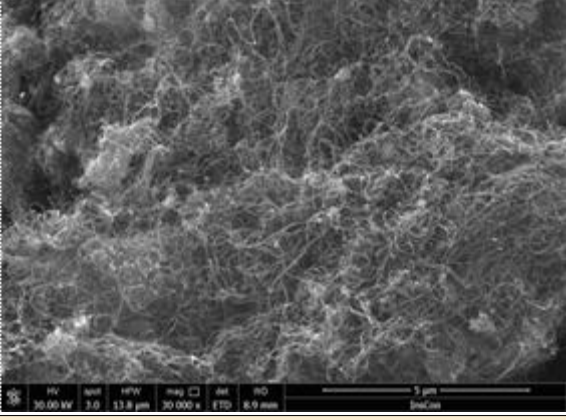
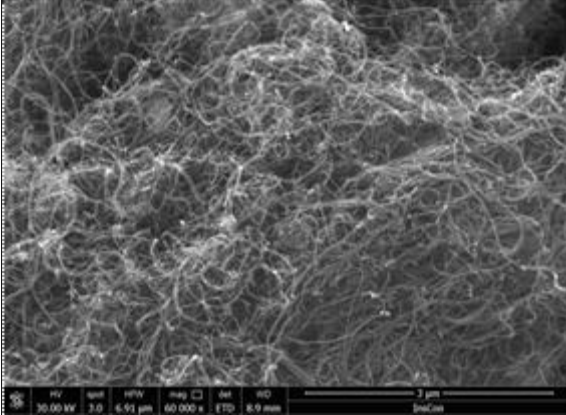
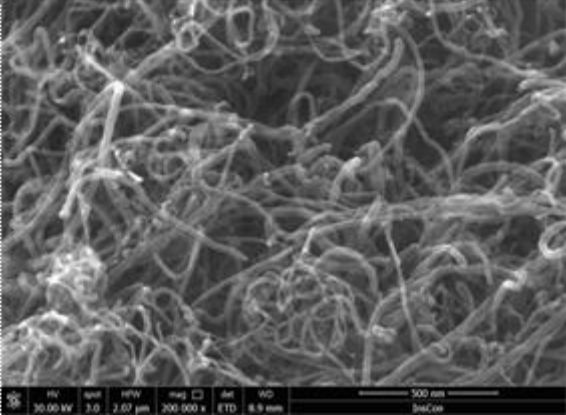
- 샘플장착홀더에 카본 테이프를 붙여준다. 분말형태의 탄소나노튜브 시료를 테이프위에 부착될 수 있도록 하되 시료의 형상에 영향이 가지 않도록 짝 누르는 등의 힘을 주지 않고 부착시킨다.
- 보통 고해상도의 사진을 얻기 위해 백금코팅을 하게 되는데 이 과정을 오래 하게 되면 나노튜브의 두께에 영향을 미치므로 보통 1분 이내로 수행한다.

## ■ 분석 결과

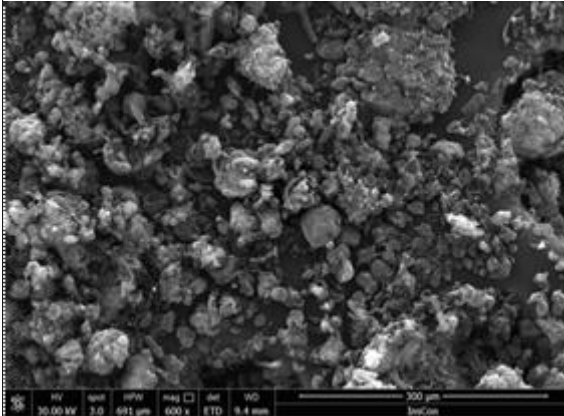
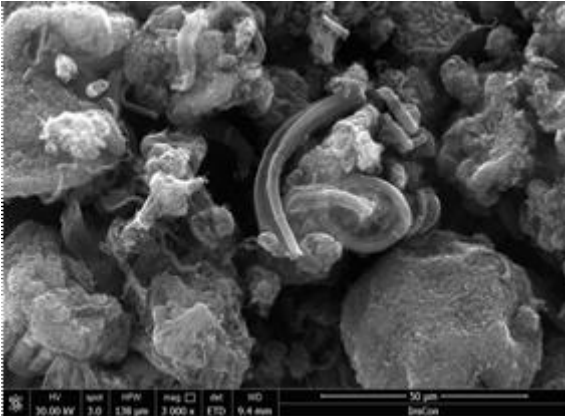
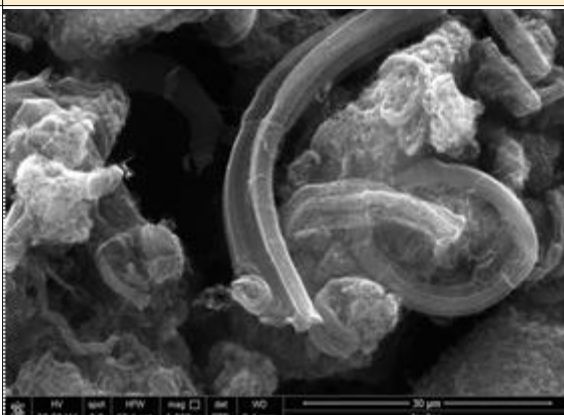
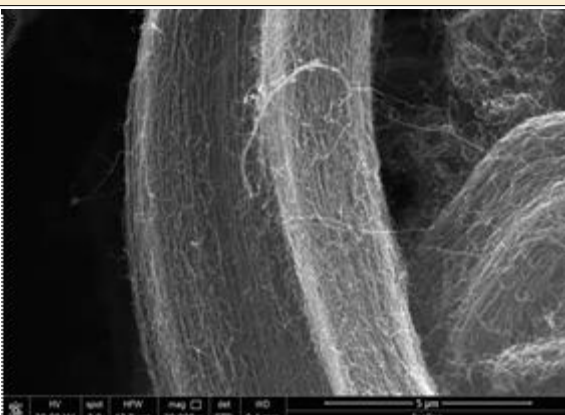
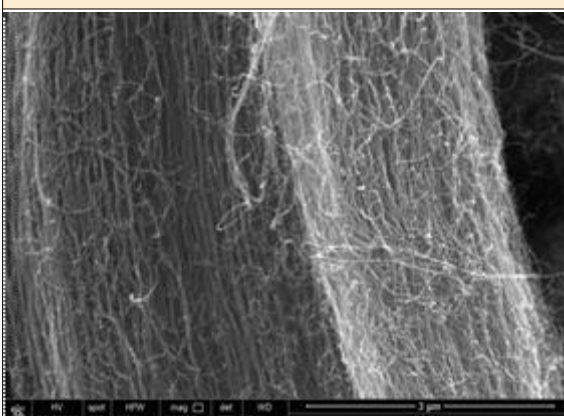
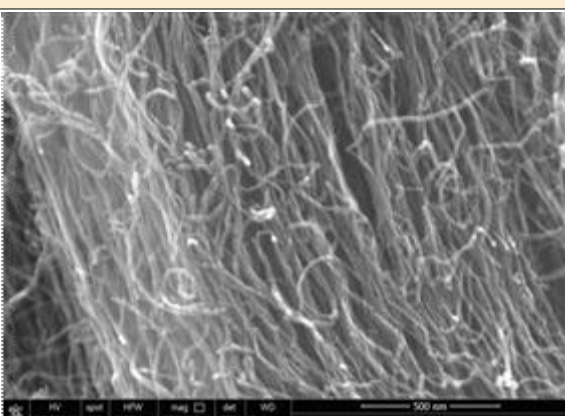
표 7. 다양한 CNT의 SEM 측정 이미지 및 길이

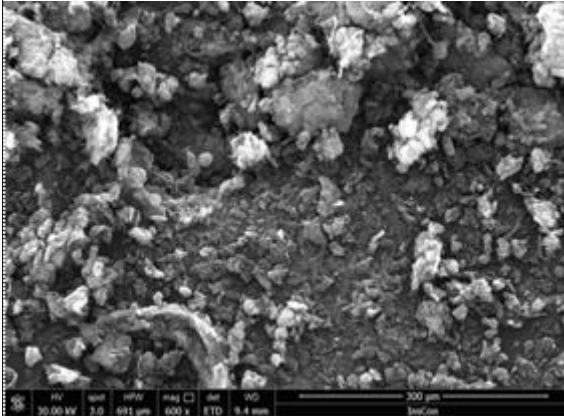
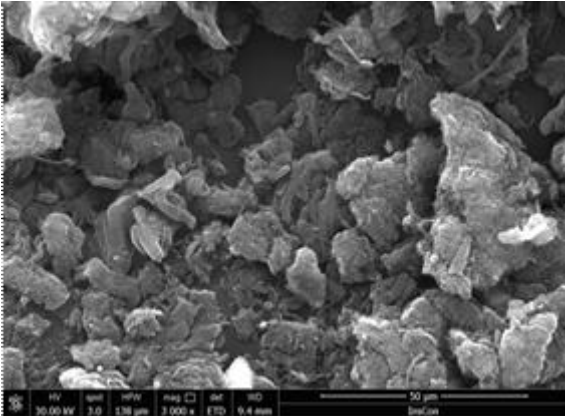
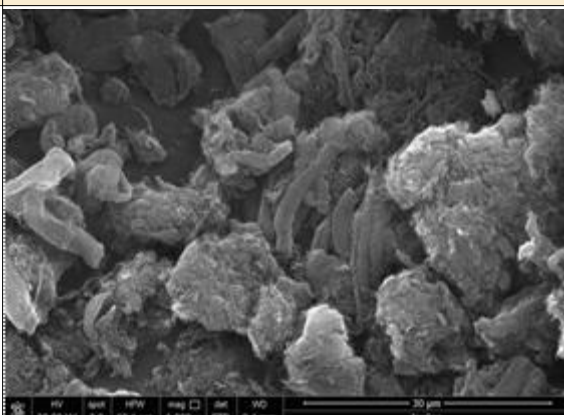
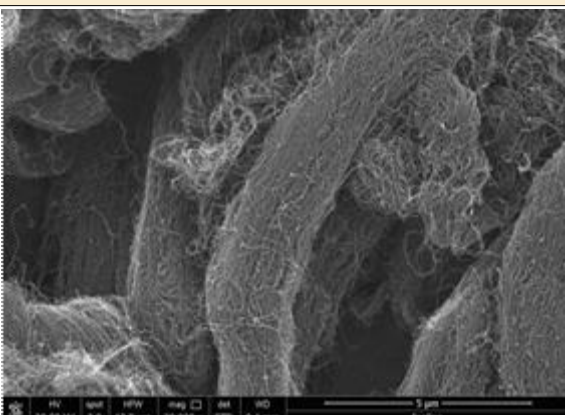
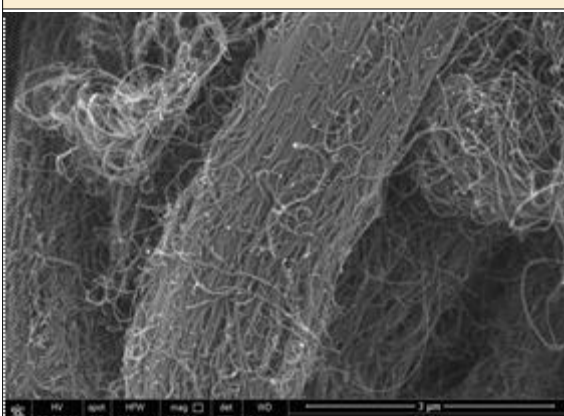
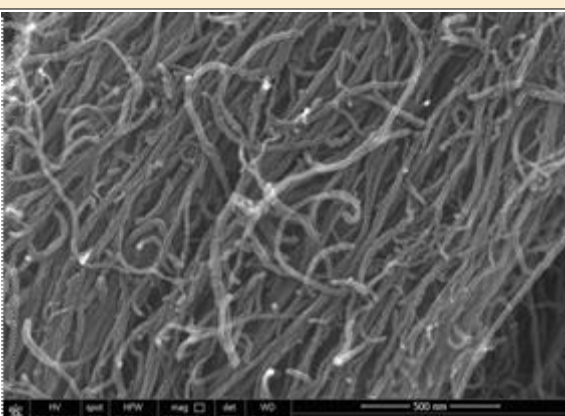
■ : 측정값    ■ : 제조사 제공 TDS (Technical data sheet)

CNT #	길이 (μm)	x 600	x 3,000
CNT Regular	10~30		
	형상	x 6,000	x 30,000
	entangled		
			

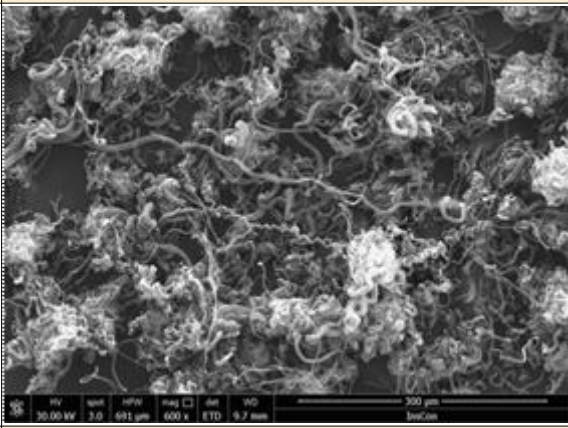
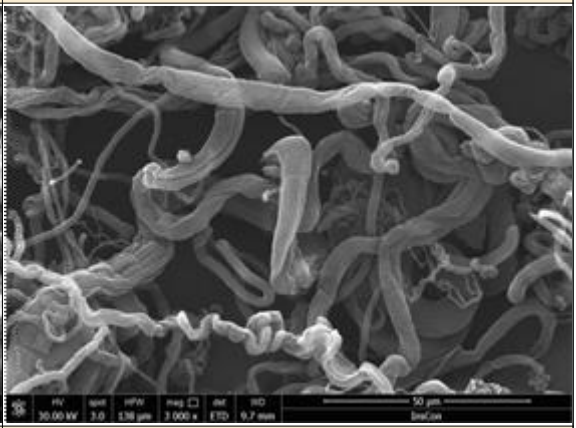
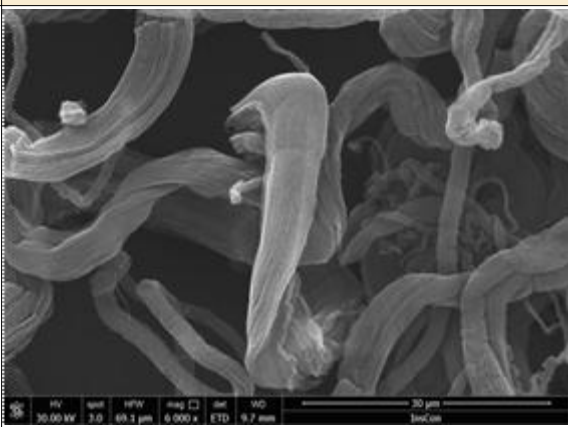
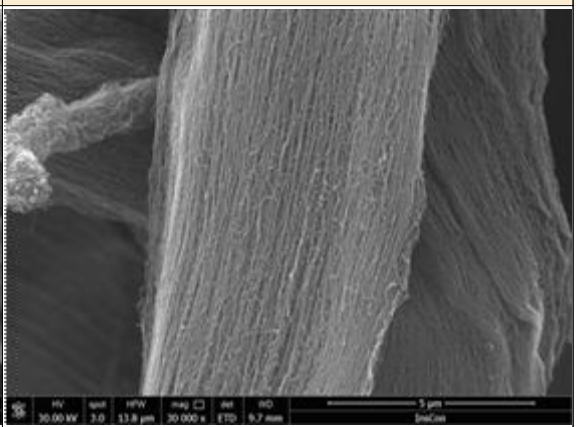
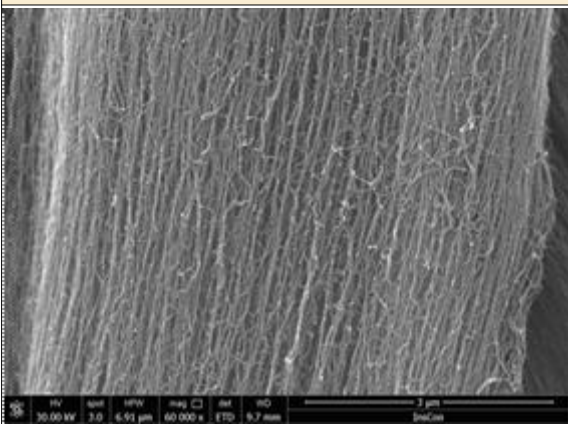
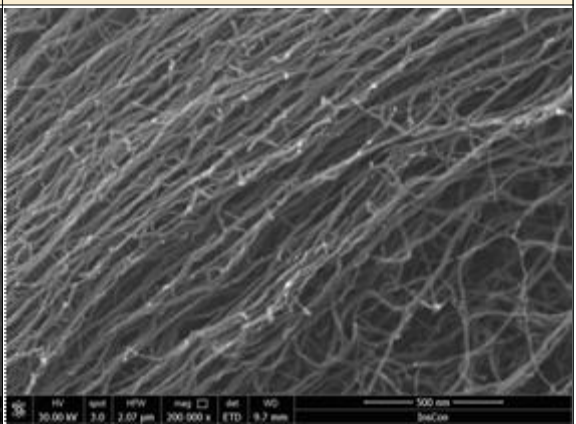
CNT MR99	길이 (μm)	x 600	x 3,000
	10~30		
	형상	x 6,000	x 30,000
	entangled		
		x 60,000	x 200,000
			

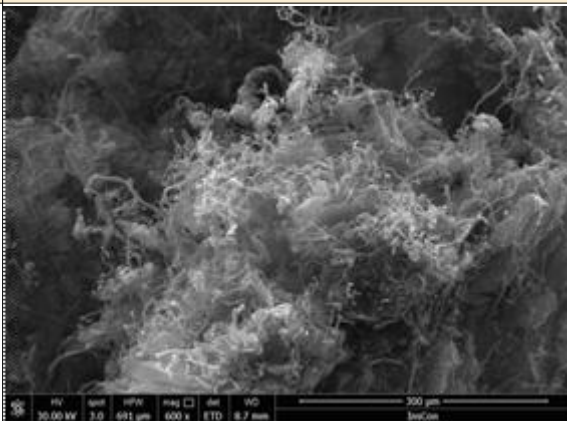
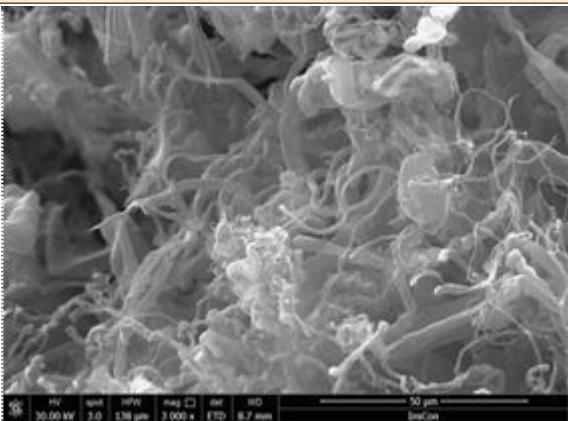
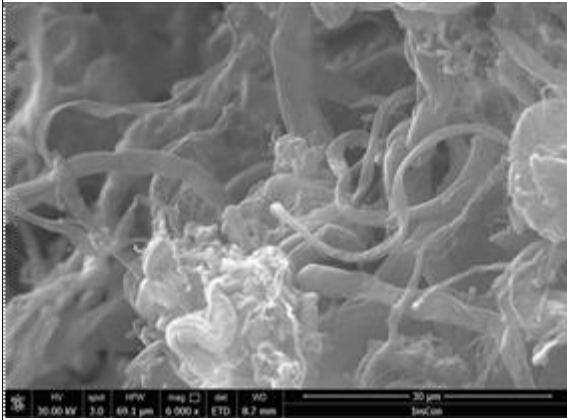
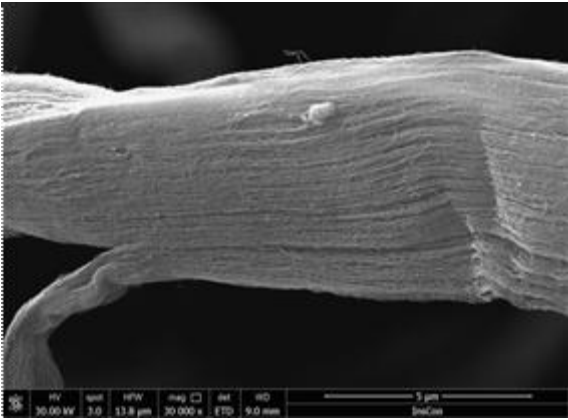
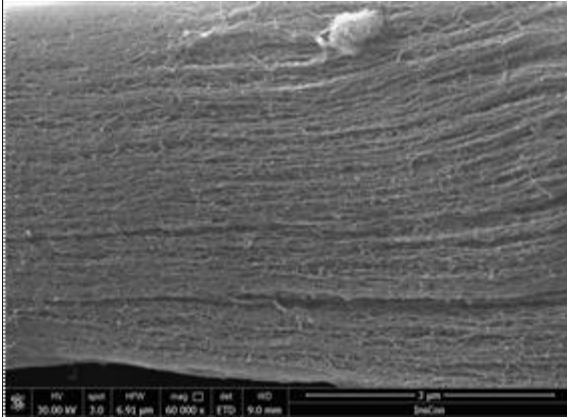
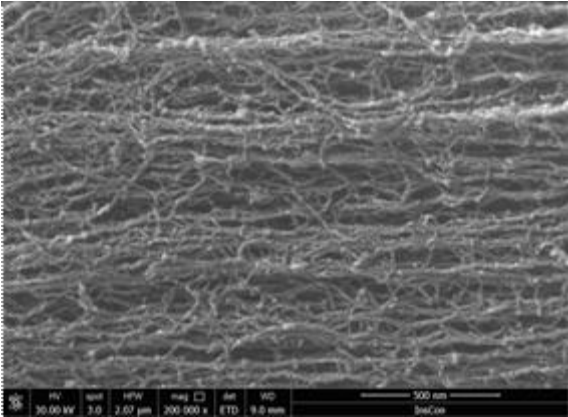


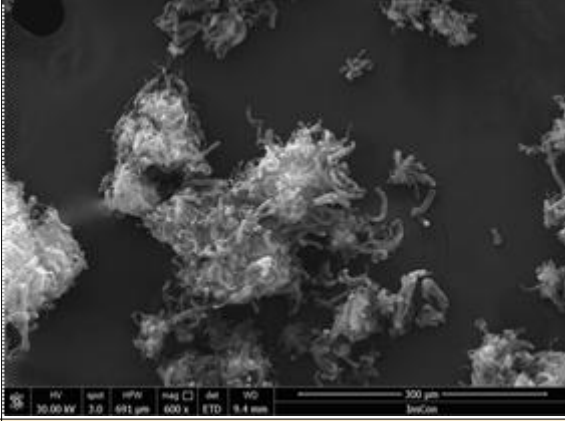
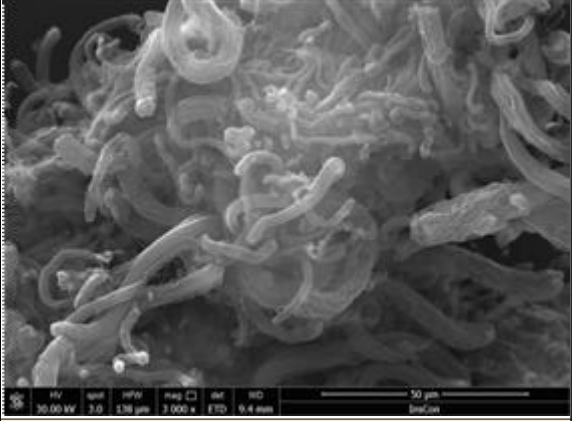

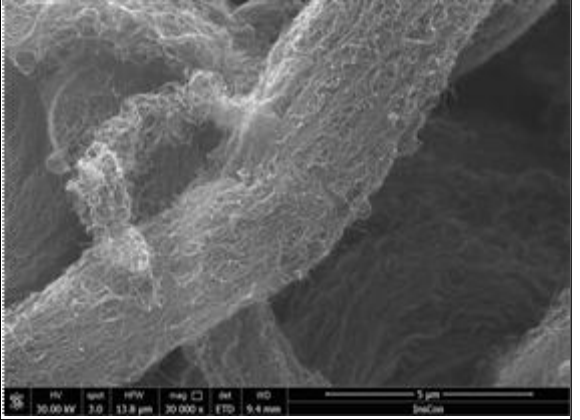
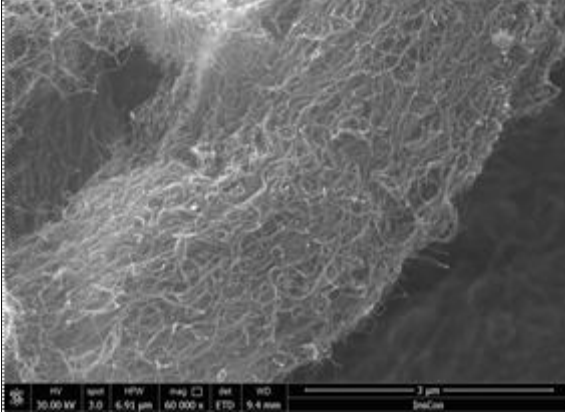
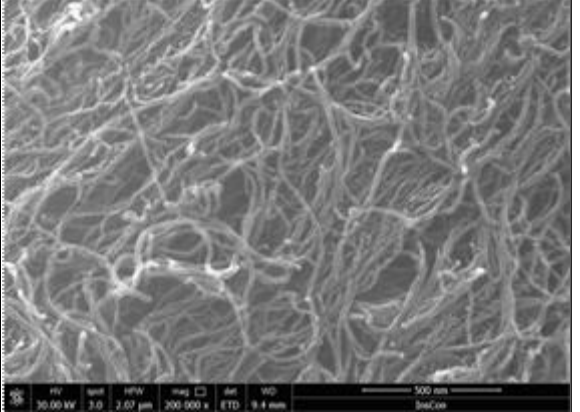
K-Nanos-100P	길이 (μm)	x 600	x 3,000
	20-50 avg.26		
	형상	x 6,000	x 30,000
	aligned		
		x 60,000	x 200,000
			

K-Nanos-100T	길이 ( $\mu\text{m}$ )	x 600	x 3,000
	20-50 avg.26		
	형상	x 6,000	x 30,000
			
	aligned	x 60,000	x 200,000
			

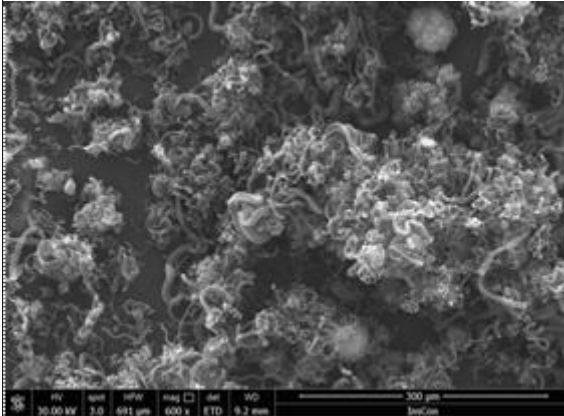
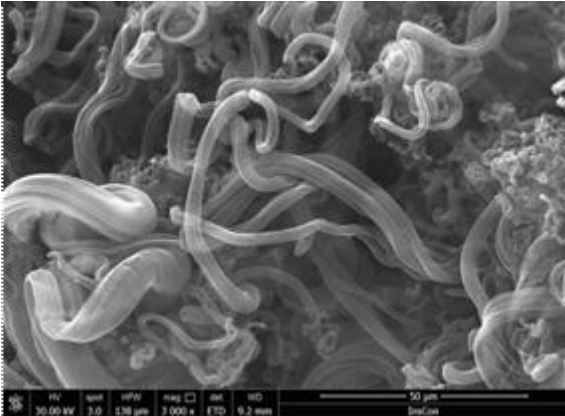
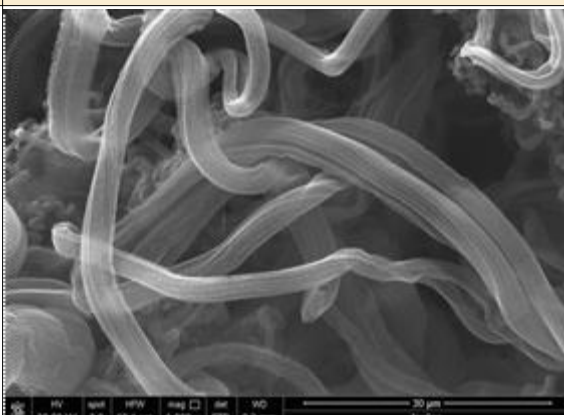
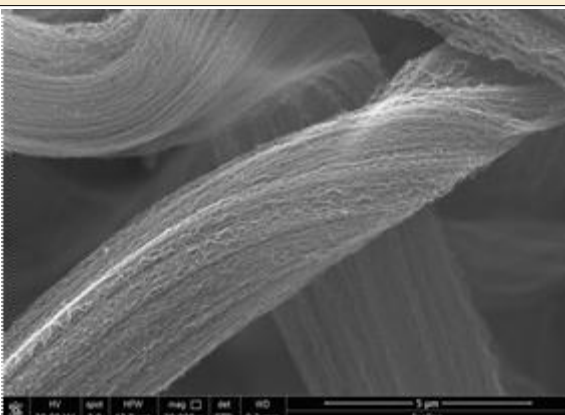
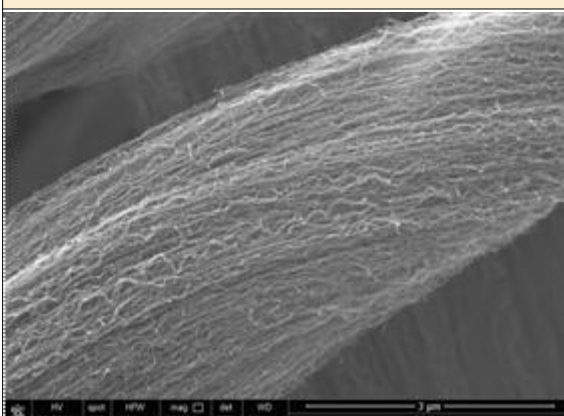
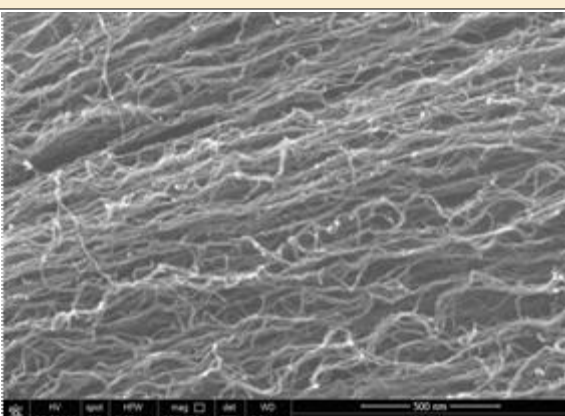


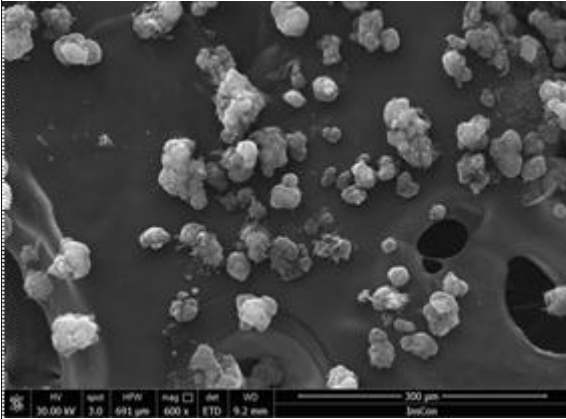
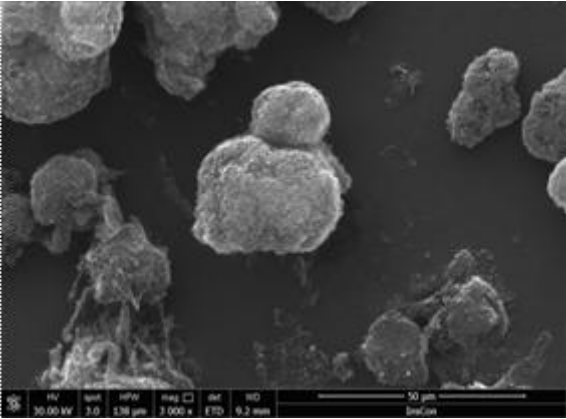
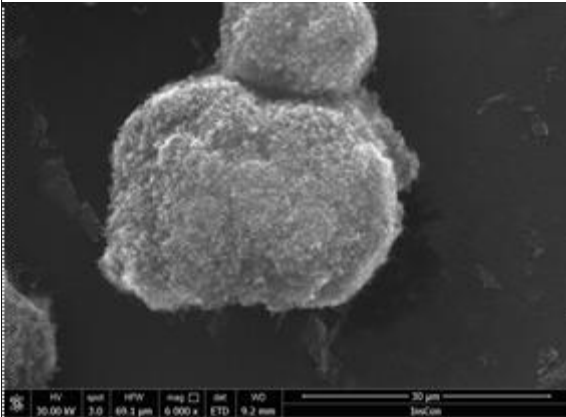
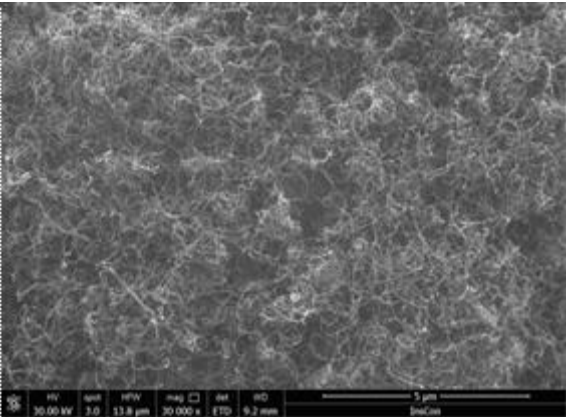
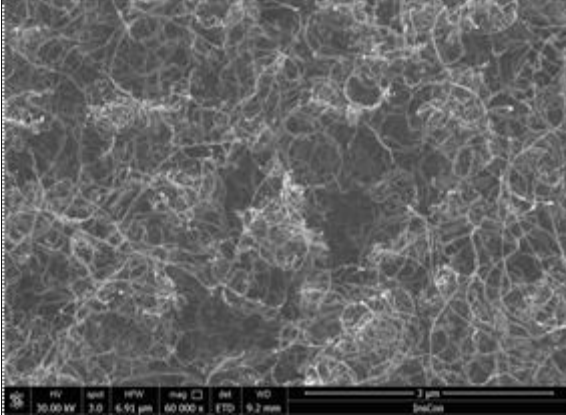
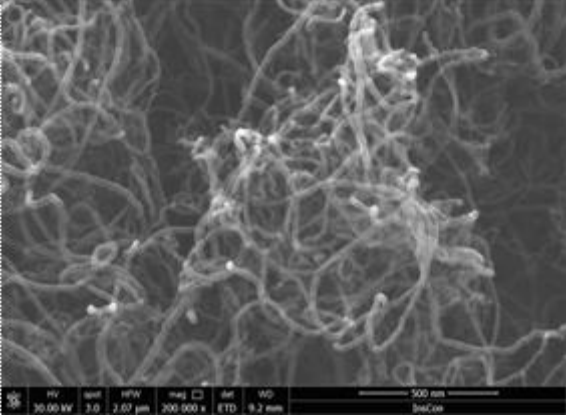
길이 ( $\mu\text{m}$ )	x 600	x 3,000
100~200 100~200		
형상	x 6,000	x 30,000
JT-8		
more aligned	x 60,000	x 200,000
		

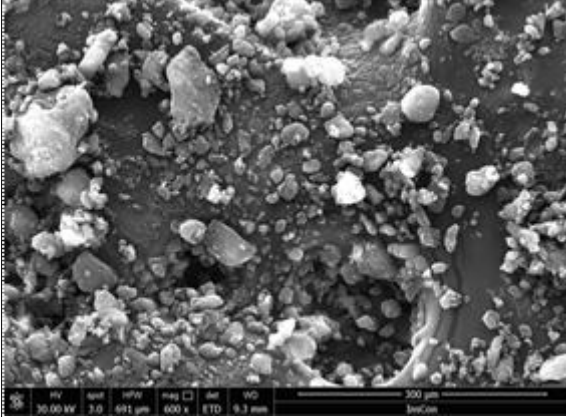
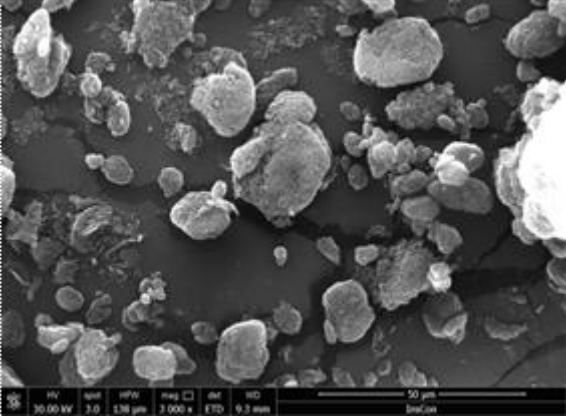
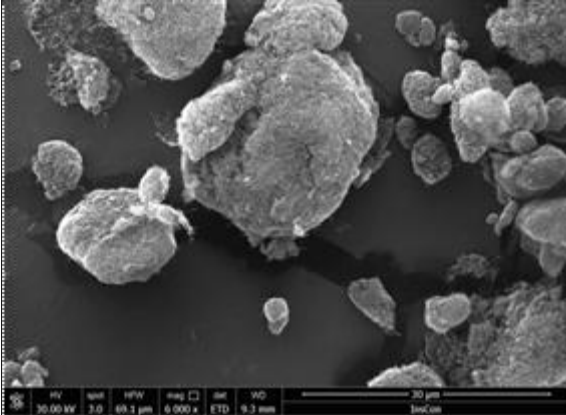
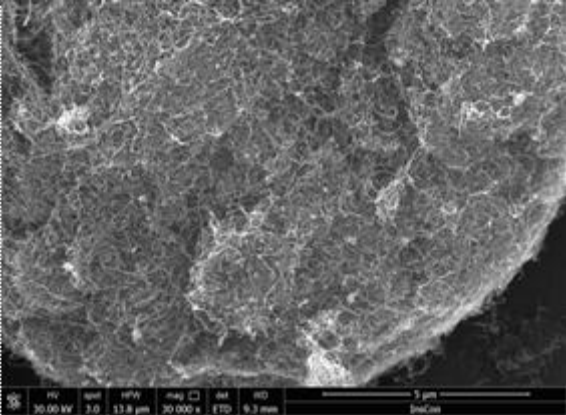
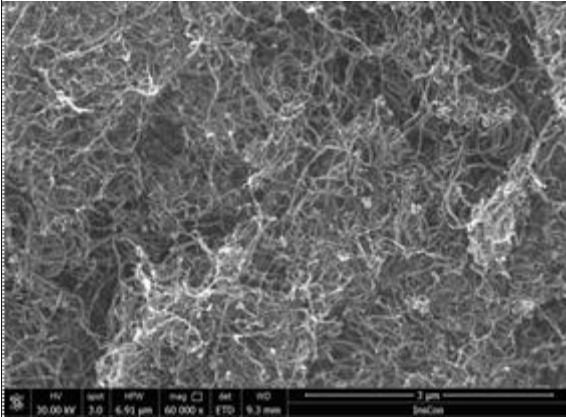
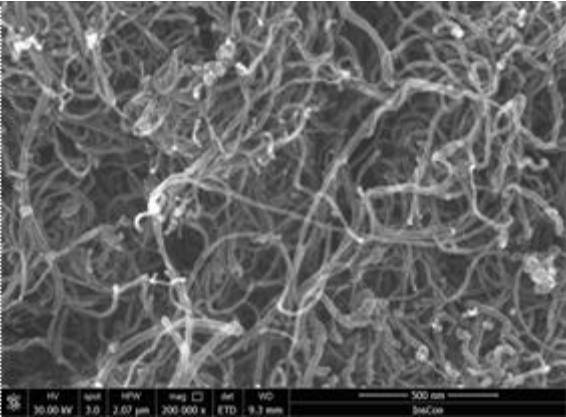
	길이 (μm)	x 600	x 3,000
	100~200 100~200		
	형상	x 6,000	x 30,000
JT-8C			
	more aligned	x 60,000	x 200,000
			

	길이 (μm)	x 600	x 3,000
	50~100 20~100		
	형상	x 6,000	x 30,000
JT-10			
	entangled	x 60,000	x 200,000
			

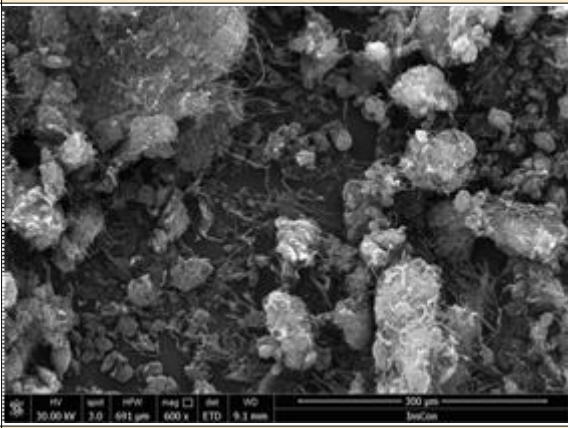
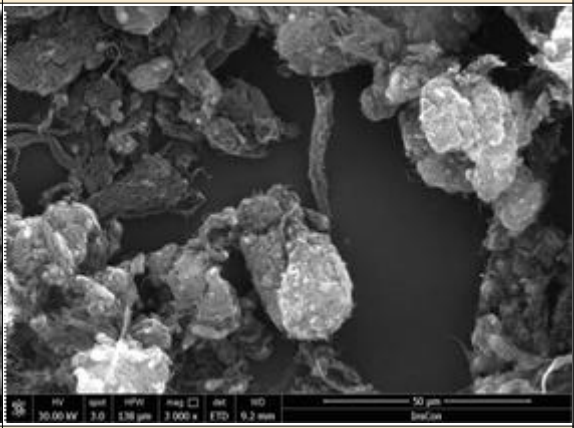
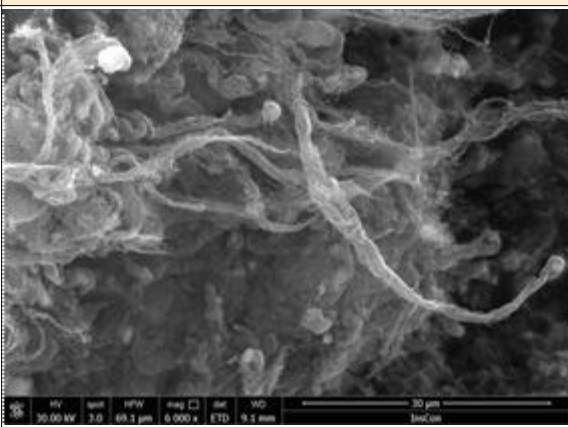
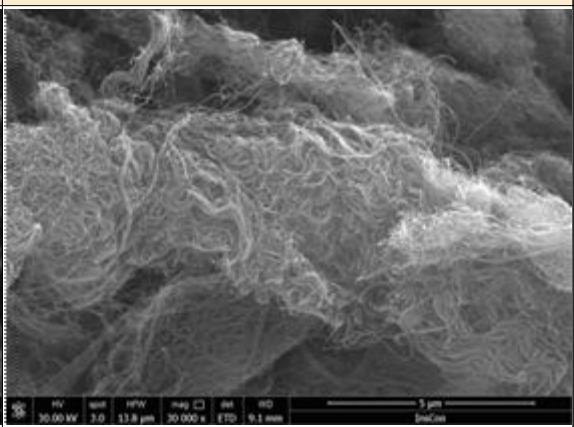
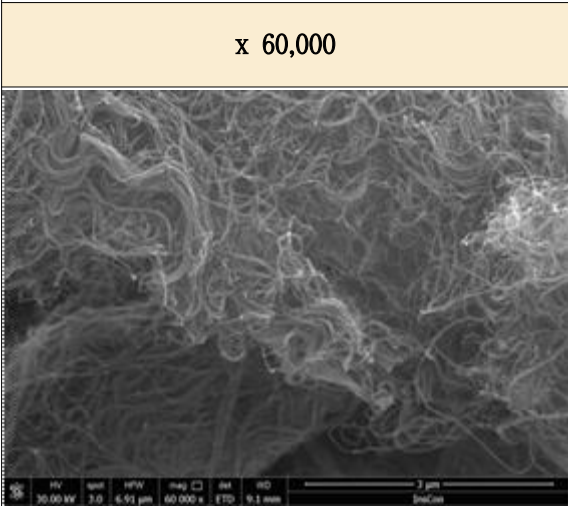
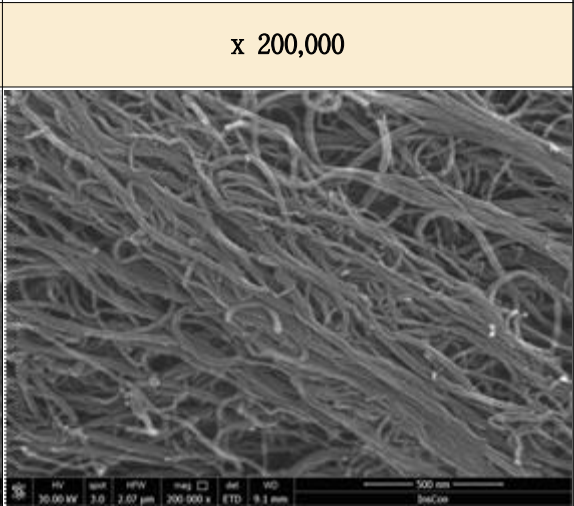


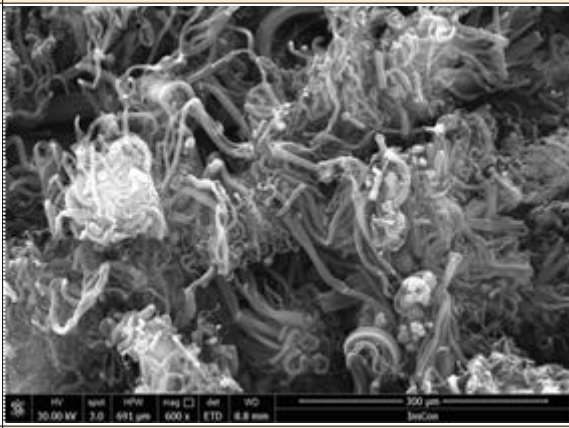
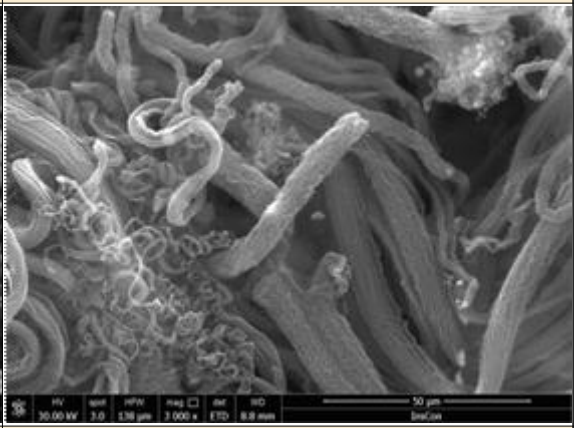
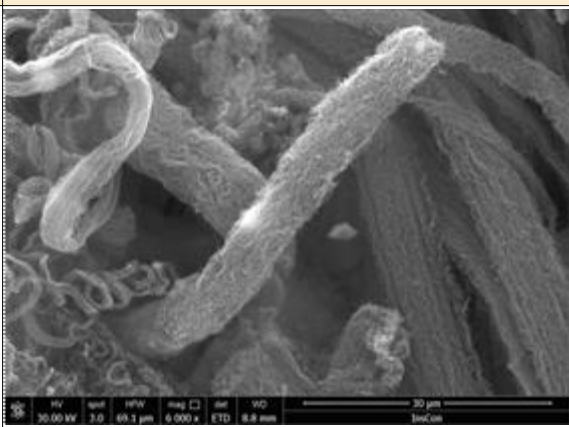
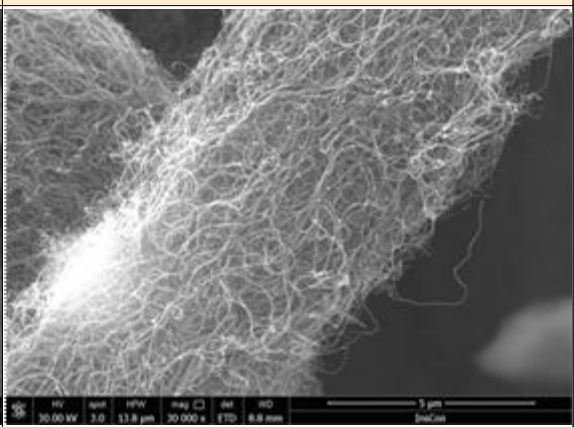
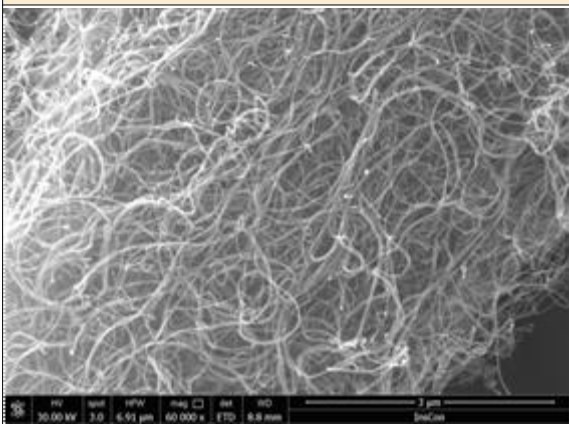
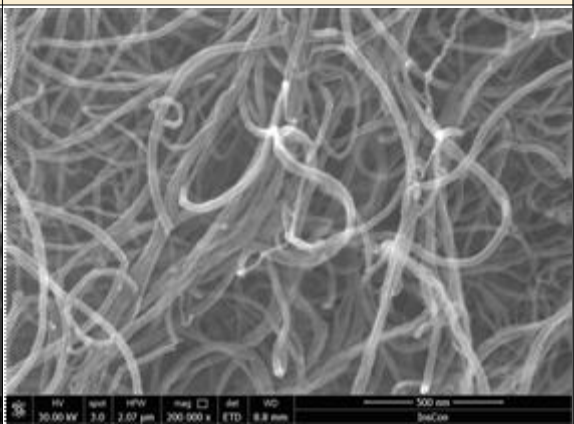
	길이 (μm)	x 600	x 3,000
	20~80 10~50		
	형상	x 6,000	x 30,000
JT-11			
	more aligned	x 60,000	x 200,000
			

	길이 ( $\mu\text{m}$ )	x 600	x 3,000
	30~100 20~100		
	형상	x 6,000	x 30,000
JT-20			
	more entangled	x 60,000	x 200,000
			

	길이 ( $\mu\text{m}$ )	x 600	x 3,000
	5~100 3~100		
	형상	x 6,000	x 30,000
CM-95			
entangled		x 60,000	x 200,000
			



길이 (μm)	x 600	x 3,000
20~200 10~150		
형상	x 6,000	x 30,000
CM -150		
less entangled		

길이 ( $\mu\text{m}$ )	x 600	x 3,000
100~300 250		
형상	x 6,000	x 30,000
CM -250  less entangled		
	x 60,000	x 200,000
		



### 3) CNT의 직경 DB

#### ■ 분석 방법 및 표준 규격

- 각각의 탄소나노튜브 시료마다 100,000배의 배율에서 여러 장의 TEM 사진을 측정한다. 측정한 TEM 사진으로부터 얻은 90~110 개의 CNT의 직경 데이터를 이용하여 평균, 표준편차를 계산하며, 이로부터 데이터의 빈도분포를 나타내기 위해 히스토그램(Histogram) 그래프를 그림으로써 데이터의 신뢰도를 높인다.

#### ■ 분석 장비

- 기기명 : TEM-ARN 2100F
- 배율 : 100,000x
- 가속전압 : 200kV



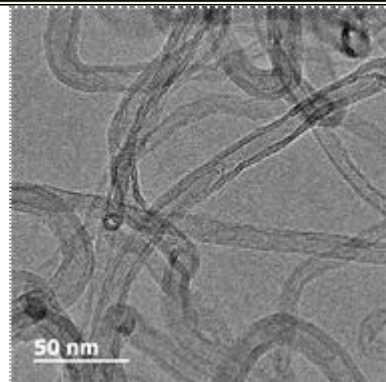
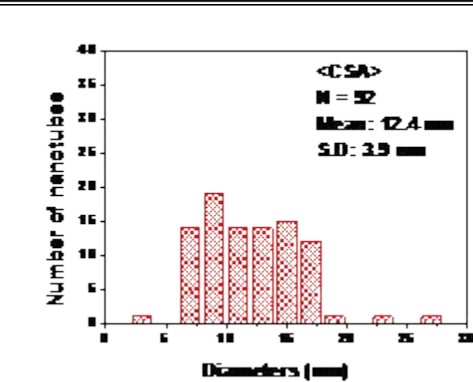
그림 29. TEM-ARN 2100F 현미경 사진  
(출처: [www.nims.go.jp/](http://www.nims.go.jp/))

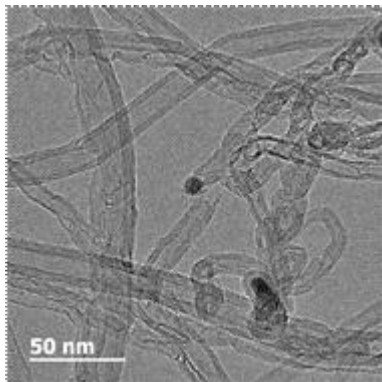
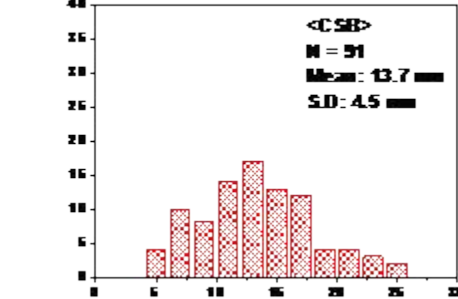
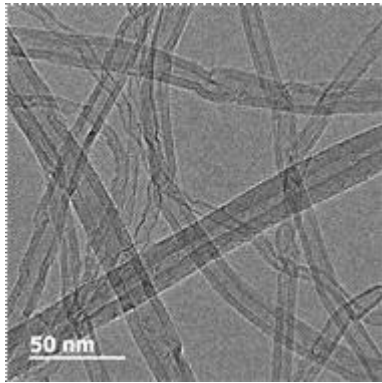
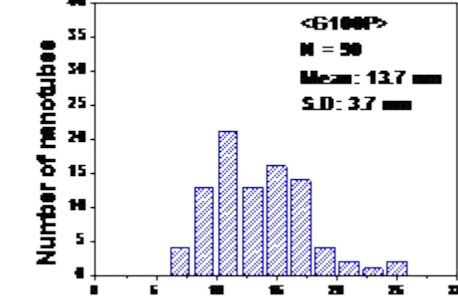
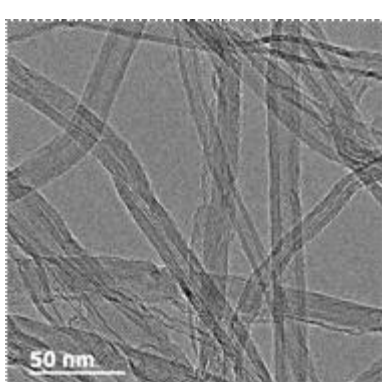
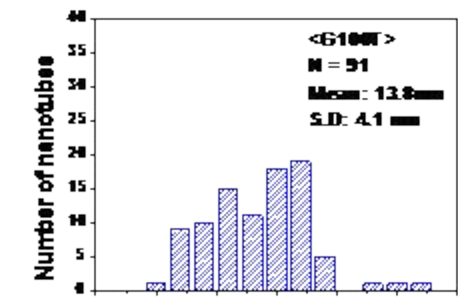
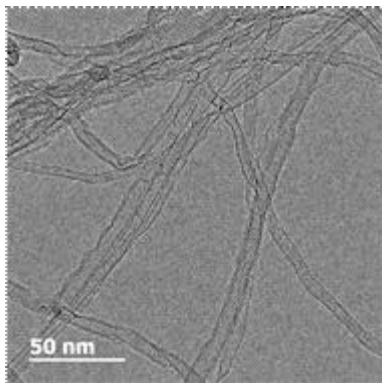
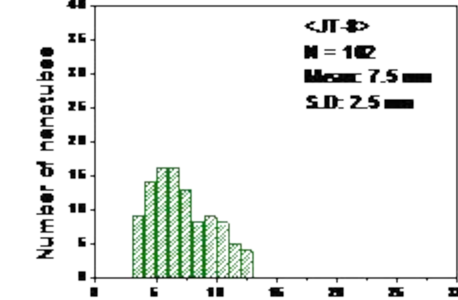
## ■ 시료 준비

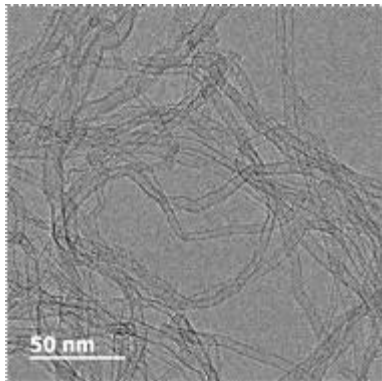
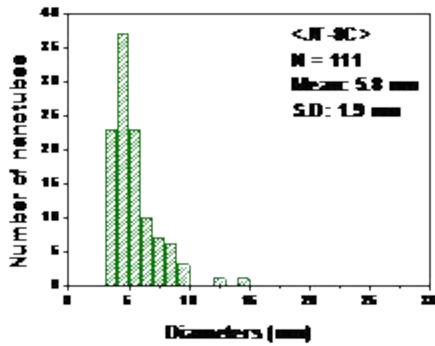
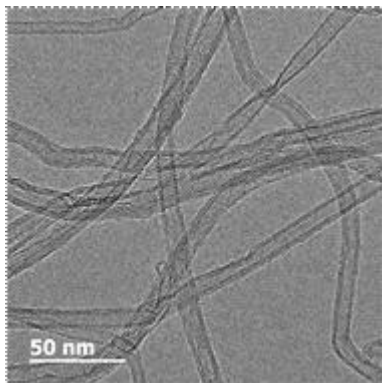
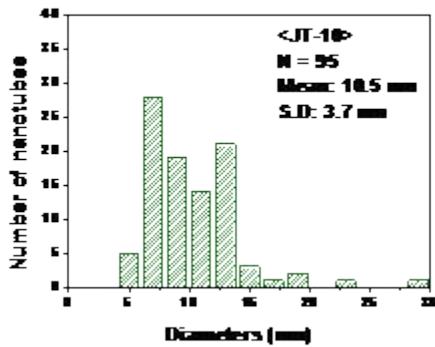
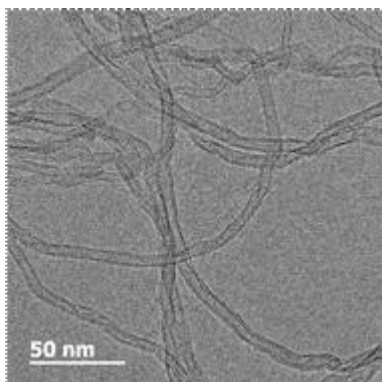
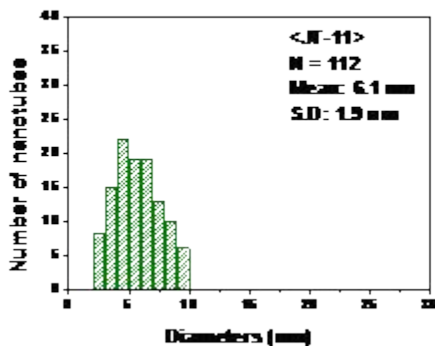
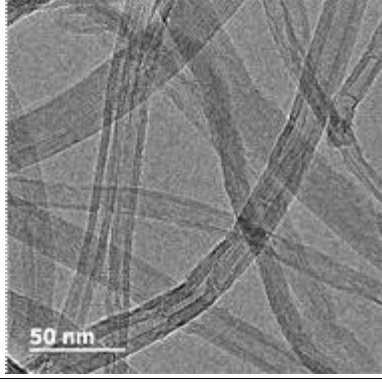
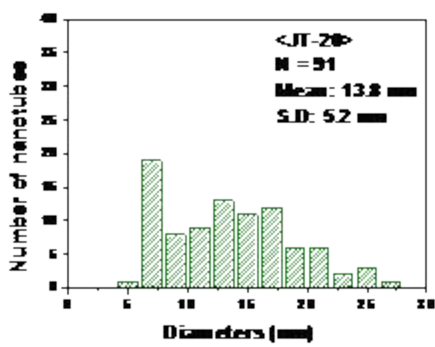
- 분말상태의 시료로 TEM 시편을 제작하는 과정에서 가장 중요한 것은 분말상태의 시료를 용매에 잘 분산시키는 것이다. 일반적으로는 에탄올을 사용하고 경우에 따라서 분말시료에 대한 용해도가 높은 용매를 사용한다. 일단 분말상태의 탄소나노튜브 극소량(약 5~10mg)을 바이알에 넣고 에탄올을 바이알의 반 정도 채워준다. 그리고 초음파기(Sonicator)로 30분 이상 잘 분산시켜 투명할 정도의 용액상태로 만들어 준다. 분산이 잘 안되거나 분산된 용액이 너무 불투명할 경우 조금 덜어내고 용매를 첨가하여 위의 과정을 반복한다. TEM 그리드(grid) 위에 완전히 분산된 용액을 약 3~4방울 정도 떨어뜨리고 오븐이나 핫플레이트에서 완전히 건조시켜준다. 잘 건조된 시편을 TEM 현미경에 장착한 후 측정한다.

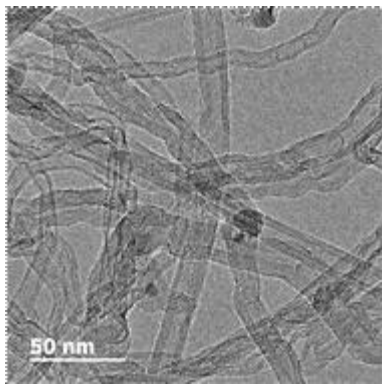
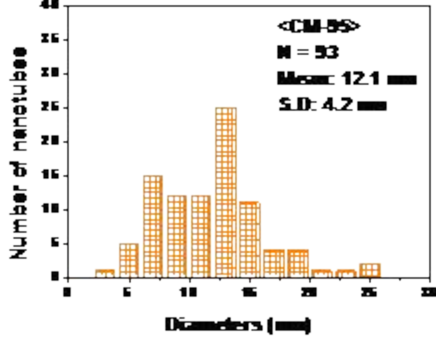
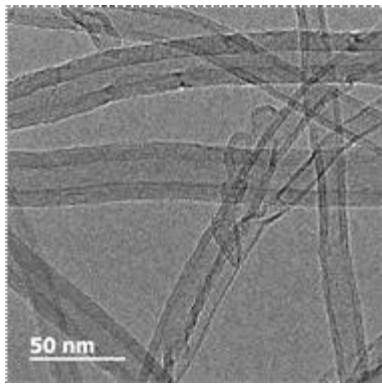
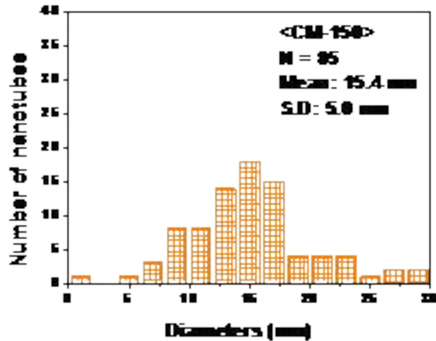
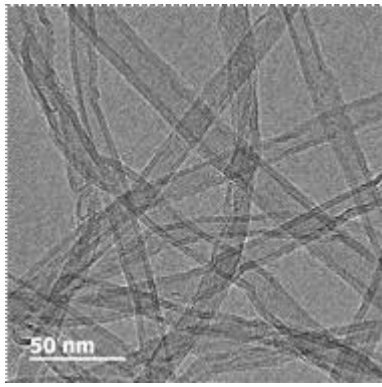
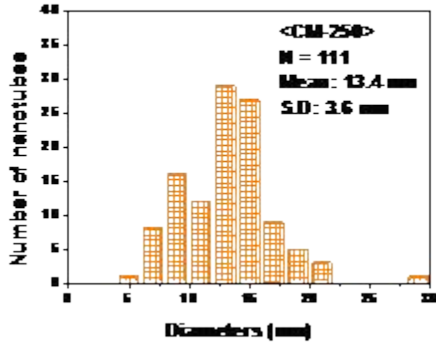
## ■ 분석 결과

표 8. 탄소나노튜브 별 TEM image, 직경 및 히스토그램

시료명	TEM image	직경(nm)	Histogram
CNT Regular		12.4 ± 3.9	

<p>CNT MR99</p>		<p>13.7 ± 4.5</p>	
<p>K-Nanos - 100P</p>		<p>13.7 ± 3.7</p>	
<p>K-Nanos - 100T</p>		<p>13.8 ± 4.1</p>	
<p>JT-8</p>		<p>7.5 ± 2.5</p>	

JT-8C		$5.8 \pm 1.9$	
JT-10		$10.5 \pm 3.7$	
JT-11		$6.1 \pm 1.9$	
JT-20		$13.8 \pm 5.2$	

<p>CM-95</p>		<p>12.1 ± 4.2</p>	
<p>CM-150</p>		<p>15.4 ± 5.0</p>	
<p>CM-250</p>		<p>13.4 ± 3.6</p>	

#### 4) CNT의 결정화도 ( $I_G/I_D$ ratio)

##### ■ 분석 방법 및 표준 규격

- 각각의 탄소나노튜브 분말 시료마다 임의의 세 지점의 라만 스펙트럼을 측정 후 그래프로부터  $I_G/I_D$  또는  $I_D/I_G$  ratio의 평균값과 표준편차 값을 계산한다.

##### ■ 분석 장비

- 기기명 : Renishaw Invia Raman Microscope
- 레이저 파장 : 633nm



그림 30. Reninshaw Invia Raman 장비  
(출처: research.chem.psu.edu)

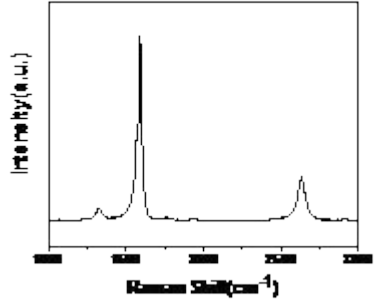
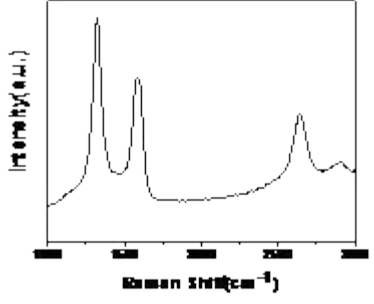
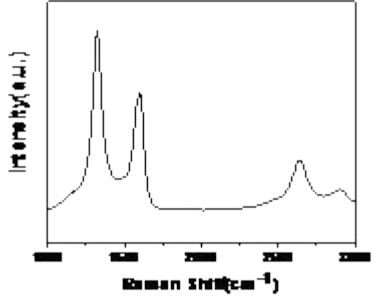


## ■ 시료 준비

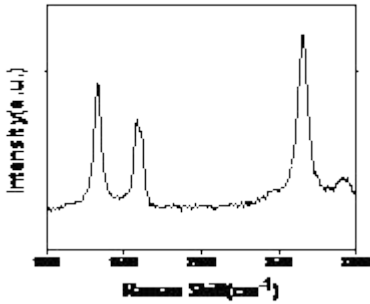
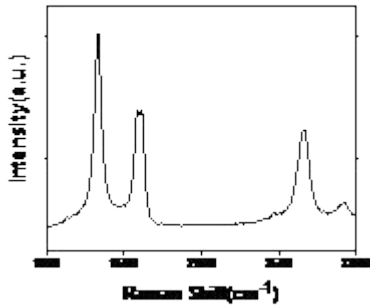
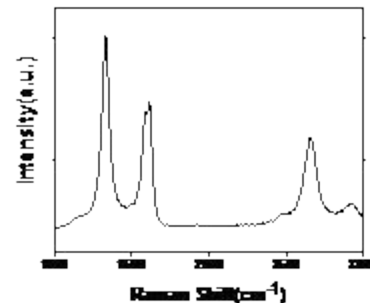
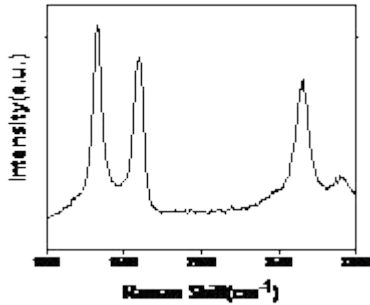
- 해상도가 우수한 라만 스펙트럼을 얻기 위해서는 라만장비와 연계된 광학현미경으로 시료의 초점을 잘 맞추는 것이 중요하다. 따라서 탄소나노튜브의 경우에는 시료 표면을 평평하게 만들어주는 과정을 거친다. 분말상태 또는 솜털형태(fluffy)의 탄소나노튜브는 유리 기판 위에 탄소나노튜브를 소량(~20mg) 올리고 다른 유리기판을 이용해 위아래로 눌러 주어 시료 표면을 평평하게 만들어 준다. 펠렛(pellet)형태의 탄소나노튜브의 경우에는 잘게 갈아준 후 위와 같은 방법으로 유리기판 사이에 넣고 위아래 양쪽에서 압박하여 표면을 평평하게 만들어 준다. 시료를 분석 장비에 고정하고 광학현미경으로 초점이 잘 맞는 부분을 찾은 후 레이저를 조사하여 산출되는 라만 스펙트럼을 분석한다.

## ■ 분석 결과

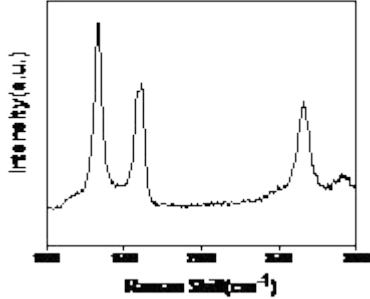
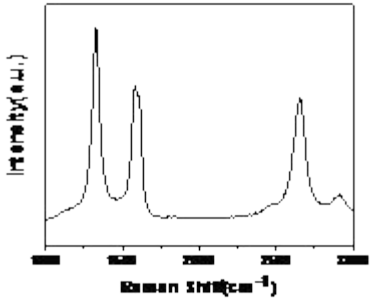
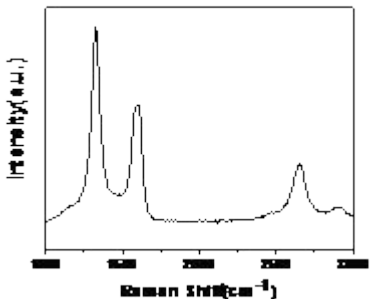
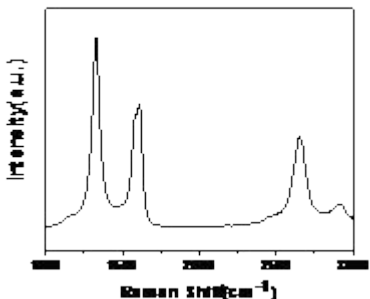
표 9. 탄소나노튜브 별 Raman spectra,  $I_G/I_D$  ratio 및  $I_D/I_G$  ratio

시료명	형태	Raman spectra	$I_G/I_D$ ratio	$I_D/I_G$ ratio
TUBALL	Powder		$13.78 \pm 0.69$	$0.07 \pm 0.003$
C-120	Powder		$0.70 \pm 0.01$	$1.42 \pm 0.02$
NC-7000	Powder		$0.67 \pm 0.01$	$1.49 \pm 0.02$



CNT Regular	Powder		$0.66 \pm 0.06$	$1.54 \pm 0.15$
CNT MR99	Powder		$0.73 \pm 0.09$	$1.39 \pm 0.17$
K-Nanos- 100P	Powder		$0.72 \pm 0.04$	$1.40 \pm 0.07$
K-Nanos- 100T	Pellet		$0.79 \pm 0.05$	$1.28 \pm 0.08$

JT-8	Fluffy		$0.73 \pm 0.07$	$1.39 \pm 0.12$
JT-8C	Fluffy		$0.78 \pm 0.02$	$1.28 \pm 0.03$
JT-10	Powder		$0.63 \pm 0.01$	$1.58 \pm 0.02$
JT-11	Powder		$0.75 \pm 0.08$	$1.35 \pm 0.15$

JT-20	Powder		$0.70 \pm 0.06$	$1.45 \pm 0.12$
CM-95	Powder		$0.70 \pm 0.01$	$1.44 \pm 0.02$
CM-150	Powder		$0.69 \pm 0.03$	$1.43 \pm 0.07$
CM-250	Powder		$0.66 \pm 0.02$	$1.52 \pm 0.04$

## 5) CNT의 순도(TGA)

### ■ 분석 방법 및 표준 규격

- 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis)은 온도 또는 시간의 함수로 시료의 중량변화를 측정하여 재료의 열안정성(Thermal stability), 산화안정성(Oxidation stability), 구성비(Composition) 등의 유용한 정보를 제공하는 분석이다. 특히 카본블랙(Carbon black), 카본섬유(Carbon fiber) 그리고 본 보고서에서 분석한 탄소나노튜브 등 탄소 재료의 순도(Purity) 또는 불순물 함유량(Residue%)을 검출할 수 있다.
- 열분석이 끝나고 온도에 따른 질량 분율 변화 곡선을 얻은 후, 이 곡선으로부터 불순물 함유량을 통해 순도를 계산한다.

### ■ 분석 장비

- TGA/DSC 1/1600LF
- 분위기 : Air
- 온도범위 : 25~800 °C
- 승온속도 : 10 °C/min
- 유속 : 50ml/min



그림 31. TGA/DSC 1/1600LF 장비  
(출처: centlab.hanbat.ac.kr)

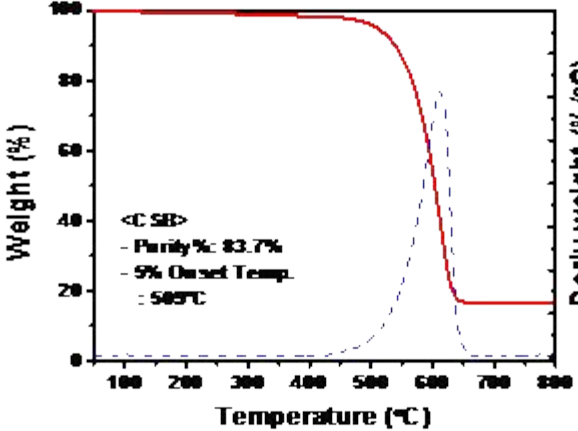
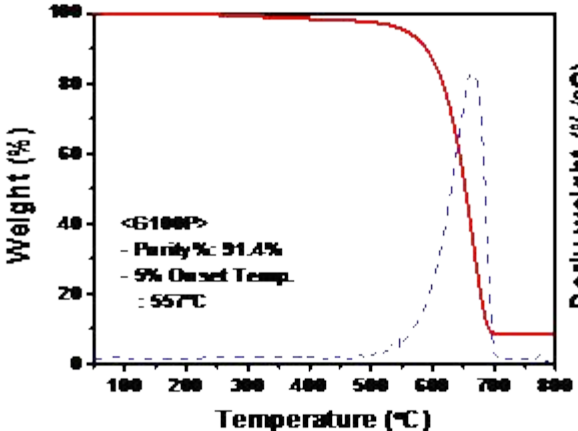
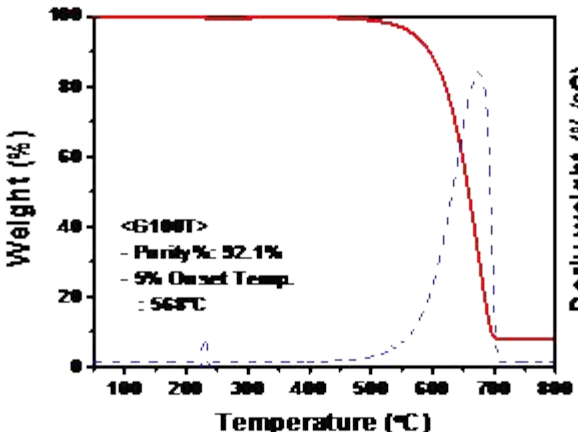
## ■ 시료 준비

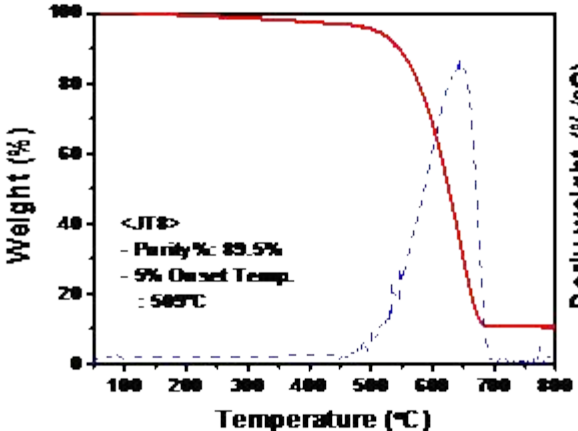
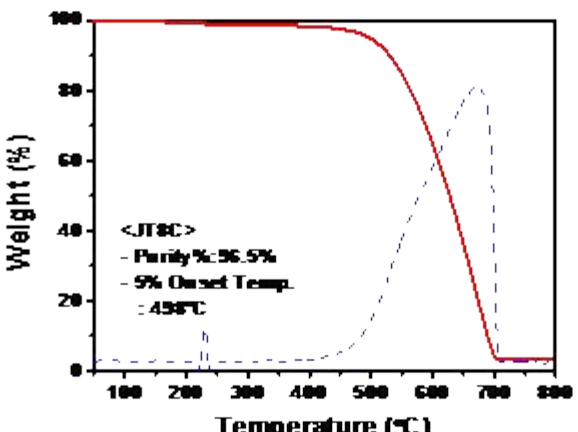
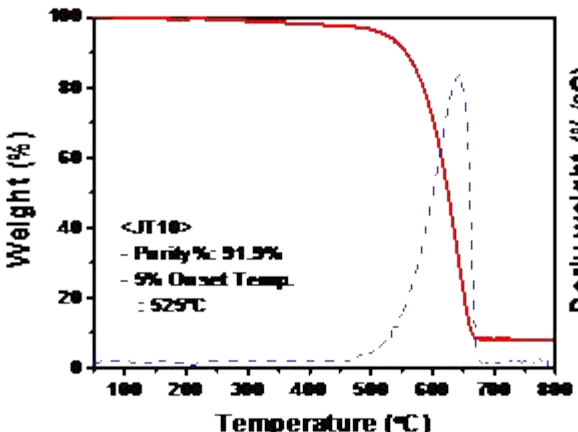
- 백금팬 (Pt pan)을 에탄올 등으로 깨끗하게 세척한 후 빈 백금팬을 열중량 분석기에 올려놓고 무게가 안정될 때까지 기다린 후 정밀 저울의 영점을 맞춰준다. 빈 백금팬을 꺼내서 탄소나노튜브 분말을 안에 채워 담는다. 분말을 채워 넣은 백금 팬을 열중량 분석기에 올려놓고 시료의 무게를 확인 한 후 측정을 시작한다.

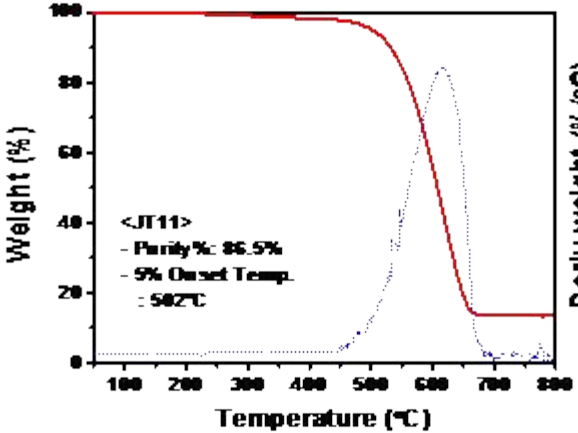
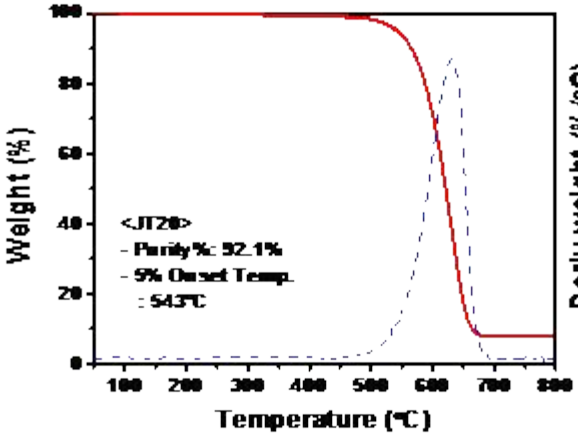
## ■ 분석 결과

표 10. 탄소나노튜브 별 TGA/DTG graph, 순도(Purity) 및 5% Onset temperature

시료명	TGA/DTG graph	Purity (%)	5% Onset Temperature (°C)
CNT Regular		82.1	532

<p>CNT MR99</p>	 <p>Weight (%)</p> <p>Deriv.weight (%/°C)</p> <p>Temperature (°C)</p> <p>&lt;C58&gt; - Purity%: 83.7% - 5% Onset Temp.: 585°C</p>	<p>83.7</p>	<p>509</p>
<p>K-Nanos - 100P</p>	 <p>Weight (%)</p> <p>Deriv.weight (%/°C)</p> <p>Temperature (°C)</p> <p>&lt;G100P&gt; - Purity%: 91.4% - 5% Onset Temp.: 557°C</p>	<p>91.4</p>	<p>557</p>
<p>K-Nanos - 100T</p>	 <p>Weight (%)</p> <p>Deriv.weight (%/°C)</p> <p>Temperature (°C)</p> <p>&lt;G100T&gt; - Purity%: 92.1% - 5% Onset Temp.: 568°C</p>	<p>92.1</p>	<p>568</p>

JT-8	 <p> <b>Weight (%)</b>  <b>Deriv.weight (%/°C)</b>  <b>Temperature (°C)</b> </p> <p> <b>&lt;JT8&gt;</b>            - Purity%: 89.5%            - 5% Onset Temp.: 585°C         </p>	89.5	509
JT-8C	 <p> <b>Weight (%)</b>  <b>Deriv.weight (%/°C)</b>  <b>Temperature (°C)</b> </p> <p> <b>&lt;JT8C&gt;</b>            - Purity%: 96.5%            - 5% Onset Temp.: 498°C         </p>	96.5	498
JT-10	 <p> <b>Weight (%)</b>  <b>Deriv.weight (%/°C)</b>  <b>Temperature (°C)</b> </p> <p> <b>&lt;JT10&gt;</b>            - Purity%: 91.5%            - 5% Onset Temp.: 525°C         </p>	91.9	525

<p>JT-11</p>	 <p>Weight (%)</p> <p>Deriv.weight (%/°C)</p> <p>Temperature (°C)</p> <p>&lt;JT11&gt;  - Purity%: 86.5%  - 5% Onset Temp.: 502°C</p>	<p>86.5</p>	<p>502</p>
<p>JT-20</p>	 <p>Weight (%)</p> <p>Deriv.weight (%/°C)</p> <p>Temperature (°C)</p> <p>&lt;JT20&gt;  - Purity%: 92.1%  - 5% Onset Temp.: 543°C</p>	<p>92.1</p>	<p>543</p>



## 6) CNT의 겉보기 밀도

### ■ 분석 방법 및 표준 규격

- CNT 분말의 겉보기 밀도는 용융분산, 용액분산을 하기 위한 작업성 및 작업환경을 알 수 있는 중요한 지표가 될 수 있으며, 첨가 함량을 결정하는 지표가 될 수 있다. 겉보기 밀도를 측정하는 방법으로는 ASTM D1895-96과 ASTM B329-98이 있는데 본 보고서에서는 2개의 ASTM을 조합하여 겉보기 밀도(Apparent density)를 측정하였다.
- ASTM 1895-96은 스콧 볼륨미터(Scott volumeter)를 적용한 겉보기 밀도 측정방법이다. 스콧 볼륨미터는 유리관 위에 설치한 철망을 통해 입자들이 일정한 상태로 측정용기에 넘치게 쌓은 후 상단부분이 균일하게 되도록 브러쉬로 제거하여 질량을 측정하는 장비로써 금속 입자의 겉보기 밀도를 측정하는 방법이다.
- ASTM 329-98은 플라스틱에 해당하는 물질의 겉보기 밀도를 측정할 수 있는 방법으로서 입자의 형태에 따라 측정할 수 있는 방법이 3가지(Test-A, Test-B, Test-C)가 있다. Test-A와 Test-B의 경우 호퍼(Hopper) 아래에 단면적과 높이를 측정할 수 있는 눈금이 새겨져 있는 용기를 넣고 균일하게 분말을 받음으로써 높이와 단면적을 측정하여 밀도를 구하는 방식이고, Test-C의 경우, 종이를 유리관 위에 설치한 후 분말의 떨어지는 속도를 늦추어 균일하게 쌓이도록 유도한 후, 분말이 쌓인 유리관의 높이와 단면적을 측정한 후에 겉보기 밀도를 측정하는 방식이다.
- 위의 두 가지 방법을 조합해서 측정한 이유는 CNT가 일반적으로 entangle 되어 있기 때문에 free volume이 크고 밀도가 매우 낮기 때문에 일정하게 대기에서 용기로 충전 시키기 어렵기 때문이다.

한 가지의 ASTM 규격으로는 측정 오차가 높아져 2 가지의 ASTM 규격을 조합하여 측정하였다.

- 분석방법으로는 50ml 메스실린더 안에 분말이 균일하게 쌓일 수 있도록 실린더 입구에 종이 깔때기(Paper hopper)를 덧댄 후에 측정할 분말들을 천천히 주입시켰다.
- 각각의 샘플들을 메스실린더 50ml의 부피에 맞춘 후에 마이크로저울로 질량을 측정하여 측정된 질량 값을 부피(50ml)로 나누어 질량을 측정한다.

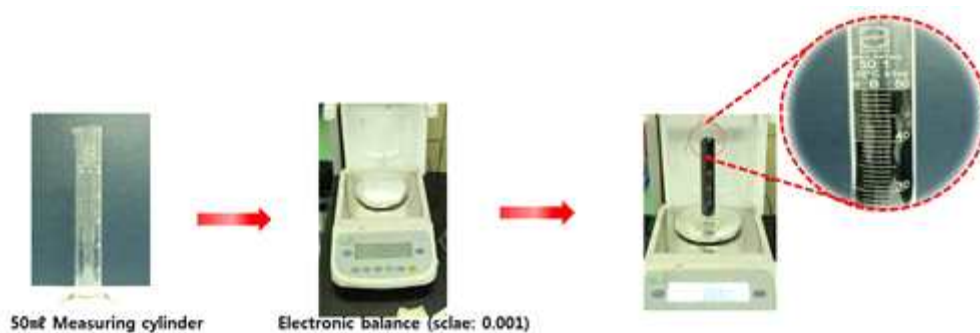


그림 32. 분석 기구 및 겉보기 밀도 측정 모습

## ■ 분석 장비

- 분석에 사용된 용기로서는 분말의 측정량이 많아질수록 겉보기 밀도의 오차율이 감소하므로 50ml 부피의 메스실린더(messcylinder, Duran)를 사용하였다. 질량을 정밀하게 측정하기 위해서 소수점 3 자리까지 측정이 가능한 전자저울(Electronic balance, Hansung)을 사용하였다.

## ■ 분석 결과

표 11. 샘플별 겉보기 밀도 측정표

Sample	CNT Regular	CNT MR99	JT8	JT8c	JT10	JT11	JT20	
Density (g/ml)	$7.72 \times 10^{-2}$	$5.41 \times 10^{-2}$	$7.51 \times 10^{-3}$	$1.10 \times 10^{-1}$	$4.11 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-2}$	$5.06 \times 10^{-2}$	
Sample	K-Nanos-100T	K-Nanos-100P	CM95	CM150	CM250	Tuball (SWCNT)	NC7000	C120
Density (g/ml)	$1.13 \times 10^{-1}$	$3.97 \times 10^{-2}$	$8.07 \times 10^{-2}$	$3.82 \times 10^{-2}$	$8.00 \times 10^{-3}$	$3.68 \times 10^{-2}$	$4.93 \times 10^{-2}$	$3.84 \times 10^{-2}$

○ 그림 33에서는 20ml 바이알병에 다양한 CNT 분말들을 동일하게 0.5g 넣었을 때의 모습을 사진으로 나타내었다. 분말의 밀도 차에 의한 부피차를 육안상으로도 쉽게 확인할 수가 있다.

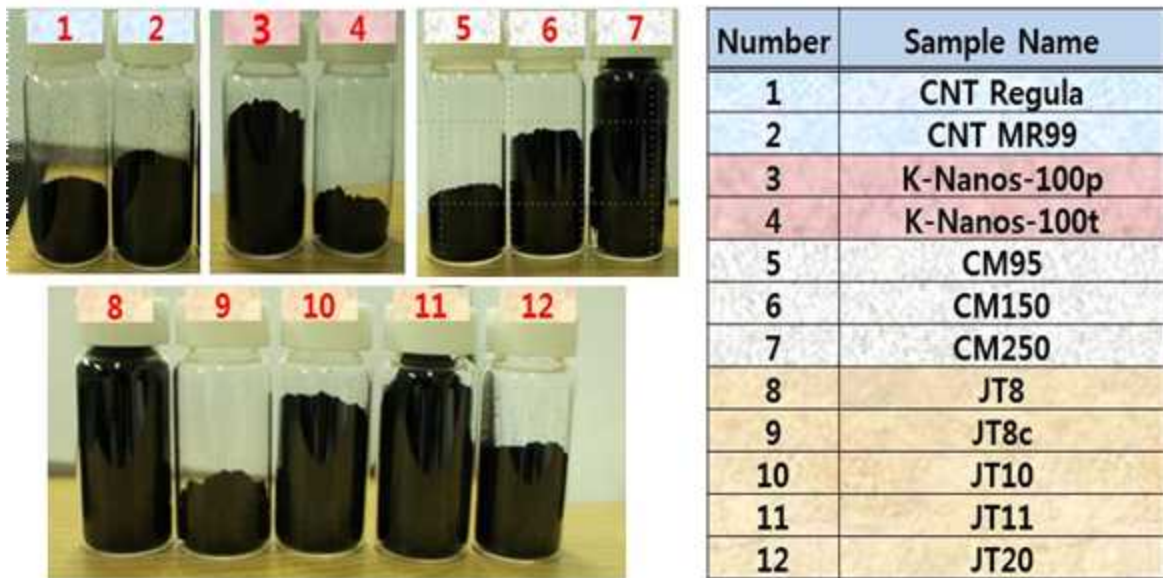


그림 33. 제조사별 부피 차이 모습 (0.5g CNT 주입 시)

## 7) CNT의 물에 대한 젖음성 (Polarity)

### ■ 분석 방법 및 표준 규격

- CNT 분말의 물에 대한 젖음성(Wettability)을 측정함으로써 CNT 표면, 겉보기 밀도 등을 간접적으로 알 수 있다. CNT 분말은 일반적으로 화학적으로 inert 하다고 알고 있지만, CNT 합성 중에 5-7-7-5 (Stone-whales defect), pentagonal defect, heptagonal defect와 같은 그래파이트 구조가 아닌 불완전한 탄소 구조가 CNT의 표면에 발생한다. 이러한 defective site에는 hydroxyl 혹은 carboxyl 그룹과 같은 Oxygen group이 형성됨으로 표면의 극성에 차이가 난다. 이것은 다양한 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)의 RAMAN 분석 시 다양한  $I_G/I_D$  ratio를 나타내는 것과 같은 이유이다.
- 분말의 젖음성을 확인할 수 있는 방법으로는 Sessile drop method과 Washburn Method, Wilhelmy Method 등이 있는데, 분말의 경우, Washburn adsorption method가 가장 유용하다.
- 그림 34에서와 같이 Washburn method을 적용하여 각 제조사별로 제조된 CNT의 물에 대한 젖음성을 측정하였다. 측정 결과는 그림 35와 같이 x축은 물에 대한 접촉시간 T로 y축은 CNT 분말이 흡수 혹은 흡착한 물의 질량 M을 나타낸다.

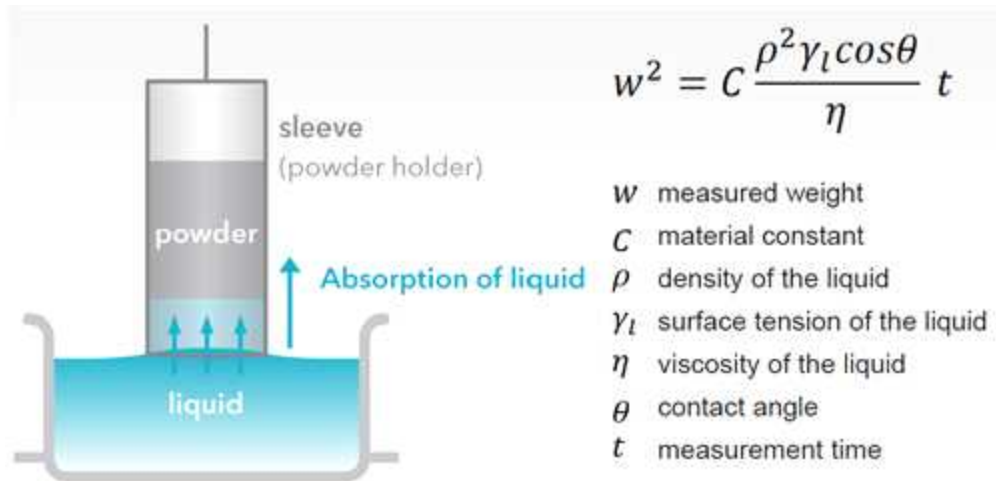


그림 34. Washburn (capillary rise) method

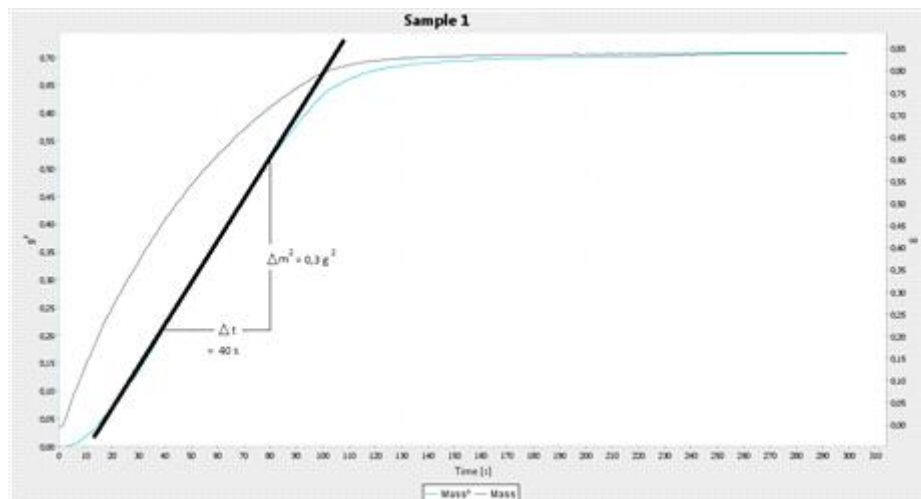


그림 35. Washburn method에 의한 전형적인 측정 결과

$$T = \left( \frac{\eta}{C \rho^2 \gamma \cos \theta} \right) M^2$$

- $T$  = Time after contact
- $\eta$  = Viscosity of liquid
- $C$  = Material constant characteristic of solid sample
- $\rho$  = Density of liquid
- $\gamma$  = Surface tension of liquid
- $\theta$  = Contact angle
- $M$  = Mass of liquid absorbed on solid

그림 36. Washburn equation

○ 그림 36의 Washburn equation에서 각각의 인자는 실험이나 문헌상에 알려져 있는 값을 대입시킨 후  $\cos \theta$  값을 확인할 수 있다.

## ■ 분석 장비



그림 37. Sigma700의 장비 및 측정 악세사리

- Washburn method를 적용하기 위하여 사용된 장비는 그림 37의 시그마 700(Sigma700, Atension)이며, 그림 36의 Washburn equation에 대입할 실험조건인 물에 대한 물성은 장비 내 설정되어 있는 값으로 계산하였다.
- 또한, 분말이 충분히 젖을 수 있도록 실린더의 하단부분과 물에 잠기는 위치를 0.5mm로 설정하였으며, 측정시간은 5분 동안 측정하였다. 또한 실린더가 액체표면으로 하강할 때 흔들림을 억제하기 위하여 20mm/min의 낮은 속도로 설정하였다.

표 12. Washurn method 측정 조건

Factor	Values
Probe Speed(mm/min)	20
Wetting depth(mm)	0.5
Wait after Target(sec)	0
Measurement Time(min)	5
Detect range(mN/m)	2
Sample interval(sec)	1

- 표 12의 조건표에서처럼 실린더가 용매 표면에 닿았을 때 인식할 수 있는 힘의 범위를 미세진동에 의한 오류가 나지 않도록 2mN/m으로 설정하였으며, 분말이 물의 표면에 닿았을 때의 질량변화를 편의성을 위하여 물의 표면에 닿은 후 실린더의 질량이 자동으로 0g이 된 후 측정되도록 설정하였다.

## ■ 시료 준비

- Washburn method는 분말을 하단부분에 일정크기로 구멍이 뚫린 실린더 용기에 여과지(Filter paper)를 넣은 후, 분말을 주입시킨 후에 일정한 응력을 가할 수 있는 cap을 닫아 밀폐시킨다. CNT 분말의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위한 것이므로 용기가 충분히 들어갈 수 있는 비커에 물을 채운 후 측정을 한다. CNT 분말이 물에 접촉하는 시간에 따른 CNT 분말이 흡수, 흡착한 물의 양을 기록함으로써 물에 대한 CNT 분말의 젖음성을 측정한다.

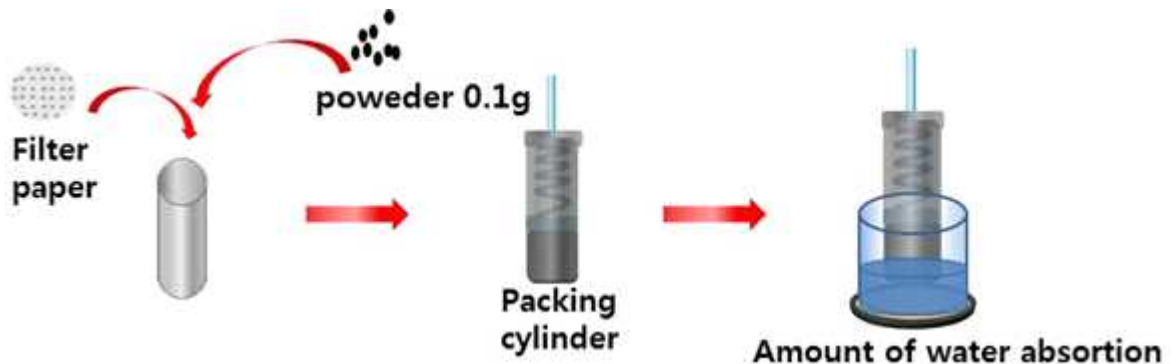


그림 38. Washburn method를 적용한 젖음성 측정 모식도

- 그림 38은 Washburn method를 적용한 젖음성 측정에 대한 모식도를 나타내었다.
- 측정에 사용된 물품으로서는 해당 장비의 구성품으로 주어진 50ml 부피의 직경은 3.5cm, 높이는 2.8cm크기의 유리재질 용기를 사용하였고, 분말을 넣는 실린더는 높이 5cm의 직경 1.5cm크기의 환경적인 요인에 의한 부피변화가 적은 스테인레스(Steinless)재질을 사용하였다.
- 상대적인 비교를 하기 위하여 동일하게 질량을 0.1g으로 맞추고, 분말에 가해지는 응력도 최대한 동일하게 전달되기 위하여 핸들링을 통해 분말 상단 표면이 평탄해지도록 하였다.



## ■ 분석 결과

- Washburn method는 일반적으로 구형, 각형 등의 상대적으로 밀도가 높은 분말 물질의 경우, 측정 신뢰도가 높다. 반면, CNT와 같이, entangle 등으로 인해서 free volume이 큰 물질은 CNT 자체의 표면 물성 및 geometry (entanglement, 겉보기 밀도 등)가 물의 흡수/흡착 양에 영향을 주기 때문에 유의차 있는 측정이 쉽지 않다.
- 그림 39에서 Reference는 실린더가 빈 상태에서 측정한 것으로, 물이 여과지와 실린더 내벽에 젖거나 달라붙으면서 질량이 증가하는 것을 확인할 수가 있다. 비교 대상 CNT로서 최근 러시아에서 개발된 저가형의 SWCNT인 Ocsial社의 Tuball, 국내 CNT社의 대표 MWCNT인 C tube-120, Nanocyl社의 NC7000을 비교 평가하였다.

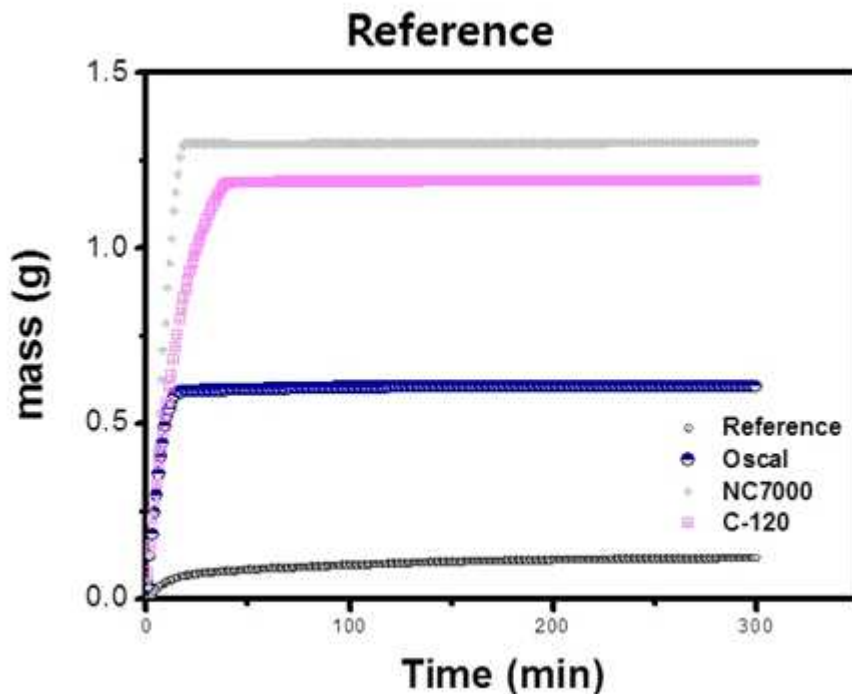


그림 39. Reference 및 비교 대상 CNT의 물에 대한 젖음성

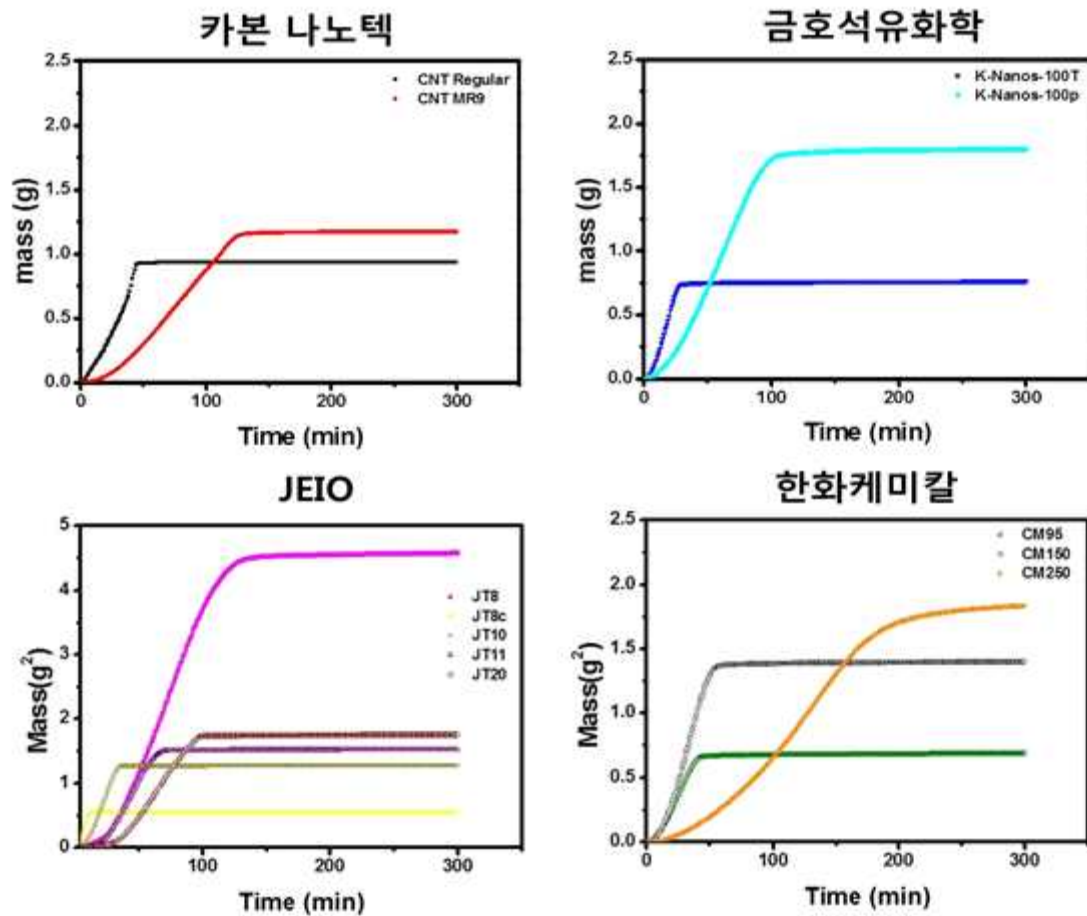


그림 40. Sigma700으로 측정된 제조사별 Polarity 그래프

- 국내 4개의 CNT 제조사에서 공급받은 CNT에 대하여 Washburn method를 이용하여 측정된 물에 대한 젖음성 데이터를 그림 40에 나타내었다.
- CNT에 대해서 물의 흡수량은 겉보기 밀도에 영향을 많이 받는 것으로 판단되는데, 상대적으로 겉보기 밀도가 낮고 Fluffy한 분말일 수록 많은 양의 물을 흡수하는 것을 알 수 있었다.

표 13. CNT의 물에 대한 젖음성 측정 결과표

Maker	Sample Name	property of water	$C \cos \theta \times \text{Slope}$	Mass <sup>2</sup> (g <sup>2</sup> , After 300sec)
카본나노텍	CNT Regular	1.004012	$3.4 \times 10^{-2}$	0.715
	CNT MR99		$1.1 \times 10^{-2}$	1.170
금호석유화학	K-Nanos-100T		$4.6 \times 10^{-2}$	0.763
	K-Nanos-100P		$2.2 \times 10^{-2}$	1.797
JEIO	JT-8		$4.4 \times 10^{-2}$	4.578
	JT-8c		$7.3 \times 10^{-2}$	0.543
	JT-10		$5.3 \times 10^{-2}$	1.272
	JT-11		$3.9 \times 10^{-2}$	1.523
	JT-20		$2.6 \times 10^{-2}$	1.754
한화케미칼	CM-95		$2.2 \times 10^{-2}$	0.689
	CM-150		$2.9 \times 10^{-2}$	1.401
	CM-250		$1.3 \times 10^{-2}$	1.834
Ocsial	Tuball	$3.7 \times 10^{-2}$	0.367	
Nanocyl	NC7000	$4.3 \times 10^{-2}$	1.693	
C-tube	C-120	$3.5 \times 10^{-2}$	1.417	

○ 각 분말들의 물에 대해 측정한 로그파일을 이용하여 기울기( $\frac{\Delta M^2}{\Delta T^2}$ )을 구하였고, 물의 물성은  $\frac{\eta}{\rho^2 \gamma}$  을 구하여  $C \cos \theta$  값을 도출해내었다. 이에 대한 내용은 표 13에 정리하였다.

## 4-2. CNT 중간재 DB

- “수요연계 개방형 탄소나노튜브 상용화 기술개발” 사업에서 CNT 중간재는 크게 CNT/고분자 방열소재, CNT/고분자 고전도성 소재, CNT/고분자 도료형 방열 소재로 구분이 된다.
- 각 중간소재별로 최적의 CNT가 무엇인지 알기 위해서는 상당한 양의 Data base가 구축되어야 함은 당연하다. 또한, 관련 연구개발자들은 PP, TPU, PE, EVA, EEA, Acrylate 등의 고분자 매트릭스 및 용융압출, 습식 분산 공정 등에 보편적으로 분산성 및 물성이 우수한 Universal CNT는 없음을 인식하고 있다.
- CNT 상용화 기술개발 과제의 수행 중에 획득한 데이터를 바탕으로 한정된 경향성을 도출할 수밖에 없으며, 다른 바인더 시스템, 다른 분산/제조 공정에서는 더 우수한 물성의 CNT가 존재할 수 있음을 미리 고지하는 바이다.
- CNT/고분자 방열소재의 경우, 개별 CNT의 방열특성은 다이아몬드에 버금가는 특성을 가지고 있지만, 1차원적인 구조(선의 형상)로 특정 매트릭스에서 전면적을 커버할 수는 없다. 방열은 포논 (phonon)의 이동 현상에 의한 것으로 CNT사이에 큰 면적의 고분자 매트릭스 (저항 성분)가 분포함으로써 포논의 이동을 억제한다.
- 소량의 CNT는 방열 네트워크를 형성함에 있어 효과가 있는 것으로 보고되며, 결국 방열의 주체는 Graphite 계통의 단면적이 넓은 탄소 물질이다.
- 3종의 중간소재 분석에 앞서, 관련 물성의 용어를 아래와 같이 정리했다.

## [참고] 물성 용어 정리

- ① MI(Melt Index) : 유체흐름에 대한 저항(viscosity)과 반대되는 개념, 정해진 일정 조건(온도 고정) 하에서 물질의 흐름 용이성을 나타내는 지수(g/10min)로서 일반적으로 용융 분산 공정에 많이 사용되는 값임. 흐름성이 높을수록 높은 MI 값을 나타내며, 고분자 분자량이 증가할수록 낮은 MI 값을 나타냄
- ② 비중 : 밀도와 유사한 개념, 어떤 물질의 질량과 이것과 같은 부피를 가진 물질의 질량과의 비율
- ③ 충격강도 : 충격적인 굽힘하중에 의하여 재료가 파단하는데 필요로 하는 에너지를 그 재료의 단면으로 나눈 값으로 나타내며, 이 값이 작을수록 재질이 여림
- ④ 신율(Elongation) : 재료 인장 시험시 재료가 늘어나는 비율
- ⑤ 굴곡강도 : 주로 섬유 등 물체를 접어 구부리기에 대한 저항력을 말함. 재료의 한군데를 물리고 기계적으로 접어 구부리기를 반복하여 몇 번에서 절단되는지를 측정해 비교
- ⑥ 굴곡탄성률 : 외부로부터 힘을 받아 구부러진 물체가, 그 힘이 없어지면 다시 본래의 모양으로 되돌아가려하는 정도를 비율로 나타낸 것
- ⑦ 열전도도(Through plane) : 수직(두께)방향의 열전도도
- ⑧ 열전도도(In plane) : 수평(평면)방향의 열전도도

- 표 14는 [품목 1] 방열용 CNT 소재-중간재 DB를 나타낸 것이다. 표 14는 크게 두 그룹의 중간재 유형으로 나눌 수 있는데, 하나는 중간재 A~F까지의 6종과 중간재 G~I까지 3종의 중간재이다. 중간재 A~F는 MI 22인 폴리카보네이트를 기저수지로 사용하였으며, CNT 2wt.%와 Expanded graphite (EG) 10wt.%를 첨가하여 Twin screw extruder를 이용하여 복합화한 것이다. 반면, 중간재 G~I는 TPU (Thermoplastic Polyurethane)와 EG를 먼저 분산한 컴파운드를 기저수지로 사용하고 각각의 CNT를 0.1wt.%를 첨가하여 이중압출한 복합재료이다. 방열 특성 측면에서는 중간재 G~I의 방식이 through-plane 열전도도를 보았을 때, 좀 더 효과적임을 알 수 있다.
- 중간재 G~I처럼 소량의 CNT를 첨가하여야 하는 경우, CNT-A와 같이 길이가 100~200 $\mu$ m내외이면서 순도 및 결정성이 상대적으로 높고 겉보기 밀도가 낮은 CNT가 유리할 수 있음을 시사한다. 중간재 G~I는 인장강도를 제외하고는 대부분의 기계적 물성이 상대적으로 CNT를 고함침한 중간재 A~F에 비해서 월등히 우수함을 알 수 있으며, 방열 측면에서도 더욱 효과적임을 알 수 있다.
- 본 사업은 CNT 중간재의 물성 향상도 중요한 연구개발 목표이지만, DB의 구축도 중요하다. 표 14의 중간재 A~F의 결과는 중요한 분석 자료로서 활용이 가능하다.
- 먼저 각 CNT 원소재 및 중간재 물성에 대해서 정리하자면, CNT-A의 특징은 직경이 7.5nm로 상대적으로 他 MWCNT에 비해서 Thin wall 구조이며, 겉보기 밀도가 0.0075 g/cc로 낮고, 순도가 높은 특징이 있다. 이를 사용한 중간재 (A)는 MI가 0.2로 매우 낮으며, 이것은 압출성이나 성형성이 매우 부족할 정도의 값으로 파악된다. 이것은 CNT-A의 겉보기 밀도가 매우 낮아 상대적으로 동일 함량에서 他 CNT에 비해서 많은 부피를 차지함으로써 복합재료의 점도

상승을 유발했기 때문으로 판단되며, 함량만 줄인다면 이러한 문제점은 해소될 수 있을 것으로 분석된다. 겉보기 밀도가 낮은 CNT의 고함량 첨가는 MI의 감소 (작업성/성형성의 감소) 및 신율의 저하를 유발함을 볼 수 있다. 표면저항은 가장 낮은  $14\sim 18\Omega/\square$ 의 값을 보이는데, 이것도 상기의 이유로 분석되며, 낮은 표면저항에 비해서 낮은 열전도도는 CNT의 고함침 (많은 부피를 차지)으로 인해서 EG가 분포할 수 있는 부피를 줄임으로써 분산성의 저하를 유발한 것으로 보인다. 여기서 시사하는 바는 CNT의 정확한 물성을 파악하고 CNT 복합재료 개발에 임해야 한다는 것이며, 기초 연구는 중량% 보다는 부피%로 처방을 개발한 후 pilot scale에서 중량%로 변환하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

- CNT-B는 조사된 CNT 중 가장 얇은 6.1nm의 직경을 가지고 있으며, 매우 narrow한 직경 분포를 보였다. 겉보기 밀도는 CNT-A에 비해서 3~4배 높은 0.03~0.04 g/cc이며, 가장 높은 결정화도를 보인다. 예상할 수 있듯이 중간재 A에 비해서 훨씬 높은 10의 MI 값을 보였으며, 밀도가 0.03이상인 중간재 B, D, E는 모두 9이상의 MI 값을 보임으로써 양호한 압출성과 작업성을 보인다. CNT-C를 적용한 중간재 C는 모든 경향성에 위배되는데, 좀 더 정확한 분석을 위해서는 CNT-C 자체의 morphology 및 물성에 대한 DB의 확보가 필요하다. CNT-B가 사용된 중간재 B는 낮은 면저항을 보이는데, 이것은 상대적으로 높은 결정성이 기여한 것으로 판단된다. 전기전도도는 EG 보다는 CNT가 기여하는 물성이기 때문이다. 중간재 G~I의 경우, 면저항은  $10^3\sim 10^6\Omega/\square$ 의 범주에 있는 것을 보았을 때, 실제 EG 10wt.%는 전기적 네트워크에 기여하는 바가 적음을 알 수 있다.
- CNT-D는 CNT 원소재 중 가장 짧은 1~25 $\mu\text{m}$ 의 길이 분포를 가지며, 직경은 8~10nm, 겉보기 밀도는 0.03~0.05 g/cc로 상대적으로 높고, 순도 96% 이상의 고순도 CNT에 속한다. 이를 사용한 중간재 D는

가장 높은 12.4의 높은 MI를 보이는데, 이것은 높은 겉보기 밀도와 CNT의 길이가 짧기 때문에 유동성 및 작업성 측면에서 유리한 것으로 판단된다.

- CNT-E는 가장 broad한 직경 분포를 보이며, 결정성 또한 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 물에 대한 젖음성 또한 他CNT에 비해서 다소 높는데 이것은 좀 더 많은 oxygen group을 표면에 가지고 있음을 뜻한다. 물론 Raman spectrum 분석과 젖음성만으로 100% 단정지을 수 없지만, CNT간 분산성 측면 (Van der waals force 감소) 에서는 좀 더 유리할 수 있다. 낮은 결정성과 broad한 분포를 보이지만, 분산성이 우수하다면 충분히 우수한 복합재료 물성을 얻을 수 있음을 시사하고 있다. 상대적으로 높은 MI, 가장 높은 신율을 보이며, 낮은 결정성으로 인해 표면저항은 다소 높지만, 양호한 열전도도 특성을 보임을 알 수 있다.
  
- 마지막 CNT-F에 대해서 직관적으로 물성 DB를 관찰하면, CNT-A와 CNT-E의 중간적인 물성을 지니는 것으로 파악된다. 겉보기 밀도는 CNT-E와 유사한 0.0397 g/cc이며, 직경, 길이 및 결정화도는 CNT-A와 CNT-E의 사이 값인 13.7nm, 20~50 $\mu$ m, 0.72의 값을 각각 나타냈다. MI는 유사한 겉보기 밀도를 보이는 중간재 B, D, E에 비해서 낮은 3.1이다. 전체적으로 본 실험을 한 처방의 범주 내에서는 기계적 물성, 전기적 특성 및 열전도도 측면에서 가장 양호한 물성을 보인다.
  
- 앞서 설명한 바와 같이, 몇 가지의 실험 결과만으로 이런 분야에서는 “딱 이거다” 하는 만능 CNT란 있을 수 없다. 다만 본 CNT 소재-중간재 DB 보고서는 어떠한 측면에서 CNT 원소재를 검토해야 하는지, 그리고 처방을 어떻게 설계해야 하는가에 도움이 될 수 있으리라 생각된다.



- CNT의 겉보기 밀도는 작업성, 유동성을 결정하는 중요한 지표가 될 수 있음은 분명하다. 겉보기 밀도가 0.01g/cc 이하의 낮은 CNT는 동일한 물성을 내기 위해서 많은 양의 CNT를 첨가할 필요가 없으며, 오히려 과도한 함량의 첨가는 복합재료의 물성 저하를 초래할 수 있다.
  
- 본 고에서 검토한 대부분의 CNT는 몇 종류를 제외하고는 보편적으로  $I_G/I_D$  ratio가 0.7 이상의 높은 결정성을 보이며, 물에 대한 유사한 범위 내에서의 젖음성을 보인다. 과거에는 CNT의 종류에 따라 매우 유의차 있게 젖음성 결과가 도출되었었다.

표 14. 방열용 CNT 소재-중간재 DB

[품목1] 방열용 CNT 소재-중간재										
구분	항목(단위)	CNT-A	CNT-B	CNT-C	CNT-D	CNT-E	CNT-F	CNT-G	CNT-H	CNT-I
		물성치	물성치	물성치	물성치	물성치	물성치	물성치	물성치	물성치
CNT 원소재	평균 직경 (nm)	8-10 7.5±2.5	9-11	N/A	8-10	8-10 10~40	13.7±3.7	8-15 13.7±3.7	7-9 7.5±2.5	8-10
	평균 길이 (μm)	100 ~200	5~30	~20	1~25	1~25	20~50	avg. 26 20~50	100 ~200	1~25
	겉보기 비중 (g/cc)	0.0075	0.03 ~0.05	0.04	0.03 ~0.05	0.038	0.0397	0.0397	0.0075	0.03 ~0.05
	결정성 (I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> )	0.73±0.07	0.75±0.08	-	-	0.70±0.01	0.72±0.04	0.72±0.04	0.73±0.07	-
	순도 (%)	98.5	~92	86-92	96-99	>95	~95	~95	min. 98	96-99
	젖음성	4.4×10 <sup>-2</sup>	3.9×10 <sup>-2</sup>	-	-	3.5×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-2</sup>	4.4×10 <sup>-2</sup>	-
	형태	more aligned		entangled (추정)	less entangled (추정)		less aligned	aligned	more aligned	less entangled (추정)
방열용 CNT 복합재	MI (g/10m,300°C)	0.2	10	0.5	12.4	9.6	3.1	2.6	5.3	2.9
	비중(g/cc)	1.197	1.197	1.197	1.199	1.192	1.199	1.1937	1.1999	1.1937
	충격강도 (kg•cm/cm)	3.8	3.5	3.9	3.9	3.9	3.7	측정 불가	측정 불가	측정 불가
	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	676	655	673	663	658	675	173 이상	173 이상	175 이상
	신율(%)	9.9	29.7	18	14.8	44.6	23.2	250 이상	250 이상	250 이상
	굴곡강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	646	618	623	623	614	646	측정 불가	측정 불가	측정 불가
	굴곡탄성율 (kg/cm <sup>2</sup> )	19200	19200	19200	19200	19200	24000	측정 불가	측정 불가	측정 불가
	표면저항 (Ω/□)	14~18	20~50	10~300	50~130	90~160	20~30	~10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>
	열전도도 Through-plane (W/m*K)	0.23	0.28	0.28	0.27	0.31	0.39	0.8	~1.0	~0.9
	열전도도 In-plane (W/m*K)	0.28	2.33	0.4	2.43	2.26	2.61			
	주요 제조 방법	MI가 22(g/10min, at 300°C)인 폴리카보네이트를 기저수지로하여, 각 해당하는 CNT를 2wt%를 사전 믹싱한 후, Twin Screw extruder를 이용하여 소재 복합화						TPU(Thermoplastic Poly Urethane) + EG 를 기저수지로하여, 각 해당하는 CNT 0.1 wt.%를 사전 믹싱한 후, Twin Screw extruder를 이용하여 소재 복합화		

\*  : 공정성 (작업성),  : 기계적 물성,  : 전기적 특성,  : 방열 특성

- 표 15는 표 14의 CNT 원소재 물성 및 중간재 물성의 중간값을 설정한 값을 나타낸 것이다. CNT 중간재에서 공정성, 기계적 물성, 전기적 특성 및 방열 특성을 대표하는 유의차 있는 물성 항목을 도출하여 분석을 하였다.
  
- 공정성 측면에서는 MI, 기계적 물성을 대표하는 항목으로는 신율, 전기적 특성은 표면저항, 그리고 마지막으로 방열 특성을 대표하는 In-plane 열전도도 항목에 대해서 CNT 원소재의 물성이 어떠한 영향을 미치는지 조사, 분석하였다.

표 15. 방열용 CNT 소재 및 중간재 DB 분석을 위한 중간 값 설정

MWCNT	CNT-A	CNT-B	CNT-C	CNT-D	CNT-E	CNT-F
평균직경	8~10	9~11	-	8~10	8~10	N/A
	7.5±2.5	6.1±1.9			10~40	13.7±3.7
평균직경 중간값	7.5	6.1		9	25	13.7
평균길이	100~200	5~30	~20	1~25	1~25	20~50
평균길이 중간값	150	17.5	20	13	13	35
겉보기 비중 중간값	0.0075	0.04	0.04	0.04	0.038	0.0397
결정성 (I <sub>G</sub> /I <sub>D</sub> )	0.73±0.07	0.75±0.08	-	-	0.70±0.01	0.72±0.04
순도(%)	98.5	98	86~92	96~99	>95	~95
젖음성	4.4×10 <sup>-2</sup>	3.9×10 <sup>-2</sup>	-	-	3.5×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-2</sup>
	0.044	0.039	-	-	0.035	0.022

M.I (g/10m,300°C)	0.2	10	0.5	12.4	9.6	3.1
비중(g/cc)	1.197	1.197	1.197	1.199	1.192	1.199
충격강도 (kg•cm/cm)	3.8	3.5	3.9	3.9	3.9	3.7
인장강도(kg/cm <sup>2</sup> )	676	655	673	663	658	675
신율(%)	9.9	29.7	18	14.8	44.6	23.2
굴곡강도(kg/cm <sup>2</sup> )	646	618	623	623	614	646
굴곡탄성율(kg/cm <sup>2</sup> )	19200	19200	19200	19200	19200	24000
표면저항(Ω/□)	14~18	20~50	10~300	50~130	90~160	20~30
표면저항 중간값	16	35	155	90	125	25
열전도도 Through-plane (W/m*K)	0.23	0.28	0.28	0.27	0.31	0.39
열전도도 In-plane (W/m*K)	0.28	2.33	0.4	2.43	2.26	2.61

- 그림 41은 [품목 1] 방열용 CNT 소재의 주요 물성 항목을 도식화한 것으로 각 물성별 CNT 소재의 물성 값을 확인할 수 있다. CNT-A는 상에서 언급한 것 같이, 길이가 가장 길며, Thin wall 이고, 가장 낮은 겉보기 밀도를 가지고 있다. CNT의 결정화도 측면에서는 대부분의 CNT가  $I_G/I_D$  ratio가 0.7~0.75의 분포를 보이며, 평균화되어 있음을 확인할 수 있다.
- CNT의 직경은 6~25nm 까지 다양한 분포를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 대부분 10nm의 직경을 가지는 것으로 파악된다. CNT의 길이는 100 $\mu\text{m}$  이상으로 길면서 고순도를 추구한 CNT-A가 있으며, 나머지 CNT-B 내지 CNT-F는 모두 10~30 $\mu\text{m}$  범위의 길이 특성을 보였다.

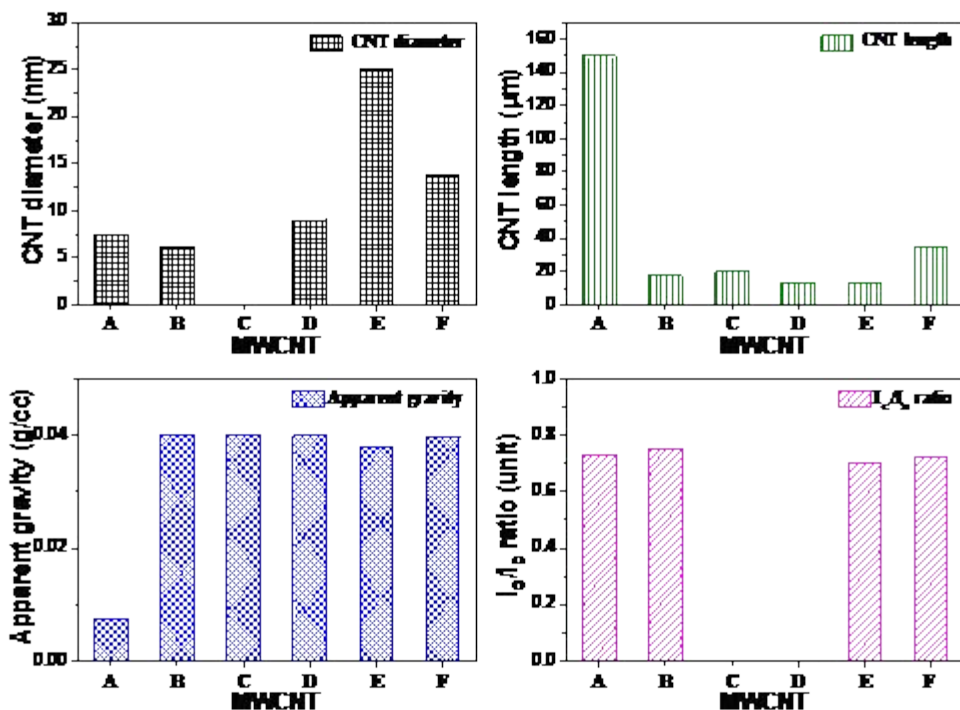


그림 41. 방열용 복합재에 쓰인 CNT의 직경, 길이, MI, 겉보기 비중 및 결정성

○ 그림 42는 CNT의 종류에 따른 [품목 1] 방열용 CNT 중간재의 주요 물성 항목을 도식화 한 것으로 각 물성별 CNT 중간재의 물성 값을 확인할 수 있다. 중간재 A는 낮은 겉보기 밀도를 고려하지 않은 잘못된 처방으로 인한 결과로 파악된다.

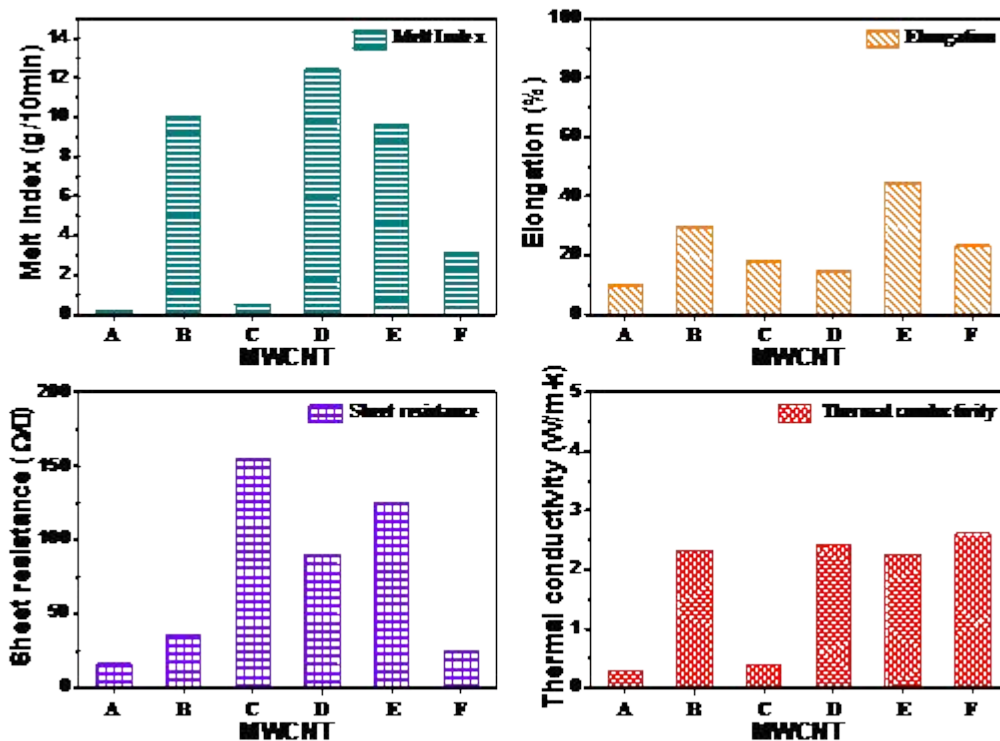


그림 42. CNT의 종류별 [품목 1]방열용 CNT 중간재의 MI, 신율, 표면저항, MI 및 열전도도

- 표 16은 표 14 및 표 15를 바탕으로 CNT 원소재 및 중간재의 특성을 가장 높은 값을 가지는 것을 기준으로 상대적인 100분율로 표시한 것이다. CNT의 직경은 30~100의 분포를 보이며, CNT-E가 가장 두꺼운 CNT임을 알 수 있다. 길이는 CNT-A를 제외하고는 9~23의 분포로 유사한 범주에서 제조되고 있음을 알 수 있다.
- 결보기 밀도 측면에서도 CNT-A를 제외하고는 95~100의 수준으로 매우 유사한 특성을 보임을 확인할 수 있으며, 이와 마찬가지로 결정성은 93~100의 범주로 매우 보편적인 값을 보임을 확인하였다.
- CNT-E가 적용된 중간재의 특성이 경향의 범주에서 벗어난 것으로 파악되는데, CNT의 직경이 중간재의 신율에 영향성이 있는지 추가적인 실험과 검토가 필요할 것으로 보인다.
- 중간재의 전기적 특성과 방열 특성은 비례관계가 성립하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 목표하는 제품의 특성에 맞는 CNT의 선정 및 조성물 설계 기술이 필요할 것이다.

표 16. 방열용 CNT 소재-중간재의 특성 (relative value, 특성 별 최대 수치 100에 대한 비율)

MWCNT	CNT-A	CNT-B	CNT-C	CNT-D	CNT-E	CNT-F
CNT diameter	30	24	-	36	100	55
CNT length	100	12	13	9	9	23
Apparent gravity	19	100	100	100	95	99
$I_G/I_D$ ratio	97	100	-	-	93	96
Melt index	2	81	4	100	77	25
Elongation (높을수록 우수)	22	67	40	33	100	52
Sheet resistance	10	23	100	58	81	16
Electrical conductivity (저항의 역수에 비례)	100	46	10	18	13	64
Thermal conductivity (높을수록 우수)	11	88	15	93	87	100

※ 각 특성별 최대 수치를 100%로 놓고 나머지 수치를 상대적인 퍼센트값(%)으로 표시

※ 전기전도도(Electrical conductivity)는 표면저항(Sheet resistance)의 역수의 비율로 표시



○ 그림 43은 표 16을 도식화 한 것으로 상대적인 CNT 원소재 및 중간재의 특성을 한 눈에 비교할 수 있다.

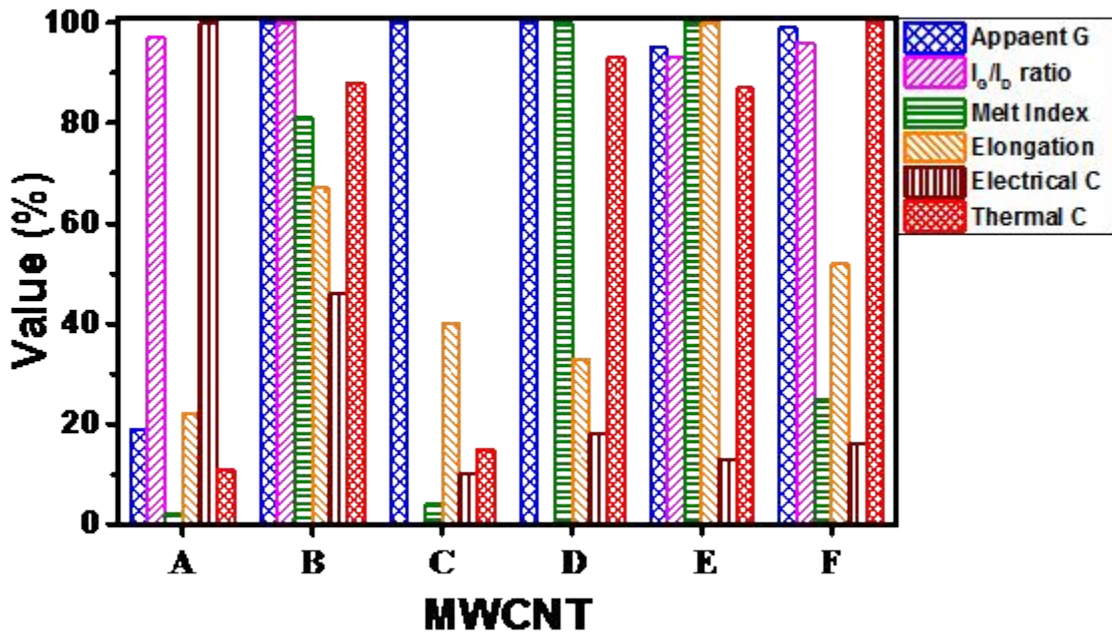


그림 43. CNT 원소재의 겔보기비중, 결정성 및 중간재의 주요 물성에 대한 상대 수치(1)

○ 그림 44는 그림 43을 좀 더 간략하게 확인할 수 있도록 각 물성 항목에 대해서 각 CNT 원소재 및 중간재의 블록 면적으로 상대적으로 비교가능하게 구성하였다. CNT-C 및 CNT-D에 대해서는  $I_G/I_D$  ratio 데이터가 없어 그래프에서 빠져 있다.

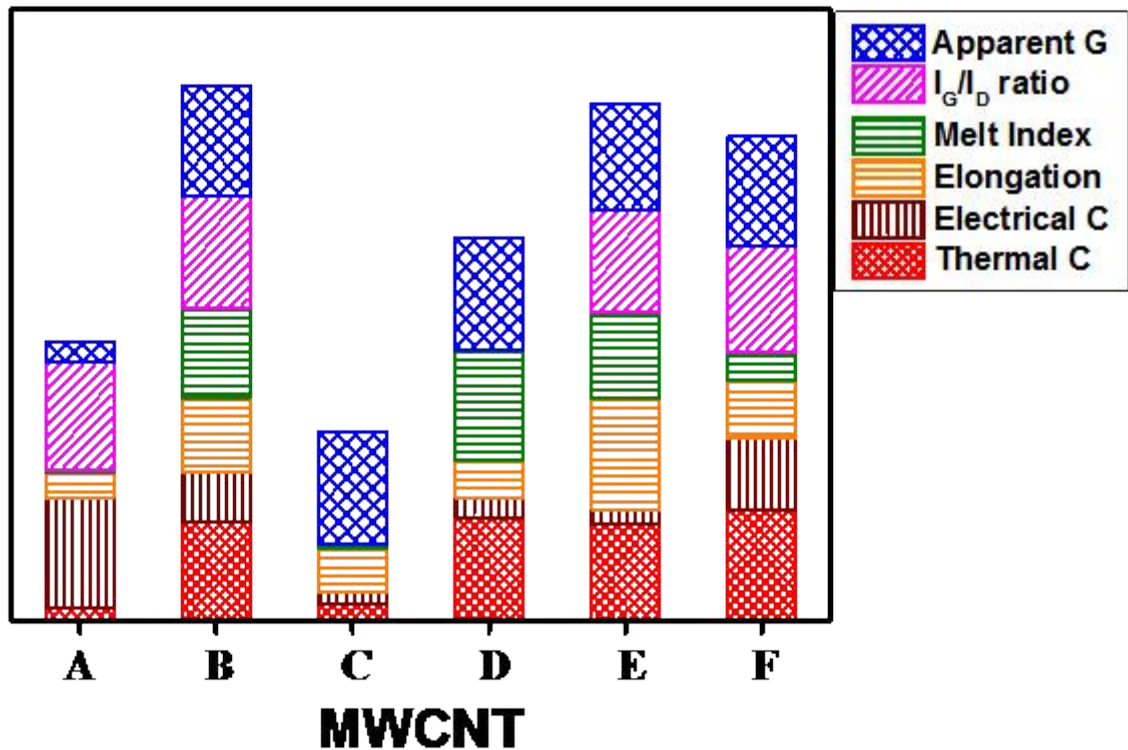
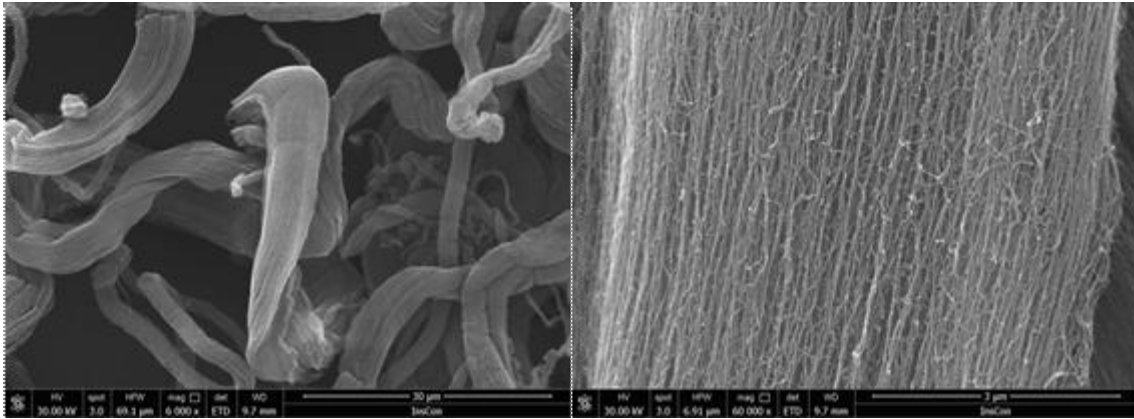
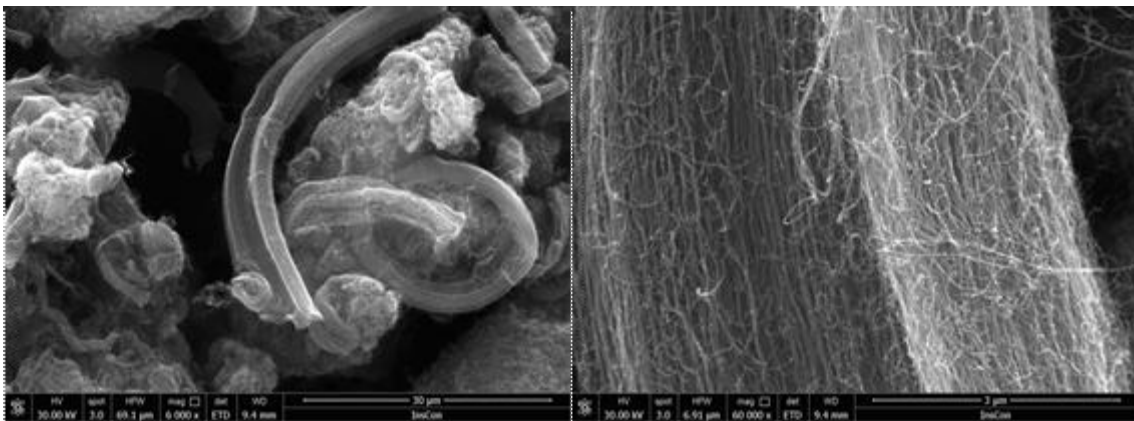


그림 44. CNT 원소재의 겉보기비중, 결정성 및 중간재의 주요 물성에 대한 상대 수치(2)



<CNT-A (x6,000)>

<CNT-A (x60,000)>



<CNT-F (x6,000)>

<CNT-F (x60,000)>

그림 45. 표 14에 사용된 일부 CNT의 SEM 사진

- 표 17은 [품목 1] 전기전도성용 CNT 소재-중간재 DB를 나타낸 것이다. 기저수지로서 폴리프로필렌, 폴리카보네이트를 각각 사용하고 3종의 CNT를 각각 5wt.%씩 첨가하여 이중 압출하여 제조하였다. 고전도성을 내기 위해서 CNT의 고품침 기술 개발이 요구되었으며, 이를 위한 CNT의 선정이 제한적이었을 것으로 판단된다.
- 고품침 CNT / 고분자 복합재료를 개발하기 위해서 주로 길이가 짧고 겉보기 밀도가 높은 CNT를 선정하였으며, PP 및 PC 각각의 수지에 5wt.% CNT를 동일하게 첨가하여 2중 압출하여 제조한 후 표면저항 및 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 등의 기계적 물성을 평가하였다.

표 17. [품목 2] 전기전도성용 CNT 소재-중간재 DB

[품목2] 전기전도성용 CNT 소재-중간재						
구분	항목(단위)		ref	A-1	B-1	C-1
			수지 물성	CNT-G	CNT-H	CNT-I
			물성치	물성치	물성치	물성치
CNT 원소재	평균 직경 (nm)			12.4±3.9	13.7±4.5	10~15
	평균 길이 (μm)			10~30	10~30	10~20
	Bulk density (g/cc)			0.077	0.054	0.03 ~ 0.06
	결정성 (IG/ID)			0.66±0.06	0.73±0.09	-
	순도 (%)			95 ↑	90 ↑	90
	젖음성			0.034	0.011	-
	형태			entangled	entangled	aligned
전기전도성용 CNT기반 Bipolar plate	표면저항 (Ω/sq)	PP/CNT5wt.%	1x10 <sup>13</sup> 이상	5000	7000	5
		PC/CNT5wt.%	1x10 <sup>13</sup> 이상	20	10	5
	인장강도 (MPa)	PP/CNT5wt.%	36	-	34.8	36.2
	굴곡강도 (MPa)	PP/CNT5wt.%	5	-	53.3	52
	충격강도 (kgfcm/cm <sup>2</sup> )	PP/CNT5wt.%	2.5	-	4.8	3.9
		PC/CNT5wt.%	7		2.6	3.2
	주요 제조 방법		자체 기술로 분산된 CNT를 Base Polymer(PP)와 Compounding하여 사출 및 압출, 압착을 통해 시편 제작 후 물성 측정			

\*  : 전기적 특성,  : 기계적 물성

- 하기 그림에서와 같이, 폴리카보네이트는 극성이 있으며, 충격강도가 우수한 것으로 알려진다. 반면 폴리프로필렌은 매우 inert한 수지에 속하며 비극성 수지에 속한다.
- 비극성 수지인 폴리프로필렌에 비해서 극성 수지인 폴리카보네이트를 기저수지로 사용했을 때, CNT의 종류에 관계없이 낮은 표면저항을 나타냄을 알 수 있다. 중간재 A-1 및 B-1의 경우 면저항이 수 천배 차이가 남을 확인할 수 있는 반면, 중간재 C-1은 수지의 종류에 관계없이 유사한 면저항 값을 보인다.

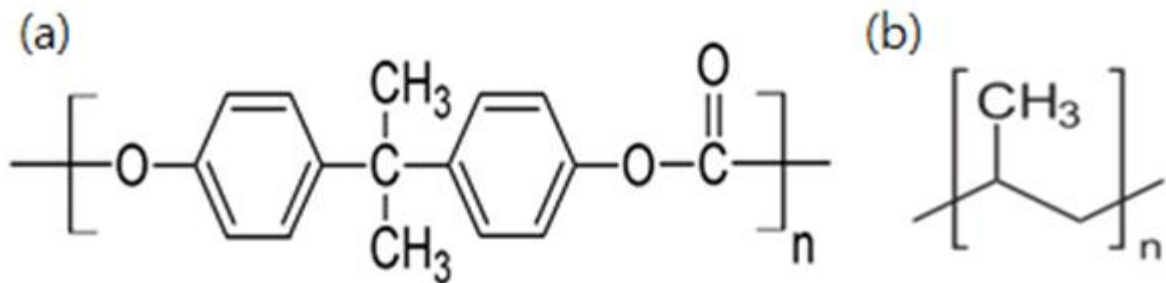
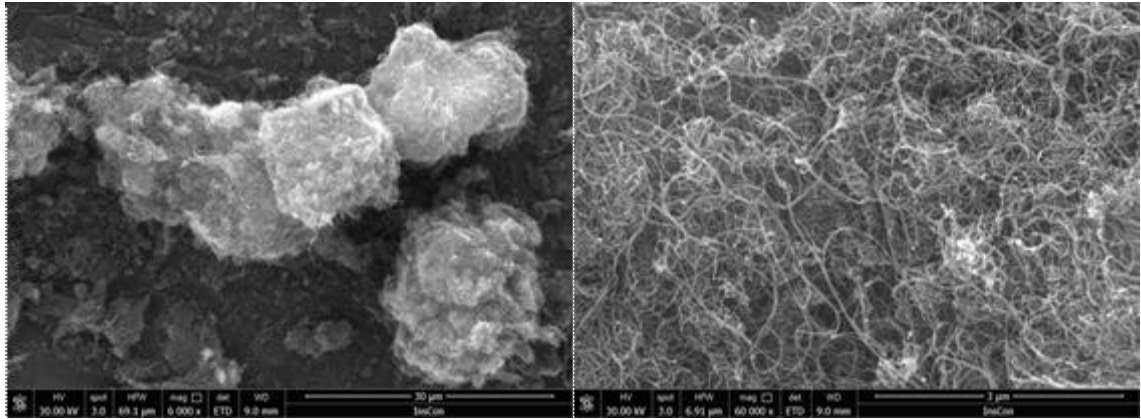


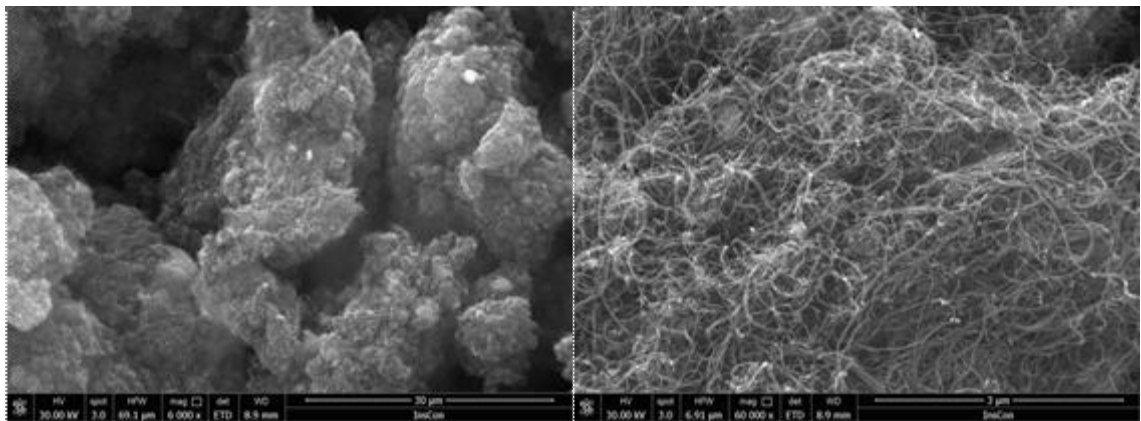
그림 46. (a) Polycarbonate 및 (b) Polypropylene의 화학 구조

- 상기 그림 46에서와 같이, 폴리카보네이트는 극성이 있으며, 충격강도가 우수한 것으로 알려진다. 반면 폴리프로필렌은 매우 inert한 수지에 속하며 비극성 수지에 속한다.
- 비극성 수지인 폴리프로필렌에 비해서 극성 수지인 폴리카보네이트를 기저수지로 사용했을 때, CNT의 종류에 관계없이 낮은 표면저항을 나타냄을 알 수 있다. 중간재 A-1 및 B-1의 경우 면저항이 수 천배 차이가 남을 확인할 수 있는 반면, 중간재 C-1은 수지의 종류에 관계없이 유사한 면저항 값을 보인다. 표 17에 의하면, CNT-G, CNT-H 사이의 차이점은 겉보기 밀도가 조금 낮고, 길이가 조금 더 길다는 차이점이 관찰되며, CNT-I는 aligned CNT로 인한 분산성 개선 효과가 있는 것으로 판단된다.



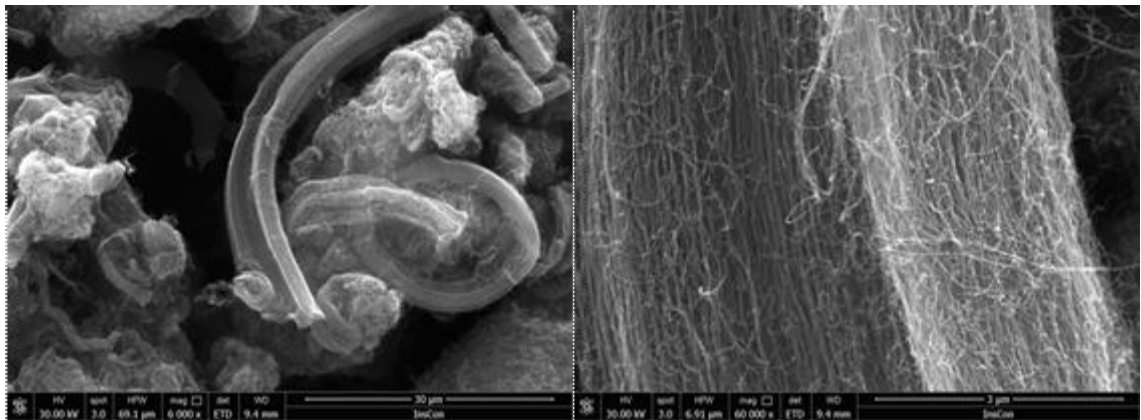
<CNT-G (x6,000)>

<CNT-G (x60,000)>



<CNT-H (x6,000)>

<CNT-H (x60,000)>



<CNT-I (x6,000)>

<CNT-I (x60,000)>

그림 47. 표 17에 사용된 일부 CNT의 SEM 사진



- 발열체는 AC 혹은 DC 전압을 전극에 인가하였을 때, 발열체에 기전류가 발생함으로써 열이 발생하는 물질이다. 따라서 발열체도 방열 특성 보다는 전기적 특성에 영향을 받는 복합재료로 보아야 할 것이다. CNT 면상 발열체의 단위 면적당 발생하는 Heat power는  $\frac{[(\text{인가전압})^2]}{[(\text{발열체의 면저항}) \times (\text{버스전극간 거리})^2]}$ 의 함수로서 계산된다. 동일한 발열체 면적이라면, 발열체의 면저항이 낮을수록, 버스전극간 거리가 짧을수록, 인가전압이 높을수록 많은 발열량을 방출한다.
- [품목 3] 발열용 CNT 중간재는 방화문에 장착하는 것으로 긴 띠형의 발열체가 요구된다. 그림 48은 띠형 발열체의 모식도 및 열화상 이미지인데, 아무런 패턴이 없는 경우, 전압강하로 인해 길이 방향으로 발열 불균일이 생긴다. 특히 인가전압이 DC 12V로 매우 낮기 때문에 버스전극의 저항 성분으로 인한 전압 강하 현상이 더욱 뚜렷하게 나타난다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 그림 49에서처럼 저항이 가능한 일정하도록 패턴을 설계함으로써 전압강하로 인해 불균일한 발열 문제를 해소한 것으로 분석된다.

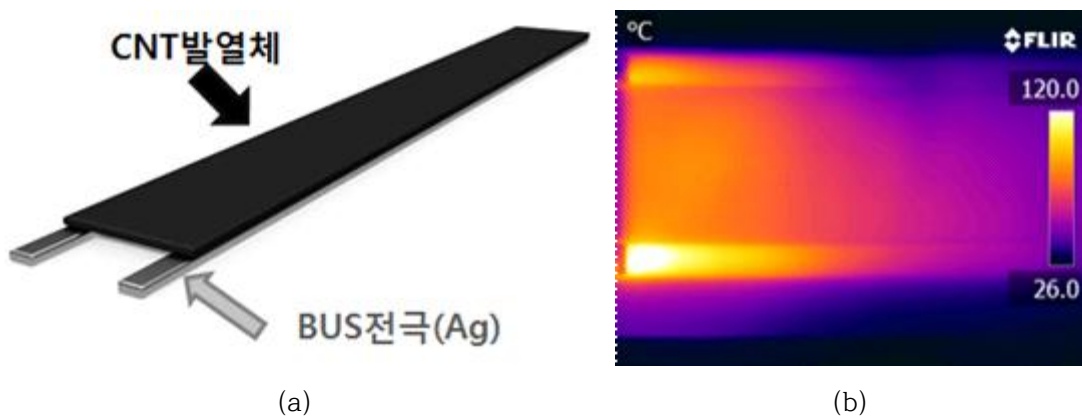


그림 48. 개발 초기 띠형 발열체의 모식도 (a) 및 열화상 이미지 (b)



그림 49. 그림 48 발열체의 전압강하 문제를 해소한 패턴된 띠형 발열체의 사진

- 표 18은 [품목 3] 발열용 CNT 소재 및 중간재에 대한 DB인데, 발열체의 경우 무조건 면저항이 낮다고 좋은 것은 아니라 타겟 온도에 부합하는 저항의 설계가 필요하다.
- 본 사업의 개발 목표 및 제품 측면에서는 발열용 CNT 중간재 D-2가 가장 적합한 것으로 판단된다. 방화문은 최저 80℃ 이상의 온도를 방출하면 되기 때문에 과도한 열량을 발생시킴으로써 효율 및 안전성을 저해할 필요가 없기 때문이다. 중간재 B-2의 경우는 점도가 낮아 인쇄성에 문제가 있었다.
- 앞서 언급한 바와 같이, 제품 특성 개발과 함께 CNT 소재-중간재에 대한 DB 구축이 중요하기 때문에 CNT의 종류에 따른 전기적 특성 측면에서의 분석이 필요하다. 또한, 앞선 [품목 1] 및 [품목 2]는 용융분산인 반면 [품목 3]은 습식 분산 및 roll milling에 의한 분산으로 제조 공정이 매우 상이하기 때문에 좀 더 의미를 부여할 수 있을 것이다.
- 발열용 CNT 중간재의 전기적 특성인 면저항에 대해서 분석한 결과, 습식 분산 공정에서는 겉보기 밀도, 결정성이 유사한 범주에 있다면 상대적으로 길이가 긴 CNT가 전기적 특성 향상에 도움이 되는 것으로 파악된다. 이것은 용융분산에 비해서 습식 분산의 경우 좀 더 강한 shear force를 줄 수 있고, roll milling 등의 공정을 통해 충분한 교반이 가능하기 때문으로 파악된다.

표 18. [품목 3] 발열용 CNT 소재-중간재 DB

[품목3] 발열용 CNT 소재-중간재					
구분	항목(단위)	A-2	B-2	C-2	D-2
		CNT-F	CNT-J	CNT-K	CNT-E
		물성치	물성치	물성치	물성치
CNT 원소재	평균 직경 (nm)	13.7±3.7	9.5	9.5	10~40
	평균 길이 (μm)	20~50	1.5	1.5	1~25
	겉보기 밀도 (g/cc)	0.040	0.049	0.049	0.038
	결정성 (IG/ID)	0.72±0.04	0.67±0.01	0.67±0.01	0.70±0.01
	순도 (%)	~95	90	90	~95
	젖음성	0.022	0.043	0.043	0.035
전기전도성용 CNT기반 Bipolar plate	점도(CPS) (@40rpm)	6,905	1,500	14,000	5,640
	면저항(Ω/sq)	70~72	187~193	300~320	110~120
	접착강도	4B	4B	4B	4B
	방화문 최대소비전력(Wh)	12	9.2	8.4	10.7
	발열체 최고 온도(℃)	100	90	65	95
	구동전압(Vdc)	12	12	12	12
	CNT함량	4	4	4	4
	인쇄 두께	7~8	4~5	8~10	7~8
	주요 제조 방법	Weighing → CNT/바인더 선분산 → 3-roll milling → 스크린 인쇄 → 건조/열경화 → 면저항/두께/발열거동 측정			

\* 발열체 사이즈 : 800 x 300 mm<sup>2</sup> / 전극거리 : 300mm

## 5. 맺음말

- 앞서 설명한 바와 같이, 몇 가지의 실험 결과만으로 이런 분야에서는 “딱 이거다” 하는 만능 CNT란 있을 수 없다. 다만 본 CNT 소재-중간재 DB 보고서는 어떠한 측면에서 CNT 원소재를 검토해야 하는지, 그리고 처방을 어떻게 설계해야 하는가에 도움이 될 수 있으리라 생각된다.
- CNT의 겉보기 밀도는 작업성, 유동성을 결정하는 중요한 지표가 될 수 있음은 분명하다. 겉보기 밀도가 0.01 g/cc 이하의 낮은 CNT는 동일한 물성을 내기 위해서 많은 양의 CNT를 첨가할 필요가 없으며, 오히려 과도한 함량의 첨가는 복합재료의 물성 저하를 초래할 수 있다.
- 검토한 대부분의 CNT는 몇 종류를 제외하고는 보편적으로  $I_g/I_D$  ratio가 0.7 이상의 높은 결정성을 보이며, 물에 대한 유사한 범위 내에서의 젖음성을 보인다. 과거에는 CNT의 종류에 따라 매우 유의차 있게 젖음성 결과가 도출되었었다. 또한 대부분의 CNT는 0.03 ~ 0.04g/cc의 겉보기 밀도를 보임으로써 유사한 특성을 보였다.
- 일본에서 처음 발견되었지만 우리나라를 비롯한 독일, 미국 등의 선진국에서 많은 연구개발이 진행되어 왔으며, 특히 원자재인 나노물질과 이를 이용한 중간재 개발에 있어서는 선진국과 대비하여 우수한 결과가 도출되고 있다. 원료물질인 CNT는 국내 여러 업체를 중심으로 다양한 종류의 고순도 CNT가 합성되고 있고 양산 시스템도 갖추고 있다. 또한 응용분야에 적합한 다양한 구조의 CNT 합성이 가능할 정도로 기술이 축적된 상태이다. CNT의 합성기술 분야는 선진국 대비 동등 혹은 105% 수준 정도(1~2년 기술격차)인 반면, 합성된 CNT의 분산 및 가공기술 분야는 95% 수준 정도(1~2년 기술

격차)이다. 중간재인 CNT 전계방출, 투명전극 및 정전분산/전자파 차폐 분야는 선진국 대비 105% 수준 정도인 반면, 에너지, 전자소자, 잉크 분야는 선진국 대비 95% 수준 정도이다. 또한, CNT 복합재료 분야는 선진국 대비 동등 수준으로 알려져 있다.

- CNT의 대량생산, 합성, 정제, 화학적 개질 및 복합화 기술 등의 진보는 다양한 CNT 응용을 가능하게 하고 있으며, CNT yarn 혹은 시트 등도 슈퍼캐패시터, 액츄에이터 및 경량 EMI 차폐 등으로의 활용 가능성을 보여주고 있다.
- 현재까지의 CNT 관련 여러 보고서에 따르면, 국내외 많은 CNT 제조사 및 관련 개발업체들이 투명전극, TIM (Thermal interface material), 풍력 터빈블레이드 등의 다양한 분야에 투자 중이다. 그러나 많은 업체들이 이러한 기술적인 내용을 비밀로 하기 때문에 정확한 미래 시장 예측은 힘든 실정이다.
- 무엇보다 CNT 응용기술의 확대를 위해서는 CNT 복합재료, CNT 필름, CNT 코팅액 및 CNT yarn 등의 중간소재 물질이 개별 CNT의 본연의 열적, 기계적 성질에 훨씬 미치지 못함을 이해하고, CNT 본연의 성질을 현 bulk engineering에서 최대한 이끌어 내는 노력을 기울여야 할 것이다.
- 지금까지 다양한 CNT의 응용 분야, 산업 동향 및 기술적 이슈를 정리하자면, CNT 소재 및 중간재의 상용화를 위한 가장 핵심 기술은 제품의 요구 성능에 맞는 소재 설계 기술 및 공정 기술이며, 이를 위해 필요한 핵심 요소 기술은 분산, 표면개질 혹은 관능화, 배열 제어 기술이라 할 수 있겠다. 고분자 혹은 금속 기지내에서 CNT의 개별 분산성을 높이고 기지와 결합력을 높여 CNT 자체 특성을 소재 내에서 구현하는 것이 CNT 상용화의 키가 될 것이다. 선진국

대비 우리나라의 CNT 분산 및 가공 기술은 몇몇 학계나 연구소를 중심으로 지속적으로 발전되어 왔으나, 이 축적된 기술이 국내 중소 중견 기업 등으로 효과적으로 전파, 확산되지 못하고 있는 실정이다. 반대로 학교와 연구소는 실제 업계의 니즈를 제대로 파악하는데 한계가 있기 때문에 상용화를 위해서는 산학연의 원활한 소통과 정부주도의 유기적인 협력 관계 형성이 필요한 것으로 파악된다.

- 현재 국내외 선진 업체들이 CNT 응용기술과 관련한 진일보한 기술력을 확보중이며, CNT의 단점을 Graphene flake, 그라파이트, 카본블랙, 카본파이버 등의 탄소 물질 및 금속 소재와의 혼성복합화를 통해 극복함으로써 관련 시장에 대한 진입을 가속화하고 있다. 한편, CNT 소재가 일반 소비 시장으로 확대됨에 따라 사용된 소재의 폐기 및 재활용에 대한 절차 및 기술, 안전성 및 표준에 대한 고려가 필요할 것으로 판단된다.

## 6. 참고문헌

- [1] Tamer Wafy. Chracterization of Chemical and Mechanical Properties of Polymer Based Nanocomposite;2013
- [2] Manish Thakker, Vikram Karde et al. Wettability measurement apparatus for porous material using the modified Washburn method;2013
- [3] Juha kiesvaara, Jouko Yliruusi et al. Contact angles and surface free energies of theophylline and salicylic acid powders determined by the washburn method;1993
- [4] Bram neirinck, et al. Wettability Assessment of submicrometer Alumina powder Using a Modified Washburn Method;2010
- [5] The Global Market For Carbon Nanotubes To 2020” , ‘13 Future Markets