

뛰어난 기계적 물성을 지닌 다차원 나노복합체의 제조

Fabrication of Multi-dimensional Nanocomposites for Superior Mechanical Properties

염봉준 · 정아름 · 김창호 | Bongjun Yeom · Ahreum Jeong · Changho Kim

Department of Chemical Engineering, Myongji University,
116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin, Gyeonggi-do 17058, Korea
E-mail: byeom@mju.ac.kr

1. 서론

나노기술이 발전하고 신소재가 개발되면서 복합체 제조 분야에서도 나노물질을 이용하여 기계적 물성을 증대시키려는 노력이 이어져 왔다. 하지만 기존의 복합체 제조 방법의 경우 부피 함량의 증가에 한계가 있기 때문에 이를 타개하기 위한 새로운 제조 방법들이 개발되고 있다. 나노복합체 제조에 있어서 가장 중요한 이슈는 나노물질이 지니고 있는 뛰어난 기계적 물성을 어떻게 매크로 스케일의 벌크 물질의 물성으로 전달시킬 수 있는가 하는 점이다. 나노입자를 filler로 사용한 복합체의 경우 그 기계적 물성이 이론에 의한 예상치 보다 훨씬 밑돌고 있다. 특히, 나노입자들 자체의 기계적 물성의 경우 실험적으로 측정될 때 매우 높게 측정되지만, 복합체에 reinforcement로 사용될 경우 그 물성 수치가 제대로 반영되지 않는 경우가 일반적이다. 이는 filler의 함량에 따라 다른 경향을 나타나게 되는데, 매우 낮은 값의 부피 함량에서는 rule of mixture에 따라 물성이 증가하지만, 부피함량이 높아지게 될 경우 이에 미치지 못하는 경우가 대부분이다. 이렇게 나타나는 결점들의 주요한 원인 중 하나는 나노입자의 분산도에 있다. 부피 함량이 높아지게 될 때 일반적으로 나노물질의 분산도는 매우 떨어지게 되어 내부 구조를 제대로 제어할 수 없게 되므로, 응력이 가해졌을 때 힘의 전달이 고분자 매트릭스로부터 나노크기의 입자들에게 효과적으로 전달되지 못하게 된다. 이에 따라 원하는 물성 수치를 지니도록 제어하기 위해서는 복합체를 이루는 성분들(고분자와 나노입자) 사이의 상호작용을 제대로 이해하여야 하는데, 아직도 해당 부분의 기초 연구 내용과 이해도는 미진한 수준이다. 이에 따라 나노수준에서 공간적 배열을 디자인하고, 계면에서의 상호작용을 원하는 바에 따라 조절할 수 있게 된다면 나노복합체 벌크 물성의 수치를 이론적인 수치에 근접하게 최대화할 수 있으리라 기대할 수 있다.

Author



염봉준

2003 서울대학교 응용화학부 (학사)
2009 서울대학교 나노과학기술협동과정 (박사)
2009-2010 서울대학교 반도체공동연구소 연수연구원
2010-2015 University of Michigan, 화학공학 (Post-Doc.)
2015-현재 명지대학교 화학공학과 조교수



정아름

2016 명지대학교 화학공학과 (학사)
2016-현재 명지대학교 화학공학과 (석사)



김창호

2016 명지대학교 화학공학과 (학사)
2016-현재 명지대학교 화학공학과 (석사)

본 특집에서는 나노복합체에 이용되는 나노물질의 형태에 따른 나노복합체의 제조 방법에 대하여 소개하고, 이렇게 제조된 나노복합체의 내부구조와 기계적 물성이 어떠한 연관 관계를 지니고 있는지 소개하고자 한다. 먼저 1차원과 2차원의 형태를 지닌 나노물질을 이용한 나노복합체 필름의 제조 방법과 기계적 물성에 대한 내용을 다루고자 하며, 다음으로 3차원 형태를 이루고 있는 마이크로-나노 계층적 구조를 지니는 복합구조체에 대한 내용을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 1차원 나노물질을 이용한 나노복합체 필름

2.1.1 카본나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)를 이용한 나노복합체 필름

카본나노튜브는 뛰어난 기계적 물성으로 인해 나노복합체의 filler의 신규 대체물질로써 연구자들의 많은 관심을 받아 왔다. CNT 자체의 물성 수치는 테스트 방법과 종류에 따라 탄성계수가 300 GPa로부터 1 TPa 이상에 이르기까지 매우 높은 값을 지닌 것으로 보고되고 있다.¹ 이러한 CNT의 물성을 효과적으로 복합체로 전달하기 위해서는 분산도가 매우 좋아야 한다. 그러나 CNT의 경우 표면이 hydrophobic한 그래핀 층으로 되어 있고, 표면이 결정형 배열로 이루어져 있어 튜브 간의 반데르발스 힘이 크게 작용하여 튜브들이 묶여 번들의 형태로 존재하는 경향이 있다. 기존의 복합체 제조 방법의 경우 CNT의 표면을 grafting이나 polymer wrapping을 이용한 표면 처리를 통해 blending과정에 나타나는 상 분리 현상을 억제하고자 하였다. 하지만 이러한 방법으로는 한계가 존재하여 약 1-15 wt% 정도의 함량을 지니는데 불과하였다.² 이를 극복하기 위해 layer- by-layer(LBL) 자기조립법을

이용하여 높은 함유율을 지니면서 분산도가 매우 높은 복합체 필름을 제조하는 연구가 수행되었다.³ 이 연구에서는 CNT의 함량을 50 wt%로 획기적으로 증가시킨 연구결과를 보고하였다. CNT는 표면처리를 통하여 카르복시산을 가지도록 하였으며 이에 따라 음전하를 지니게 하였다. 고분자로는 양전하를 가지는 poly(ethylenimine)(PEI)를 사용하였다. 제조된 CNT/polymer LBL composites film은 220 ± 40 MPa의 최대인장강도를 가지는 것으로 나타났으며 이 수치는 50 vol%의 카본파이버로 만들어진 PP복합체의 53 MPa보다 수배 이상 높은 값을 알 수 있다.

뿐만 아니라 CNT는 전기화학적 특성이 뛰어나기 때문에 기계적 안정성이 높다는 장점을 이용하여 다양한 방법으로 활용될 수 있다. CNT 복합체 필름은 높은 인장강도로 인해 큰 힘이 걸리는 경우에도 그 형태를 유지할 수 있으므로 기계적 응력에 따른 변위센서에 이용이 가능하다.⁴ 또한 금속성 CNT를 이용하게 되면, 매우 얇은 두께에서도 전기를 흐르게 할 수 있는 네트워크 형성이 가능하게 되므로, 투명전극으로써 응용이 가능하다.⁵ 여기에 더불어 분자간 인력 조절을 통해 네트워크의 형성을 제어할 수도 있다. 무작위로 나열된 튜브 사이로 나노크기의 기공이 형성되고 이를 이용하면 capacitor로 제작이 가능하다(그림 1).⁶

2.1.2 합성섬유 유도체 나노섬유를 이용한 복합체 필름

케블라(Kevlar)와 같이 기계적 물성이 매우 뛰어난 유기 합성 물질들의 경우 방사과정을 거쳐 섬유 형태로 제조되어 사용된다. 이러한 물질들은 그 기계적 물성이 매우 뛰어나지만 뿐만 아니라 열적 안정성도 매우 높기 때문에 복합체 재료로 각광 받고 있으나, 반면 동일한 이유로 가공이 어렵다는 단점 또한 지니고 있다. 뿐만 아니라, 이러한 합성섬유의 경우 직경이 상대적으로 크기 때문에 마이크로나 나노 수준의 두께를 다루는 멤브레인이나 응용소자에 적용될 수 없다는 한계점을 가지고 있다. 이에 따라 최근 연구 동향에서는 위와 같은 섬유물질들을 나노수준으로 분해 및 재합성하여 나노복합체의 구성 물질로써 사용하고자 하는 시도를 보이고 있다.

고분자 나노섬유는 일반적으로 전기방사법(electrospinning), drawing, 템플레이트법, 상분리, 자기조립법 등을 이용하여 만들어진다. 그 중 전기방사법은 수 나노미터부터 마이크로미터까지의 직경을 가질 수 있도록 조절이 가능하여 많은 연구진들이 사용하고 있지만, 주로 mat 형태의 고체상으로 재료가 얻어진다. 또, 템플레이트법의 경우 템플레이트로 사용되는 물질의 종류와 기공 크기에 제한이 있다. 이렇듯 나노섬유를 제조하는 일반적인 방법으로는 직경을 CNT 수준으로 매우 작게 만들기가 어려울 뿐만 아니라, 용액에 분산된 형태를 얻기 힘들다. 그렇게 때문에 합성고분자를 나노섬유로 만들어 reinforcement로 사용하기 위한 시도가 이루어지고 있다.

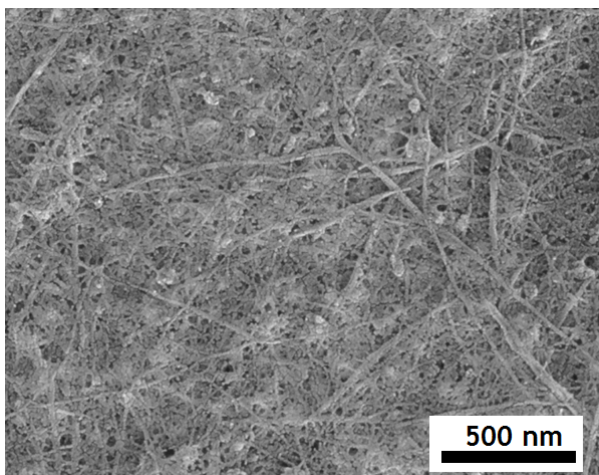


그림 1. LBL 방법을 이용하여 적층한 CNT/PVA 나노복합체 필름의 평면 주사 전자현미경 이미지. CNT가 무작위적으로 배열되어 있는 것을 볼 수 있으며, 네트워크 사이로 나노기공이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

케블라는 para-aramid 합성 섬유로써 무게 대비 매우 높은 인장강도를 가지는 것으로 널리 알려져 있다. 일반적인 케블라 섬유는 poly(paraphenylene terephthalamide) (PPTA)의 긴 분자 사슬로 이루어져 있으며, 사슬간 결합에 의하여 인장강도와 탄성계수가 각각 3.6 GPa와 90 GPa에 이르는 매우 강하고 단단한 성질을 지니고 있다. 기존의 나노섬유 제조 방법의 경우, 주로 자기조립 등을 이용한 bottom-up 방법으로 이루어졌음에 반하여, 케블라 나노섬유의 제조는 셀룰로오스 나노섬유 제조법과 유사한 형태로 top-down 방법으로 이루어진다. 이 과정에서 amide 그룹의 deprotonation을 통해 섬유의 용해를 유도하게 되고, 이에 따라 정전기적 상호작용(인력과 반발력), π - π 상호작용과 반데르발스 힘 간의 균형에 의해 나노섬유를 제조할 수 있다.⁷ 강염기인 KOH를 이용하게 되면 NH 그룹으로부터 수소를 제거할 수 있게 되고, 이에 따라 수소결합의 세기가 약화되면서 동시에 정전기적 반발력이 생기게 된다. 이 과정에서 분자사슬 간의 π - π stacking과 소수성 인력이 작용하여 분자 수준으로 완전히 분해되는 것을 막아주게 되어 나노크기로 섬유가 만들어지게 된다. 제조된 케블라 나노섬유체는 분산용액으로 얻어지며 약 5-30 nm의 직경과 약 5-10 μ m의 길이를 지니게 된다.

케블라 나노섬유 만을 이용하여 film을 제조하였을 경우 Brillouin light scattering 법으로 측정하면 in-plane과 out-of-plane의 longitudinal modulus 값이 각각 22 ± 1.2 GPa와 11.8 ± 0.6 GPa에 해당하는 값을 가지게 된다. 이 수치는 polyimide의 17.7 GPa와 7.7 GPa보다 높은 값이다. 나노인텐터에 의한 compression modulus의 경우 9 ± 1 GPa이며, 이는 분해 전의 케블라 섬유 필름(5.5 GPa)보다 높은 값을 지니는 것을 알 수 있다.

케블라 나노섬유에 표면처리를 하거나 다른 고분자를 블렌드하여 필름으로 제조하게 되면 분자구조와 계면 상호작용이 달라지게 되어 기계적 물성을 조절할 수 있게 된다. 예를 들면 phosphoric acid를 이용하여 hydrolysis 정도를 조절하거나, glutaraldehyde(GA)를 이용하여 가교화되는 양을 변경하게 되면 damping 수치를 비롯한 동적 기계적 물성의 조절이 가능하다.⁸ 또한 Polyacrylic acid(PAA)를 20 vol% 첨가하게 되면, 수소결합에 의하여 인장 modulus가 7.1 GPa에서 19.8 ± 0.7 GPa로 증가하게 되고, 강도 또한 153 ± 15 MPa에서 267 ± 31 MPa로 크게 증가하는 것이 관찰되었다(그림 2).⁹

이와 같이 합성섬유를 나노크기의 섬유로 재합성하면 직경이 나노미터로 매우 작으면서도 중형비가 상대적으로 큰 값을 지니게 된다. 이러한 나노섬유로 제조된 복합체 필름은 높은 기계적 물성을 지니면서도 높은 porosity의 나노기공을 갖게 된다. 이러한 필름을 리튬전지의 전극 표면에 적용하게 되면, 충방전 시 나타나는 리튬 덴드라이트(dendrite)의

성장을 억제시킬 수 있다.¹⁰ 리튬 덴드라이트는 배터리의 성능을 저하시키고 안정성을 위협하는 가장 큰 문제점으로 제기되고 있다. 이 연구에서는 ion conductivity를 증대시키기 위하여 polyethylene oxide(PEO)를 이용하여 케블라 나노섬유와 함께 전해질 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 필름은 $1.7 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 나타냈으며, 덴드라이트의 성장도 효과적으로 억제하는 결과를 보였다. 최근에는 Zylon microfiber로부터 poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) 나노섬유를 분해 및 재합성하고, blade casting 방법으로 필름을 제조하는 연구가 보고되었다.¹¹ Young's modulus는 20 GPa, 최대 강도는 525 MPa에 이르는 뛰어난 기계적 물성을 나타내었으며, 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 버티는 높은 열적 안정성을 지닌 것으로 측정되었다. 이렇게 제조된 나노섬유 필름 역시 효과적으로 덴드라이트 형성을 억제할 수 있었다.

2.2 2차원 나노물질을 이용한 층상구조 나노복합체 필름

2.2.1 Clay를 이용한 층상 나노복합체 필름

Clay를 사용한 유기기 혼성 나노복합체는 무기체 성분의 비용이 매우 낮을 뿐만 아니라, 비교적으로 간단한 제조 방법을 사용할 수 있어서 관련된 많은 연구가 이루어지고 있다. Clay 중에서도 montmorillonite(MTM) clay의 경우 약 1 nm의 두께와 100 ~ 1,000 nm의 직경을 가지며, 손쉽게 구할 수 있고 뛰어난 기계적 물성을 가지고 있다. In-plane modulus의 경우 몬테카를로스 시뮬레이션에 의해 추정된 바에 따르면 약 270 GPa에 이르는 것으로 알려져 있다. 이 기준에 따르면 약 50 vol%의 MTM clay 함유량을 지니게 될 때 이론적으로는 100 GPa 정도의 수치를 가져야 하나, 실제 측정치는 약 10분의 1 정도에 지나지 않는다. Clay는 서로 뭉치고 상 분리되는 성질이 매우 강하기 때문에 일반적으로 10 wt% 이하에서만 분산도가 높은 것으로 알려져 있다. 그렇기 때문에 그 이상으로 함유량이 증가하게 될 경우 기계적 물성의 향상이 미미하거나 오히려 감소하는 경향이 나타나게 된다.

위와 같은 전통적인 나노복합체의 한계를 극복하기 위하여 LBL 방법을 이용하여 층상 나노복합체 필름을 제조하는 연구가 수행되었다. Clay와 PVA(polyvinyl alcohol)를 LBL

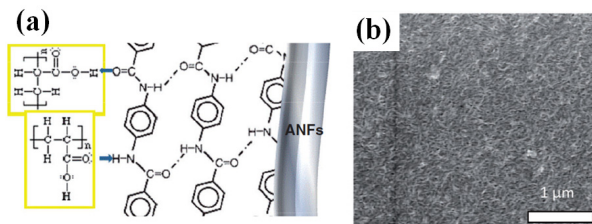


그림 2. (a) 케블라 나노섬유와 PAA 나노복합체 필름 내 케블라 섬유와 PAA 간의 수소결합 모식도.⁹ (b) 케블라 나노섬유/PAA 나노복합체 필름의 표면 주사전자현미경 이미지.

방법을 이용하여 순차적으로 번갈아 가며 적층하여 마이크로 두께를 가지는 필름을 제조하였다.¹² 제조된 필름의 내부 구조는 벽돌로 적층해 놓은 벽과 같이 층층이 쌓여있는 형태를 지니고 있으며, 진주층 모체의 단면 구조와 유사한 형태를 지니는 것을 확인하였다. 이렇게 제조된 필름은 70 wt%(부피기준으로는 50 vol%)의 높은 함량의 MTM clay를 지니면서도 분산도가 뛰어나, 투과도가 80-90%에 이르는 것으로 측정되었다. 또한, glutaraldehyde(GA)로 가교화 과정을 거치게 되면 탄성계수는 최고 125 GPa, 강도는 480 MPa에 이를 정도로 기계적 물성이 크게 증대되어 고분자로 사용된 PVA와 비교해보면 각각 50배와 10배 이상 증가하는 것을 확인하였다. 뛰어난 기계적 물성을 지니게 된 원인으로는 clay 표면의 산소 원자와 PVA의 OH그룹 간의 수소결합과 Al-O-C 공유결합이 크게 기여하는 것으로 분석되었다.

이외에도 2차원적으로 판상 형태를 지니는 나노물질을 사용하여 다양한 방법으로 층상구조 복합체 필름이 제조되었다. Ice-template 방법을 이용하여 aluminum oxide와 polymethyl methacrylate(PMMA)복합체를 제조한 연구도 보고 되었다.¹³ 이 연구에서는 directional freezing 방법을 이용하여 라멜라 형태의 얼음을 제조하고, 판상형태를 이용하여 고분자를 채워 넣어 벽돌이 쌓여있는 형태를 지닌 층상구조 복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 라멜라 층상구조의 경우 하나의 층의 두께가 약 5 μm 로써 위에서 기술한 층상 나노복합체보다 매우 두꺼운 두께를 지닌다. 항복강도는 200 MPa, 균열저항성은 30 MPa $\text{m}^{1/2}$ 을 나타내었으며, 특히 균열저항성의 경우 구성성분과 비교하여 약 300배 이상 향상된 결과를 나타내었다.

다른 제조방법으로는 clay를 수용액의 표면 위에 띄움으로써 monolayer를 기판 위에 순차적으로 건져 올리는 방법이 있다.¹⁴ 기판 위에 Clay 단일층을 건져 올린 후에는 chitosan 고분자를 스핀코팅으로 코팅하여 유무기 판상구조체를 제조

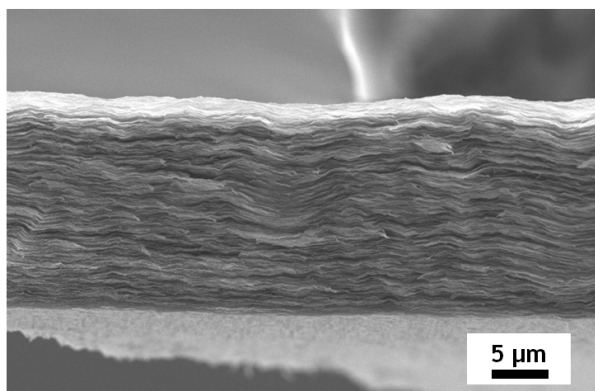


그림 3. Vacuum filtration 방법으로 제조한MTM clay/PVA층상구조 나노복합체의 단면 주사전자현미경 이미지. 약 20 μm 의 두께를 지니며 필름의 표면에 평행한 방향으로 clay가 매우 잘 정렬되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

하였다. 이렇게 제조된 필름의 경우 무기물의 함량이 15 vol%이며, 인장에 의한 강도는 315 ± 95 MPa, modulus는 21 ± 5 GPa로 측정되었다.

하지만 위에서 기술한 방법들 모두 제조하는 공정이 상대적으로 복잡하고 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 이에 따라 복합체 필름을 대면적으로 간단히 제조하고자 하는 시도가 이루어졌다. Clay를 수용액 상에서 고르게 분산시킨 후 고분자가 clay표면에 코팅되도록 한다. 이렇게 제조된 clay 분산 용액을 vacuum-filtration이나 doctor-blading, painting 등의 방법을 이용하면 단순한 공정으로도 대면적의 필름을 손쉽게 제조할 수 있다.¹⁵ 이러한 방법들을 이용하여 제조한 필름의 기계적 물성은 27-45 GPa의 modulus와 100-248 MPa의 강도로 측정되었으며, 이는 앞에서 기술한 제조방법들로 제조된 필름과 견줄만한 물성을 가지는 것으로 보고되었다. 또한 fire flame 실험을 수행하여도 형태가 유지되는 fire-resistivity를 가지는 것을 확인하였다.

2.2.2 그래핀을 이용한 층상구조 나노복합체 필름

카본 물질에 대한 관심이 높아지면서 그래핀(graphene)에 대한 응용 연구가 많이 이루어지고 있다. 나노복합체 필름에서도 그래핀을 이용한 복합체 필름의 제조에 관한 연구가 많이 보고되었다. 앞서 기술한 바와 같이 높은 함유량을 지닌 나노복합체 필름 제조 방법들이 그래핀을 이용한 복합체 필름의 제조에서도 많이 활용되었다.

그래핀은 single-layer carbon sheet으로써 탄소 원자들이 hexagonal packed lattice 구조를 가지고 있어 다양한 독특한 성질을 지닌 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 나노인텐터를 이용하여 기계적 물성을 측정하였을 때, free-standing 단일층의 기계적 물성은 breaking strength가 42 N/미이며, Young's modulus가 1.0 TPa에 이르는 것으로 측정되었다. 이는 지금까지 보고된 물질 중 가장 높은 값을 가지는 물질들 중 하나이다.¹⁶ 그래핀의 합성법은 다양한 방법으로 가능하지만, 저비용 대량생산과 공정에서의 용이성으로 인해 주로 화학적으로 박리된 graphene oxide(GO) 형태나, 환원 과정을 거친 reduced graphene oxide 형태로 많이 이용된다.¹⁷

LBL 적층법과 vacuum filtration(VAF)방법을 이용하여 reduced graphene(RG)을 PVA와 함께 복합체 필름으로 제조하였을 경우, 높은 기계적 물성을 갖는 복합체 필름을 제조할 수 있다.¹⁸ 함유율이 낮은 경우에는 제조 방법이 물성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. VAF 방법을 이용하여 제조한 27 wt%의 RG 함량을 가진 필름의 경우 modulus는 4 ± 0.3 GPa, 최대 강도는 95 ± 7 MPa로 측정되었으며, PVA($E = 3.5 \pm 0.2$ GPa, $\sigma_{ult} = 90 \pm 5$ MPa)보다 물성이 약간 향상되었다. LBL 방법을 이용하여 제조하였을 경우에는 $E = 7 \pm 0.5$ GPa, $\sigma_{ult} = 160 \pm 11$ MPa로 거의 2배 이상 향상된 물성을 나타내었다. 이는 LBL

방법의 경우 bottom-up의 형태로 제조되기 때문에 필름의 표면에 대하여 그래핀의 배향이 보다 잘 되기 때문인 것으로 분석되었다. 이외에도 Langmuir-Blodgett(LB) 방법을 이용하여 GO sheet을 poly(allylamine hydrochloride)(PAH)와 poly(sodium 4-styrene sulfonate)(PSS) 멀티레이어 위에 코팅하는 방법도 보고되었다.¹⁹ 이렇게 제조된 매우 얇은 두께(약 50 nm)의 필름은 8 vol%의 적은 함량에서도 elastic modulus가 1.5 GPa에서 20 GP 로 크게 증가하는 거동을 보였다.

이렇게 제조된 graphene 복합체의 경우 기계적 물성이 뛰어난 뿐만 아니라 다양한 특성 또한 이용할 수 있어 Li-ion battery, 슈퍼커패시터, 연료전지, 태양광전지, 광촉매 등 다양한 분야에 쓰이고 있다.

2.2.3 탄산칼슘과 실리카를 이용한 층상구조 나노복합체 필름

2차원 구조를 가지는 나노복합체 필름의 경우 구조적 모티프를 진주층의 모체에서 가져온 경우가 많다. 전복 껍질의 진주층 모체의 경우 탄산칼슘(CaCO_3) 결정이 약 95%로 이루어져 있으며 5% 이내의 물질만 유기물로 이루어져 있다. 탄산칼슘은 기존의 복합체에서 filler로써 많이 사용되어 왔지만, 결정의 크기를 나노사이즈로 조절하는 것이 매우 어려워 실제 진주층의 모체와 유사한 형태로 나노복합체를 제조하는 것은 매우 어려운 일로 여겨져 왔다. 이에 따라 실리카(silica)와 같이 깨지기 쉬운 무기물질을 이용하여 진주층 모체와 유사한 형태를 지니는 자연모사적 층상구조 나노복합체를 제조하는 연구가 진행되어 왔다.

LBL 방법을 이용하면 40 nm이하의 매우 얇은 두께를 지니는 유기층을 수백 nm의 두께를 지니는 실리카 무기층 사이에 균일하게 삽입할 수 있다. 이러한 방법을 이용하면 유무기 혼성 나노라미네이트 필름을 층상구조체 형태로 제조할 수 있게 되고 이는 진주층의 모체와 매우 유사한 형태를 지닌 모델 구조를 가진다(그림 4).²⁰ 이렇게 제조된 복합체 필름

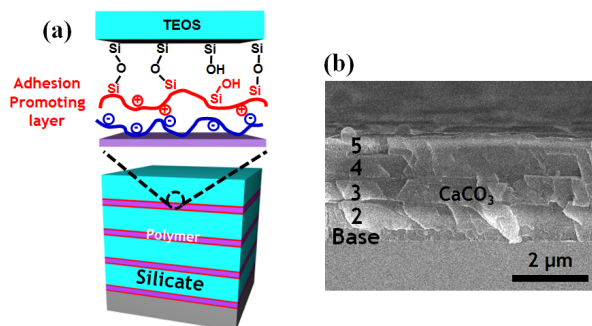


그림 4. (a) 양쪽성 반응을 지닌 접착 단일층이 함유된 고분자/실리카 하이브리드 층상 나노구조체의 도식도.²⁰ (b) 전복 내 진주층 모체의 내부구조를 자연모사한 판상형 고분자/탄산칼슘 하이브리드 층상 나노구조체의 SEM 단면도.²¹

은 무기함량이 90% 이상일 뿐만 아니라, 매우 정렬된 2차원 층상 구조를 지니고 있어 X-ray 반사를 측정법(X-ray reflectivity)에서도 Bragg reflection에 해당되는 peak가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 흥미롭게도 유기층과 무기층 사이에 1 nm보다 얇은 단일층 두께의 adhesion promoting layer을 삽입하였을 때와 그렇지 않은 경우를 비교하였을 때 균열저항성이 약 290배 정도 증가하는 결과를 나타내었다. 접착에 사용된 단일층은 3-aminopropyl triethoxysilane을 올리고며 형태로 합성하여 사용하였다. 이렇게 합성된 접착물 질은 유기층과는 정전기적 인력을 가지고 무기층과는 Si-O-Si 공유결합을 가지게 되어 계면에서의 접착력을 크게 증대시키는 역할을 하였다. 이와 같이 서로 다른 물성을 지니는 유기층 간의 접착력을 증대시켰을 경우 균열에너지를 무기층에서 유기층으로 효과적으로 전달할 수 있게 되어 균열저항성이 크게 향상될 수 있다. 이러한 모델 연구 결과와 더불어 탄산칼슘을 이용한 판상형 나노복합체 필름 제조에 관한 연구도 수행되었다. 다른 나노물질들과는 달리 biomineral을 이용한 나노복합체에서는 무기층 간의 에피탁시(epitaxy) 결정 성장 형태를 보여주고 있다. 이는 실제 자연에 있는 진주층의 모체의 판상형 탄산칼슘 층의 결정 성장 형태와 매우 유사한 것으로 나타났다.^{21,22}

2.3 3차원 구조를 지닌 마이크로-나노 계층적 복합체

2.3.1 마이크로-나노 계층적 구조를 지닌 복합체 섬유

나노기술이 다양한 분야에서 발전되면서 각 분야를 접목하여 새로운 형태의 구조를 지니는 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다. 앞서 기술한 다차원 형태의 나노물질을 다중으로 이용하여 계층적 구조를 지니게 함으로써 기계적 물성을 증대시키고자 한다.

미세섬유 방사기술에 나노물질을 사용함으로써 마이크로-나노의 계층 구조적 형태를 지니는 나노복합체 섬유 제조가 많이 보고 되고 있다. CNT를 이용하게 되면 기존의 미세섬유 제조 기술에 비교적 쉽게 적용할 수 있다. CNT를 filler로 사용하게 되면 함유량에 따라 기계적 물성도 증대되지만, 전기전도도 역시 큰 값으로 변하게 된다.²³ 뿐만 아니라 여기에는 나노와이어와 같은 다른 비정방향 나노물질을 첨가하게 되면 네트워크 형성이 보다 용이하게 되어 저항값이 큰 값으로 떨어지는 결과를 볼 수 있다.²⁴

1차원 나노물질 뿐만 아니라, 2차원 형태를 지니는 나노물질 또한 섬유 형태와 복합화하여 제조가 가능하다. 최근 연구에서는 graphene과 판상형 CaCO_3 입자를 이용하여 마이크로 파이버 형태로 뽑아내고, 이 과정에서 roller를 통해 원하는 방향으로 꼬이게 하여 마치 스프링과 같은 형태의 마이크로 구조를 지니는 나노복합체 섬유를 제조하는 결과를 보고하였다.²⁵ 이렇게 제조된 스프링 형태의 미세섬유는 나노물

질이 내부에 나선형 형태로 정렬되어 있으므로 계층적 구조를 지니게 되고, 인장으로 섬유를 잡아당기게 되면 변위에 따라 나선이 점점 풀리게 된다. 따라서 인장될 수 있는 변위 값이 400% 이상으로 매우 큰 값을 지니게 되고, 중량 대비 인장 저항 에너지(640 J/g)도 크게 향상된다. 이는 자연에 존재하는 섬유인 dragonline silk(165 J/g)나 합성섬유인 Kevlar(78 J/g)를 훨씬 상회하는 수치이다. 또한 섬유 안에 발광형 나노물질(CdTe 나노와이어)을 함유시키게 되면, 스프링 나선의 꼬인 방향에 따라 원편광된 빛이 나오게 되어 독특한 기계-광학적 거동을 관찰할 수 있다.

2.3.2 3차원 설계를 통한 마이크로-나노 계층적 구조 복합체의 동적 기계적 물성

자동차나 항공, 건설, 구조물과 같이 계속적으로 기계적 힘이 전달되는 경우 피로에 의한 구조 파괴를 최소화하고자 최적화된 재료 및 자재를 필요로 한다. 이에 부합하기 위해서는 stiffness가 높으면서도 동시에 기계적 에너지를 감쇠할 수 있는 물질이 이상적이다. 그렇지만 일반적인 재료의 물성은 stiffness가 높아지면 에너지 감쇠율이 낮아지고, 반대로 감쇠율을 높이기 위해서는 stiffness가 줄어드는 경향을 가진다.²⁶ 이와 같이 전통적으로 알려진 동적 기계적 물성의 한계를 극복하기 위하여 마이크로-나노구조를 지닌 재료를 개발 하려 시도가 이루어 지고 있다.

최근 연구에서는 CNT 마이크로 기둥과 clay 나노복합체 필름 그리고 분자수준으로 설계된 고분자를 이용하여 3차원 형태를 지니는 마이크로-나노구조체를 제조하고, 3차원 구조의 설계를 통해 stiffness와 에너지감쇠를 동시에 증대시키고자 하였다(그림 5).²⁷ TiN 마이크로 패턴을 CNT 성장 촉매가 도포된 패턴과 겹치게 만들 면, CNT 마이크로 기둥의 성장 속도가 감소한다. 이러한 성질을 이용하여 TiN 패턴의 덮임 정도를 부분적으로 조절하여 CNT 마이크로 기둥을 원하는 방향으로 휘도록 성장시킬 수 있다. 이렇게 제조된 마이크로 기둥 위에 alumina층을 ALD(atomic layer deposition)을 이용하여 coating하고, 다시 그 위에 LBL 적층법을 이용하여

clay/PU 나노복합체 층을 균일하게 코팅한다. 나머지 비워진 공간은 상온에서 감쇠계수가 최대치를 가지도록 설계되어 합성된 PU로 채워 넣는다. 이렇게 완성된 필름은 하나의 층이며, 이를 라미네이트 공정을 통해 다층으로 합쳐 궁극적으로 3차원인 마이크로-나노구조의 계층적 형태를 지니는 복합체 필름을 제조하게 된다. 제조된 필름 표면의 수직방향으로 기계적 물성을 측정하였을 때, 고분자 대비 stiffness가 약 80배 증대되고, specific damping capacity가 0.8로 유사하게 유지되는 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같이 3차원적 구조를 가지는 복잡한 마이크로-나노구조체의 경우 공정이 다단계를 통해 진행하므로, 비용과 공정의 최적화가 필수적이라 하겠다. 본 연구에서는 유한요소시뮬레이션을 통해 마이크로-나노 복합체의 기계적 거동을 미리 예측하여 최적화된 형태를 제시하였고, 제안된 형태를 따라 실제로 제조할 수 있었다. 본 연구에서 제안된 형태와 같이 3차원으로 굽어있는 기둥 구조에서는 기둥들 끝 사이에서 에너지의 감쇠율이 최대화될 수 있다는 것을 예측할 수 있었으며, 실험적으로 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

3. 결론

본 특집에서는 1차원, 2차원 나노물질을 이용하여 다양한 구조를 지니는 나노복합체, 그리고 마이크로-나노 계층적 구조를 지니는 3차원 복합체의 제조와 그 기계적 물성에 대하여 알아보았다. 비록 최근에 이르러 많은 진보를 이루었지만, 아직도 나노물질과 고분자 매트릭스 간의 기계적 응력을 효과적으로 전달하기 위해서는 다양한 시도가 이루어져야 할 것으로 생각된다. 특히, 함유율 높은 나노복합체 제조의 경우 아직도 상업화를 위한 양산에 이르기까지 넘어야 할 기술적 이슈가 많이 남아있다. 기계적 물성이 뛰어난 나노복합체 제조기술의 발전은 비단 재료의 기계적 특성에 기반한 기계적 지지체로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 다양한 기능성 나노물질을 사용할 수 있으므로, 차세대 전기화학, 광학, 에너지 변환 소자에 적용되어 안정성 향상 및 내구도 개선에 큰 이바지를 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M.F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Science*, **287**, 637 (2000).
2. P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. Kim, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 1345 (2010).
3. P.W. Barone, S. Baik, D.A. Heller, and M.S. Strano, *Nat. Mater.*, **4**, 86 (2005).
4. K.J. Loh, J.P. Lynch, B.S. Shim, and N. A. Kotov, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **19**, 747 (2007).

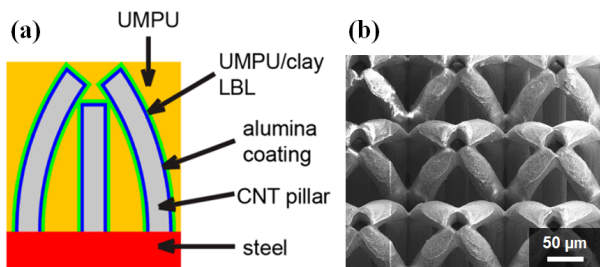


그림 5. (a) 높은 stiffness와 감쇠율을 동시에 지닌 3차원 마이크로-나노 계층적 구조체의 설계 도식도.²⁷ (b) CNT마이크로 기둥 위 LBL 방법을 이용한 PU/clay 코팅을 나타내는 기술인 SEM 이미지.

5. B.S. Shim, J. Zhu, E. Jan, K. Critchley, and N.A. Kotov, *ACS Nano*, **4**, 37254 (2010).
6. S.W. Lee, B.-S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn, and P.T. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 671 (2009).
7. M. Yang, K. Cao, L. Sui, Y. Qi, J. Zhu, A. Waas, E.M. Arruda, J. Kieffer, M.D. Thouless, and N.A. Kotov, *ACS Nano*, **5**, 6945 (2011).
8. K. Cao, C.P. Siepermann, M. Yang, A.M. Waas, N.A. Kotov, M.D. Thouless, and E.M. Arruda, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 2072 (2013).
9. M. Yang, K. Cao, B. Yeom, M.D. Thouless, A. Waas, E.M. Arruda, and N.A. Kotov, *J. Compos. Mater.*, **49**, 1873 (2015).
10. S.-O. Tung, S. Ho, M. Yang, R. Zhang, and N.A. Kotov, *Nat. Commun.*, **6**, 6152 (2015).
11. X. Hao, J. Zhu, X. Jiang, H. Wu, J. Qiao, W. Sun, Z. Wang, and K. Sun, *Nano Lett.*, **16**, 2981 (2016).
12. P. Podsiadlo, A.K. Kaushik, E.M. Arruda, A.M. Waas, B.S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B.G. Pumphlin, J. Lanhnn, A. Ramamoorthy, and N.A. Kotov, *Science*, **318**, 80 (2007).
13. E. Munch, M.E. Launey, D.H. Alsem, E. Saiz, A.P. Tomsia, and R.O. Ritchie, *Science*, **322**, 1516 (2008).
14. L.J. Bonderer, A.R. Studart, and L.J. Gauckler, *Science*, **319**, 1069 (2008).
15. A. Walther, I. Bjurhager, J.-M. Malho, J. Pere, J. Ruokolainen, L.A. Berglund, and O. Ikkala, *Nano Lett.*, **10**, 2742 (2010).
16. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
17. X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 666 (2012).
18. J. Zhu, H. Zhang, and N.A. Kotov, *ACS Nano*, **7**, 4818 (2013).
19. D.D. Kulkarni, I. Choi, S.S. Singamaneni, and V. V. Tsukruk, *ACS Nano*, **4**, 4667 (2010).
20. B. Yeom, A. Jeong, J. Lee, and K. Char, *Polymer*, **91**, 1873 (2016).
21. B. Yeom and K. Char, *J. Cryst. Growth*, **443**, 31 (2016).
22. A. Finnmöre, P. Cunha, T. Shean, S. Vignolini, S. Guldin, M. Oyen, and U. Steiner, *Nat. Commun.*, **3**, 966 (2012).
23. R. Jalili, J.M. Razal, and G.G. Wallace, *J. Mater. Chem.*, 25174 (2012).
24. J.T. Han, S. Choi, J.I. Jang, S.K. Seol, J.S. Woo, H.J. Jeong, S.Y. Jeong, K.J. Baeg, and G.W. Lee, *Sci. Rep.*, **5**, 9300 (2015).
25. J. Zhang, W. Feng, H. Zhang, Z. Wang, H.A. Calcaterra, B. Yeom, P.A. Hu, and N.A. Kotov, *Nat. Commun.*, **7**, 10701 (2016).
26. Y.C. Wang, M. Ludwigson, and R.S. Lakes, *Mater. Sci. Eng., A*, **370**, 41 (2004).
27. J. Meaud, T. Sain, B. Yeom, S.J. Park, A.B. Shoultz, G. Hulbert, Z.D. Ma, N.A. Kotov, A.J. Hart, E.M. Arruda, and A.M. Waas, *ACS Nano*, **8**, 3468 (2014).