

# Improving thermal stability of carbon nanotubes using powder-atomic-layer-deposition

Donggeon Shin, Hyeonghun Kim<sup>\*,†</sup> and Yoonsoo Han<sup>†</sup>

Semiconductor Total Solution Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

<sup>\*</sup>School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received October 31, 2024)

(Revised November 14, 2024)

(Accepted November 20, 2024)

**Abstract** Carbon nanotubes (CNTs) have garnered significant attention as fillers in various composite materials due to their exceptional mechanical strength, high electrical conductivity, and thermal conductivity. However, their application is often restricted by their limited thermal stability at elevated temperatures during the fabrication of CNT-based composites. In this study, we developed an innovative technique to enhance the thermal stability of CNTs by coating their surfaces with nanometer-sized alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) layers using powder atomic layer deposition (PALD). The thickness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer was precisely controlled by adjusting the precursor injection cycle in the PALD process. Thermogravimetric analysis (TGA) revealed a significant improvement in the thermal stability of the coated CNTs, with an increase of  $70^\circ\text{C}$  in the onset temperature of degradation. This study introduces a novel approach to improving the thermal stability of CNTs via PALD coating, which holds potential for broadening the scope of applications for carbon-based materials.

**Key words** Carbon nanotube, Powder atomic layer deposition,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 분말-원자층 증착법 기반 탄소나노튜브의 열안정성 향상

신동건, 김형훈<sup>\*,†</sup>, 한윤수<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 반도체종합솔루션센터, 이천, 17303

<sup>\*</sup>전남대학교 화학공학부, 광주, 61186

(2024년 10월 31일 접수)

(2024년 11월 14일 심사완료)

(2024년 11월 20일 게재확정)

**요약** 탄소나노튜브(CNT)는 뛰어난 기계적 강도, 높은 전기 전도도 및 열 전도도로 인해 다양한 복합 재료의 필러로 주목을 받고 있다. 그러나 CNT의 낮은 열안정성으로 인해 고온/고압의 복합 재료 소결 조건을 적용하기가 힘들고, 이로 인해 해당 카본 소재의 활용범위를 제한되는 문제가 있다. 본 연구에서는 분말 원자층 증착(PALD)을 사용하여 나노미터 두께의 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 층으로 표면을 코팅하여 CNT의 열 안정성을 향상시킬 수 있는 혁신적인 기술을 개발하였다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층의 두께는 PALD 공정에서 전구체 주입 주기를 조정하여 정밀하게 제어할 수 있음을 확인하였고, 열중량 분석(TGA)을 통해 코팅된 CNT의 열분해 시작온도가  $70^\circ\text{C}$  증가해 열 안정성이 크게 개선되었음을 입증하였다. 이 연구는 PALD 코팅을 통해 CNT의 열 안정성을 개선하는 새로운 접근 방식을 제안하였으며, 이를 통해 탄소 기반 재료의 적용 범위를 확장할 수 있을 것으로 기대된다.

### 1. 서론

우수한 기계적 강도, 높은 전기 및 열전도율, 높은 종횡비 등의 탄소 나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)의 우수한 특성은 화학 촉매, 박막 전지, 항공 소재 등의 다양한 응용 분야에서 과학자와 엔지니어들의 관심을 끌고

있다[1-5]. 그러나 해당 소재를 기반으로 복합재 구현 시,  $400^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 성형 및 소결을 진행할 필요가 있다[6,7]. 이때 카본 소재의 근본적인 안정성 문제가 두드러진다. 이러한 한계를 극복하고자, CNT 소재의 열안정성을 향상시키는 용액 공정 기반 코팅 공정이 개발되고 있다. R. Manivannal은 졸겔법을 통해 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 코팅을, Jingyu He는 진공 여과 공정을 통해 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 코팅을 CNT에 적용하여 고온 분해를 억제했다[8,9]. 하지만 용액 기반 코팅 공정은 추후 건조 및

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: hyhkim1210@jnu.ac.kr, corundum69@kicet.re.kr

용매 처리에 많은 비용과 시간이 소모된다. 이에 Yujin Li는 CVD를 통해 CNT에 BN 코팅을 진행해 열 안정성을 향상시켰지만, CVD 코팅의 경우 두께 제어가 힘들다는 한계가 있다[10].

이러한 상황에서 대안책으로 제시된 것이 원자층 증착 공정이다. 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 기법은 기상 증착 공정의 일종으로, 수nm 수준의 박막을 원자 단위 수준으로 형성하는 공정 기술이다. 최근 해당 공정을 토대로 분말 원자층 증착(Powder Atomic Layer Deposition, PALD) 공법이 개발이 되었으며, 이는 기관이 아닌 분말소재 자체의 나노미터 단위의 코팅막을 형성하는 차세대 공정으로 각광을 받고 있다[11-13]. PALD는 ALD의 자체 제한적인 표면 화학반응 특성을 그대로 모방하기에, 분말의 기공, 중형비 등과 무관하게 균일한 코팅막을 형성할 수 있다.

본 연구에서는 PALD 시스템을 사용하여 CNT에 균일한  $Al_2O_3$  막을 형성하는 공정을 개발하였다. PALD의 공정 사이클에 비례하여 나노미터 수준의  $Al_2O_3$  두께 조절이 가능함을 입증하였으며, 해당 산화물이 CNT 표면을 균일하게 코팅될 수 있음을 확인하였다. 해당 공정을 기반으로 200 cycle에서 40 nm 미만의 산화물 박막 코팅만으로 탄화 개시 온도를  $70^\circ C$  이상 향상시킬 수 있음을 확인하였고, 이를 기반으로 해당 공정이 CNT의 고온 안정성 향상에 기여했음을 입증하였다. 본 연구에서 개발된 PALD 공정 기반 CNT 표면 코팅 기술은 CNT의 우수한 전기적, 기계적 물성의 활용도를 극대화할 것으로 기대되며, 이를 토대로 박막 전지, 항공 소재 등의 분야에서 게임 체인저 역할을 할 것으로 기대된다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. PALD를 이용한 CNT@ $Al_2O_3$ 증착

$Al_2O_3$  필름은 회전식 분말 ALD 장비(PALD, 마제 테

크놀로지)에 의해 MWNT(삼진화학, 직경 8nm)에 증착되었으며, PALD의 개략도는 Fig. 1(a)에 나타났다. Al 전구체로 실온의 트리메틸알루미늄(TMA)이, 산화제로 실온의 탈이온수가 사용되었다. ALD 반응 공정의 모식도는 Fig. 1(b)에 나타났다. 샘플은  $300^\circ C$ 의 회전식 반응기 및  $120^\circ C$ 의 챔버에서 1시간 동안 가열되었다. 그 후 회전식 반응기를 5 rpm으로 회전시키고 500 sccm의  $N_2$ 를 흘려주면서 라인 퍼지가 10분 간 수행되었다. 증착 단계에서는 TMA 2s 펄스,  $N_2$  30s 퍼지,  $H_2O$  2s 펄스,  $N_2$  30s 퍼지 순서로 Al 전구체와 물이  $N_2$  가스에 의해 챔버로 이동되었다. 증착 단계가 끝난 후 10분간 라인 퍼지가 수행되었다.

### 2.2. 소재 특성화

코팅된 소재의 구조는 X선 회절 분석기(XRD, Rigaku Max-2500)와 주사전자현미경(FE-SEM, Jeol 6400) 및 전자투과현미경(TEM, Tecani)를 통해 분석되었다. 열안정성 분석은 열 중량 시차 열 분석기(TG-DTA, Linseis)를 통해 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 ALD에 의한  $Al_2O_3$  코팅을 분석하기 위해 SEM 측정(Fig. 2)을 진행했다. Figure 2(a)에서는 코팅되지 않은 샘플에서 섬유 형태로 길게 이어진 CNT만을 확인할 수 있었다.  $Al_2O_3$  코팅 ALD 공정을 100 사이클 진행한 샘플은 Fig. 2(b)를 통해 구슬 모양의  $Al_2O_3$ 가 CNT를 감싸고 있는 모습을 관찰했다. 이는 결함이 거의 없는 CNT에서 ALD 공정에 의해 코팅되는 과정이 defect에 의존한 아일랜드성 핵 성장임을 시사한다. ALD를 200 사이클 진행했을 때의 SEM 이미지는 Fig. 2(c)에 나타나 있으며, 100 사이클에서 생성된 아일랜드성 핵의 연결을 통해 표면이 균일하게 코팅됨을 확인할 수 있다.

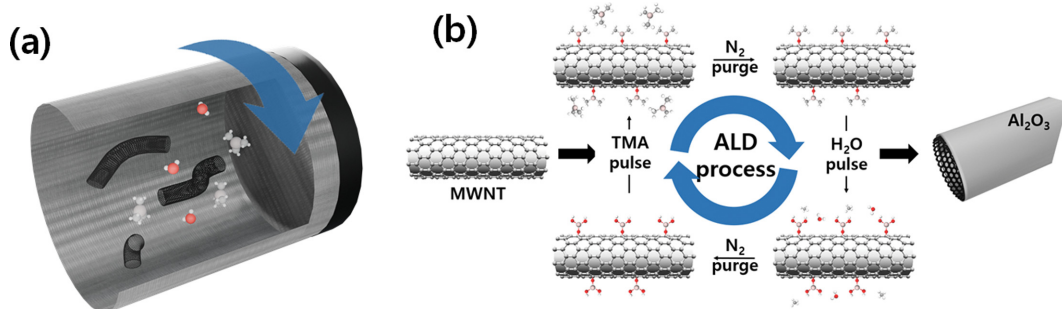


Fig. 1. (a) Scheme of PALD, (b) ALD reaction schematic diagram.

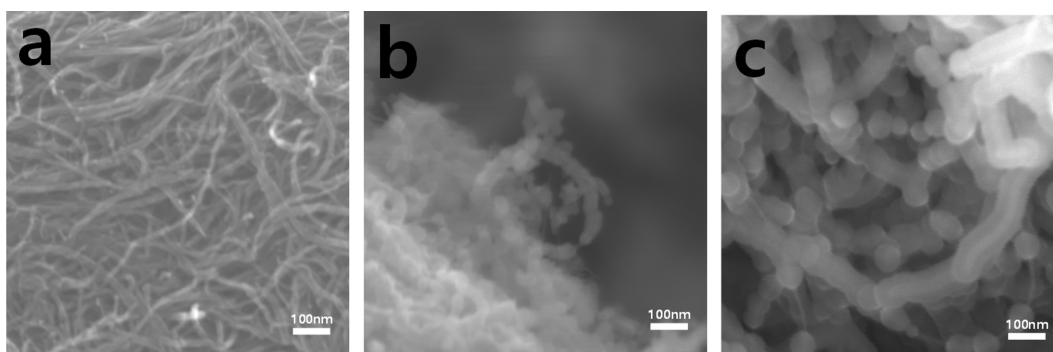


Fig. 2. FE-SEM image of (a) bare CNT, (b) 100C coated CNT, (c) 200C coated CNT.

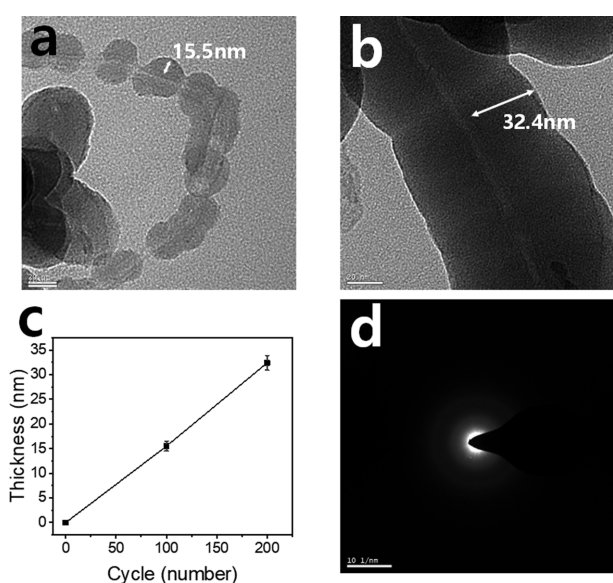


Fig. 3. TEM image of (a) 100C coated CNT, (b) 200C coated CNT, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating layer thickness by cycle, (d) SAED pattern of 100C coated CNT.

구체적인 코팅 두께는 TEM 분석을 통해 이미지(Fig. 3)로 확인하였다. Figure 3(a)에서 100 사이클 코팅 시 두께는 약 15.5 nm로 측정되었으며, SEM 이미지와 유사한 아일랜드성 핵 성장 형상을 보였다. 200 사이클 코

팅된 샘플의 TEM 이미지는 Fig. 3(b)에 나타났으며, 코팅층의 두께는 약 32.4 nm로 100 사이클 대비 약 2배로 증가함을 확인했다. 공정 사이클 당 증착 두께를 Fig. 3(c)에 나타냈다. PALD 공정 사이클당 두께 증가율이 선형으로 일정하게 측정되었으며, 이는 공정의 재현성을 증명한다. Figure 3(d)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅된 샘플의 SAED 패턴이며, 명확한 패턴이 관측되지 않아 코팅된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 비정질이라는 이전 연구의 결과와 일치한다[14]. 이러한 데이터를 통해 CNT에 ALD를 통한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 진행시 200 사이클 이상에서 비정질의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 CNT의 표면을 일정하게 덮는 것을 알 수 있다.

Figure 4에서는 ALD로 인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅시의 열안정성을 평가하였다. Figure 4(a)는 CNT와 CNT에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 사이클 코팅된 샘플의 TGA 분석 결과이다. CNT는 350도 이상에서 대기 중의 산소와 반응해 CO 및 CO<sub>2</sub>로 분해되어 질량 손실이 발생한다. 코팅되지 않은 CNT는 1,000도까지 승온 시의 잔여 질량이 0.2%로 측정되었지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 사이클 코팅된 CNT는 동일한 온도에서 잔여 질량이 72.2%로 측정되었다.

Figure 4(b)는 측정된 TGA 결과를 미분해 분석한 결과이다. 알려진 CNT의 열분해 반응 메커니즘은 산소와 CNT 표면과의 산화 반응에 의해 일어난다. 이 산화 과정에서 CNT는 CO 또는 CO<sub>2</sub>로 방출되면서 지속적인

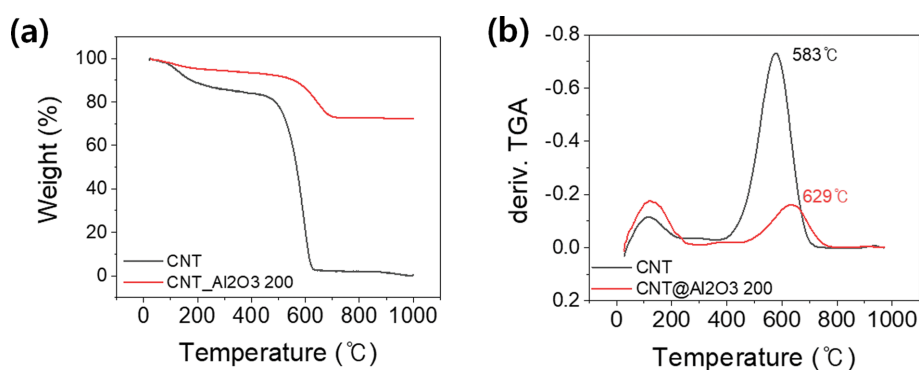


Fig. 4. Thermal stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating. (a) TGA, (b) derivative TGA, DTA graph of CNT bare and CNT- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200.

Table 1  
The TGA result of CNT and CNT<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200</sub>

	On-set temperature (°C)	Inflection point temperature (°C)	End temperature (°C)	Low weight (%)
CNT	353	583	763	99.8
CNT <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200</sub>	423	629	823	27.8

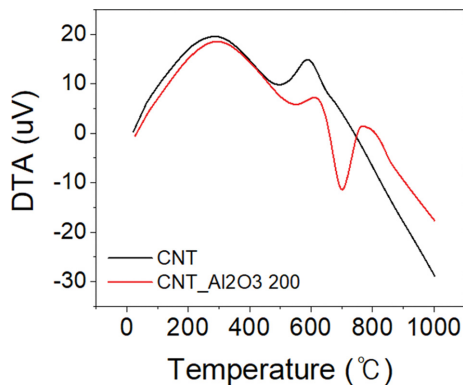


Fig. 5. DTA graph of CNT bare and CNT<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200.</sub>

구조 붕괴에 의해 분해된다[15]. 이와 관련한 반응 시작, 최대 피크, 산화 반응 종료 온도 및 잔여 질량에 대한 데이터는 Table 1에 나타났다. CNT는 353도에서 산화 반응이 시작되었고 763도에서 반응이 종료되었으나, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅된 CNT는 423도에서 산화 반응이 시작되었고 823도에서 반응이 종료되었다. 약 32 nm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅에 의해 CNT의 산화 반응 시작 온도를 70도 상승시켰고 고온에서 분해를 억제해 안정성 증가로 이어진다. 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 균일한 표면 코팅으로 인해 산소와 CNT와의 접촉을 차단했기 때문에 열분해 안정성이 향상됐다. 코팅층에 의해 산소와의 접촉을 막았음에도 반응이 일어나는 이유는 열팽창으로 인해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 코팅 층 내에서 균열이 생기게 되고, 이때 산소가 균열을 통해 내부에서 CNT와 반응하기 때문이다.

DTA 분석 결과는 Fig. 5에 나타났다. 저온 영역에서는 흡착된 물의 증발로 인해 코팅 전후에 유사한 발열 피크가 관찰됐다. 약 550도에서 CNT의 산화로 인한 피크가 검출되었으며, 피크의 위치는 Fig. 4(b)에서 관측된 변곡점 포인트와 일치한다. CNT<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200에서는 800도 부근에서 CNT에 없는 피크가 검출되었는데, 이는 800도 이상에서 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정화로 인한 피크로 이전 연구 결과와 일치한다[16].</sub>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 분말 원자층 증착(Powder Atomic Layer

Deposition, PALD) 공정을 통해 탄소 나노튜브(CNT) 표면에 균일한 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 코팅층을 형성하여 CNT의 고온 안정성을 향상시켰다. SEM 및 TEM 분석을 통해, ALD 사이클 증가에 따라 먼저 구슬 모양의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 CNT 표면에 형성되고, 200 사이클 이상에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅이 균일하게 이루어지며 비정질 특성을 유지함을 확인하였다. 특히, TEM 분석에서는 100 사이클 코팅에서 약 15.5 nm, 200 사이클 코팅에서 약 32.4 nm의 코팅 두께가 관찰되어, 각 사이클에서 일정한 두께 증가율을 나타냄을 보여주었다.

TGA 및 DTA 분석 결과는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅이 CNT의 열적 안정성을 현저히 증가시킴을 시사하였다. CNT에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 사이클 코팅시에 반응 시작 온도가 353도에서 423도로, 약 70도 증가하며 CNT에 비해 우수한 열적 안정성을 보였다. 반응 종료 온도도 증가하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅이 CNT의 열적 안정성을 높이는 데 효과적임을 확인할 수 있었다.

이는 CNT 표면에 PALD 기반 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅을 적용하여 고온 내구성을 향상시킬 수 있는 가능성을 제시하며, 이는 고온 조건에서 사용되는 다양한 나노 소재 응용 분야에 중요한 선행 연구가 될 수 있다.

#### 감사의 글

이 연구는 2024년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구이다(RS-2023-00243593).

#### References

- [1] W. Li, A. Dichiara, J. Zha, Z. Su and J. Bai, "On improvement of mechanical and thermo-mechanical properties of glass fabric/epoxy composites by incorporating CNT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrids", *Compos. Sci. Technol.* 103 (2014) 36.
- [2] W.-L. Song, M.-S. Cao, Z.-L. Hou, J. Yuan and X.-Y. Fang, "High-temperature microwave absorption and evolutionary behavior of multiwalled carbon nanotube nanocomposite", *Scr. Mater.* 61 (2009) 201.
- [3] S. Rathinavel, K. Priyadarshini and D. Panda, "A review on carbon nanotube: An overview of synthesis,

- properties, functionalization, characterization, and the application”, *Mater. Sci. Eng. B* 268 (2021) 115095.
- [ 4 ] K.M. El-Say, “Nanodiamond as a drug delivery system: applications and prospective”, *J. Appl. Pharm. Sci.* (2011) 29.
- [ 5 ] Y. Liu, X. Cao, J. Shi, B. Shen, J. Huang, J. Hu, Z. Chen and Y. Lai, “Superhydrophobic TPU/CNTs@SiO<sub>2</sub> coating with excellent mechanical durability and chemical stability for sustainable anti-fouling and anti-corrosion”, *Chem. Eng. J.* 434 (2022) 134605.
- [ 6 ] I.Y. Kim, J.H. Lee, G.S. Lee, S.H. Baik, Y.J. Kim and Y.Z. Lee, “Friction and wear characteristics of the carbon nanotube-aluminum composites with different manufacturing conditions”, *Wear* 267 (2009) 593.
- [ 7 ] M.A. Awotunde, A.O. Adegbenjo, B.A. Obadele, M. Okoro, B.M. Shongwe and P.A. Olubambi, “Influence of sintering methods on the mechanical properties of aluminium nanocomposites reinforced with carbonaceous compounds: A review”, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 2432.
- [ 8 ] R. Manivannan, A. Daniel, I. Srikanth, A. Kumar, R. Sarkar, P. Ghoshal and R. Devi, “Thermal stability of zirconia-coated multiwalled carbon nanotubes”, *Def. Sci. J.* 60 (2010) 3.
- [ 9 ] J. He, J. Chen, L. Shi, Q. Li, W. Lu, S. Qu, W. Qiu and G. Zhou, “Fabrication of thermally robust carbon nanotube (CNT)/SiO<sub>2</sub> composite films and their high-temperature mechanical properties”, *Carbon* 147 (2019) 236.
- [10] Y. Li, M. Yang, B. Xu, Q. Sun, W. Zhang, Y. Zhang and F. Meng, “Synthesis, structure and antioxidant performance of boron nitride (hexagonal) layers coating on carbon nanotubes (multi-walled)”, *Appl. Surf. Sci.* 450 (2018) 284.
- [11] D. Longrie, D. Deduytsche and C. Detavernier, “Reactor concepts for atomic layer deposition on agitated particles: A review”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 32 (2014) 1.
- [12] C. Hirschberg, N.S. Jensen, J. Boetker, A.Ø. Madsen, T.O. Kääriäinen, M.-L. Kääriäinen, P. Hoppu, S.M. George, M. Murtomaa, C.C. Sun, J. Risbo and J. Rantanen, “Improving powder characteristics by surface modification using atomic layer deposition”, *Org. Process Res. Dev.* 23 (2019) 2362.
- [13] S. Adhikari, S. Selvaraj and D.H. Kim, “Progress in powder coating technology using atomic layer deposition”, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1800581.
- [14] S. Shi, S. Qian, X. Hou, J. Mu, J. He and X. Chou, “Structural and optical properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film deposited by atomic layer deposition”, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2018 (2018) 7598978.
- [15] S. Aksel and D. Eder, “Catalytic effect of metal oxides on the oxidation resistance in carbon nanotube-inorganic hybrids”, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9149.
- [16] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl and J.W. Bartha, “Crystallization behavior of thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films”, *Thin Solid Films* 425 (2003) 216.