

## 중질유로부터 캐패시터 전극 소재용 탄소섬유의 제조 및 특성

최영옥, 양갑승, 김종휘\*, 안계혁\*, 윤성호\*\*, 원호연\*\*

전남대학교 섬유공학과, \*한국에너지 기술연구소, \*\*한화종합화학 중앙연구소

## 1. 서론

탄소재료는 높은 전기전도도 및 기계적 강도, 화학적 안정성, 큰 비표면적(1000~3000m<sup>2</sup>/g) 등의 특성 때문에 연료전지, 리튬이온 이차전지, 전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor, EDLC)의 전극 활물질로 주목받고 있다[1].

탄소섬유는 보통 특성과 전구체 핏치에 따라서 두 가지 종류로 분류된다[2]. 하나는 매조페이스 핏치로부터 제조된 고성능 탄소섬유(HPCF)이다. HPCF는 탄성률이 매우 크고, 인장강도도 우수할 뿐아니라 열 및 전기 전도도가 좋아서 형태 안정성과 큰 경도, 높은 열전도성을 요구하는 우주 항공분야 등 첨단 재료로 이용된다. 다른 하나는 등방성 핏치로부터 제조된 범용 탄소섬유(GPCF)로써, 수소화 처리나 매조페이스를 유도하기 위한 열처리 과정이 없기 때문에 비교적 수율이 높고 더욱 합리적인 가격으로 제조할 수 있다. 범용 탄소섬유 중 중요한 분야로 활성탄소섬유에의 응용을 들 수 있다. 범용 탄소섬유를 산화성 기체 분위기에서 높은 온도(800~1000℃)로 열처리하면 섬유 표면에 수많은 미세공(<20Å)이 형성되면서 표면적이 증가하게 되는데 이것을 활성화라 하고 이렇게 해서 얻어진 섬유를 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)라 한다. 이 활성탄소섬유는 높은 비표면적, 우수한 흡착 성능, 큰 흡·탈착 속도, 저렴한 원료, 대기나 용제 중에서 낮은 반응성, 양호한 성형성 및 도전성 등의 특성을 지닌다. 따라서 공기정화(SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 제거), 정수, 가스분리, 용제 회수, 냄새 제거, 제습, 및 전자기적인 용도로 연료 전지 전극, 2중층 캐패시터 전극, 화학/의학 센서, 이온교환, 촉매 담체 등의 다양한 용도로 사용된다[3-5]. 이들의 용도는 세공의 크기 및 모양, 세공 표면의 관능기 등에 의해서 결정된다[5,6].

최근 활성탄소섬유는 캐패시터 전극소재로서 많은 관심을 모으고 있다. 슈퍼캐패시터용 탄소제품을 얻는 전구체는 크게 4개로 분류할 수 있다. 탄화수소 가스의 부분적 산화 및 열분해, 석탄계 및 석유계 전구체, 나무 또는 열매껍질, 그리고 레이온, 폐놀수지 및 PAN과 같은 고분자 재료 등으로 나눌 수 있다. 일반적으로 캐패시터의 용량은 (1)의 식으로 나타내는데, 활성탄소섬유는 1000~3000m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖기 때문에 종래의 필름 콘덴서와 세라믹 콘덴서에 비해 비약적인 고용량(체적당 수천 배, Farad급)을 얻을 수 있다. 전기이중층 캐패시터는 수명이 반영구적이며 사용온도의 범위가 넓고 안전하다는 장점을 지니고 있으며 이러한 캐패시터의 성능은 전극으로 사용되는 활성탄소 섬유의 비표면적, 세공의 크기, 구조 및 형태, 표면의 관능기 및 전기 전도도 등의 특성에 크게 좌우된다.

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \times \int dS \quad (1)$$

(C: 축전용량, S: 전극계면의 표면적,  $\epsilon$ : 전해액의 유전율,  $\delta$ : 전극표면과 이온 중심사이의 거리)

본 연구에서 사용된 원료물질인 PFO(Pyrolyzed Fuel Oil)는 나프타 분해공정의 부산물로서 국내의 석유화학 공정에서 년 50만 톤에 이르며, 이중 부분적으로 연료유에 혼합하기도 하지만 대부분 폐기되고 있으며 폐기하기 위해서 고가의 경비가 소요된다. 폐기처리 방법도 연소에 한하는데 불완전 연소에 의해 대기오염을 일으키게 된다. 그러나 최근 이 잔사유에 대한 관심이 고조되고 있는데 이것은 탄소의 함유량이 크고(92% 이상) 관능기의 도입이 가능하며, 중축합 반응에 의해서 탄화 수율이 크고 성형이 가능한 전구체의 제조가 가능하기 때문이다. 이러한 중질유로부터의 탄소재의 제조는 기능성 탄소재료의 개발 뿐만아니라 폐기처리비용의 절감 및 대기 청정 보존 등 높은 부가가치의 창출이라 할 수 있다.

본 연구에서는 중질유(PFO)로부터 화학적 반응을 이용하여 피치를 제조하고 방사, 안정화(불용화), 탄화하여 탄소섬유를 제조하여 그의 특성들을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 섬유 제조

5구 플라스크에 온도조절장치와 교반기를 장착시켜 일정량의 PFO(S社)와 Br<sub>2</sub>를 질소 분위기에서 반응시켜 중합한 후, N<sub>2</sub> 기류하여 유분을 제거하여 방사하기 적당한 온도의 연화점을 갖는 방사용 전구체를 제조하였다.

전구체를 Fig. 1과 같은 방사장치(노즐 L/D=2, D=0.3mm)에서 600m/min 이상의 속도로 권취하여 섬유상을 얻을 수 있었다. 이렇게 제조된 섬유가 차후의 높은 열처리에 의한 용해를 막기위해 안정화(불용화) 공정을 거쳐 안정화 섬유를 제조하였고, 알곤 불활성 기체 분위기 하에서 1300℃에서 1시간 동안 탄화하여 탄화섬유를 제조하였다.

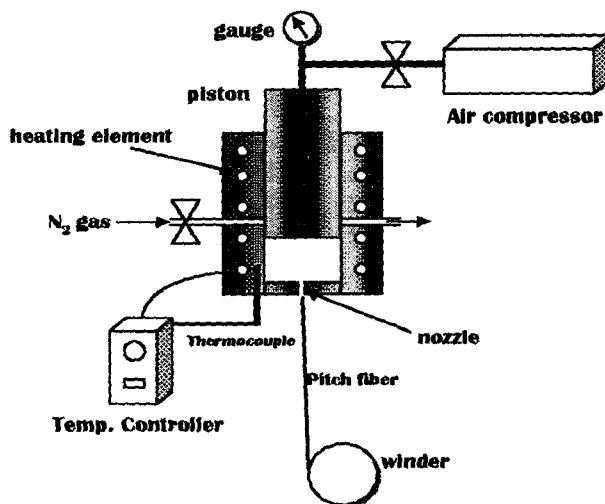


Fig. 1. Schematic diagram of melt spinner

## 2.2 분석

반응 전과 후의 반응에 의한 방향족화의 변화를  $\text{CDCl}_3$  용매에 용해시켜  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  (Varian, USA) 분석을 통하여 관찰하였다. 반응에 의한 관능기의 변화를 살펴보기 위해 KBr 디스크를 제조하여 FT-IR(Nicolet 520, USA) 분석을 행하였고, X-ray 회절(Dmax 1200, Rigaku, Japan) 분석을 통해 얻어진 탄화물의 구조를 분석하였다. 방사섬유, 안정화섬유 및 탄화섬유의 편광 및 형태학적 특성을 각각 편광현미경(AFX-II, Type-104, Nikon, Japan)과 주사전자현미경(JSM 5400, JEOL, Japan)을 통해 살펴보았다.

## 3 결과 및 고찰

연화점 측정 및 NMR 분석으로부터 Table 1과 같이 원료 물질인 PFO 및  $\text{N}_2$  기류하여 얻은 방사용 전구체의 특성을 얻을 수 있었다. PFO를  $\text{Br}_2$ 와 반응시킨 후, 방향화도가 증가되어 있음을 나타내고 연화점도  $40^\circ\text{C}$ 에서  $264^\circ\text{C}$ 로 증가되어 축합반응에 의하여 분자량이 증가되었음을 보여주고 있다.

**Table 1.** Some characteristics of PFO and precursor

Prop. Sample	Yield (%)	Softening Point ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{C}_{\text{ar}}/\text{C}_{\text{al}}^*$	$\text{H}_{\text{ar}}/\text{H}_{\text{al}}^*$
PFO	-	40	1.268	1.499
PFO/ $\text{Br}_2$ - $\text{N}_2$	42.1	264	1.492	1.654

\* Determined by  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^1\text{H}$  NMR

Table 2는 X-ray 회절(XRD) 분석에 의한 PFO/ $\text{Br}_2$  중합체,  $\text{N}_2$  기류하여 얻은 방사용 전구체, 방사섬유 및  $1300^\circ\text{C}$ 에서 탄화한 탄화섬유의 특성들이다. PFO를  $\text{Br}_2$ 와 반응시킨 후  $\text{N}_2$  분위기에 의해서 면간격이 감소하고 방사섬유는 열처리에 의해서 면간격이나 적층의 크기( $L_{c(002)}$ )가 거의 변하지 않았다. 탄소섬유의 적층의 크기가 작아서 거의 등방성으로 보인다. 이것은 제조된 프리커서가 등방성이고 섬유를 제조할 때에도 산화 안정화 과정을 거쳐, 이 두가지 특성이 열처리에 의한 적층의 크기 증가를 방해하는 것으로 이해된다.

**Table 2.** X-ray parameters of the samples

Prop. Sample	$2\theta$	$d_{(002)}$ spacing ( $\text{\AA}$ )	$L_{c(002)}$ ( $\text{\AA}$ )
PFO/ $\text{Br}_2$	17.6	5.035	6.65
PFO/ $\text{Br}_2$ - $\text{N}_2$	18.0	4.924	6.36
Pitch fiber	18.0	4.924	10.90
Bulk sample ( $600^\circ\text{C}$ )	25.7	3.463	19.45
Carbon Fiber ( $1300^\circ\text{C}$ )	18.0	4.924	10.51

Fig. 2는 안정화섬유 및 1300℃ 탄화섬유의 단면과 측면의 편광현미경 사진이다. 안정화섬유 및 탄화섬유에 관계없이 등방성을 보임을 알 수 있다.

Fig. 3은 1300℃에서 탄화시킨 탄화섬유의 단면과 측면의 주사전자현미경 사진이다. 직경의 크기는 약 15~20μm이다.

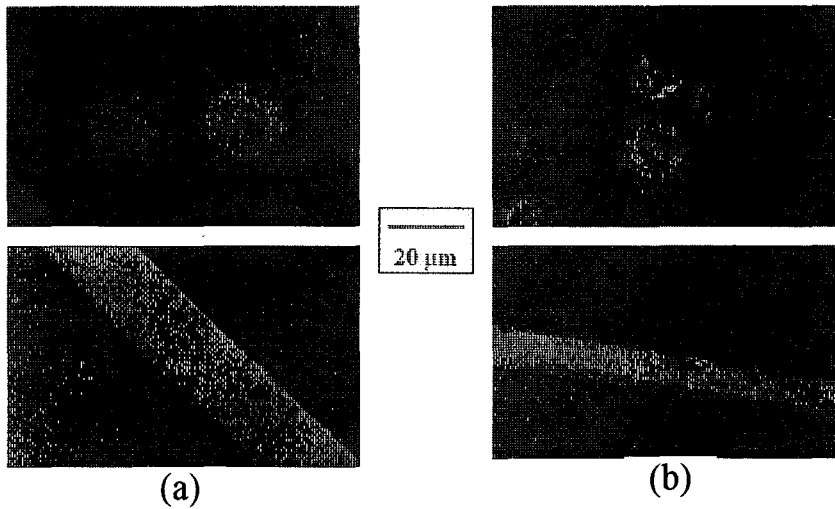


Fig. 2. Polarized light microphotographs of cross and longitudinal direction of fibers  
(a) Stabilized fiber (b) Carbonized fiber

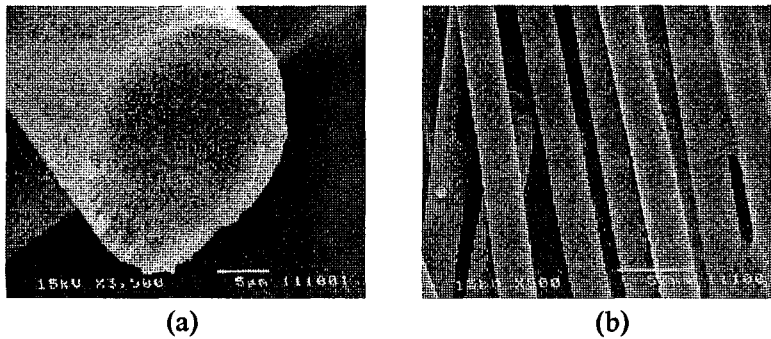


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of fibers carbonized at 1300℃  
(a) cross-section (b) side view

#### 4. 결론

중질유의 일종인 PFO를 중합하여 좋은 방사성을 지니는 전구체를 제조하였고, 이 전구체는 PFO에 비해 방향족화와 연화점이 증가되었다. 안정화 및 탄화하여 탄소섬유를 제조하였고 얻어진 탄소섬유는 등방성을 나타내어 활성탄소섬유의 제조에 적합한 것으로 나타났다. 이 섬유는 활성화하여 EDLC 전극으로 이용되기에 적합한 것으로 추측된다.

**감사의 글:** 본 연구는 과학기술부 '97 특정연구개발과제 한국에너지 기술연구소 수탁으로 수행되었으며 이에 감사한다.

### 참고문헌

1. K. Kinoshita and Xi. Chu, "*The Electrochemical Society Proceedings*", 29, 171-181, 1995
2. 박병기, "탄소섬유의 응용기술", 대한교과서, 13-16, 1984
3. 유승곤, *화학공업과 기술*, 12(1), 6-16, 1994
4. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, *Carbon*, 28(4), 477, 1990
5. I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino, *Carbon*, 28(5), 611, 1990
6. K. Kaneko, C. Ishh, M.Ruike and H. Kuwabara, *Carbon*, 30(7), 1075, 1992