

탄소섬유의 구조가 섬유층간화합물의 구조에 미치는 영향

김인기 · 최상출 · 고영신*

한양대학교 무기재료공학과

*서울교육대학교 부설 탄소화학연구소

(1993년 7월 21일 접수)

The Effect of the Structure of the Carbon Fibers on the Structure of the Fiber Intercalated Compounds

In Ki Kim, Sang Heul Choi and Young Shin Ko*

Dept. of Inorganic Material Eng., Hanyang University

*Institute of Carbon Chemistry in Seoul National University of Education

(Received July 21, 1993)

요 약

농도가 0.4 wt%인 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액을 사용하여 메조페이스 피치계 흑연섬유(Amoco社 Thornel P100)와 PAN계 흑연섬유(Thoray社 M40) 및 PAN계 탄소섬유(Thoray社 T300, 태광섬유社 TZ307)에 황산을 층간삽입시켰다. 섬유의 결정성은 P100, M40, TZ307, T300 섬유순으로 발달하였으며 d_{002} 값은 각각 3.384, 3.424, 3.470, 3.493 Å이었다. 층간삽입 후 P100 섬유는 d_{002} 가 3.994 Å($d_{001}=7.988$ Å)인 1 stage 화합물을 형성하였고 나머지 섬유들은 층간삽입되지 않은 초기의 섬유가 갖는 d_{002} 변 회절선들이 함께 나타났다.

ABSTRACT

Sulphuric acid was intercalated in mesophase pitch based graphite fiber (Thornel P100 of Amoco), PAN based graphite fiber (M40 of Thoray) and PAN based carbon fiber (T300 of Thoray, TZ307 of Taekwang in Korea) by 0.4 wt% $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ solution. The degree of crystallization of fibers increased P100, M40, TZ307, T300 fiber in order and their d_{002} values were 3.384, 3.424, 3.470, 3.493 Å, respectively. After intercalation P100 fiber formed 1 stage compound whose d_{002} value was 3.994 Å($d_{001}=7.988$ Å). Other fibers showed (002) reflection belonging to their 1 stage compound and pristine fiber.

1. 서 론

흑연과 탄소섬유의 층간삽입(intercalation)은 산, 할로젠, 염화물, 알칼리금속등의 삽입물질이 탄소층의 2차원 망면격자를 파괴시키지 않으면서 van der Waals 결합을 이루고 있는 탄소층간으로 진입하는 현상으로, 삽입물질의 종류에 따라 흑연이 본래 가지고 있던 물리, 화학적 성질이 크게 변하게 된다. 탄소층간에 침입할 수 있는 삽입물질은 현재 100여가지 이상으로 알려져 있으며 그 방법 또한 화학적 산화법¹⁾, 전기화학적 방법²⁾, CVD³⁾ 방법도 다양하다.

탄소섬유는 흑연 구조와는 달리 매우 복잡한 구조를

갖는데 microfibril들이 무질서하게 배향되어 있거나 탄소리본 및 미세결정지(microcrystallite)들이 얽혀있는 구조를 갖게 된다. 따라서 호일(hole), 균열(crack), inclusion, 공동(cavity), 흠(flaw) 등의 여러가지 결함을 갖게 되며 섬유의 전기체의 종류나 열처리 조건에 따라 다양한 구조를 이루게 되는 것이 특징이다⁴⁾. 이러한 구조적인 차이는 이들의 층간삽입에서도 영향을 미치게 된다고 쉽게 예상할 수 있다.

본 연구에서는 결정발달 심도가 다른 4종의 탄소섬유를 농도가 0.4 wt%인 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액으로 층간삽입시켜 탄소섬유의 구조와 층간화합물의 구조간에 어떠한 관계가 있는지를 고찰한다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 실험에서는 P100, M40, T300, TZ307 등 4종의 탄소섬유를 사용하였으며, 이들은 흑연구조의 발달 정도의 차이에 따라 선택한 것이다. P100 섬유는 흑연섬유로서 미국 Amoco사의 매조페이스 피치계 섬유로 3000°C에서 열처리하여 흑연화시킨 고탄성 섬유이다. M40 섬유는 일본 Thoray의 제품으로 PAN계 흑연섬유이지만 P100 섬유에 비해 흑연화도가 떨어진다. T300 섬유 또한 일본 Thoray사 제품으로 전구체인 polyacrylonitrile(PAN)을 탄화시킨 것으로 흑연구조가 발달하지 못한 탄소섬유이다. 국내 태광섬유사의 제품인 TZ307 섬유는 T300 섬유와 마찬가지로 흑연결정이 발달하지 못한 PAN계의 탄소섬유이다. 이들 섬유들은 취급을 용이하게 하기 위하여 사이징(sizing) 처리가 된 상태로 출하하기 때문에 층간삽입에 앞서 사이징을 제거하기 위해서 질소분위기 하에서 500°C로 1시간 열처리하였다. 한편, 사용된 삽입물질은 Matsuen chemical의 97% 황산이었으며 산화제로는 HORI Pharmaceutical의 CrO₃ 1급을 사용하였다.

2.2. 섬유층간화합물의 제조

섬유의 층간삽입은 산-흑연 층간삽입에서 많이 쓰이는 화학적 산화법을 이용하여 섬유층간화합물을 제조하였다. 각 섬유들을 약 2mm로 절단한 뒤 농도가 0.4 wt%인 CrO₃/H₂SO₄ 용액에 30분간 담구어 반응시킴으로써 층간화합물을 제조하였다. 반응 후 산화제 CrO₃에 의한 계속적인 산화를 방지하기 위하여 화합물이 대기에 노출되지 않도록 조심스럽게 여과하면서 97% 황산으로 산화제 CrO₃를 세척하였다. 세척된 섬유층간화합물은 황산이 담긴 시료병에 보관하여 색변화의 관찰과 구조 분석에 사용하였다.

2.3. X선 회절분석

각 섬유구조와 이들의 층간화합물의 구조특성을 알아보기 위하여 Debye Scherrer법과 회절선의 강도와 폭으로부터 흑연화 정도를 확인하기 위하여 디프랙토미터법을 사용하여 X선 회절분석을 하였다. 층간화합물의 분석은 시료표면에 황산이 묻어있어 Debye Scherrer법으로만 분석하였다. 층간화합물의 경우 대기중에 장시간 노출될 경우 수분과 반응하여 deintercalation이 일어나기 때문에, Debye Scherrer법에서의 시료준비는 deintercalation이 일어나지 않도록 주의하면서 0.3 mmφ의 모세

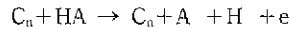
관속에 시료를 넣고, CuKα(λ=1.540562)의 X선으로 7시간 조사하였다. 얻어진 회절 필름은 필름분석기를 이용하여 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조특성

산을 이용한 층간화합물의 제조는 이미 공업적으로 펄프흑연 분야에서 이루어지고 있다. 황산-흑연 층간삽입에서 CrO₃, KMnO₄, HNO₃, PbO₂, MnO₂, HClO₄, H₂O₂ 등의 산화제를 사용하게 되면 탄소층의 산화가 일어나며, 이 때 HSO₄⁻ 이온과 잉여의 H₂SO₄ 분자가 함께 탄소층으로 진입, 층배열을 이루게 되는 층간화합물을 얻게 된다.

층간삽입반응의 일반적인 화학식은



로 그 상태도는 Fig. 1과 같다. 반응이 진행됨에 따라 중간단계를 거쳐 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 최종단계인 1 stage의 C₂₄+HSO₄⁻·2.4H₂SO₄에 이르게 된다(여기서 stage란 삽입물질 층 사이에 있는 탄소층의 수로 정의된다. 2 stage는 삽입물질층 사이에 2개의 탄소층이 있는 구조를 의미한다.)

탄소섬유는 구조의 복잡성으로 인하여 층간삽입반응이 흑연과는 다른 양상으로 나타날 것이다. 다음에서 4종의 탄소섬유 구조와 이들의 층간화합물간의 구조적 특성을 연관시켜 고찰하였다

3.1.1. P100 섬유

Fig. 3은 P100, M40, TZ307, T300 섬유의 디프랙토미

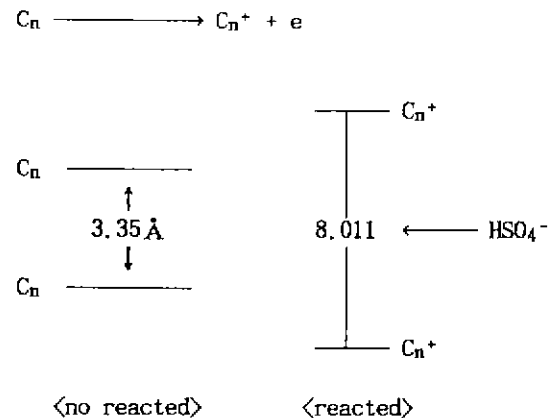


Fig. 1. Diagram of the intercalation state.

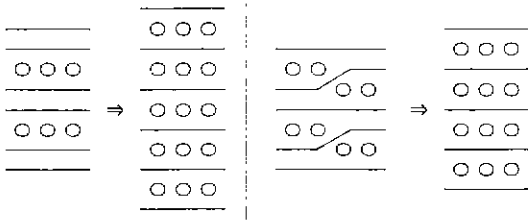


Fig. 2. Schematic diagram of the transition from 2 stage state to 1 stage state

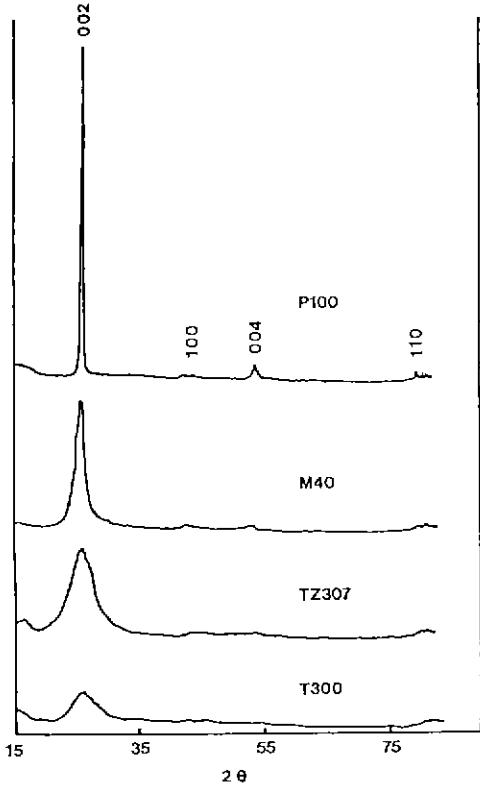


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of P100, M40, TZ307, T300 fibers.

터법에 의한 X선 회절분석 결과이다. P100섬유의 경우 흑연의 (002)면에 해당하는 피크가 날카롭게 나타나고 있어 흑연화도가 높은 섬유임을 알 수 있다. Debye Scherrer법에 의한 P100 섬유의 X선 회절분석 결과는 Fig. 4(a)이며 Fig. 4(b), (c)는 P100 흑연섬유를 0.4 wt%의 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액으로 층간삽입시킨 후 Debye Scherrer법을 이용하여 얻은 회절 필름사진이다. 각 필름은 사진현상의 여진상 전체 모습을 보여주고 있지는 않지만

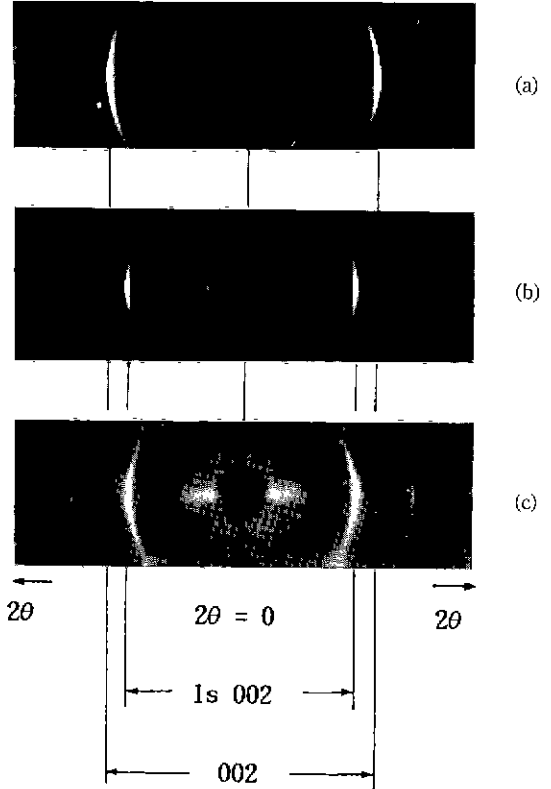


Fig. 4. Debye Scherrer films showing the effect of H_2SO_4 intercalation on P100 fiber. (a) pristine P100 fiber, (b) H_2SO_4 intercalated P100 fiber with reaction time 30 seconds, (c) H_2SO_4 intercalated P100 fiber.

층간삽입에 따른 구조변화를 쉽게 알아볼 수 있는 (002)면의 회절선을 뚜렷하게 보여주고 있다. 초기의 섬유에서는 (002)면과 (100)면에 해당하는 두 개의 회절선을 볼 수 있는데(Fig. 4(a)), (002)면의 회절선은 강하고 뚜렷하게 나타나 있다. 이들을 층간삽입시키면 Fig. 4의 (b)와 (c)처럼 회절선의 위치와 회절강도가 변하게 된다. Fig. 4(b), (c)에서 회절선들은 전형적인 1 stage의 구조를 나타내는 것이다. 이들 회절선에 대한 해석결과를 Table 1에 실었다. 초기 P100 섬유의 d_{002} 값은 3.384 \AA 으로 측정되었고, 기타 회절선들이 천연흑연에서 얻어지는 면간거리와 가까운 값을 나타내고 있다. 1 stage를 나타내는 섬유층간화합물은 d_{002} 값이 3.994 \AA 으로 얻어졌다. 이 값은 천연흑연의 층간삽입반응에서 얻어지는 d_{002} 값^{7,8)}과 유사한 값이다. 이러한 d_{002} 값의 변화는 삽입물질인 HSO_4^- 이온과 H_2SO_4 분자가 탄소층내로 진입하여 얻

Table 1. X-ray Diagram of P100 Fiber
(a) Pristine P100 Fiber

d(Å)	hkl	Intensity
3.384	002	vs
2.130	100	m
1.694	004	s
1.232	110	m
1.161	112	vw
1.128	006	w

(b) P100 Fiber Intercalated with H₂SO₄

d(Å)	hkl	Intensity
3.994	1s 002	vs
2.666	1s 003	s
2.115	1s 100	vw
1.997	1s 004	m
1.599	1s 005	m
1.333	1s 006	w
1.226	1s 110	vw

*1s: 1 stage

**vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak

어지는 결과이다.

이론적으로 d_{002} 값이 3.354 Å인 흑연에서 층간삽입반응이 일어나면 황산분자의 크기 4.63 Å만큼 층간거리가 증가되어 (001)면은 $3.354 + 4.63 = 7.984$ Å에 해당하는 면간거리를 갖게 되며, 따라서 d_{002} 값은 d_{001} 면의 1/2인 3.992 Å으로 나타내게 된다. 그러나 실제로 얻어지는 d_{002} 값은 산화제의 종류에 따라 달라지게 되는데, 산화제의 산화력의 차이에서 오는 탄소층내의 원자배열 차이에 기인한다고 알려져 있다⁹⁾. Fig. 4(b)는 0.4 wt%의 CrO₃/H₂SO₄ 용액으로 30초간 층간삽입반응시킨 섬유의 회절 필름사진이다. 이의 회절선 역시 1 stage의 층간화합물을 나타내는 회절선들이어서 섬유의 층간삽입반응이 대단히 빠른 속도로 진행된다는 것을 알 수 있다.

3.1.2. M40 섬유

M40 섬유는 PAN 섬유를 출발물질로 하여 제조한 것으로서 메조케이스 피치로부터 제조된 P100 섬유보다 흑연화도가 떨어진다(Fig. 3). 일반적으로 흑연화도는 열처리 온도에 의해 좌우되지만 그들의 전기체의 종류에 따라 크게 달라진다. PAN 섬유는 열처리 과정시 층간의 가교결합이 일어나 층상구조발달에 제약을 받게 된다¹⁰⁾. 따라서 이러한 섬유를 흑연화하더라도 피치게 섬유보다

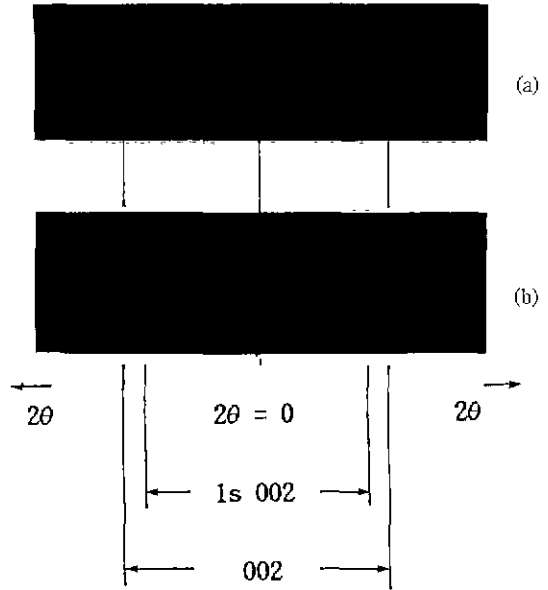


Fig. 5. Debye Scherrer films showing the effect of H₂SO₄ intercalation on M40 fiber.
(a) pristine M40 fiber, (b) H₂SO₄ intercalated M40 fiber.

Table 2. X-ray Diagram of M40 Fiber

(a) Pristine M40 Fiber

d(Å)	hkl	Intensity
3.424	002	s
2.103	100	w
1.712	004	vw

(b) M40 Fiber Intercalated with H₂SO₄

d(Å)	hkl	Intensity
4.008	1s 002	s
3.427	002	m
2.182	100	w
1.714	004	vw

*1s: 1 stage

**s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak

흑연화도가 떨어지게 되며 층간삽입과정에서도 삽입물질이 진입하는데에 어려움이 있게 된다.

X선 회절분석결과 M40 섬유의 d_{002} 값은 3.424 Å로 측정되었으며, Fig. 5(a)에 나타난 것처럼 해석가능한 회절선은 3개였다. 회절 필름에 나타난 M40 섬유의 회절선들은 P100 섬유의 회절선처럼 선명하게 나타나지는

Table 3. X-ray Diagram of T300 Fiber
(a) Pristine T300 Fiber

d(Å)	hkl	Intensity
3.493	002	s
2.103	100	w

(b) T300 Fiber Intercalated with H₂SO₄

d(Å)	hkl	Intensity
3.989	1s 002	s
3.494	002	s
2.111	100	w

*1s: 1 stage

**s: strong, w: weak

Table 4. X-ray Diagram of TZ307 Fiber

(a) Pristine TZ307 Fiber.

d(Å)	hkl	Intensity
3.470	002	s
2.098	100	w
1.725	004	vw

(b) TZ307 Fiber Intercalated with H₂SO₄

d(Å)	hkl	Intensity
3.995	1s 002	m
3.479	002	s
2.098	100	w
1.717	004	vw

*1s: 1 stage

**s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak

않았지만 (002) 변의 회절선이 뚜렷하게 나타나 있고 Fig. 3에서도 알 수 있듯이 흑연화가 어느정도 일어났음을 보여주고 있다.

M40 섬유 층간삽입 화합물의 X선 회절 결과는 P100 섬유와 다른 양상으로 나타나는데 Fig. 5(b)와 이의 해석결과인 Table 2(b)에서 볼 수 있듯이 d₀₀₂ 회절선과 퍼진 1 stage의 d₀₀₂ 회절선이 함께 나타나 있다. 앞서 P100 섬유의 층간삽입에서 반응시간 30초에서도 1 stage에 도달한 점을 비추어 볼 때, 두 회절선이 동시에 나타나고 있다는 것은 0.4 wt%의 CrO₃/H₂SO₄ 용액에서 30분이라는 충분한 반응조건임에도 불구하고 삽입물질이 탄소층내로 진입할 수 없는 결정자들이 존재한다는 사실을 의미한다. 삽입물질이 탄소층내에 진입할 때는 구조내에 존재하는 스트레인을 해소하면서 진행된다¹¹⁾. 탄

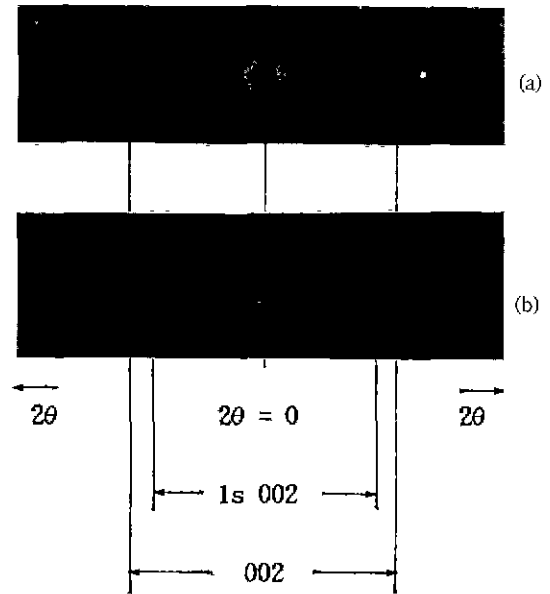


Fig. 6. Debye Scherrer films showing the effect of H₂SO₄ intercalation on T300 fiber.
(a) pristine T300 fiber. (b) H₂SO₄ intercalated T300 fiber.

소나 흑연섬유의 경우 여러가지의 결함들이 많이 존재하고 있으며, 특히 PAN계의 섬유는 층간에 복잡한 가교결합을 하고 있다. 따라서 이 결합을 끊고 삽입물질이 진입하는데에 어려움이 있었기 때문에, M40 섬유층간 화합물에서 원래 섬유의 (002)면 회절선이 나타난 것으로 생각된다.

3.1.3 T300 섬유와 TZ307 섬유

T300 섬유와 TZ307 섬유는 모두 PAN계 섬유로서 흑연화 처리가 되지 않은 것이다. 따라서 이들이 나타내는 면간거리 d₀₀₂는 흑연화처리가 된 P100 섬유나 M40 섬유보다 크게 나타났다. Table 3~4에 이들 섬유에 대한 X선 회절결과를 나타냈다. T300 섬유의 d₀₀₂값은 3.493 Å으로 측정되었으며 TZ307 섬유의 d₀₀₂값은 3.470 Å으로 측정되어 TZ307 섬유가 T300 섬유보다 결정구조가 발달되었음을 알 수 있다. 이들 섬유의 X선 회절필름을 Fig. 6(a), 7(a)에 나타냈는데, d₀₀₂의 회절선의 폭이 넓게 나타나고 있어 해석하기가 매우 어려웠다. TZ307 섬유의 회절선이 T300 섬유보다 약간 뚜렷하게 나타난 점으로 볼 때, TZ307 섬유의 배향성이 약간 좋다는 것을 알 수 있었다. 이러한 점은 Fig. 3에서도 확인할 수 있다.

T300 섬유와 TZ307 섬유 모두 0.4 wt% CrO₃/H₂SO₄ 용액에 대한 층간삽입은 M40 섬유와 마찬가지로 초기

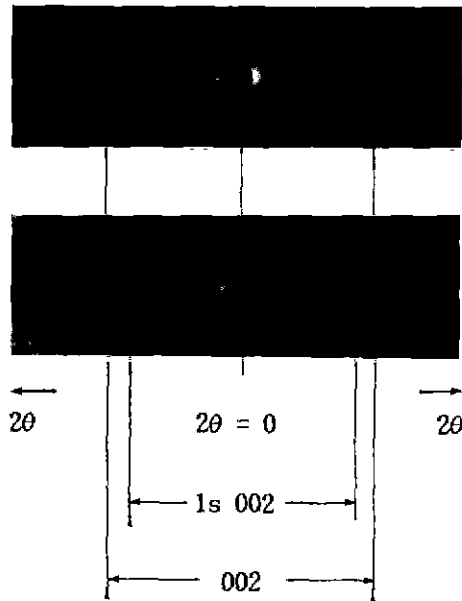


Fig. 7. Debye Scherrer films showing the effect of H_2SO_4 intercalation on TZ307 fiber. (a) pristine TZ307 fiber, (b) H_2SO_4 intercalated TZ307 fiber.

섬유의 회절선과 1 stage에 해당하는 회절선이 동시에 나타나는 것을 볼 수 있는데 초기의 섬유의 회절선들이 약하게 나타나 있다는 점이 약간 다르다. 특히 T300 섬유층간화합물의 경우, 원래 섬유의 (002)면의 회절선이 아주 약하게 나타나고 있는데 TZ307 섬유에 비해 흑연 결정이 발달하지 못했음에도 불구하고 TZ307 섬유보다 비교적 층간삽입이 잘 일어난 것을 볼 수 있다. 이는 T300 섬유가 TZ307보다 탄소층간 가교결합이 적은 층구조로 발달했기 때문이라고 생각된다.

3.2. 색변화

흑연은 층간삽입에 의해 색상변화가 일어난다. 색상변화는 층간삽입 방법과는 무관하고 삽입물질의 종류나 stage의 변화에 따라 달라지게 된다. K, Li 등의 알칼리금속-흑연 화합물은 1 stage일 때 금색을, 2 stage일 때 파란색을 띠게 되며¹², 불소계의 층간삽입 화합물은 백색을 띠는다고 보고되고 있다.¹³ 황산의 1 stage 층간삽입에서는 1 stage에서 파란색을 나타내게 되고, 2 stage에서는 어두운 검정색을 띤다. 이러한 원인은 삽입물질의 영향으로 탄소층 전자의 에너지제도가 변하기 때문이다. 섬유의 층간삽입에서도 색상변화가 일어났는데, 그 양상은 초기의 섬유의 구조와 밀접한 관계가 있다(Table 5). 결정구조가 잘 발달한 P100 섬유는 밝은 은회색에서 층간삽입에 의해 광택이 있는 어두운 파란색을 띠었다. M40 섬유는 은회색에서 광택이 없는 어두운 색으로 변했는데, 2 stage 화합물에서 나타나는 유사한 색상을 보여주었다. T300의 경우 역시 은회색에서 검은색으로 변했는데 약간의 광택이 관찰되는 점이 M40 섬유의 경우와 약간 다르다. TZ307 섬유는 층간삽입 전후로 해서 검정색으로 색상변화와 광택의 변화가 없었다.

4. 결 론

탄소섬유의 결정구조의 차이에 따른 섬유층간화합물의 구조특성을 알아보고자, 0.4 wt% CrO_3/H_2SO_4 용액으로 섬유를 층간삽입시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. P100, M40, TZ307, T300 섬유의 d_{002} 값은 각각 3.384 Å, 3.424 Å, 3.470 Å, 3.493 Å으로 측정되어 흑연구조의 발달은 P100, M40, TZ307, T300 섬유순임을 알 수 있었다.
2. 가장 구조가 발달된 P100 섬유는 d_{002} 값이 3.994 Å인 1 stage 화합물을 형성하였고 M40, TZ307, T300 섬유들의 층간화합물은 층간삽입되지 않은 부분들이 발견되었으며 초기의 섬유구조가 발달할수록 층간삽입이 잘

Table 5. The Colour of Fiber Intercalated Compounds

Fiber	Colour		Luster	
	Pristine	After intercalation	Pristine	After intercalation
P100	bright silver grey	dark blue	○	○
M40	silver grey	black	○	×
T300	silver grey	black	○	△
TZ307	black	black	○	○

○: lustrous, △: some lustrous, ×: not lustrous

일어난다는 것을 알 수 있었다. 그러나 T300 섬유는 흑연구조가 발달하지 못했음에도 불구하고 비교적 층간 삽입이 잘 일어났는데 이는 가교결합이 적기 때문이라고 생각된다.

3. 층간삽입에 의한 색상변화는 섬유의 구조가 발달할수록 흑연의 층간삽입에서 관찰되는 색상변화를 나타내었다.

REFERENCES

1. Ilman L. Kalnin. US patent 4388227 (1983).
2. 고영신, 한정석, 이풍현, "흑연에 황산을 intercalation 시킬 때의 mechanism 규명." *J Korean Ceramic Society*, **22**(6), 5 (1985).
3. B.J. Bottomley, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde, and D.A. Young, "Electrochemical Preparation Salts from Well-Oriented Graphite," *J Chem Soc.*, 5675 (1963).
4. J.G. Hooley, "Isotherms of Metal Chloride Vapors on Graphite," *Carbon*, Vol. 11, 225-236 (1973).
5. J.B. Donnet and R.C. Bansal, *Carbon Fibers*(2th edition, revised and expanded), International Fiber Science and Technology/10, Marcel Dekker, INC., 110-138 (1990).
6. 渡邊信淳, グラファイト 層間化合物, 293. 近代編集社 (1986).
7. Young Shun Ko, "Mechanismus der Einlagerung on Hydrogensulfat in Graphit," 42, Dessertation. Univ. Muchen, W-Germany, 1983.
8. W. Rudorff, "Kristallstruktur der Saureverbindungen Des Graphits," *Z Physik. Chem.*, **B45**, 42-68 (1940)
9. A. Herold, "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures," F Levy, Ed., Reidel, Dordrecht Holland, 6, 354 (1983).
10. P.J Goodhew, A.J. Clarke and J.E. Ballcy, "A Review of the Fabrication and Properties of Carbon Fibers," *Mat Sci. Eng.*, **7**, 3-30 (1975).
11. M.B. Dowell. *Mater. Sci. Eng.*, **31**, 129-136 (1977).
12. S. Basu, C. Zeller, P.J. Flanders, C.D. Fuerst, W.D. Johnson and J.E. Fischer, "Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation Compounds," *Mat. Sci. Eng.*, **38**, 257-283 (1979).
13. G.R. Hennig, "Interstitial Compounds of Graphite," *Progress in inorganic chemistry*(edited by F. Albert Cotton), Interscience Publishers, InC., Vol. 1, p.125 (1959).