

H₂SO₄-Intercalated Graphite Fiber의 Deintercalation에 관한 연구

김인기 · 최상홀 · 고영신*

한양대학교 무기재료공학과

*서울교육대학교 부설 탄소화학연구소

(1993년 7월 6일 접수)

Study on the Deintercalation of H₂SO₄-Intercalated Graphite Fiber

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 6, 1993)

요 약

H₂SO₄-흡연섬유 층간화합물을 온도 25°C, 습도 65%의 조건에서 deintercalation시킨 후 나타난 구조와 전기비저항 및 UV특성변화에 대하여 고찰하였다. deintercalation이 진행되면서 구조는 질서→무질서→질서로 진행되었으며, 전기비저항은 구조가 disorder 상태일 때 작게 나타났으며 UV 분광계에 의한 에너지 상태의 측정결과, 반사율 최소치가 660~750 nm (1.88~1.65 eV)의 범위에서 나타남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Graphite fiber intercalated compound was deintercalated at 25°C, 65% of humidity and its deintercalated compound was discussed, based on the X-ray diffraction analysis, electrical resistivity measurement, and UV/VIS spectrometer measurements. During deintercalation, the structure was changed in order→disorder→order, and resistivity was decreased in the disorder state of the structure, which reflectance minimum of the UV/VIS spectrum ranged from 660 to 750 nm (1.88~1.65 eV).

1. 서 론

흡연화된 탄소섬유는 인장강도가 1~5 GPa, 탄성계수가 100~700 GPa 등의 우수한 기계적 성질과 10⁶~10⁷ Ω⁻¹·cm⁻¹의 비교적 높은 전기전도도를 나타낸다¹⁾. 이러한 섬유를 층간삽입시키게 되면 물리·화학적 성질이 크게 달라지는데 Vogel²⁾은 흡연섬유에 SbF₆를 층간삽입시켜 상온에서 구리보다 큰 전기전도도를 얻은 연구 결과를 발표하여 크게 주목받은 바 있다.

따라서 구리의 대체 소재로서 고강도, 고전도성의 경량송전용 도전재료로서의 응용에 대한 연구³⁾는 물론, 각종 전지의 전극재료⁴⁻⁶⁾ 등의 전기적 응용외에 아세틸렌, 암모니아 등의 각종 중합반응의 촉매⁷⁾, 중수소·삼중수소 분리제⁸⁾, 전자기파 차폐제⁹⁾, 고온윤활제¹⁰⁾ 등에

활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

그러나 층간화합물은 합성된 조건에서 벗어나면 deintercalation되는 단점을 지니고 있어서 이들이 갖는 특성의 상당부분을 상실하게 된다. 따라서 실용화에 앞서 deintercalation 현상을 먼저 이해하고 이에 수반되는 특성변화 및 안정화에 대한 고찰이 필요하여 이에 대한 연구결과를 보고하는 바이다.

Deintercalation 과정은 화합물의 구조를 변화시키며 전기전도도 등의 물성이 크게 달라지게 된다¹¹⁾. 본 연구에서는 CrO₃를 산화제로 사용하여 화학적 산화법으로 황산을 층간삽입시켜 섬유층간화합물을 합성하고, 이 화합물이 자연 환경하에 노출되어 deintercalation됨에 따라 일어나는 구조변화 양상과 전기적, 광학적 특성변화로부터 deintercalation 현상을 고찰하므로써 메카니즘

규명과 실용화에 대한 기초연구자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용한 흑연섬유는 미국 Amoco사의 meso-phase pitch계 P-100 흑연섬유로 3000°C에서 열처리하여 얻어진 고탄성 섬유로 직경이 7.3 μm이다. 층간삽입을 실시하기 전에 sizing을 제거하기 위하여 질소분위기하에서 500°C로 1시간 열처리하였다. 삽입물질은 日本 松野園製藥所の 97% 황산을 사용하였으며, 산화제로는 일본 堀製藥株式會社の CrO₃ 1급을 사용하였다.

2.2. 층간화합물의 제조

흑연 섬유의 층간삽입은 화학적 산화법으로 하였으며 이때 사용한 CrO₃/H₂SO₄ 용액의 농도는 0.4 wt%였다. 상온에서 30분간 반응시켜 층간화합물을 합성하였고 산화제에 의한 계속적인 산화를 방지하기 위하여 97% 황산으로 충분히 세척한 후 97% 황산속에 보관하였다.

2.3. Deintercalation

합성된 섬유층간화합물의 deintercalation은 자연 환경하에서의 그 특성변화를 관찰하기 위하여 온도 25°C, 습도 65%의 항온항습기 내에서 30분에서 20일까지 노출시켜 물성측정에 사용하였다.

2.4. 물성측정

층간삽입과 deintercalation에 따른 구조변화를 알아보기 위하여 Debye Scherrer 카메라를 사용하여 X선 회절분석을 하였다. 0.3 mmφ의 모세관 속에 시료를 준비하여 45 KV, 40 mA에서 7시간 조사시켰고 얻어진 회절 필름은 필름분석기를 통해 해석하였다.

비저항측정은 4점법으로 하였고 단자간 거리는 0.508 cm, 전압측정은 Keithely 417 Programable Electrometer로, 전류원은 YOKOGAWA 2555를 이용하였고 측정 전류는 0.1 mA로 하였다. 측정에 사용되는 섬유는 1가닥으로 하였으며 은 페이스트로 접속하여 5회 측정, 평균값을 취하였다.

섬유층간화합물의 에너지상태와 전기적 성질과의 관련성을 검토하기 위하여, PU8710 분산반사 장치를 부착시킨 UV/VIS spectrometer(UNICAM 8700, Phillips)를 사용하여 광학적 특성을 측정하였다. 측정 파장범위는 380~900 nm(1.88~1.65eV)였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흑연섬유 P100의 층간삽입

본 실험에서 사용된 P100 흑연섬유의 X선 회절분석 결과, d_{002} 가 3384 Å으로 측정되어 흑연화도가 높다는 것을 알 수 있었다. 흑연섬유는 자신의 모체인 선구물질의 구조가 최종 흑연섬유의 층상구조 발달이 달라지게 되는데, P100 흑연섬유는 층상구조가 발달된 액정상의 mesophase pitch로부터 제조된 것이어서 흑연화도가 높게 나타난 것이다.

흑연의 층간삽입 반응은 흑연의 구조에 큰 영향을 받는데 결정도가 높을수록 층간화합물이 잘 만들어진다. 흑연섬유의 구조가 발달하지 않으면 여러가지 결함으로 인하여 삽입물질이 흑연층 안으로 진입하는데 방해받게 된다. P100 흑연섬유를 0.4 wt%의 CrO₃/H₂SO₄ 용액으로 반응시켜 파란색의 층간화합물이 얻어졌다. 이는 stage 1의 화합물에 해당한다. 여기서 stage의 수는 삽입층 사이의 탄소층의 수를 뜻하며 그 수가 많을 때 stage가 높다고 한다. 만일 섬유의 구조가 발달하지 않으면, stage 1의 화합물을 얻기 어려우며 따라서 파란색의 색상변화가 나타나지 않는다.

다음에서 섬유층간화합물의 deintercalation 특성을 알아보기 위하여, stage 1 화합물을 형성한 P100 흑연섬유를 대기중(온도 25°C, 습도 65%)에 노출시켰을 때 일어나는 deintercalation 현상에 대하여 고찰하였다.

3.2. Deintercalation에 따른 구조변화

Fig. 1은 초기의 흑연섬유와 stage 1의 섬유층간화합물, 그리고 deintercalation 시간에 따른 deintercalation 화합물의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 가로축을 면간거리의 역수를 취함으로써 deintercalation에 따른 피크의 이동상황을 쉽게 알아볼 수 있도록 하였다. 각 피크 위에 표시한 miller지수는 해당 stage에 대응하는 면지수이다. 그림 하단에 흑연 섬유의 전형적인 X선 회절 피크들이 나타나 있다.

0.4 wt%의 CrO₃/H₂SO₄ 용액으로 30분간 층간삽입시킨 섬유층간화합물의 회절 피크가 Fig. 1의 상단에 위치하고 있다. $d_{002}=3.994$ Å으로 stage 1이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 층간거리의 증가는 탄소층간에 황산이온 및 황산분자의 삽입에 의한 것으로 흑연층간화합물에서 얻어지는 값과 비슷하다¹²⁾.

Fig. 1의 피크 이동으로부터 deintercalation이 진행됨에 따라 층간화합물이 상전이를 거치면서 높은 stage로

Time	Stage	(hkl)
0 hr	1 stage	(002) (010) (100)(1004) (005) (006) (110)
0.5 hr	2 stage	(006) (008) (201) (0012) (0014) (0018)(110)(022)
1 hr	3 stage	(008) 2s(028) (100) (0016) 2s(0014) (110) 7s(0026)
2 hrs	5 stage	(0012)(0014) (100) (0024)(0026) 4s(0028)(110) (0038)
4 hrs	5 stage	(0012)(0014) (100) (0024)(0026) 4s(0028)(110)4s(0035)(0038)
6 hrs	about 10s	
8 hrs	about 11s	
10 hrs	about 11s	
12 hrs	about 12s	
1 day	about 15s	
7 days	about 26s	
3 days	about 28s	
4 days	about 31s	
5 days	about 36s	
20 days	about 15s	
graphite fiber		(002) (100) (004) (110) (006)

1 / d = 2sinθ / λ

Fig. 1. Development of (hkl) interference by the deintercalation of H₂SO₄-graphite fiber compound (2 s: 2 stage. 4s: 4 stage).

이동해가는 것을 볼 수 있다. 이는 흑연층내에서 황산 분자가 대기 중의 수분과 가수분해 반응을 일으키면서 빠져나가기 때문이다.

(002)에 해당하는 면간격은 deintercalation 시간이 길어짐에 따라 초기 흑연층의 면간격에 접근해 가고 있다. deintercalation 5일 후에 d₀₀₂가 3.389 Å으로 관찰되며 이후 매우 서서히 분해하여 초기의 흑연에 갖는 3.384 Å에 가깝게 관측되고 있는 것은 층간에 황산분자가 빠져나가지 못하고 있는 잔류화합물이 형성되어 있음을 의미한다.

분해반응 속도는 낮은 stage를 갖는 deintercalation 초기에는 빠르며 stage 10을 나타내는 6시간 이후에는 stage 변화가 둔화되고 있다. 한편 deintercalation 시간이 1~4시간에서 2개의 상이 공존하는 것을 볼 수 있는데, 이는 층간삽입 때와 마찬가지로 deintercalation에서도 stage 전이는 stage 1→stage 2→stage 3로 점진적으로 진행되는 것이 아니라¹²⁾, 두개 이상의 상이 존재하는 무질서 상태인 구조를 거쳐 상전이 가 일어난다는 것을 의미한다. 섬유층간화합물의 deintercalation이 흑연층간화합물의 deintercalation¹³⁾과 다른 점은, 구조가 무질서 상태일 때 stage가 다양하게 혼합된 상태에서 일어나는 것이 아니라 2개 정도의 stage가 혼합된 상태에서 deintercalation이 진행된다는 것이다. deintercalation이 계속 진행됨에 따라 XRD 회절 피크들이 원래의 섬유에 접근해가고 있으므로 전체적으로 볼 때 deintercalation 과정에서의 구조변화는 질서 상태에서 무질서, 다시 질서상태로 일어나고 있음을 말해준다.

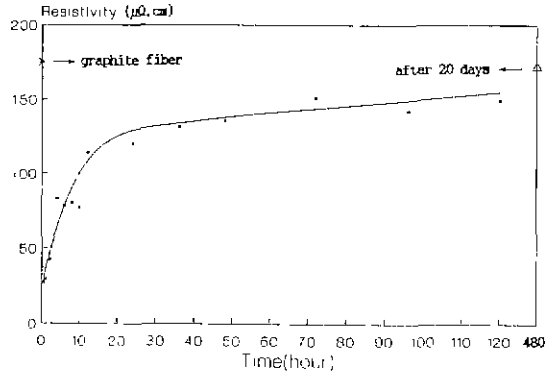


Fig. 2. Resistivities of intercalation graphite fiber with deintercalation time.

tercalation 이 진행된다는 것이다. deintercalation이 계속 진행됨에 따라 XRD 회절 피크들이 원래의 섬유에 접근해가고 있으므로 전체적으로 볼 때 deintercalation 과정에서의 구조변화는 질서 상태에서 무질서, 다시 질서상태로 일어나고 있음을 말해준다.

3.3. 전기비저항

Fig 2는 섬유층간화합물의 deintercalation에 따른 전기비저항 변화를 나타낸 것이다. 섬유층간화합물의 초기 비저항은 37 μΩ·cm로 나타났으며 deintercalation 30분 후에는 29 μΩ·cm, 6시간 후에는 78 μΩ·cm, 12시간 후에 118 μΩ·cm로 급격히 증가하다가 이후에는 완만히 증가하는 경향을 보이고 있다. 20일 후에는 171 μΩ·cm로 초기 흑연의 비저항치 175 μΩ·cm에 근접해 있다.

A. Metrot 등¹⁴⁾에 따르면 흑연층간화합물은 구조가 질서상태일 때보다 무질서 상태일 때 전하밀도가 높게 형성되어 전기전도도가 증가한다고 하였다. 본 실험 결과에서도 화합물이 deintercalation되면서 비저항이 deintercalation 일어나기 전보다 낮아지다가 다시 높아지고 있는데 앞선 Fig. 1의 X선 회절분석 결과에서 구조전이가 질서→무질서→질서의 순으로 진행되고 있다는 점을 고려해 볼 때 섬유의 deintercalation에서도 흑연과 마찬가지로 구조가 무질서 상태일 때 전하밀도가 높아져 전기전도도가 증가한다는 점을 알 수 있었다.

한편 노출시간 4~12시간에서 비저항값이 정해지고 있는 것이 보이는데 이에 대해서는 구조와 관련시켜 다음의 UV 특성에서 논의한다.

3.4. UV 특성

Fig. 3, 4, 5는 흑연섬유, 섬유층간화합물 및 이들의

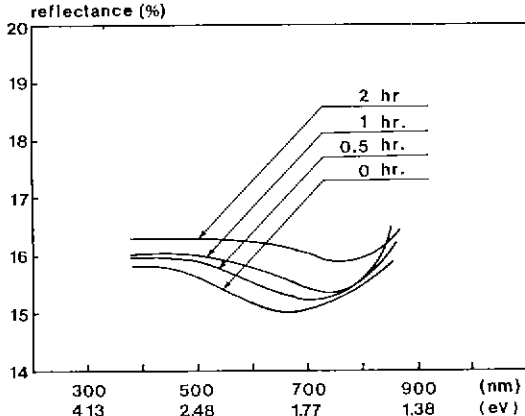


Fig. 3. Evolution of UV/VIS reflectance spectra between 280~990 nm for H₂SO₄-graphite fiber deintercalated compound with time.

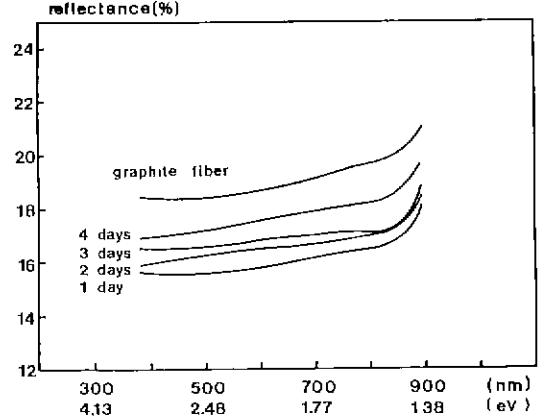


Fig. 5. Evolution of UV/VIS reflectance spectra between 280~990 nm for H₂SO₄-graphite fiber deintercalated compound with time.

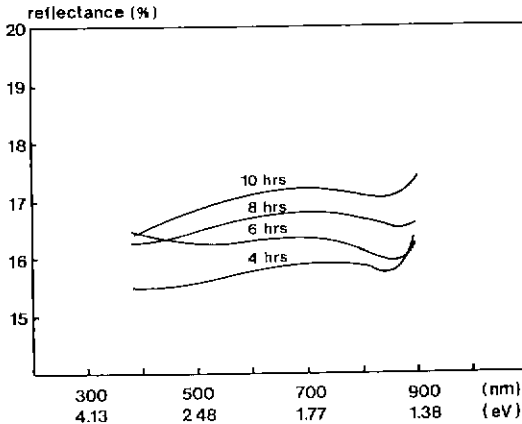


Fig. 4. Evolution of UV/VIS reflectance spectra between 280~990 nm for H₂SO₄-graphite fiber deintercalated compound with time.

deintercalation 화합물의 UV 특성을 보여주고 있다. 흑연섬유를 층간삽입시키게 되면 은회색에서 파란색으로 색상변화가 일어난다. 이러한 색상의 변화는 UV 의 반사스펙트럼에서도 확인할 수 있다. 흑연섬유의 반사율 최소치는 IR 영역에서 나타나게 되며 층간삽입시키게 되면 가시광선 영역의 파란색 흡수대에서 반사율 최소치가 나타나게 된다. Fig. 3에서도 노출시간이 2시간일 때까지의 섬유층간화합물의 반사율 최소치가 660~750 nm(1.88~1.65 eV) 사이에 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 1의 X선 회절분석 결과에 의하면 deintercalation 2 시간까지는 stage 5 이하를 나타내고 있으며 stage가 혼합되어 있는 무질서 상태이다. 또한 Fig. 2의 비저항

측정 결과에 의하면 전기전도도가 높은 상태이다.

UV의 반사율 최소치의 위치는 화합물의 에너지상태와 전기적으로 중요한 의미를 갖는다. S. Basu 등¹⁵⁾에 의하면 반사율 최소치 위치는 플라즈마 주파수 W_p 에 해당하고, 이는 전기전도에 관련된 운반자 농도 N 과 다음과 같은 관계가 있다¹⁵⁾.

$$\frac{\{E(\min)\}^2}{h(\epsilon_0 - 1)} \approx W_p = \frac{4\pi Ne^2}{m} \quad (1)$$

N : 운반자밀도

h : 플랑크 상수

m : 탄소 층 방향으로의 운반자의 유효질량

ϵ_0 : 진공투자율

이 식은 전기장 벡터가 탄소 층에 평행으로 편광된 빛일 경우 유효하다.

또한 단순한 금속에서 전기전도도는¹⁵⁾

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m} \quad \tau: \text{산란시간} \quad (2)$$

(1), (2)식으로부터

$$\sigma = \frac{W_p^2\tau}{4\pi} \approx \{E(\min)\}^2\tau \quad (3)$$

따라서 (1), (2), (3)식에 의하면 섬유가 층간삽입되면 화합물의 에너지 상태를 말해주는 최소치가 높은 에너지 쪽으로 이동할 때 운반자밀도의 증가로 인하여 전기전도도는 증가한다.

Fig. 3에 따르면 stage 1 회합물일 때, 반사율 최소치가 가장 높아서 운반자밀도가 크고 전기전도도가 가장 좋으리라고 예상된다. 그러나 비저항 측정결과에 따르면, 노출시간이 30분일 때 비저항이 가장 작고 stage 1일 때 오히려 높게 나타나고 있다. 이러한 현상은 흑연에 받게형의 층간물질을 층간삽입시킬 때 전형적으로 나타나는 현상이며, J. E. Fischer¹⁶⁾는 이에 대해 전하밀도와 결합관계로 설명하고 있다. 즉, 층간삽입이 진행됨에 따라 산에 의해 흑연층의 산화도가 커지면서 운반자는 증가하지만 산에 의한 흑연층의 결합형성에 의해 전기전도효과가 상쇄된다고 하였다. 또한 운반자의 상호작용에 의한 산란도 그 원인이 될 수 있다¹⁷⁾.

한편 deintercalation 시간이 4시간에서 10시간까지의 변화를 보면(Fig. 4) 반사율은 노출시간에 따라서 증가하고 있지만 반사율 최소치는 850~900 nm (1.46~1.38 eV) 부근에서 머물고 있는 것을 발견할 수 있다. Fig. 2의 비저항측정결과에서 나타난 노출시간 4~10시간에서 비저항의 증가가 정체가 되고 있는 것과 일치하고 있음을 알 수 있다. 이러한 원인은 아직 밝혀지고 있지는 않으나 W. C. Oh 등¹⁸⁾의 흑연의 deintercalation 결과에서도 보여주듯이 deintercalation 과정시 구조와 광학적 성질은 층간삽입 과정과는 다르게 나타나는데, 특히 흑연섬유의 경우 일반흑연에 비해 구조적으로 매우 복잡하기 때문에 이들의 deintercalation에서 결합형성과 운반자밀도간의 복잡한 관계로부터 나타나는 현상이라고 생각된다.

한편 deintercalation 1일 이후의 UV 특성을 Fig. 5에서 보여주고 있다. Fig. 3, 4와 마찬가지로 반사율은 증가하고 있지만 반사율 최소치가 나타나고 있지 않으며 이미 낮은 에너지 쪽인 IR 영역으로 이동해 갔음을 알 수 있다. 노출시간에 따라 반사율이 증가하여 흑연섬유에 접근하고 있으며 이는 Fig. 1의 X선 회절분석, Fig. 2의 전기비저항 측정결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

0.4 wt%의 CrO₃/H₂SO₄ 용액으로 흑연섬유 P100을 층간삽입시켜 25°C, 65%의 습도하에서 deintercalation 시킨 결과,

1. 섬유층간화합물은 대기중의 수분과 반응하여 12시간 이내에 deintercalation이 빨리 진행되며 이후에는 완만히 분해되는 것을 알 수 있었다.

2. deintercalation이 진행됨에 따라 구조는 낮은 stage에서 높은 stage로 전이되는데, 흑연층간화합물에서처럼 다양하지는 않지만 stage가 혼합되어 있는 무질서

상태를 거쳐, 점차 흑연구조에 가까운 질서상태로 전이하였으며 d₀₀₂값은 3.399 Å에서 3.359 Å으로 감소하였다.

3. 전기비저항은 구조가 무질서상태일 때 작게 나타났으며 deintercalation 시간 30분에서 전기비저항이 29 μΩ·cm로 가장 작았다. 20일 후에는 초기 비저항치에 근접한 171 μΩ·cm였다.

4. UV 측정결과 반사율 최소치는 deintercalation이 진행됨에 따라 높은 에너지에서 낮은 에너지 쪽으로 이동해갔으며 반사율 최소치가 660~750 nm(1.88~1.65 eV) 부근에 있을 때 구조의 무질서상태, 전기비저항이 낮아짐을 알았다.

REFERENCES

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, Graphite Fibers and Filaments, 120, springer series in Materials Science 5 Published, 1988.
2. F.L. Vogel, "The Electrical Conductivity of Graphite Intercalated with Supercacid Flourides," *J. Mat. Sci.*, **12**, 982-995 (1977).
3. Ilmar L. Kalnin, US patent 4388227 (1983).
4. ニュ-カ-ボンに 關する 調査研究報告書 第一報, 78 - 98, 日本 ニュ-カ-ボン 研究會, 1987.
5. A Hamwi, I. Al Saleh and J.C. Coussems, "Graphite Oxyfluorides: Behaviour as Electroce Material in Lithium Batteries." p. 612, Proceedings of the 5th international carbon conference, Essen, 1992.
6. Morinobu Endo, Jun-ich Nakamura, Akihiko Emori, "Lithium Secondary Battery Using Carbon Fibers as a Negative Electrode." p. 608, In Extended Abstracts of the 21th Biennial conference on Carbon, Buffalo, 1993.
7. George A. Olah, Gao Liang, John staral, "Graphite Electrolytic Lamellar Reagents in Organic Chemistry." *J. Am. Chem Soc Commun*, **96**(26), 8113 (1974).
8. 後邊信淳, グラファイト 層間化合物, 254, 近代編集社 (1986).
9. 이희용, 한세원, 김봉서, 이동운, 고영신, "carbon fiber의 전기적 응용 연구(1)," p. 9, 한국전기연구소 연구보고서, 1990.
10. 渡邊信淳, グラファイト 層間化合物, p. 54, 近代編集社, 1986.
11. 稻垣道夫, "黒鉛層間化合物," 化學工學, 第 46卷. 第 3號, 156 (1982).
12. Young Shun Ko, "Mechanismus der Einlagerung on Hydrogensulfat in Graphit," Dessertation. Univ. Munchen, W-Germany, p. 42, 1983.
13. Won-Chun Oh, Sung-June Cho, Jong-Ho Lee and Young-Shin Ko, "A Study on the Observation of Dein-

- tercalation of Hydrogensulfate in Graphite," In Extended Abstracts of the 21th Biennial conference on Carbon, Buffalo, p. 612, 1993.
14. A. Metrot and J.E. Fischer, "Charge Tranfer Reactions During Anodic Oxidation of Graphite in H_2SO_4 ," *Synth. Met.* **3**, 201 (1981).
 15. S. Basu, C. Zeller, P.J. Flanders, C.D. Fuerst. W.D. Johnson and J.E. Fischer, "Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation Compound," *Mat. Sci. Eng.*, **38**, 257-283 (1979).
 16. J.E. Fischer, "Electronic Properties of Graphite Intercalation Compound," *Mater. Sci Eng.*, **31**, 211-233 (1977).
 17. L. Piraux, V. Bayot and J.P. Issi, M.S. Dresselhaus, M. Ende, T. Nakajima, "Electrical and Thermal Properties of Fluorine Intercalated Graphite Fibers," *Phys Rev.*, **B41**(8), 41 (1990).