

## 칼륨-흑연 섬유층간화합물의 구조와 전자 에너지 상태의 분석

오원춘<sup>†</sup> · 김명건 · 고영신\*  
단국대학교 자연과학대학 화학과  
\*서울교육대학교 과학교육과  
(1993. 9. 27. 접수)

## The Analysis of Structure and Electron Energy State of Potassium-Graphite Fiber Intercalation Compounds

WON-CHUN OH<sup>†</sup>, MYUNG-KUN KIM and YOUNG-SHIN KO\*

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

\*Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-070, Korea

(Received Sept. 27, 1993)

**요약:** 구조가 잘 발달된 피치계 흑연섬유로부터 변형된 two-bulbs법을 사용하여 흑연섬유의 반응 온도 변화( $T_g$ : 450°C, 400°C, 350°C, 300°C, 250°C)에 따라 칼륨-흑연 섬유층간 화합물을 합성하였다. K-GFIC의 stage 전이과정을 X-선 회절법을 이용하여 연구하였고, 이때 1 stage와 2 stage에 있어서 특징적인 (001) 회절선의 d값은 5.40Å와 8.78( $\pm 0.01$ )Å으로 나타났다. K-GFIC의 stage 안정성과 에너지 상태는 UV/VIS 분광기를 사용하여 연구되었다. 측정 결과에 의하면, 순수한 stage를 가진 K-GFIC의 반사율의 최소값이 원래 흑연 섬유보다 높은 에너지쪽에서 나타났음을 알 수 있었다. Stage의 혼재 때문에 높은 반응온도(400°C, 450°C)에서는 가시광선 영역에서 뚜렷한 반사율의 최소값을 찾을 수가 없었다. X-선 회절법과 UV/VIS 분광법 데이터는 낮은 stage를 가진 K-GFIC는 흑연 섬유층의 탄소원자들 사이에 전하 운반자가 존재하고 있음을 제시하고 있다. 또한 이러한 결과들은 K-GFIC의 전기적 성질과 물리적 성질에 대한 정보를 제공하여 주고 있다.

**Abstract:** Potassium-Graphite Fiber Intercalation Compounds(K-GFIC) have been prepared from well oriented pitch-based Graphite fiber by the transformed two-bulbs method with variation of reaction temperatures of graphite( $T_g$ : 450°C, 400°C, 350°C, 300°C, 250°C). The stage transition process of K-GFICs was studied by X-ray diffraction methods, and we have observed peaks with d-values of (001) diffraction of 5.40Å and 8.78( $\pm 0.01$ )Å, which are characteristic for the stage 1 and stage 2, respectively. The stage stability and energy states of K-GFICs were studied by UV/VIS spectrophotometer. As a results, We found that the minimum values of reflectance of K-GFICs with pure stage was moved to higher energy than pristine Graphite fiber's. But because of mixtured stage, we could not observe minimum reflectance in the visible region at high reaction temperatures(400°C, 450°C). From X-ray diffraction and UV/VIS spectrophotometry data, we can suggest that K-GFICs with lower stage has many charge carriers existed between C atoms of graphite layers. And then, these results also provides information on the electrical and

other physical properties of K-GFICs.

**Key words:** Graphite fiber intercalation compounds, Potassium, Stage stability, Energy state, Two-bulbs method.

### 1. 서론

구조 발달이 좋은 피치계 흑연 섬유는 층간구조가 천연 흑연의 층간구조와 유사하므로 이들 층 속에 산이나 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 금속 염화물 등이 분자나 원자, 이온의 형태로 존재하여 흑연 섬유층간 화합물(Graphite Fiber Intercalation Compounds, GFIC)을 만든다. 이들 화합물은 원래의 흑연 섬유와는 전혀 다른 성질을 나타내며<sup>1</sup>, 최근에는 이들 화합물에 대한 합성법<sup>2,3</sup>, 전자물성의 연구<sup>4</sup>, stage 변화<sup>5,6</sup> 및 여러 가지 물성 변화<sup>7</sup>에 대한 연구가 함께 진행되어 GFIC의 성질이 밝혀지고 있다. 그러나 실험에 사용되는 흑연섬유의 구조가 제조 회사마다 다르고, 출발물질에 따라 다르므로 GFIC의 구조와 성질에 관한 자료나 해석이 여러 가지 형태로 나타나고 타당성 있는 결론이 없다고 할 수 있다.

여러 가지 삽입물질에 의해 합성된 GFIC는 유기 용매나 또 다른 삽입물질과 결합하여 새로운 삼원계 GFIC를 만들기도 한다.<sup>8</sup> 또한 이들 화합물은 삽입물질에 따라 여러 가지 성질이 나타나기 때문에 여러 가지 기능성 재료로 이용되고 있다.<sup>9</sup> 그런데 이들은 공기 중에서 매우 불안정하므로 우수한 물리적 성질을 가지고 있음에도 불구하고 GFIC에 대하여 실제적인 이용에는 한계에 다다르고 있다. 최근에는 이런 점을 고려하여 고체 운환재, 전지 활물질, 촉매, 수소나 삼중수소 흡수 저장제 등의 일반 재료 및 응용 재료의 연구가 진행되고 있다.<sup>10,11</sup>

층간 화합물을 합성하는 데는 전기화학적<sup>12</sup>, 화학적 제법<sup>13</sup> 및 물리적인 방법의 하나인 two-bulbs법(two-bulbs method)<sup>14,15</sup> 등이 이용되고 있다. 그러나 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 금속 염화물을 이용한 층간 화합물을 합성하는 데는 two-bulbs법이 가장 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 칼륨-흑연 섬유 층간 화합물(K-GFIC)을 합성하는 데 있어서 공기 중에서 안정성 및 용기 내의 반응 메커니즘을 고려하여 변형된 two-

bulbs법을 사용하였다. 이 방법에 의해 합성된 K-GFIC를 X-선 회절을 이용한 Debye-Scherrer법에 의하여 구조변화와 온도구배에 따른 stage 변화를 분석하였고, UV/VIS 분광기를 이용하여 측정된 특징적인 에너지 변화를 근거로 하여 토론하였다. 이들 결과들은 흑연 섬유의 탄소층 속에 들어 있는 칼륨의 양과 일정 탄소의 관계에 있어서 K-GFIC의 물리적·화학적 성질에 대한 관련성의 기초 자료를 제시하여 줄 것이다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시료

본 실험에 사용한 흑연 섬유는 미국 Amoco사의 메조페이스 피치계 흑연 섬유(상품명 : P-100)로 3000℃로 고온처리하여 얻어진 고탄성 섬유로 직경이 10μm 이고, 층간에 삽입하기 전에 sizing을 제거하기 위해 질소 분위기에서 1시간 동안 500℃에서 열처리하였다. 삽입물질은 칼륨(K) [Merk-Schuchardt (Germany)]을 사용하였으며, 공기 중에서 반응성이 매우 크기 때문에 진공상태에서 모든 실험적 조작을 하였다. 합성된 K-GFIC는 공기 중에서의 환원을 방지하기 위하여 화합물 안정제로 광유(Mineral Oil) [Yakuri Pure Chemical Co(Japan)]을 사용하여 시료를 침적시켜 분석하였다.

#### 2.2. 제법

알칼리 금속이나 알칼리 토금속, 금속 염화물들을 삽입물로 사용하여 판상 흑연이나 흑연섬유에 삽입시켜 GICs나 GFICs를 합성하는 데는 일반적으로 two-bulbs법을 사용한다. 본 연구에서도 K-GFIC를 합성하는 데는 two-bulbs법을 사용하였으며, 이 방법은 본 연구실에서 고진공 및 반응기 내부의 기류의 생성 메커니즘을 고려하여 생성물의 특성에 맞게 개량하여 사용하였다. 변형된 two-bulbs에 칼륨과 흑연섬유를 각각 위치시킨 후 two-bulbs를 Pyrex 진공선(Pyrex

Table 1. The Values of X-ray Diffraction on Pristine Graphite Fiber and Prepared Potassium-Graphite Fiber Intercalation Compounds at each Temperature.

Pristine Graphite Fiber			$T_i: 250^\circ\text{C}, T_g: 450^\circ\text{C}$			$T_i: 250^\circ\text{C}, T_g: 400^\circ\text{C}$		
d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity
3.3858	F 002	V. S	3.3795	F 002	V. S	5.1661	4s 003	V. W
2.1281	F 100	M	3.2036	8s 009	S	3.3858	F 002	V. S
1.6886	F 004	S	2.1361	F 100	M	3.0692	4s 005	M
1.2300	F 110	S	1.6908	F 004	V. S	3.0129	3s 004	M
1.1258	F 006	M	1.2314	F 110	M	2.1301	F 100	M
			1.1282	F 006	M	1.6886	F 004	S
						1.2292	F 110	M
						1.1278	F 006	M
$T_i: 250^\circ\text{C}, T_g: 350^\circ\text{C}$			$T_i: 250^\circ\text{C}, T_g: 300^\circ\text{C}$			$T_i: 250^\circ\text{C}, T_g: 250^\circ\text{C}$		
d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity	d(Å)	(hkl)	Intensity
5.1482	4s 003	V. W	8.7854	2s 001	S	5.4019	1s 001	S
3.9191	3s 003	M	5.3488	1s 001	V. W	4.2080	2s 002	M
3.7577	5s 005	M	4.3127	2s 002	V. S	2.6789	1s 002	V. S
3.3839	F 002	V. S	4.0496	3s 003	W	1.7873	1s 003	W
3.1901	7s 008	S	3.0385	3s 004	M	1.3394	1s 004	M
3.0803	3s 004	S	2.9122	2s 003	V. S	1.2323	F 110	M
2.1293	F 100	M	2.1265	F 100	W			
1.6963	F 004	V. S	1.7515	2s 005	S			
1.2326	F 110	M	1.4585	2s 006	M			
1.1279	F 006	M	1.2332	F 110	W			

\*1s : stage 1, 2s : stage 2, 3s : stage 3, 4s : stage 4, 5s : stage 5, F : pristine graphite fiber

\*\*V. S. : Very Strong, S : Strong, M : Middle, W : Weak, V. W : Very Weak

vacuum line)에 연결시켜 진공펌프(ET-101, KOREA)를 사용하여 two-bulbs 내에 압력을  $10^{-1}$  Torr까지 내려서 반응성이 좋도록 하였다. 이들 화합물의 생성은 진공도에 따라 stage의 형성이 달라진다. 이때의 bulbs 내의 압력을 일정하게 유지하여 주고 Pyrex 진공선의 코크(Cock)를 모두 잠갔다. 칼륨의 온

도( $T_i$ )는 일정하게  $250^\circ\text{C}$ 로 유지하여 주었고 흑연 섬유쪽의 온도( $T_g$ )는  $450^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ 로 차례로 온도를 내려 주면서 그때마다의 각각의 K-GFIC를 합성하였다. 이들 합성된 K-GFIC는 2.1 절에서 언급한 바와 같이 진공상태하에서 광유(Mineral Oil) 내에 침적시켜 분해를 방지하였다. 이때 침적

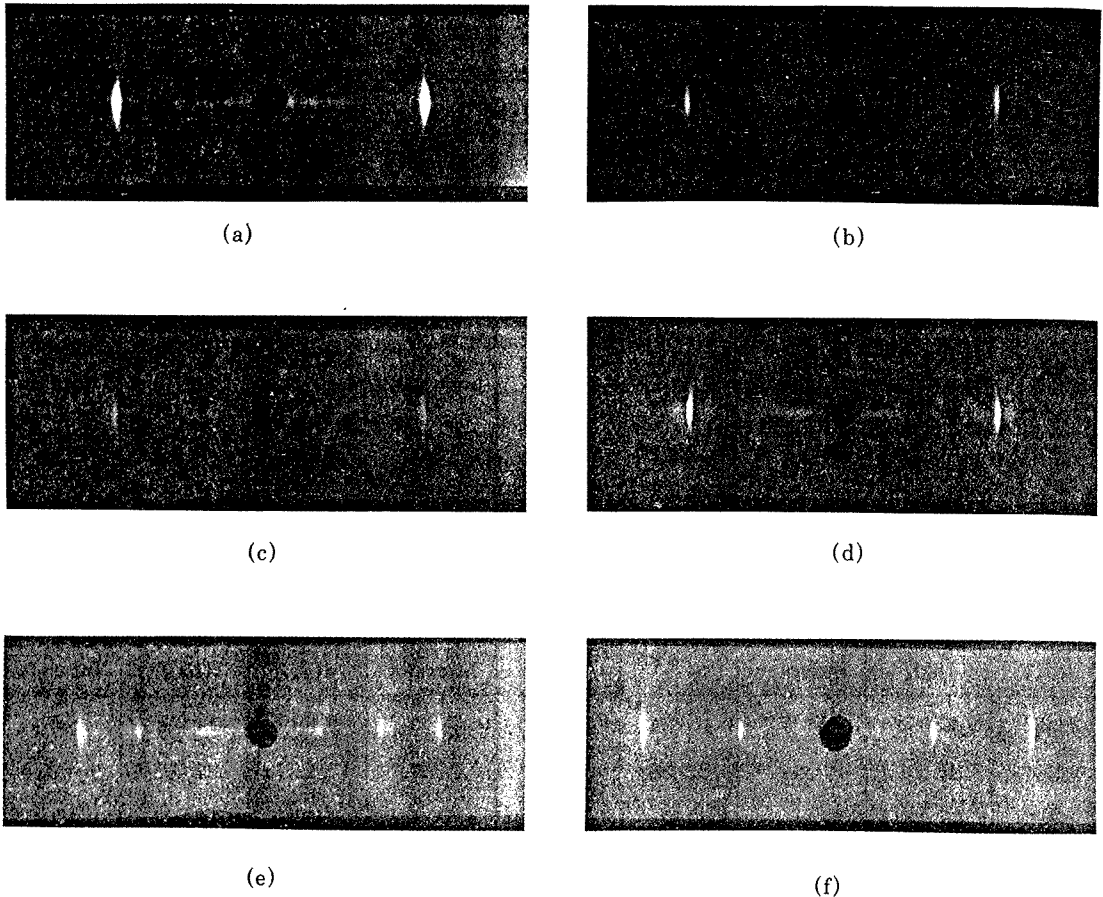


Figure 1. Flat-plate X-ray Diffraction Pattern of Different types of Potassium-Graphite Fiber Intercalation Compound : (a) Pristine Graphite Fiber ; (b)  $T_i$  : 250°C,  $T_g$  : 450°C, ; (c)  $T_i$  : 250°C,  $T_g$  : 400°C, ; (d)  $T_i$  : 250°C,  $T_g$  : 350°C ; (e)  $T_i$  : 250°C,  $T_g$  : 300°C ; (f)  $T_i$  : 250°C,  $T_g$  : 250°C.

된 화합물은 거의 안정성이 있었으며, 수 주일 동안 변화가 없었다.

### 2. 3. 분석 및 측정

흑연 섬유층간에 삽입된 칼륨의 상태와 구조 변화를 알아보기 위하여 Debye-Scherrer 카메라를 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 이때의 X-선 회절 측정은 Rich. Seifert & Co(ISO-DEBYEFLEX 3000) 제품을 사용하였으며, Cu K  $\alpha$ 를 조사선(incident beam)으로 사용하였다. 0.5mm $\Phi$ 의 모세관에 시료를 준비하여 45KV, 40mA에서 7시간 조사하여 얻었으며 얻어진 회절 필름은 회절 필름 분석기를 통하여 해석하였다. X-

선 회절 분석 결과는 Table 1과 Figure 1에 각각 나타내었다.

K-GFIC의 전자 에너지 상태를 알아보기 위하여 PU 8710 분산 반사 장치(Diffuse Reflectance Accessory)를 부착시킨 PU 8700 Series(UNICAM, P8710/01, FALCAN-SCAN)사의 UV/VIS 분광기를 사용하였다. 다른 층간 화합물의 안정성에 대한 연구는 이들 장비를 이용하여 측정된 바는 없으나, 칼륨-흑연 층간화합물에 대해서는 이미 보고된 바 있다.<sup>22</sup>

각각의  $T_g$ 에서 얻어진 K-GFIC는 석영 Cell 속에 넣어서 반사율(Reflectance(R, %))값을 측정하였으며, 측정된 순백의 표준 BaSO<sub>4</sub>를 사용하여 Baselineing

을 하여 기기를 표준상태로 보정하여 주었다. 이때의 측정범위는 1.37~4.96eV (Wave length : 900~250nm) 사이에서 실행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

K-GFIC의 특성을 연구하는 데 있어서 효과적인 방법으로는 X-선 회절, 전자선 회절, 중성자선 회절 등의 구조적인 측면과 이들 화합물의 전자들의 거동이 원래의 흑연 섬유보다 현저하게 다르므로 라만 분광학, ESCA 및 전기 전도도 등의 전기적 성질에 관한 두 가지 측면이 많이 이용되고 있다. 흑연 결정에 가까운 메조페이스 피치계 흑연섬유로 합성된 GFIC는 회절 결정법을 사용하여 (hkl) 반사가 측정된다. 연구된 보고서<sup>1,2,3,4</sup>들에 의하면 칼륨은 흑연섬유의 층간에 들어갈 때 천연 흑연과 유사하게 처음부터 1 stage의 K-GFIC를 형성하기가 어렵고, Dumas-Herold model<sup>25</sup>에 의하여 통계적으로 삽입되어  $8Cn(s) + K(g) \leftrightarrow C_nK(S)(n : \text{stage 수})$ 와 같은 과정으로 형성된다.

Table 1에 의하면, K-GFIC는  $T_g$ 가 450°C 이상의 높은 온도에서는 8 stage가 나타난 것으로 보아 stage 형성이 어려운 것으로 여겨지며,  $T_g$ 가 400°C인 경우는 4 stage가 지배적으로 형성되었고 많은 고유의 흑연섬유에 회절선이 나타나고 있으며, 350°C인 경우 5 stage, 4 stage, 3 stage 등 여러 가지 stage가 혼재되어 있는 것으로 보아 급수하게 낮은 stage로 진행되기 위한 전이 단계인 것으로 판단되어진다.  $T_g$ 가 300°C인 경우 3 stage와 1 stage는 약하게 나타나고 2 stage는 아주 강하게 나타난 것으로 보아 3 stage는 점차 사라지고 새로운 1 stage가 형성되고 있으며, 2 stage가 지배적인 것으로 생각할 수 있다. 250°C인 경우 1 stage가 강하게 나타났고 하나의 2 stage가 중간 세기의 회절선으로 보여지고 있다. 이들 stage에 나타난 삽입물질의 삽입 과정을 필름에 나타난 회절상을 사진으로 Figure 1에 제시하였으며, 이들 stage의 변화 과정을 Figure 2에 요약하였다. Figure 1은 여건상 전체적인 사진은 나타낼 수 없으며, (001)이나 (002)의 주요 회절선 변화를 나타내고자 하였다. 이들 결과로부터 1 stage와 2 stage에 있어서 (001) 회절선의 d값은 5.40Å과 8.78 (±0.01)Å임을 알 수 있다. 이들 d값의 계산된 결과들은 Bragg식으로부터 결정하였다.

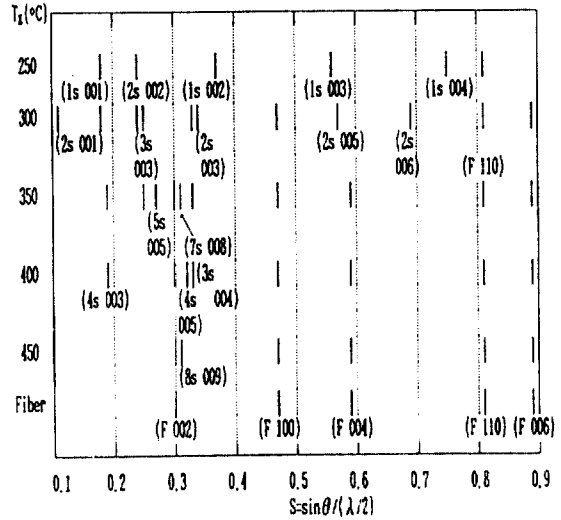


Figure 2. Development of (hkl) Interference for the Potassium-Graphite Fiber Intercalation Compounds.

\*1s : stage 1, 2s : stage 2, 3s : stage 3, 4s : stage 4, 5s : stage 5, F : pristine graphite fiber

$$l\lambda = 2d \sin \theta \tag{1}$$

여기서 d는 c축 반복거리를 나타낸다. 이들 결과에서 1 stage와 2 stage에 있어서 (001) 회절선의 d값이 각각 5.43Å과 8.78Å임을 알 수 있다. 이상적인 stage의 형성은 흑연 섬유층에 칼륨이 어느 정도 들어 있는가에 따라서 결정된다. 흑연섬유의 C축 길이( $C_0$ )는 제조 회사마다 다르며, 본 연구에서 host로 사용된 피치베이스 흑연섬유는 3.38Å이었으며 이들에 칼륨이 들어가면 약 5.43Å으로 팽창하게 되며, 흑연 섬유 층 사이에 들어간 칼륨의 양에 따라 4, 3, 2, 1 stage가 형성된다. 형성된 각 stage의 (00l) 회절선의 값은 다음과 같이 나타낸다.

$$d = d_0 + (n-1)C_0 \tag{2}$$

$$d_{001} = 5.43\text{Å} + (n-1) \times 3.38\text{Å} = d\text{Å} \quad n : \text{stage 수} \tag{3}$$

일반적인 (2)식에 의하여 탄소층에 칼륨이 삽입되었을 때의 계산된 거리는 (3)식으로 나타낼 수 있다. 여

기서  $C_0$ 는 인접하는 탄소층 사이의 거리이고  $d_n$ 는 두 탄소층 사이에 삽입물이 채워졌을 때 분리되어 있는 거리이고  $n$ 은 stage수를 나타낸다. 이와 같은 방법으로 계산된 ( $hkl$ )의 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 의하면 본 연구에서 얻어진 X-선 회절 결과값은 위의 계산값과 거의 일치함을 보였다.

일반적으로 알칼리 금속이 흑연이나 흑연 섬유층에 들어가 층간 화합물을 형성할 때 온도에 따라 형성되는 stage의 형태가 달라지며 온도를 제어함에 따라 특정 stage를 얻을 수 있다. Nishitani<sup>26</sup> 등에 의하면 K-GFIC는 stage를 형성함에 있어서 온도의 영향을 받으며  $T_g$ 의 온도가 450~480°C에서는 3 stage, 350~400°C에서는 2 stage, 250~350°C에서는 1 stage가 형성된다고 보고하고 있다. 이들 방법은 고차 stage의 K-GFIC를 합성하는 데 있어서 이용되고 있다고 보고하고 있다. 물론 흑연섬유와 판상 흑연과는 근본적으로 차이가 있어서 비교하기는 곤란하지만, 본 연구에서 사용된 K-GFIC의 결과에서 나타난 바와는 많은 차이가 있음을 보이고 있다. 이 방법을 사용하여 특정 stage를

얻고자 할 때는 온도 뿐만 아니라 반응시간도 같이 고려되어야 한다. 본 연구에서의 목적은 특정 stage를 얻고자 하는 것보다 stage 변화 과정에 중점을 두었다.

위의 변형된 two-bulbs법에 의해 얻어진 K-GFIC의 조성(stage수)과 반응속도는 흑연 섬유와 칼륨의 반응 온도에 따라 크게 좌우되며, 이 영향 외에 용기의 구조, 두 bulbs 사이의 연결부의 단면적, bulbs의 길이 등에 상당한 영향을 받는 것으로 실험결과로 미루어 보아 생각할 수 있다. 본 연구에서 얻어진 결과값은 계산된  $d$ 값과 거의 일치하였으며 본 연구의 결과값이 정확하게 측정되었음을 알 수 있다. 따라서 변형된 two-bulbs 장치는 K-GFIC를 합성하는 데 있어서 손색이 없는 것으로 판단되었으며, 1회용 석영관을 사용하는 것보다 편리성 뿐만 아니라 경제적인 면에서도 우수하였음을 제시하고 있다.

K-GFIC가 각각의 stage를 형성하는 데 있어서 안정성과 에너지 상태와의 관계는 UV/VIS 분광기를 사용하여 측정되었다. UV/VIS 스펙트럼들(spectra)의 분석 결과값을 이용하여 칼륨-천연 흑연 층간 화합물

Table 2. The Calculated  $d(\text{Å})$  Values of Potassium-Graphite Fiber Intercalation Compounds.

stage 1		stage 2		stage 3		stage 4		stage 5	
$d(\text{Å})$	$hkl$	$d(\text{Å})$	$hkl$	$d(\text{Å})$	$hkl$	$d(\text{Å})$	$hkl$	$d(\text{Å})$	$hkl$
5.430	001	8.780	001	12.13	001	15.48	001	18.83	001
2.715	002	4.390	002	6.065	002	7.745	002	9.415	002
2.115	100	2.926	003	4.043	003	5.160	003	6.276	003
1.810	003	2.195	004	3.032	004	3.870	004	4.707	004
1.357	004	2.115	100	2.426	005	3.096	005	3.766	005
1.226	110	1.756	005	2.115	100	2.580	006	3.138	006
1.215	111	1.463	006	2.021	006	2.211	007	2.690	007
1.086	005	1.226	110	1.732	007	2.115	100	2.353	008
		1.215	111	1.226	110	1.935	008	2.115	100
				1.215	111	1.226	110	2.092	009
						1.215	111	1.226	110
								1.215	111

의 stage 안정성 및 에너지 상태에 대한 연구결과가 이미 보고된 바 있다<sup>27</sup>. 이들 결과값과 비교해 볼 때 K-GFIC는 명확한 에너지 곡선을 나타내고 있지 않으며,  $T_g$ 의 반응 온도가 350°C 이상에서는 유사한 형태의 에너지 곡선이 얻어졌다. 이것은 K-GFIC를 형성할 때 칼륨-흑연 층간 화합물을 형성할 때보다 쉽게 형성되지 않음을 간접적으로 나타내 주고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 흑연 섬유 구조가 흑연의 구조보다 단순하기 때문에 삽입의 메커니즘이 다른 것으로 판단되어진다. Metrot<sup>22</sup> 등은 전기 화학적 제법으로 만들어진  $H_2SO_4$ -GIC에 대하여 반사율값(R, %)과 에너지의 관계를 이용하여 stage 변화에 따른 GIC의 안정성에 대하여 토론하였다. 이들 결과에서 볼 때  $C_{2H}$ 에서  $C_{1H}$ 에 해당하는 산화 단계에서 반사율 스펙트럼의 가장자리가 X 선 회절 분석에 의하면 항상 순수한 1 stage로 나타남에도 불구하고 옆으로 치우치는 것을 알 수 있다. 이들의 결과값과 여러 가지 다른 점이 있지만 stage 형성에 따라 스펙트럼들(spectra)의 정량적인 이동도를 비교해 볼 수 있다. 본 연구에서는  $T_g$ 의 변화에 따라 형성된 K-GFIC에 있어서 UV/VIS 분광기를 사용하여 측정한 결과를 Figure 3에 에너지 변화에 대하여 반사율 R(%)의 변화로서 나타내었으며, 이들의 온도에 따른 변화값과 산화도(f)를 Table 3에 각각 나타내었다. X 선 회절 측정 결과에 일치하여  $T_g$ 가 400°C 이상인 경우는 흑연의 경우와 유사한 회절선이 나타났으며, 350°C의 경우는 반사율의 최소값이 2.213 eV(560nm)이었고, 300°C에서는 2.316 eV(535nm)이었으며, 250°C

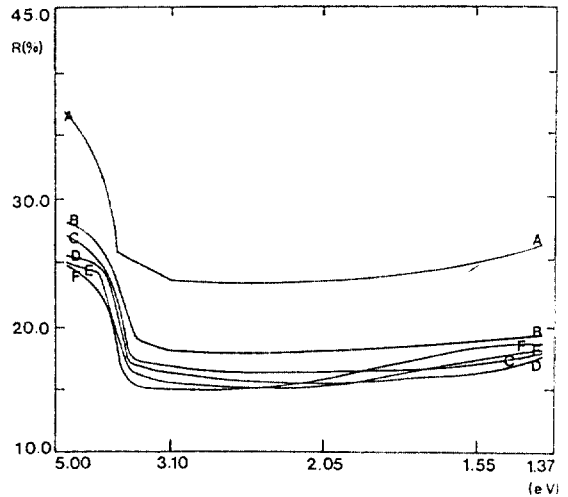


Figure 3. Evolution of UV/VIS Reflectance spectra between 5.00-1.37 eV to K-GFICs: A→Graphite, B→ $T_g$ : 450°C, C→ $T_g$ : 400°C, D→ $T_g$ : 350°C, E→ $T_g$ : 300°C, F→ $T_g$ : 250°C.

일 때 이 값은 2.478 eV(500nm)에서 형성되었다. 이들 에너지 값은 낮은 stage로 진행될수록 높은 에너지쪽으로 이동한다는 사실이 일반적이다<sup>28</sup>. 350°C, 400°C, 450°C에서는 stage가 혼재되어 있는 경우 또는 삽입이 적게 되어서 높은 stage를 형성하는 경우에 명확한 최저점이 나타나지 않고 곡선의 형태가 완만하게 나타난다. 순수한 stage가 형성되는 경우에는 완만한 곡선이

Table 3. Energy State and Degree of Oxidation by Variation of Temperatures.

Temperature (°C)	Reflectance Minimum			$E^2$	f
	$\lambda$ (nm)	E(eV)	R(%)		
250	500	2.478	15.269	6.141	1
300	535	2.316	14.819	5.364	0.874
350	560	2.213	15.736	4.897	0.797
400	620	1.998	16.045	3.992	0.650
450	—	—	—	—	—

\* We can not observe reflectance minimum in visible regions at 450°C

진행되다가 가시광선 영역에서는 급격한 에너지 변화와 함께 빛의 반사율이 낮은 쪽으로 이동하는 변화를 수반한다.

위의 결과는 흑연 섬유의 탄소 원자와 이들 사이에 삽입된 삽입물질의 전하 운반자 사이에 단순한 모델에 근거하여 설명할 수 있다. 빛의 전장 벡터가 층에 입사할 경우에 여기에 대응하여 움직이는 전자가 빛의 반사율에 기여하게 된다. 층내에 움직이는 전자의 수는 stage가 커지면 작아지고 반사율은 작아지게 되며, 제 2 stage나 제 1 stage의 저 stage에서는 커지게 된다. 반사율의 최소값의 위치는 플라즈마-파장에 해당하며 이는 자유 전하 운반자의 농도와 관계가 있다. 전기장 벡터가 탄소층에 평행으로 편광된 빛일 경우에 적용된다. 탄소층에 존재하는 전하 운반자들은 기저 표면에 존재하여 빛을 향해 있기 때문에 층에 직각으로 편광된 빛에 대해서는 플라즈마-파장이 작용하지 않는다.

페르미 에너지대 모델과 관련하여 Holzwarth<sup>32)</sup>는 탄소층과 삽입물층에 대한 하나의 모델을 근거로 하여 페르미 표면과 전하 이동 성질의 단순한 관계를 삽입 물질의 농도와 관계가 있음을 제시하였다. 삽입된 알칼리 원자의 농도가 작은 경우에 흑연의 전자의 페르미 에너지 준위가 비대해지고, 삽입 원자의 농도가 점차 증가하면서 전자의 페르미 에너지 준위가 작아진다. Figure 3에서 보인 바와 같이 K-GFIC에서도 삽입 물질의 농도에 의존하여 삽입 물질의 농도가 진한 1 stage와 2 stage의 화합물은 낮은 R(%)값을 가지며 이들의 최소값이 높은 에너지쪽으로 이동함을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

지향성이 좋은 피치계 흑연섬유를 사용하여 변형된 two-bulbs법에 의하여 K-GFIC를 합성하여 X-선 회절법에 의하여 구조를 분석하였고 UV/VIS 분광기를 사용하여 이들 에너지 상태에 대하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 고배향성 흑연섬유를 사용하여 변형된 two-bulbs 방법을 이용하여 칼륨의 온도( $T_i$ )를 일정하게 유지하여 주고, 흑연 섬유의 반응 온도( $T_r$ )에 따라 칼륨-흑연 섬유 층간 화합물(K-GFIC)을 합성하였다. 이 방법은 1회용 석영관을 사용하여 합성하는 것 보다 다량의 고

질의 화합물을 합성할 수 있었다.

2. 이와 같은 방법으로 합성된 K-GFIC는 X-선 회절법을 이용하여  $T_r$ 의 변화에 따른 stage 형성 과정을 확인하였다. 이들 결과에서  $T_r$ 가 350°C 이상인 경우 고차 stage가 형성되며 출발물질인 흑연과 유사한 peak가 지배적으로 나타났다. X-선 회절법의 결과로 나타난 1 stage, 2 stage의 (001) 회절선의 d값은 5.40Å과 8.78( $\pm 0.01$ )Å을 얻었다.

3. 이들 K-GFIC에 대하여 UV/VIS 분광기를 사용한 측정 결과는 stage 안정성과 에너지 상태를 알 수 있다.  $T_r$ 가 250°C인 경우에서 형성된 K-GFIC는 광반사율의 최소값이 높은 에너지쪽으로 형성되었다. 고온에서는 최저값이 잘 나타나지 않는데 이것은 여러가지 stage의 혼재에 의하여 순수한 반사율의 곡선을 얻을 수 없기 때문이다. 이들 결과는 탄소 원자와 전하 운반자 사이의 관계를 설명하여 주고 있으며, 페르미 표면에 전하 이동 성질과 삽입 물질의 농도와의 관계를 설명하여 주고 있다.

지금까지 살펴본 바와 같이 GFIC 내에 삽입 물질의 농도는 전기적 성질과 관련이 있음을 알 수 있다. 이들 GFIC는 공기중에서 안정성을 고려하여 이들 성질에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

#### References

1. C. Herinckx, R. Perret, W. Ruland, *Carbon*, **10**, 711, 1972.
2. L. Guoxiang, L. Daozhi, W. HuaFu, *Carbon*, **30**, 961, 1992.
3. C. Manini, J. F. Mareche, E. McTae, *Synth.Met.*, **8**, 261, 1983.
4. 壽榮松, 宏仁, 炭素, **109**, 53, 1982.
5. P. Delheas, J. Amiel, K. Ohhashi, J. F. Mareche, D. Guerard, A. Herald, *Synth. Met.*, **8**, 269, 1983.
6. C. Manini, E. McRae, J. F. Mareche, A. Herold, *Carbon*, **23**, 465, 1985.
7. J. R. Gaier, M. L. Lake, A. Minuddin, M. Marabito, *Carbon*, **30**, 345, 1992.
8. 高橋洋一, 呵久澤昇, 炭素, **111**, 171, 1982.
9. 稻垣道夫, 炭素, **133**, 127, 1988.
10. 中島剛, 세라믹스, **27**, 226, 1992.



11. 稻垣道夫, 表面, **20**, 130, 1982.
12. J. Fiang, F. Beck, *Carbon*, **30**, 223, 1992.
13. V. V. Avdeev, L. A. Mongakina, I. V. Nikol'skaya, N. E. Sorokina, K. N. Semenenko, A. I. Carbon, **30**, 6, 1992.
14. A. Herold, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **187**, 999, 1955.
15. D. E. Nixon, G. S. Parry, *Brit. J. Appl. Phys. Ser.*, **1**, 2, 291, 1968.
16. C. Underhill, T. Krapchev, M. S. Dresselhaus, *Synth. Met.*, **2**, 47, 1980.
17. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, **30**, 146, 1981.
18. D. Berger, B. Carton, A. Metrot, A. Herold, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 12, P. L. Walker, Jr., and P. A. Throver, eds., Marcel Dekker, New York, 1975, p. 1.
19. Y. K. Rao, A. Adjorlolo, J. H. Haberman, *Carbon*, **20**, 207, 1982.
20. E. Ferguson, R. Schlogl, W. Jones, *Fuel*, **63**, 1048, 1984.
21. S. A. Solin, *Adv. Chem. Phys.*, J. Wiley & Sons, 456, 1982.
22. A. Metrot, J. E. Fischer, *Synth. Met.*, **3**, 201, 1981.
23. F. J. Salzano, S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2978, 1967.
24. R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu, *Phys. Rev. B*, **27**, 6572, 1983.
25. N. Daumas, A. Herold, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1969.
26. R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu, *Synth. Met.*, **7**, 13, 1983.
27. 오원춘, 백대진, 고영신, 한국결정성장학회지, **3**, 66, 1993.
28. K. Youngshin, H. P. Boehm, *Z. Naturforsch.*, **39a**, 768, 1984.
29. N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev. B*, **21**, 3665, 1980.