

활성탄소섬유-세라믹복합체의 제조 및 물성

이재춘 · 박민진 · 김병균 · 신경숙 · 이덕용

명지대학교 무기재료공학과
(1996년 9월 5일 접수)

Preparation of Activated Carbon Fiber-Ceramic Composites and Its Physical Properties

J.C. Lee, M.J. Park, B.G. Kim, K.S. Shin and D.Y. Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University, Korea
(Received September 5, 1996)

요 약

탄화된 PAN 섬유, 페놀수지, 세라믹 결합제를 혼합하여 탄소섬유-세라믹복합체를 제조한 후 활성화시켜 PAN 섬유의 탄화온도에 따른 활성탄소섬유-세라믹복합체의 비표면적과 굽힘 강도변화를 연구하였다. 안정화 PAN 섬유를 800°C와 1000°C에서 각각 탄화시켜 얻은 두 종류의 탄소섬유를 복합체 제작시편의 원료로 사용하였다. 탄소섬유-세라믹복합체를 10~90분간 CO₂로 850°C에서 활성화시켜 얻은 두 종류의 활성복합체에 대한 물성 측정결과, 800°C로 PAN 섬유를 탄화시켜 만든 활성복합체의 burn-off이 37%에서 76%로 증가될 때 비표면적은 493 m²/g에서 1090 m²/g으로 증가하였으며, 굽힘강도는 4.5 MPa에서 1.4 MPa로 감소하였다. 이 값들은 안정화 PAN 섬유의 탄화온도를 1000°C로하여 만든 활성복합체 시편이 나타내는 값보다 약 2배 정도 큰 값이었다. 비표면적, 굽힘강도 측정결과와 미세조직 관찰결과, PAN 섬유의 탄화온도가 활성복합체의 비표면적과 굽힘강도에 미치는 영향은 활성화탄소섬유와 페놀수지탄화체 또는 세라믹 필름간에 발생하는 결합력 과 상대적인 수축율에 의해 결정되는 활성복합체의 구조특성에 기인된 것으로 해석하였다.

ABSTRACT

The PAN (Polyacrylonitrile) based carbon fiber-ceramic composites (CFCC) were prepared from mixtures of short carbon fibers, phenolic resin and ceramic binder. The effects of carbonization temperature of a precursor fiber, the stabilized PAN fiber, on the specific surface area and the bending strength of the activated CFCC were studied in this work. The precursor fiber was carbonized at 800°C and 1000°C, respectively. The CFCC were activated at 850°C in carbon dioxide for 10~90 minutes. As the burn-off of the activated CFCC made of the precursor fiber carbonized at 800°C was increased from 37% to 76%, the specific surface area increased from 493 m²/g to 1090 m²/g, and the bending strength decreased from 4.5 MPa to 1.4 MPa. These values were about two times larger than those of the activated CFCC of which precursor fiber was carbonized at 1000°C. The effects of carbonization temperature of a precursor fiber on the specific surface area and bending strength of the activated CFCC were explained by bonding force between carbon fiber and carbonized phenolic resin as well as by relative shrinkage between carbon fiber and ceramic film.

Key words : Activated, Carbon fiber, Carbonization, Composites, Phenolic resin

1. 서 론

레이온, PAN(polyacrylonitrile), 피치, 또는 페놀수지로 만든 탄소섬유는 수증기 또는 이산화탄소와 같은 산화성 가스에 의해 비표면적이 매우 큰 활성탄소섬유로 전환된다.¹⁻³⁾ 활성탄소섬유는 활성탄소입자에 비해 더

많은 미세기공과 더 큰 비표면적에 따른 높은 흡착속도를 갖는다. 따라서 활성탄소섬유는 정수처리, SO_x와 NO_x의 제거, 그리고 가스 흡착⁴⁾ 등의 여러분야에 널리 사용되고 있다.^{4,5)}

최근에 피치섬유를 이용하여 단단한 monolithic형태의 활성탄소섬유복합체를 개발한 논문이 발표되었다.⁶⁾

복합체의 성형 및 활성화공정에 관해서는 알려진바는 없으며, 기계적 강도와 공기투과율이 우수하면서 단일 기공크기분포와 500~2000 m²/g에 이르는 비표면적과 빠른 흡착 및 탈착 기능을 가지고 있다고 주장하였다. 비표면적과 기계적 강도가 우수한 monolithic한 활성탄소섬유복합체는 위에 언급한 환경분야 뿐만아니라, 고성능 촉매담체 또는 Si를 함유한 가스와 반응시켜 구조용 SiC 섬유복합체 제조에 필요한 기초소재로도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.⁷⁾

본 연구에서는 안정화 PAN 섬유와 페놀수지를 혼합, 성형한 다음, 세라믹을 코팅하고, 건조, 탄화시켜 얻은 탄소섬유-세라믹복합체를 CO₂ 가스로 활성화시켜 얻은 활성복합체에 대해서, 안정화 PAN 섬유의 탄화온도와 복합체의 burn-off에 따른 활성복합체의 비표면적과 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 탄소섬유에 대한 세라믹코팅은 주로 산화를 방지 또는 지연시킬 목적으로 화학기상증착 또는 슬-겔 공정을 이용하여 많이 연구되어 왔다.⁸⁾ 탄소섬유는 활성화가 진행됨에 따라 지름 또는 길이 방향으로 수축이 일어나는 것으로 알려져 있다.^{1,9)} 탄소섬유 표면을 세라믹으로 코팅하면 활성화시 탄소섬유 표면의 자유로운 수축은 세라믹코팅에 의해 억제될 것으로 예상되며, 따라서 순수 탄소섬유복합체를 활성화하여 얻어지는 복합체의 물성과는 차이가 있을 것으로 예상된다. 본 논문에서는 탄화온도를 달리하여 얻어진 두 종류의 탄소섬유에 세라믹을 도포시켜 활성화된 복합체의 물성을 측정, 고찰하였다.

한편, 안정화 PAN 계 섬유의 탄화온도를 달리하여 얻어진 탄소섬유와 이 탄소섬유를 CO₂ 로 활성화시켜 얻은 활성탄소섬유의 물성, 예로 인장강도, 비표면적, 기공크기분포 등에 대한 탄화온도의 영향에 대해서는 Ko와 그의 동료들에 의해 연구된 바 있다.¹⁰⁾ 본 연구와 그들 연구와의 차이점은 Ko와 그의 동료들은 탄소섬유 자체를 활성화시킨 반면, 본 연구에서는 탄소섬유를 페놀수지 탄화체와 세라믹 결합제로 결합시켜 얻어진 monolithic한 탄소섬유구조물에 대한 기계적 물성과 비표면적, 기공크기분포 등에 대한 물성변화를 조사하였다는 점을 지적할 수 있다. 본 논문에서는 Ko와 그의 동료들이 수행한 연구결과와 본 연구에서 얻어진 결과의 차이점을 기술하였으며, 이 차이점을 활성복합체가 갖는 구조특성에 기반을 두어 해석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 준비

태광산업에서 만든 안정화 PAN 섬유를 탄소섬유의 구조체 섬유로 사용하였다. 분당 10°C의 상승속도로 안

정화 PAN 섬유를 각각 800°C와 1000°C, N₂분위기에서 10분간 탄화시켜 두 종류의 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유복합체는 Wei와 Robbin이 수행한 방법에 따라 제조하였다.¹¹⁾ 즉, 탄소섬유를 Wiley mill로 일정크기로 절단한 후에 페놀수지와 7:3의 중량비로 혼합한 원료슬러리를 진공성형기법으로 지름 18 mm, 두께 10 mm인 디스크형 탄소섬유복합체 성형시편을 제작한 다음, 실리카와 알루미늄의 중량비가 1:1 인 알루미늄실리케이트 세라믹 슬을 일정량 첨가하여 탄소섬유표면을 도포하였다. 이들 시편은 건조 후, 850°C에서 30분간 탄화시킴으로써, 페놀수지 탄화체와 세라믹이 탄소섬유를 결합하는 탄소섬유-세라믹복합체시편을 준비하였다. 각 복합체 시편은 분당 10°C의 승온속도로 850°C에서 10분, 30분, 60분, 90분씩 150 cc/min 유량의 CO₂로 활성화시켰다

2.2. 물성 측정 및 미세구조 관찰

활성화된 복합체의 비표면적은 다중점 BET 흡착법으로 측정하였다. 기공체적과 기공크기분포는 질소등온탈착시험결과를 BJH 방법으로 계산하여 구하였다.¹²⁾ 활성화시편에 대한 밀도 및 기공율은 아르키메데스의 원리로 측정하였으며, 기계적 강도는 두께, 길이, 너비가 각각 5 mm, 15 mm, 8 mm인 막대시편에 대해 스펀길이 11 mm로 하여 삼점굽힘강도 측정결과로 비교, 평가하였으며 전자주사현미경으로 시편의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소섬유복합체의 비표면적에 대한 페놀수지와 세라믹코팅의 영향

800°C 와 1000°C에서 안정화된 PAN 섬유를 각각 1시간씩 탄화시켜 얻은 탄소섬유의 비표면적 측정결과, 각각 3 과 0.6 m²/g으로 나타났다. 한편, 800°C에서 10분간 탄화시켜 얻어진 탄소섬유와 페놀수지를 7:3의 무게비율로 혼합한 후, 진공성형하여 얻어진 시편을 850°C에서 30분간 탄화시킨 시편의 비표면적은 51 m²/g 이었다. 또한 800°C 와 1000°C에서 각각 탄화시킨 섬유와 페놀수지를 7:3의 무게비율로 혼합, 성형한 다음 세라믹을 코팅. 건조시킨 후 850°C에서 각각 30분간 탄화시킨 두 탄소섬유-세라믹복합체의 비표면적은 각각 81 과 71 m²/g으로 나타났다. 이렇게 활성화공정을 거치지않고 단순히 탄화공정으로 얻어진 탄소섬유복합체의 비표면적이 안정화된 PAN 섬유를 탄화시켜 얻어진 탄소섬유 자체의 비표면적에 비해 상대적으로 크게 나타난 이유는 Fitzer 와 그의 동료등이 보고한 페놀수지를 비롯한 여러 종류의 수지에

대한 탄화온도에 따른 물성연구 결과¹³⁾와 페놀수지의 열분해에 의해 발생하는 가스의 조성분석결과^{14,15)}를 바탕으로 설명될 수 있다.

Fitzer와 그의 동료들은 페놀수지를 300~1200°C의 온도범위에서 열분해시킨 후 탄화온도에 따른 비표면적 측정결과 700°C의 열분해온도에서 최대값인 125 m²/g을 나타내었으며, 800°C, 900°C로 탄화온도가 증가됨에 따라 비표면적도 각각 100 m²/g과, 60 m²/g으로 감소하는 것으로 나타났다.¹³⁾ 따라서 탄소섬유-세라믹복합체 제조에 사용된 페놀수지가 탄화되면서, 페놀수지 탄화체내에 미세기공이 형성됨에 따른 복합체의 비표면적 값에 영향을 준것으로 생각된다.

또한 본 연구에서 사용된 novolak형 페놀수지는 열분해됨에 따라, 수증기 또는 CO₂와 같은 산화성 가스를 발생하며, 이 산화성 가스가 탄소섬유복합체의 탄화공정중에 탄소섬유를 부분적으로 활성화시키는 것으로 생각된다. 실제로 100~1000°C의 온도범위에서 novolak형 페놀수지를 열분해시키면, 페놀(36.4wt%), 수증기(22.3wt%) 순으로 가스가 발생되며 CO₂ 가스도 3.7wt%가 발생되는 것으로 보고되어 있다.¹⁵⁾ 따라서 탄소섬유 자체만을 탄화시키는 경우, 비표면적이 0.6~3 m²/g 수준이나, 페놀수지와 함께 탄화시켜 얻어진 탄소섬유복합체의 경우에는 이보다도 훨씬 큰 51 m²/g의 비표면적을 갖게 된다.

한편, 850°C에서 탄화시킨 탄소섬유-세라믹복합체를 공기중에서 700°C의 온도로 가열하여 탄소를 연소시키고 남은 세라믹코팅의 무게분율은 24wt%로 나타났으며, 세라믹코팅만의 비표면적 측정결과 175 m²/g으로, 평균기공크기 측정결과(Fig. 1) 주기공크기는 3 nm로

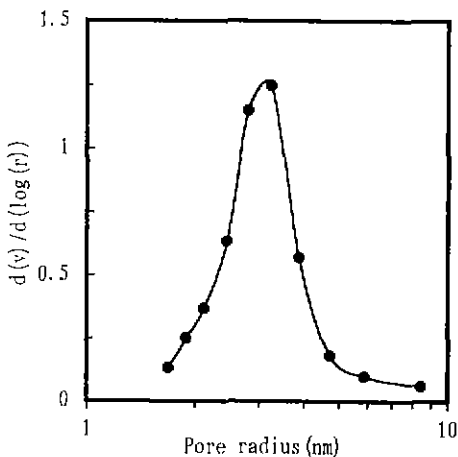


Fig. 1. Pore size distribution of ceramic binder as determined from a nitrogen adsorption isotherm. $dv/d(\log r)$ denotes the increment of pore volume per increment in pore size in log scale.

나타났다. 따라서, 세라믹코팅이 도포된 탄소섬유복합체를 탄화하는 경우, 탄소섬유복합체가 나타나는 비표면적 51 m²/g 보다 큰 71~81 m²/g을 나타낸다. 또한, 1000°C에서 전구체섬유를 탄화한 경우보다는 800°C에서 전구체 섬유를 탄화하여 만든 복합체 시편의 비표면적이 높게 나타난다는 것을 본 시험결과로부터 지적할 수 있다.

3.2. PAN 섬유의 탄화온도 와 세라믹코팅이 활성화탄소섬유-세라믹복합체의 비표면적과 기공크기분포에 미치는 영향.

Fig. 2는 800°C와 1000°C 두 온도에서 각각 안정화 PAN 섬유를 탄화시켜 얻은 탄소섬유를 원료로 제조된 두 종류 복합체에 대해 활성화 시간에 따른 burn-off 변화를 나타내고 있다. 전구체 섬유를 800°C에서 탄화시켜 얻어진 탄소섬유로 제조된 탄소섬유-세라믹복합체(800F)의 burn-off는 1000°C에서 탄화온도로 얻어진 탄소섬유로 제조된 복합체(1000F)의 burn-off 보다 높게 나타났다. 이 시험결과는 안정화 PAN 섬유의 탄화온도가 낮을수록 탄소섬유의 구조가 상대적으로 느슨하며, 따라서 이러한 구조를 갖는 탄소섬유는 활성화시에 CO₂ 가스와 쉽게 반응하므로써, 전구체 섬유의 탄화온도가 낮은 탄소섬유일수록 활성화에 의한 탄소섬유의 무게감량이 증가한다는 Ko와 그의 동료들의 연구결과와 일치되는 경향을 나타낸다.¹⁰⁾

Fig. 3은 burn-off에 따른 활성화복합체의 비표면적을 나타내고 있다. 800°C의 탄화온도를 갖는 탄소섬유로 만든 활

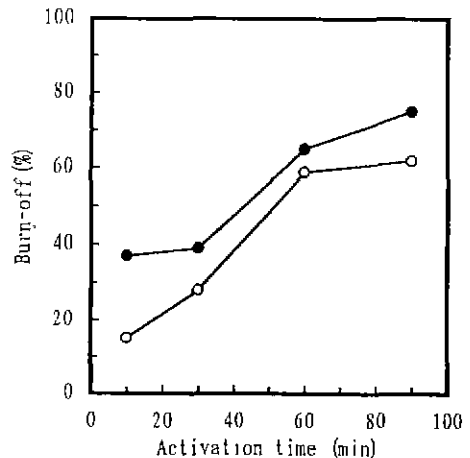


Fig. 2. Burn-off versus activation time for carbon fiber composites activated in CO₂ at 850°C. Precursor PAN fibers were carbonized at 800°C (●) and 1000°C (○), prior to activation respectively.

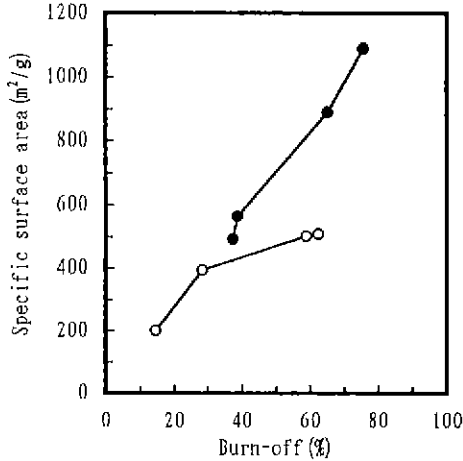


Fig. 3. Specific surface area versus burn-off of activated carbon fiber composites. Precursor PAN fibers were carbonized at 800°C(●) and 1000°C(○), respectively.

성복합체(800F)의 비표면적은 burn-off 이 36~75%로 증가됨에 따라, 300~1100 m²/g으로 증가하는 반면, 1000°C의 탄화온도를 갖는 탄소섬유로 제조된 활성탄소섬유-세라믹 복합체(1000F)의 비표면적은 burn-off 이 28~60%로 증가됨에 따라 400~500 m²/g으로 비교적 낮게 나타났다. 이 시험결과는 Ko 와 그의 동료들이 보고한 PAN 계 탄소섬유의 활성화시험결과에서 보여준 경향과는 상이하다.

Ko 등은 전구체섬유의 탄화온도가, 예로 800°C, 활성화 온도보다, 예로 880°C, 낮은 경우, CO₂ 가스와의 반응에 의해 형성된 기공은 활성화과정중에 새로운 carbon basal plane 에 의해 다시 채워지기때문에, 60분간 CO₂로 활성화한 탄소섬유의 비표면적이 261 m²/g으로 작게 나타난다고 주장하였다. 반면, 활성화온도보다도 높은 온도로, 예로 900°C와 1000°C, 전구체섬유를 탄화한다음 활성화된 탄소섬유의 비표면적은 각각 538 m²/g과 499 m²/g으로 증가한다고 보고하였다. 이렇듯 Ko 와 그의 동료들이 보고한 PAN 계 탄소섬유의 탄화온도가, 활성화된 탄소섬유의 비표면적에 미치는 영향이 본 연구결과와는 상이한 이유를 뚜렷하게 설명하기가 어려우나, 다음과 같은 활성화된 재료에 대한 조성 및 구조상의 차이점을 지적할 수 있다.

첫째, Ko 와 그의 동료들은 인장응력 등을 가하지 않고 순수한 탄소섬유만을 활성화시킨 반면, 본 연구에서는 탄소섬유와 수지를 혼합, 구조물로서 성형한 후, 세라믹을 코팅시켜, 건조, 탄화한 후 활성화시켰다. 활성화동안에 탄소섬유와 페놀수지 탄화체, 세라믹코팅간의 상대적 수축률 차이에 의해 활성화되는 탄소섬유에 잔류응력이 생성될 것으로 사료된다. 전구체 섬유유의 탄화온도와 활성화온도와

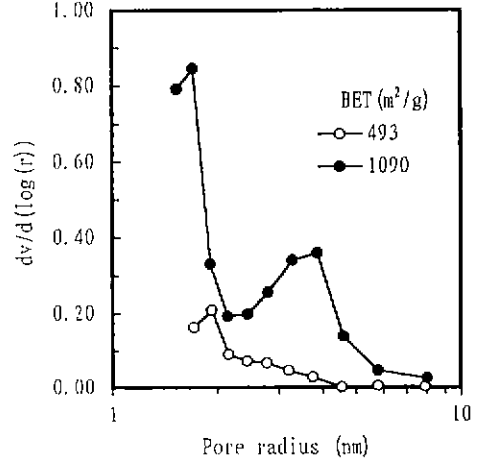


Fig. 4. Pore structure development of activated carbon fiber composites. Precursor fiber was carbonized at 800°C.

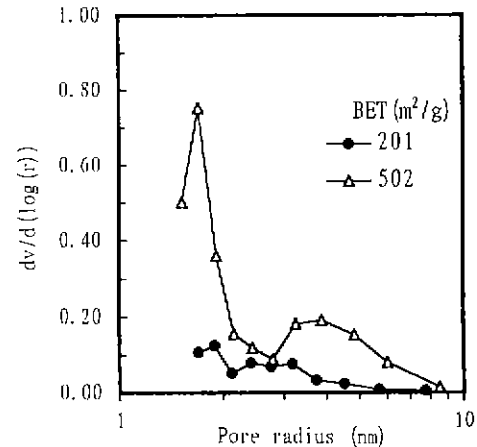


Fig. 5. Pore structure development of activated carbon fiber composites. Precursor fiber was carbonized at 1000°C.

의 상대적 높, 낮음에 따라 상대적 수축률 차이의 크기, 즉, 섬유내에 발달되는 잔류응력의 크기가 결정된다.

둘째, 본 연구에서 제조한 탄소섬유복합체의 경우, 페놀수지와 세라믹이 탄소섬유표면 일부를 코팅한 탄소복합물 상태에서 활성화된다. 이 경우, 세라믹-탄소섬유복합체를 활성화하기 이전에, 복합체를 850°C에서 30분간 탄화시킬 때 페놀수지의 열분해에 의해 생성된 산화성 가스에 의해 복합체의 탄소섬유내에 이미 상당량의 미세기공이 형성되어 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 전구체 섬유를 800°C와 1000°C에서 각각 탄화시켜 얻은 탄소섬유를 원료로 제조된 복합체

를 활성화시킨 시편의 기공크기 분포곡선을 나타낸다. 전구체 섬유의 탄화온도와 burn-off에 관계없이 활성복합체가 갖는 주 기공반경은 2nm보다 작게 나타났다. Ko 와 그의 동료들은 안정화된 PAN 섬유를 800°C~1300°C 온도범위에서 탄화시켜 얻은 탄소섬유에 대해 수은주입 시험방법에 의한 기공크기 분석을 한 결과, 800°C에서 탄화된 섬유의 지름크기는 4 nm이며, 탄화온도가 증가됨에 따라 1000°C와 1100°C의 경우, 각각 4 nm와 3.3 nm보다 작은 기공크기로 변화되는 것을 발견하였는데 이것은 800°C~1000°C의 탄화온도범위에서는 탄소섬유내의 폐기공이 개기공으로 전환되기 때문이라고 해석하였다. 즉 탄화온도가 높아질수록 basal plane이 더욱 발달하여 조밀해지면서 4 nm보다도 큰 기공은 없어지면서 보다 작은 기공들이 형성된다고 하였다. 그러나 활성화 후에는 탄소섬유의 탄화온도에 관계없이 대부분의 기공이 나타내는 기공지름크기는 약 3.9 nm로 커진다고 Ko 와 그의 동료들은 보고하였다. 이와 유사하게, 본 연구결과에서도 앞에서 언급한 바와 같이, 탄화온도와 burn-off에 관계없이 활성탄소섬유에 의한 주 기공반경은 2 nm보다 작게 나타나며 2~5 nm범위에 나타난 최대값들은 세라믹코팅에 의해 형성된 주 기공반경으로 사료된다. 한편, Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 것처럼 burn-off 증가에 따라 미세기공체적이 증가하는 것과 주 기공크기는 burn-off에 관계없이 일정한 값을 갖는 경향은 Rist 와 Harrison이 수행한 lignite에 대한 활성화 연구결과에서도 나타난다.¹²⁾

3.3. 기계적 강도 및 미세구조

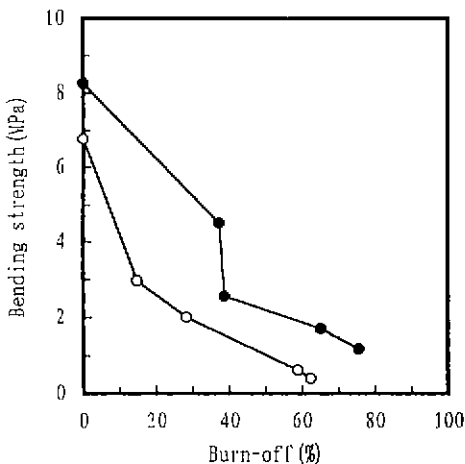


Fig. 6. Bending strength of carbon fiber composites at different levels of burn-off. Precursor PAN fibers were carbonized at 800°C(●) and 1000°C(○), prior to activation respectively.

Fig. 6은 활성탄소섬유-세라믹복합체의 burn-off에 따른 삼점굽힘강도 측정결과로써, PAN 섬유를 800°C에서 탄화시켜 만든 복합체를 활성화시킨 시편의 굽힘강도가 1000°C에서 탄화시킨 후 활성화된 시편의 굽힘강도보다 높게 나타났다. 또한 PAN 섬유를 800°C에서 탄화시킨 복합체의 굽힘강도도 1000°C에서 PAN 섬유를 탄화시켜 복합체를 제조하여 얻은 시편의 굽힘강도 약 6.6 MPa 보다 큰 8.2 MPa 로 나타났다. 활성탄소섬유 복합체의 탄성계수 계산결과도 Fig. 6에 나타난 경향과 유사하였다. Ko 와 그의 동료들은 탄화온도가 높은 탄소섬유일수록 활성화 후에도 인장강도가 높게 나타나며, 활성화온도보다 전구체 섬유의 탄화온도가 낮을수록 인장탄성계수는 증가하는 것으로 보고하였다.¹⁰⁾ 이것은 앞에서 언급하였듯이 전구체 섬유의 탄화온도가 활성화온도가 낮은 경우에는, 활성화온도에서 탄소섬유 열처리시 어느 일정기간까지는 새로운 탄소 basal plane을 형성하여 탄소섬유내의 탄소구조의 recondensation을 촉진하기 때문으로 설명하였다. 그러나 본 연구결과는 탄화온도가 낮을 수록 비표면적 과 기계적강도가 상대적으로 큰 활성탄소섬유-세라믹복합체를 얻을 수 있는 것으로 나타났는데, 이것은 아래에 언급한 시편의 파괴밀도 측정결과와 미세구조 관찰결과, 전구체 섬유의 탄화온도에 의존하는 세라믹-탄소섬유복합체의 구조특성에 기인된 것으로 해석하였다.

Fig. 7은 활성세라믹-탄소섬유복합체의 파괴밀도 측정결과로써, 800°C의 탄화온도로 얻어진 탄소섬유를 원료로 제조한 활성복합체시편의 밀도는 1000°C의 탄화온도에서 얻어진 탄소섬유로 만든 복합체의 파괴밀도와

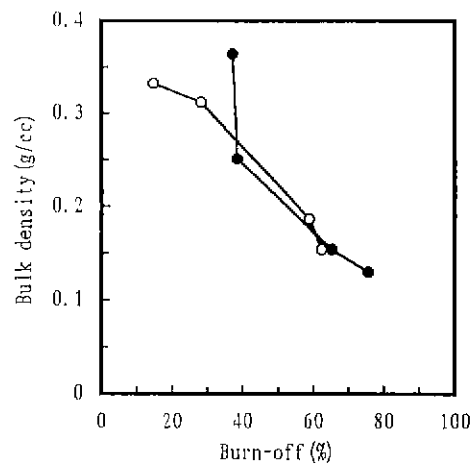


Fig. 7. Bulk density of carbon fiber composites at different levels of burn-off. Precursor PAN fibers were carbonized at 800°C(●) and 1000°C(○), prior to activation respectively.

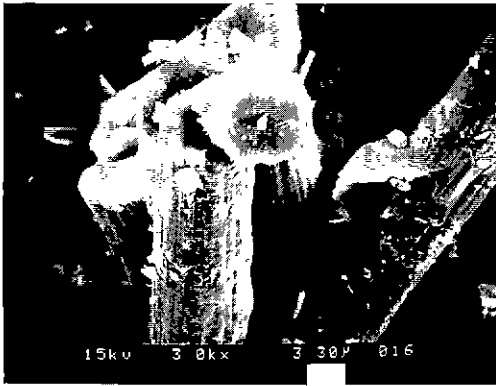


Fig. 8. Micrograph of activated carbon fiber-ceramic composites of 37% burn-off. Precursor fiber was carbonized at 800°C.



Fig. 9. Micrograph of activated carbon fiber-ceramic composites of 82% burn-off. Precursor fiber was carbonized at 800°C.

유사하며 burn-off이 40~60%인 경우, 약 0.25 g/cm³ 에서 0.17 g/cm³ 로 감소하였다. 전자주사 현미경에 의한 활성탄소섬유복합체에 대한 미세구조 관찰결과와 굽힘 강도 측정결과는 전구체 섬유의 탄화온도와 탄소섬유복합체의 활성화온도와 상대적 높, 낮음이 활성화된 복합체의 기계적 강도에 영향을 주는 것으로 나타났다. Fig. 8~10에 나타난 활성탄소섬유-세라믹복합체의 미세구조를 고찰한 결과를 요약하면 다음과 같다.

전구체 섬유의 탄화온도가 활성화온도보다 낮은 경우 (800F), 활성화된 탄소섬유는 활성화가 진행됨에 따라 탄소섬유는 더욱 뒤틀려 휘어진 형태를 나타낸다.(Fig. 8과 9) 이것은 탄소섬유표면에 부착된 페놀수지탄화체 또는 세라믹코팅이 탄소섬유를 고정시키고 있으며, 활성화화동안에 탄소섬유의 자유로운 수축을 방해하므로써 나타나는 결과로 생각할 수 있다. 즉, 800F 시편의 경우, 전구체 섬유의 탄화온도가 활성화온도보다 낮으므로 해서, 활성화온도에서 섬유가 갖고 있는 휘발성 물질의 계속적인 분출과 산화성 가스에 의해 활성화 되는 탄소섬유의 길이 및 지름방향으로의 수축율은 페놀수지 탄화체 또는 세라믹코팅보다 상대적으로 크며, 이러한 수축율차에 의해 활성탄소섬유의 뒤틀림 현상이 나타날 수 있다. 이러한 탄소섬유표면층과 내부간의 수축을 차이와 섬유 구조물 형태에 기인한 섬유의 자유로운 수축의 억제는 탄소섬유에 잔류응력을 생성시킬수 있을 것으로 사료된다. 활성화시 탄소섬유의 수축율이 탄소섬유표면에 도포된 세라믹코팅보다 큰 경우, 활성탄소섬유에 나타나는 모든 주응력은 인장응력이며, 세라믹코팅에 나타나는 주응력은, 길이축방향 과 원주방향은 압축응력을 방사방향은 인장응력을 각각 나타나게 된다. Fig. 8~10에 나타난 세라믹코팅층의 주름 모습은 원주방향으로 압축응력에



Fig. 10. Micrograph of activated carbon fiber-ceramic composites of 66% burn-off. Precursor fiber was carbonized at 1000°C

기인되며 burn-off이 클 수록 주름모습이 더욱 가늘어지며 뚜렷한 모습을 나타내고 있다. 특히 Fig. 9에 나타나 있는 활성탄소섬유로부터 박리된 세라믹코팅은 방사방향으로 인장응력이 작용되어 나타난 것으로 사료된다. 이러한 잔류응력은 탄소섬유 자체의 기계적 강도 또는 미세기공형성에도 영향을 끼칠것으로 생각된다. 이와는 대조적으로, 전구체 섬유의 탄화온도가 활성화온도보다 높은 경우에는 활성화가 진행되어도 활성탄소섬유는 직선적인 원료 탄소섬유 모습을 그대로 간직하며, 섬유의 수축도 덜한 것으로 나타났다(Fig. 10). 또한, 전구체 섬유의 탄화온도가 낮을수록 페놀수지와 탄소섬유간의 결합이 더욱 잘 이루어진다는 Anzai와 그의 동료들에 의한 연구결과¹⁶⁾는 Fig. 6에 나타난 활성화된 복합체의 굽힘 강도 측정결과와도 일치하고 있다.

4. 결론 및 요약

1. 페놀수지와 탄소섬유를 혼합, 건조 후, 탄화시켜 탄소섬유복합체를 제조하는 경우, 탄화시 탄소섬유를 결합시키는 페놀수지가 열분해하면서 방출하는 산화성 가스에 의해 탄소섬유의 활성화가 이루어지며, 알루미늄 실리케이트 세라믹 솔로 탄소섬유복합체를 코팅하여 탄화시키면, 세라믹 솔에 의한 영향으로 탄화된 복합체의 비표면적은 더욱 증가되며, 활성화된 탄소섬유-세라믹 복합체는 활성탄소섬유가 나타내는 2 nm이하의 주기공 크기와 세라믹코팅에 의해 나타내는 2~5 nm의 주기공 크기를 갖는다.

2. 안정화 PAN 섬유를 800°C에서 탄화시켜 제조한 탄소섬유-세라믹복합체를 활성화시키면, burn-off이 37%에서 76%로 증가됨에 따라 비표면적은 493~1090 m²/g으로 증가하고, 탄소섬유 표면과 내부와의 수축을 차이에 대한 잔류스트레인에 의한 탄소섬유 뒤틀림 현상이 나타나나, 안정화 PAN 섬유를 1000°C에서 탄화시켜 제조한 복합체의 경우에는 이러한 탄소섬유의 뒤틀림 현상이 나타나지 않으며, burn-off이 28%에서 62%로 증가됨에 따라 비표면적은 393 m²/g에서 509 m²/g으로 증가한다. burn-off에 따른 복합체의 기계적 강도는 PAN 섬유를 1000°C보다는 800°C에서 탄화시켜 제조한 복합체가 크게 나타나는 데, 이것은 전구체섬유의 탄화온도가 낮을 수록, 페놀수지와 탄소섬유간의 결합력이 크며, 탄소섬유-세라믹복합체를 이루는 탄소섬유와 세라믹코팅간의 응력이 커지는 데에 기인한 것으로 사료된다. 따라서, 활성탄소섬유-세라믹복합체의 기계적강도와 비표면적을 증대하기 위해서는 전구체섬유의 탄화온도를 복합체의 활성화온도보다 낮게 해야한다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Suzuki, "Activated Carbon Fiber: Fundamentals and Applications," *Carbon*, **32**(4) 577-586(1994)
2. A. B. Fuertes, G. Marban and J. Munniz, "Modelling the Gasification of Carbon Fibres," *Carbon*, **34**, 223-

- 230(1996)
3. R. Fu, Y. Lu, H. Lu and H.Zeng, "A New Preparation of Activated Carbon Fiber," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **344**, 83-88(1994)
4. Y. Lu, R. Fu, Y. Chen and H. Zeng, "The Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide Over the Catalysts Supported on Activate Carbon Fibers," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **344**, 83-88(1994)
5. Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu and I. Mochida, "Catalytic Activity of PAN-Based Active Carbon Fibre Activated with Sulphuric Acid for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Fuel*, **63**, 1738-1742(1984)
6. M. Jagtoyen, F. Derbyshire, N. Brubaker, Y. Fei, G. Kimber, M. Matheny and T. Burhell, "Carbon Fiber Composite Molecular Sieves for Gas Separation," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **344**, 77-81(1994)
7. K. Okada, H. Kato and K. Nakajima, "Preparation of Silicon Carbide Fiber from Activated Carbon Fiber and Gaseous Silicon Monoxide," *J Am Ceram. Soc.* **77** (6) 1691-1693(1994)
8. Y. Q. Wang, B. L. Zhou and Z. M. Wang, "Oxidation Protection of Carbon Fibers by Coatings," *Carbon*, **33** (4) 427-433(1995)
9. C. C. Landry and A. R. Barron, "MOCVD of Alumina-Silica Oxidation Resistant Coatings on Carbon Fibers," *Carbon*, **33** (4) 381-387(1995)
10. T. H. Ko, P. Chiranaidul, C. K. Lu and C. H. Lin, "The Effects of Activation by Carbon Dioxide on the Mechanical Properties and Structure of Pan-Based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **30** (4) 647-655(1992)
11. G. C. Wei and J. M. Robbins, "Carbon-bonded Carbon Fiber Insulation for Radioisotope Space Power Systems," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (5) 691-699(1985)
12. L. P. Rist and D. P. Harrison, "Surface Area and Pore Development During Lignite Activation," *Fuel*, **64**, 291-302(1985)
13. E. Fitzer, W. Schaefer and S. Yamada, "The Formation of Glasslike Carbon by Pyrolysis of Polylfurfuryl Alcohol and Phenolic Resin," *Carbon*, **7**, 643-648(1969)
14. B. Rand and B. McEnaney, "Carbon Binders from Polymeric Resins and Pitch: Part I-Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbons," *Br. Ceram. Trans. J.*, **84**, 157-165(1985)
15. Kolon Technical Report, "Phenolic Resin for Refractory Binders." Kolon Co.,(1988)
16. M. Anzai, S. Haggiwara, A. Ohkura, H. Honda and Y. Yamada, "Interaction between Carbon Fiber Surface and Phenol Resin or Mesophase Coal Tar Pitch," *Tansei*, **134**, 155-163(1988)