

Raman Spectroscopical Evaluations of Carbonization and Graphitization of Coal Tar Pitch

Y. M. Kim¹, K. L. An¹, C. Kim¹, Y. O. Choi¹, S. H. Park¹, K. S. Yang^{1,*} and W. E. Lee²

¹Faculty of Applied Chemistry, Department of Textile Engineering, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Puk-ku, Kwangju 500-757, Korea

²School of Art and Design, Kwangju Women's University

*e-mail: ksyang@chonnam.chonnam.ac.kr

(Received 28 December 1999; accepted 26 May 2000)

Abstract

Raman spectroscopy has been used to investigate the structure of coal tar pitch heat-treated up to 3000°C by using 514.5 nm Ar ion laser line. Four critical temperature ranges were found on pyrolyzing coal tar pitch, which correspond to four distinct processes from disordered carbons to the well-ordered graphite structure. The range of heat treatment temperature (HTT) below 1000°C corresponds to gas evolution during the pyrolysis of coal tar pitch. Above the HTT are correlated to rearrangements of enlarged molecules, growth of the molecules along the direction of plane, finally stacking in the normal direction of the plane, in the respective HTT ranges of 1000-2000, above 2000 and 2500-3000°C.

Keywords : Coal tar pitch, Raman scattering, Carbonization, Graphitization

1. 서 론

석유나 석탄 등의 화석 탄소자원은 증류, 추출, 열분해, 건류 등의 정제방법을 거쳐 보다 고품질의 화학원료로 이용되고 있으며, 정제 부산물로 얻어지는 중질유나 찌치는 높은 탄화수율과 고온 유동성, 저가격 등의 우수한 특성으로 인해 탄소재료의 중요한 전구체 재료로 사용되고 있다[1, 2]. 찌치는 축합방향족 화합물을 주 골격으로 하는 다양한 분자량 분포의 분자 집합체 혼합물로 이루어졌으며, 액상 탄화과정을 거쳐 코크스화 한다. 이러한 찌치 등은 높은 유동성으로 인해 일정형태를 갖는 탄소재료를 성형할 때, 성형능력이 떨어지므로 액상탄화과정을 거친 코크스를 필러로 사용하고, 찌치를 바인더로 이용하여 1300°C 정도에서 탄화, 3000°C 부근에서 흑연화하여 인조 흑연재 등으로 사용되고 있다. 이와 같이 찌치를 바인더로 이용하는 경우, 고온 유동성과 높은 탄화수율 그리고 낮은 가격은 실용적인 면에서 매우 유용한 점으로 인식되어지고 있다. 그러나, 다양한 고분자 탄화수소의 복잡한 혼합물로 이루어진 찌치를 개개의 분자 등으로 분리, 특성화, 평가하는 것은 매우 어려운 점으로 지적되고 있다.

최근, 레이저 광원 및 검출기의 발전, 퍼스널 컴퓨터의 진보, 우수한 광학필터 등의 개발과 함께 라만 분광분석에 의한 기초연구와 응용이 활발하게 진행되고 있다. 라만 분광분석은 분자 내 원자핵의 배치나 화학결합 형태 등을 민감하게 반영하므로 분자구조 분석에 크게 응용되고 있으며, 시료의 비파괴, 비접촉 측정 및 in-situ, in-vivo 상태에서 손쉽게 분석할 수 있는 특징이 있다. 탄소재료는 보통 원료 유기물이 열분해한 후 탄소 이외의 원소를 방출하여 탄소 함유율이 높은 고체로 된다. 따라서 원소상의 특징이 없고, 일반적인 원소 분석법으로

는 얻어지는 정보량이 한정되어 있다. 또한 여러 재료에 적용성이 높은 FT-IR도 탄소재료의 경우는 전자 천이에 의한 흡수가 커 분석 방법으로는 효과적이지 못하다. 이것에 비해 라만 분광분석의 경우는, 탄소재료 구조에 민감하게 반응하므로 X-ray 회절, 전자현미경 등과 함께 탄소재료의 모포러지에 대한 유력한 평가수단의 하나로 인식되어지고 있다. 또한 라만 분광분석은 광학현미경을 이용하여 레이저 광을 시료의 특정부분에 조사하는 방법을 사용하여 공간분해능이 1 μm 정도의 미소부분의 측정이 가능하며, optical skin depth가 약 ~600Å(Ar-ion laser, λ = 488 nm의 경우) 정도로 낮아 표면정보에 극히 민감한 반응을 나타내는 특징이 있다.

본 연구에서는 제철산업의 부산물로 생산되는 콜타르 찌치의 탄소화, 흑연화 처리에 따른 라만 분광분석에 대해서 보고하고자 한다. 탄소/탄소 복합재료(C/C composite)용 바인더 찌치와 탄소첨유의 우수한 전구체 재료로 이용되는 콜타르 찌치의 탄소화, 흑연화 처리에 따른 구조적 모니터링은 최종제품의 성능향상에 크게 공헌할 것으로 생각된다.

2. 실 험

본 실험에 사용된 원료로는 정우 석탄화학에서 제공된 연화점 110°C의 콜타르 찌치를 이용했다. 원료 찌치에 포함된 1차 퀴놀린 불용 성분(primary quinoline insoluble)은 tetrahydrofuran(THF)을 이용해서 용제 분별법에 의해 제거된 연화점 85°C의 THF 가용성분을 열처리했다. 열처리 방법으로는 1000°C 이하의 경우는 Ar 분위기하에서 전기로를 이용해 분당 5°C의 승온 속도, 유지시간 60분으로 했다. 흑연화 처리는,

1000°C에서 열처리된 시료를 흑연 저항로를 이용해 Ar 분위기 하에서 2000°C 이하의 경우는 60분, 2000°C 이상의 경우는 30분간 유지해서 흑연화 했다.

라만 분광분석은 파장 514.5 nm의 Ar-ion 레이저를 이용했으며(Renishaw Image System 1000, U.K.), 레이저에 의한 열처리 효과를 피하기 위해 파워는 5 mW를 사용했다. S/N 비(signal/noise ratio)의 향상을 위해 3회 scan을 행했으며 back scattering 방법에 의해 해상도 2 cm⁻¹의 라만 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

결정군 (D_{6h}^4)에 속하는 단결정 흑연의 경우, 기대되는 진동 모드는 식 (1)과 같으며, 2개의 Raman 및 IR에 활성인 진동 모드가 존재한다[3].

$$\Gamma = A_{2u}(IR) + 2B_{2g} + E_{1u}(IR) + 2E_{2g}(R) \quad (1)$$

$2E_{2g1}$ 모드는 ~42 cm⁻¹ 부근에서 약한 피크를, E_{2g2} 모드는 인접 탄소 원자끼리의 강한 면내 신축진동에 의한 피크를 ~1580 cm⁻¹ (G-band) 부근에서 나타낸다. 무정형 탄소의 경우, 1360 cm⁻¹ (D-band) 부근에서 broad한 피크와 1620 cm⁻¹ (D'-band) 부근에서 shoulder 피크를 나타낸다[4-11]. 이와 같은 피크는 탄소재료의 구조적 결함, 즉 흑연결정 구조의 불완전성 및 유한한 결정크기에 기인한 것으로 해석되어지고 있다. 특히, 2차 영역(second-order)의 경우, ~2440, ~2720 (2D), ~2950 (D+G), ~3240 (2D'), ~4320 (2D+G) cm⁻¹의 피크는 1차 영역에서 발달한 피크의 overtone 및 combination에 의한 피크로 표현된다[3, 10]. 라만 분광분석에 의한 탄소재료의 구조해석 방법으로는 라만 피크의 위치(D-, G-, D'-mode), 피크 반각폭(Half Width at Half Maximum intensity, HWHM), 피크 비($R=ID/IG$) 등을 이용한 다양한 파라메타가 제안되고 있다.

Fig. 1과 2에는 단결정 흑연의 진동 모드와 거의 완전 흑연 결정 구조를 갖고 있는 HOPG (highly ordered pyrolytic graphite)의 라만 스펙트럼을 나타냈다. sp² 결합의 HOPG의 경우 D-band는 관측되지 않으며, 흑연의 결정 구조로부터도 관찰되지 않는 모드이다. 이와 같은 D-band에 대한 해석은 결정 edge면에 있어서 전대칭 모드[5], 파수벡터(wave vector)의 선택성의 호트러짐에 의한 분산곡선의 특이점의 기여[4, 10] 그리고 다환방향족 화합물의 혼합물에 의한 영향으로 해석하고 있다[11].

Fig. 3에는 열처리 온도에 따른 콜 타르 피치의 라만 스펙트럼을 표시했다. 열처리 온도가 증가할수록 D-band (~1360 cm⁻¹)의 피크폭과 강도가 감소하고, G-band (~1580 cm⁻¹)의 경우는 피크폭의 감소와 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 2000°C 이상에서 열처리된 시료의 경우, 1620 cm⁻¹ 부근의 D'-band가 명확하게 분리되는 것을 볼 수 있다. 이것은 열처리에 의한 흑연 도메인(Domain)의 성장에 기인한 유한한 흑연결정 및 라만산란에 있어서 파수벡터의 선택적이 파괴되어 $K \neq 0$ 에 의해 1620 cm⁻¹ 부근의 phonon의 상태밀도에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 열처리 온도에 따른 2차 영역(second order)의

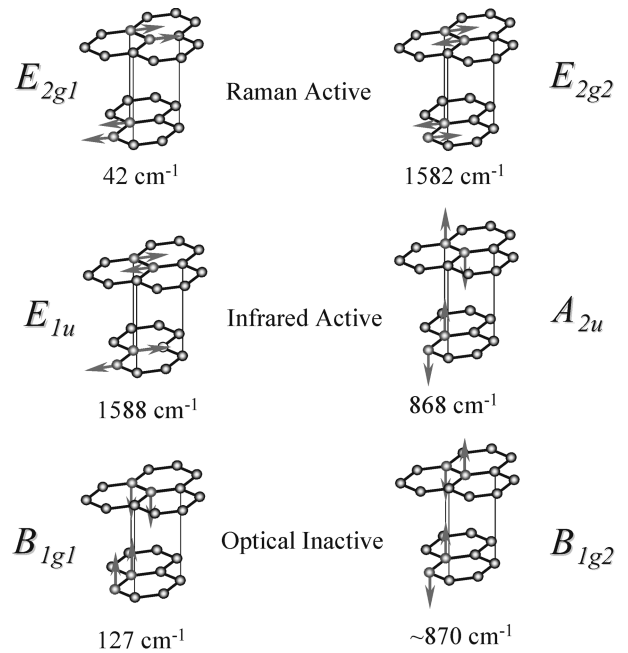


Fig. 1. Zone-center optical modes for graphite. For the in-plane modes (E_{1u} , E_{2g1} , and E_{2g2}), only one of the degenerate pair of modes is shown. The c -axis modes (A_{2u} , B_{1g1} , B_{1g2}) are non-degenerate. The zero frequency acoustic modes (E_{1u} , A_{2u}) correspond to pure translations and are not shown [3].

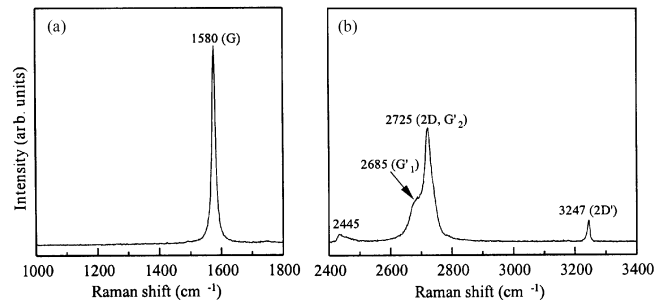


Fig. 2. The first-order (a) and the second-order (b) Raman spectra of HOPG.

라만 스펙트럼을 나타냈다. 열처리 온도가 증가할수록 ~2720 cm⁻¹ 부근의 peak가 발달하는 것을 볼 수 있으며, 열처리 온도가 1500°C 이상의 영역에서는 ~3240 cm⁻¹ 부근의 피크가 발달하는 것을 볼 수 있다. 이것은 D'-band의 overtone (1620 cm⁻¹ × 2, 2D')에 기인한 것으로 생각된다. 전 열처리 온도 영역에서 보이는 ~2950 cm⁻¹ 부근의 피크 역시 D-band 및 D'-band의 combination (~1360 cm⁻¹ + ~1620 cm⁻¹, D+D')에 기인한 피크로 일반적인 탄소재료의 열처리 과정과 비슷한 경향을 보이고 있다.

라만 스펙트럼으로부터 정확한 정보를 얻기 위해서 사용되는 방법으로는 차(差)스펙트럼과 이차미분스펙트럼, 커브피팅(Curve fitting)방법 등이 사용되고 있다. 본고에 사용된 커브피팅방법은 측정된 라만스펙트럼을 2차 미분을 행하여 밴드수를 정하고, Lorentzian 방법으로 계산된 스펙트럼과 측정 스펙트럼과의 차가 최소가 되도록 반복 비선형 최소이승법을 이용하여 피팅하였다.

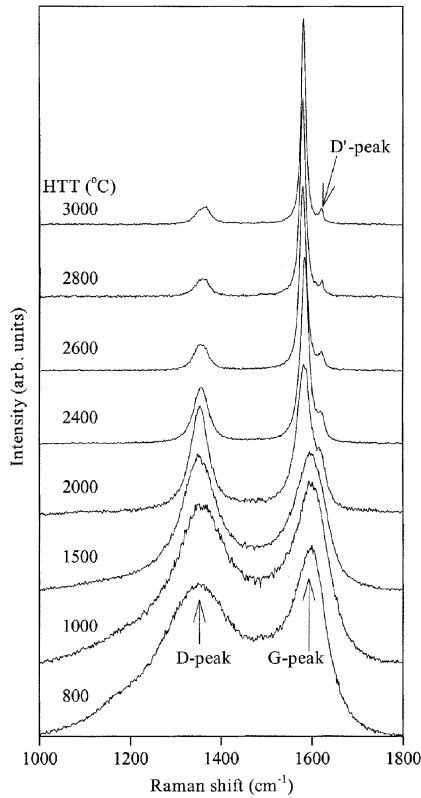


Fig. 3. The first-order Raman spectra of coal tar pitch as a function of heat treatment temperatures from 800 to 3000°C.

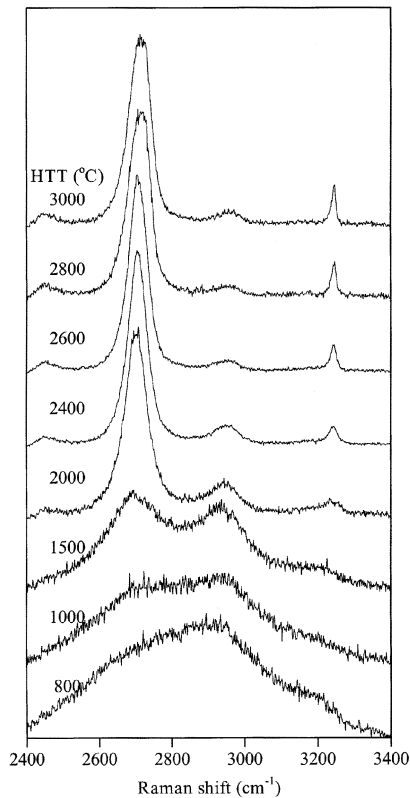


Fig. 4. The second-order Raman spectra of coal tar pitch as a function of heat treatment temperatures from 800 to 3000°C.

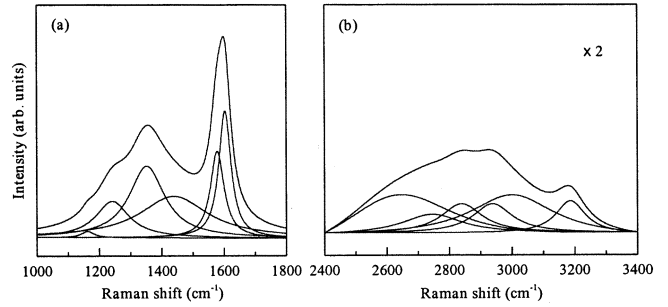


Fig. 5. The Lorentzian curve fitting results of coal tar pitch heat treated at 400°C, first- (a) and second-order (b) Raman spectra.

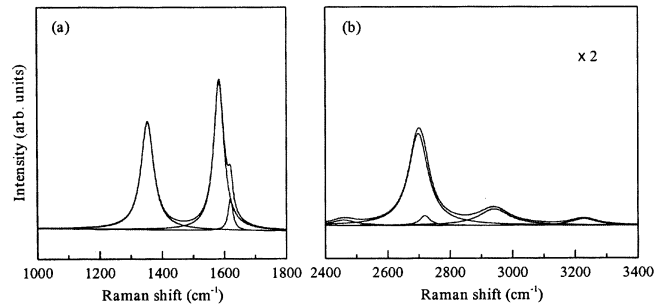


Fig. 6. The Lorentzian curve fitting results of coal tar pitch heat treated at 2000°C, first- (a) and second-order (b) Raman spectra.

Figs. 5와 6에는 400°C와 2000°C에서 열처리된 시료의 라만 스펙트럼을 Lorentzian 방법에 의한 피크분리 결과를 나타냈다. 400°C에서 열처리된 피치의 경우, 1차 영역에서는 1150 cm⁻¹, 1245 cm⁻¹, 1355 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹, 1578 cm⁻¹ 및 1603 cm⁻¹ 부근에 피크가 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 1150 cm⁻¹와 1245 cm⁻¹ 부근의 피크는 질소화합물과 잔류 수소에 기인한 피크로 생각되며, ~1360, ~1578 cm⁻¹ 부근의 피크는 탄소재료의 구조에 기인한 피크로 생각된다. 1440 cm⁻¹ 부근의 피크는 페닐기의 C-C breathing 모드, 1603 cm⁻¹의 경우 페닐링의 면내 C-C stretching 모드에 기인한 것으로 생각된다. 다환방향족 화합물의 경우 1600 cm⁻¹ 및 1300-1400 cm⁻¹ 부근에 환의 골격진동에 의한 라만 밴드가 확인되어지고 있다 [11]. 1600 cm⁻¹ 부근의 밴드는 비교적 순수한 환의 C=C결합의 신축진동, 1300-1400 cm⁻¹ 부근의 경우는 환의 breathing 모드에 기인한 밴드로 해석하고 있다. 즉, 많은 종류의 다환 방향족 화합물로 구성된 피치 등은 열처리 온도가 증가할수록 환의 성장과 함께 환의 수축(breathing mode)에 기인한 밴드의 발달이 어려워진다. 따라서 1600 cm⁻¹ 및 1300-1400 cm⁻¹ 부근의 side 밴드 등이 사라지는 것으로 생각된다. 2000°C에서 열처리된 피치의 경우 1차 영역에서는 탄소재료의 전형적인 피크를 나타냈다. 즉, ~1360 cm⁻¹과 ~1620 cm⁻¹ 부근의 피크는 탄소재료의 구조적 결합에 기인한 D- 및 D'-band를, 그리고 ~1580 cm⁻¹ 부근의 피크는 흑연구조에 기인한 G-band를 나타냈다.

2차 영역의 경우에 있어서도, 1차 영역에서 발달한 피크의 overtone 및 combination에 기인한 것으로 생각되는 피크를 확

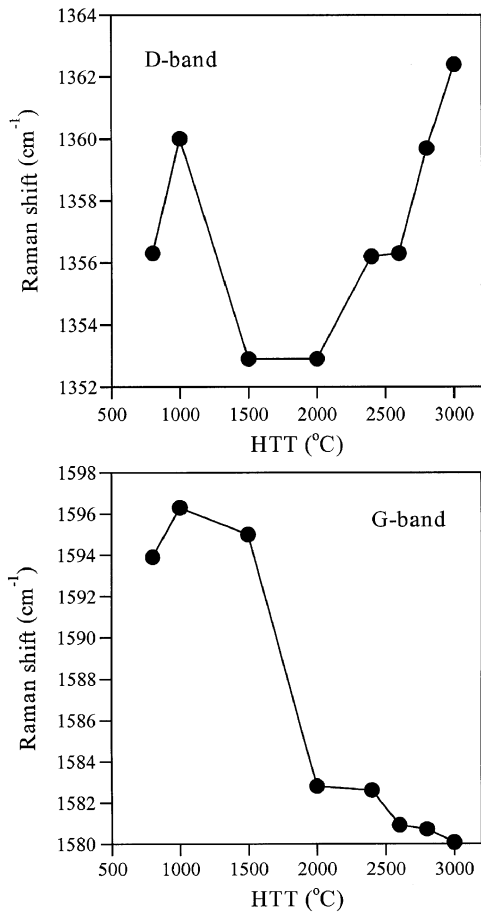


Fig. 7. The D-band (a) and G-band position (b) of the coal tar pitch as a function of heat treatment temperature from 800 to 3000°C.

인할 수 있었다. 즉, 열처리 온도 400°C의 경우, 2554 cm⁻¹ (~1245 cm⁻¹×2), 2710 cm⁻¹ (~1355 cm⁻¹×2), 2822 cm⁻¹ (~1245 cm⁻¹+~1578 cm⁻¹), 2940 cm⁻¹ (~1355 cm⁻¹+~1578 cm⁻¹) 그리고 3185 cm⁻¹ (~1603 cm⁻¹×2) 부근에 피크가 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 잔류화합물에 의한 피크는 열처리 온도가 높아질수록 사라지는 것을 볼 수 있었다. 열처리 온도가 1500°C 이상의 경우에 있어서는 잔류 저분자 화합물에 의한 피크를 관찰할 수 없었다.

Fig. 7은 피치의 열처리 온도에 따른 D-와 G-band의 위치를 나타냈다. 열처리 온도가 1000°C 이하의 경우 D-, G-band 피크 위치가 고주파 쪽으로 이동했으며, 1000-2000°C의 온도범위에서는 D-, G-band 모두 저주파 쪽으로 이동했다. 열처리 온도가 2000°C 이상의 경우 D-band의 피크 위치는 고주파 쪽으로, G-band는 저주파 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 1000°C 이하의 열처리 온도 영역에서는, 탄소이외의 이종원소의 계의 방출, 특히 탈수소, 탈산소, 탈질소 반응 등의 탄소화 초기단계의 영향으로 생각된다. 열처리 온도 1000°C에서 2000°C 사이의 경우는 탄소화에 의한 분자구조의 재배열 및 2000°C 이상의 경우는 흑연화의 영향으로 생각된다. 또한 2500°C 이상의 경우에 있어서 G-band의 위치 변화가 적은 것은 3차원적 흑연구조의 발달에 기인한 것으로 생각된다. 이와 같은 현상

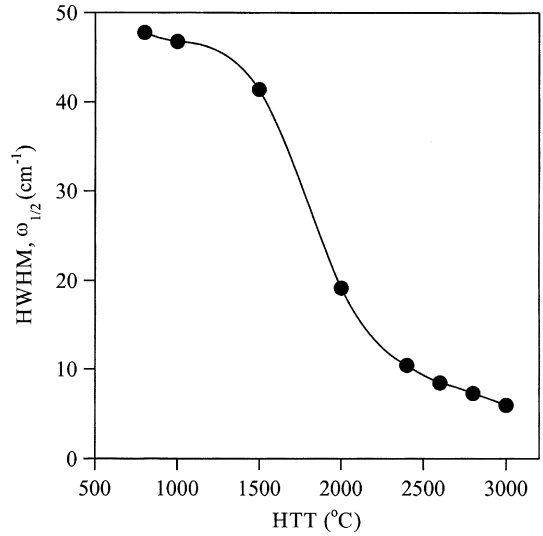


Fig. 8. Plot of the G-band HWHM of the Raman lines for coal tar pitch as a function of heat treatment temperature from 800 to 3000°C.

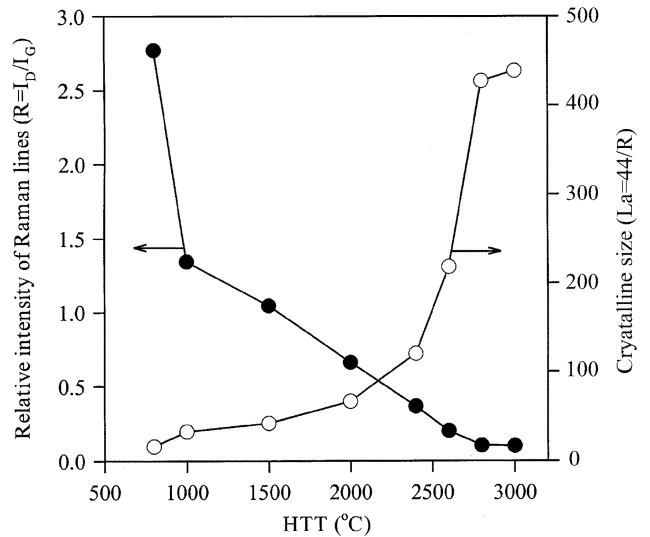


Fig. 9. Plot of the intensity ratio of the disorder-induced line at 1360 cm⁻¹ (D-band) to the Raman-allowed line at 1580 cm⁻¹ (G-band) vs. heat treatment temperature (HTT) of the coal tar pitch. On the right scale, the intensity ratio R is related to the crystallite size La using the results.

은 메조페이스 피치계 탄소섬유의 구조 분석에서도 발견할 수 있다[9]. 열처리 온도 2500°C까지는 난층구조(turbostratic structure)의 특성을 나타내지만, 2500°C 이상의 온도에서는 흑연결정의 완전성에 근접하는 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 G-band의 반각폭을 나타냈다. 특히 1000°C까지는 G-band의 반각폭이 증가했으나 열처리 온도가 높아질수록 반각폭은 감소하는 경향을 보였다. 특히, 2000°C 이상의 온도에서는 G-band의 반각폭이 거의 일정한 값으로 안정되는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 흑연화 처리에 의한 3차원적 흑연구조의 재배열에 기인한 것으로 생각된다.

라만 스펙트럼을 이용한 각종 탄소재료의 흑연화도 평가방법으로는 G-밴드에 대한 D-밴드의 적분 상대강도비, R(I_D/I_G)

값이 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 R 값은 여기과장과 측정조건에 크게 영향을 받는 경향이 있으며, R 값과 X-ray를 이용해서 얻은 결정자의 크기 L_a 값을 직접 비교하는 것은 많은 주의를 요한다. Fig. 9에는 핏치의 열처리 온도에 따른 D-와 G-band의 상대강도비, R값을 나타냈다. 상대강도비, R의 경우는 흑연화도가 높은 영역에서는 X-ray로 구한 L_a 와 반비례 관계가 있는 것으로 알려지고 있다[5]. Knight 와 White 등은 각종 탄소재료의 R값에 의한 L_a 값을 구한 경험식을 식 (2)와 같이 제안하고 있다[12].

$$L_a = 44/R \text{ (Å)} \quad (2)$$

그림에 나타난 바와 같이 열처리 온도에 따른 핏치구조의 변화를 4개 영역으로 구분하여 생각할 수 있다. 1000°C 이하의 온도 영역에서는 저분자량 물질의 계외 방출에 기인한 영역으로 1000°C의 경우 결정자 (L_a) 크기는 약 30Å 정도로 발달 정도가 매우 미약한 상태인 것을 알 수 있다. 1000°C에서 2000°C의 온도 영역에서는 L_a 의 성장보다는 탄소화에 의한 분자구조의 재배열에 기인한 영역으로 2000°C에서의 L_a 의 크기는 약 65Å 정도로 발달하였으나, 2000°C 이상의 온도영역에서는 흑연화에 의한 급격한 L_a 의 성장영역으로 생각된다. 특히 2500°C 이상의 온도영역은 3차원 적층 규칙성의 발달에 의한 흑연구조의 접근으로 생각된다.

4. 결 론

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

전형적인 이흑연화성 탄소재료인 콜 타르 핏치의 탄소화, 흑연화 과정은, 다음과 같이 크게 4개의 특정 온도 영역으로 구분되어지는 것을 라만 분광분석을 통하여 알 수 있었다.

1. 1000°C 이하의 경우는 저분자량 물질의 계외 방출 단계,
2. 1000°C-2000°C의 경우 탄소화에 의한 분자 재배열 단계,

3. 2000°C 이상의 경우 결정자(L_a)의 성장 단계,
 4. 2500°C 이상의 경우는 3차원 적층 규칙성의 발달 단계.
- 다양한 고분자 탄화수소의 복잡한 혼합물로 이루어진 핏치 등의 탄소화, 흑연화 거동은 출발물질의 구성성분에 크게 의존하므로 용제 분별방법 등에 의한 분자량 분포에 따른 탄소화, 흑연화 연구도 흥미 깊은 연구대상으로 생각한다.

참고문헌

- [1] 稻垣道夫, “炭素材料工學”, p.17, 日刊工業新聞社, 東京, 1986.
- [2] 特田勳, “炭素材の化學と工學”, p.49, 朝倉書店, 東京, 1990.
- [3] Dresselhaus, M. S., “Graphite Fibers and Filaments”, vol. 5, ed. by M. Cardona, p.97, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [4] Nemanich, R. J.; Solin, S. A. *Phys. Rev.* **1979**, B20, 392.
- [5] Tuinstra, F.; Koenig, J. L. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126.
- [6] Vidano, R. P.; Fischbach, D. B.; Willis, L. J.; Loehr, L. J. *Solid State Comm.* **1981**, 39, 341.
- [7] Endo, M.; Kim, C.; Hiraoka, T.; Karaki, T.; Nishimura, K.; Matthews, M. J.; Brown, S. D. M.; Dresselhaus, M. S. *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2023.
- [8] Kim, C.; Hakamada, K.; Endo, M. *Carbon* **1998**, 36, 1401.
- [9] Endo, M.; Kim, C.; Karaki, T.; Kasai, T.; Matthews, M. J.; Brown, S. D. M.; Dresselhaus, M. S.; Tamaki, T.; Nishimura, Y. *Carbon* **1998**, 36, 1633.
- [10] Lespade, P.; Al-Jishi, R.; Dresselhaus, M. S. *Carbon* **1982**, 20, 427.
- [11] Nakamizo, M.; Kammereck, R.; Walker, P. L. Jr. *Carbon* **1974**, 12, 259.
- [12] Knight, D. S.; White, W. B. *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 385.