

이산화탄소를 이용한 등방성 탄소섬유의 활성화과정 중 발생하는 구조변화(I)-XRD를 이용한 분석

노재승[†]

금오공과대학교 신소재공학부

Microstructural Changes during Activation Process of Isotopic Carbon Fibers using CO₂ Gas(I)-XRD Study

J. S. Roh[†]

School of Advanced Materials and Systems Engineering, Kumoh National University of Technology

(2003년 4월 21일 받음, 2003년 10월 22일 최종수정본 받음)

Abstract The structural parameters such as Lc, La and d of CO₂ activated isotropic carbon fibers(ACFs) were obtained from XRD in order to understand a development mechanism of micropores. And the structural parameters were compared with specific surface area(SSA) data. The d₀₀₂, Lc, and La of the original fiber were measured to be 4.04Å, 6.2Å, and 23.6Å, respectively. Carbonization of outer-parts and oxidization of inner-parts of the original fibers were far from completeness. It was observed that the structural changes of the ACFs during activation take place severely, therefore the carbonization and the oxidization of the fibers take place simultaneous with pore developments. The d₀₀₂ of the ACFs was increased to be 2.80Å, and the La of the ACFs was decreased to be 17.0Å by activation. It was shown that the pores are developed continuously from the outer-parts to the inner-parts of the fibers, therefore the SSA increases as a result of the development of pores fully to the inner-parts of the fiber when the burn-off degree was over 39%. It seems that the (002) planes of crystallites contribute to the micropore wall related to the super high SSA.

Key words ACFs, XRD, SSA, micropore structures, isotropic carbon fiber

1. 서 론

흑연(graphite), 석탄(coal), 숯(char), 검댕이(soot) 등의 탄소로 이루어진 재료들은 비정질부터 완전한 흑연결정까지 다양한 구조를 나타내며, 이러한 탄소재료의 구조는 출발물질 뿐 아니라 열처리에 따라 강한 영향을 받는다. 탄소재료의 특성을 결정짓는 구조인자로는 면간거리 d, 결정립 크기 Lc 그리고 결정립 직경 La이며, 이런 구조 인자의 지식은 흑연화, 탄소화, 가스화 등과 같은 다양한 공정을 이해하는데 매우 중요하다. 많은 연구자들은 XRD(X-Ray Diffraction), Raman 분광, HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy) 등과 같은 여러 분석기술을 통하여 탄소재료의 구조인자에 대한 해석을 시도하였으며,¹⁻⁴⁾ 그 중 XRD는 정량적 분석에 있어서 가장 많이 이용되는 기술로써 회절피크의 위치로부터 d를 구할 수 있으며, Lc 및 La는 피크의 퍼짐(반가폭)으로 직접 구할 수 있다.

XRD를 이용한 구조해석에 관한 연구는 대부분 흑연화성 탄소재료에서 활발하게 이루어져 왔으며, 흑연화성 탄소재료의 뛰어난 결정성 때문에 많은 연구에서 비교적 일치하는 구조인자특성이 보고되고 있다. 대부분의 연구

결과에서 d₀₀₂는 3.35~3.60Å, Lc는 수~수십Å 그리고 La는 수십~수백Å 정도⁵⁻⁹⁾로 보고되고 있다. 또한 탄소재료가 나타내는 다양한 구조특성과 광범위한 응용성 때문에 결정성이 떨어지는 탄소재료의 구조해석을 위한 노력은 오래 전부터 시도되어 왔다. 결정성이 떨어지는 탄소재료의 d₀₀₂는 보통 흑연화성 탄소재료보다 매우 커서 3.4~8.0Å에 이르는 큰 값이 보고되었으며,¹⁰⁻¹⁷⁾ Lc 및 La는 매우 작아서 두 개 이하의 격자층 정도밖에 되지 않는 값으로 보고되는 경우도 있다.^{15,17-19)} 이러한 구조특성은 출발원료나 제조공정에 따라 크게 차이가 나는 것으로 보고되어 있다.

한편 섬유상 흡착제로 이용되는 등방성 탄소섬유는 이산화탄소 또는 수증기에 의해 쉽게 활성화되어 약 2,500 m²/g의 높은 비표면적(Specific Surface Area, SSA)을 얻을 수 있다. 이렇게 활성화 후 고비표면적을 나타내는 이유는 좁은 분포를 나타내는 미세기공의 기공구조 때문에 발생한다고 알려져 있다.²⁰⁻²⁴⁾ 그러나 이러한 미세 기공에 관련된 연구는 대부분 기체흡착법에 의해 이루어졌으며, 최근에 3,000 m²/g 이상의 초고비표면적의 활성탄소섬유(Active Carbon Fiber, ACF)가 보고되면서 XRD 및 TEM을 이용한 활성탄소 및 활성탄소섬유에 대한 구조인자 및 기공구조 해석을 위한 시도가 진행되어 왔으나,^{18,23,25-30)} 산화과정중의 구조변화에 관한 연구는 극히

[†]E-Mail : saturn34@hanmail.net

제한적인 데이터로 보고되었다.^{25,31-34)}

따라서 이 연구에서는 고전적인 XRD 분석법을 이용하여 이산화탄소 활성화 과정 중에 탄소섬유 내부에서 발생하는 미세구조 변화를 정량적으로 분석하고자 하였으며, XRD 결과와 기체흡착법(BET) 결과를 비교 분석하여 고비표면적에 미치는 기공발달의 근본원인 및 기공발달과정을 밝히고자 하였다. 또한 이후 TEM 분석을 실시하여 XRD 분석에서 얻어진 결과와 비교하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 원료 및 산화반응

본 연구에서 사용한 피치계 탄소섬유는 이전에 보고한 바와 같이 1,000°C 이하에서 제조되어 결정 배향성이 무질서한 등방성 탄소섬유로 알려져 있으며, 산화반응은 수평식 관상로를 이용하여 CO₂ gas로 반응시켰다. Table 1에 산화반응된 섬유의 반응온도, SSA, 미세공부피(Vp) 그리고 미세기공면적(Sp)을 정리하였다. 1,000°C에서 60% 무게감소가 일어난 산화섬유의 비표면적 값이 3,614 m²/g으로써 산화반응 후 우수한 ACF로 활성화되었다는 것을 알 수 있다.

2.2 X선 분석

섬유를 한쪽방향으로 배열한 후 움직이지 않도록 섬유의 양쪽 끝을 고정시킨 후 10~90°의 주사범위에서 주사속도 1°/min의 2θ 연속주사방식으로 XRD 회절피크를 얻었으며, 실리콘 표준시편으로 2θ 보정을 실시하였다. Fig. 1은 원료섬유의 X선 회절 패턴으로써 baseline이 매우 높고 피크의 폭이 넓다. 또한 흑연결정의 (002) 피크 회절각도(2θ)는 26.56 이지만 (002) 피크는 22 도 근처에 위치하고 있는 것으로 보아 미세 결정립은 흑연구조로부터 상당히 떨어져 있음을 알 수 있으며, 넓게 퍼진 (10l) 및 (110) 피크가 나타난 것으로 보아 각각의 원자 층은 서로 무질서하고 불완전하게 적층되어 있음을 알 수 있다.

구조인자를 구하기 위한 회절피크의 분석은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 전체 2θ 범위에서 얻어진 회절 피크에 대하여 평균 smoothing을 실시한 후 피크의 최

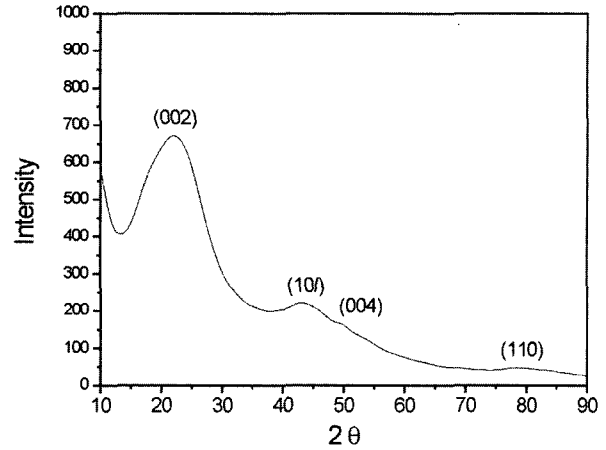


Fig. 1. XRD pattern of the isotropic carbon fiber.

고점에서 얻어진 회절각도로부터 Bragg식을 이용하여 면간거리(d₀₀₂ 및 d_{10l})를 측정하였다. Smoothing된 각 피크의 base point를 직선으로 연결하여 백그라운드를 제거한 후 Lorentzian fitting으로 반가폭(FWHM)을 구하였으며, 이 때 fitting 정확도는 0.98 이상이었다. 피크 fitting을 위한 2θ구간은 (002) 피크의 경우 약 12~32도였고, (10l) 피크는 약 38~49도 이었다. Fig. 2에 회절피크 분석과정을 나타내었다. Fig. 2는 Fig. 1의 (002) 및 (10l) 피크를 확대한 그림으로써 백그라운드제거를 위한 직선을 함께 나타내고 있으며, 그림의 아래는 fitting이 완료된 상태이다. Fig. 2(a)에서 (002) 피크는 피크 중심으로부터 비대칭적이고, 피크의 폭이 넓게 퍼져 있는 것으로 보아 섬유를 구성하고 있는 결정영역도 흑연화도가 서로 다른 성분이 혼재하여 있음을 알 수 있으며, 회절에 기여하는 결정립 크기도 매우 작다는 것을 알 수 있다. 이 논문에서는 비대칭피크를 하나의 대칭피크로 가정하여 분석하였다.

미세 결정립 크기는 Scherrer 식을 이용하여 구하였으며,³⁸⁾ Scherrer 식에서 결정크기 L은 다음과 같이 표시된다.

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos\theta}$$

Table 1. Comparison of specific surface area(SSA), micropore volume(Vp), micropore area(Sp), and the ratio of Sp to SSA of the ACFs.

Burn-Off (%)	Activation Temperature (°C)	SSA (m ² /g)	Vp (m ³ /g)	Sp (m ² /g)	Sp/SSA
15	900	110	-	-	-
39	900	1,156	0.4622	1,127	0.97
59	900	3,495	1.4589	3,316	0.95
60	1000	3,614	1.5913	3,475	0.95
79	900	3,105	1.4583	2,963	0.79
88	1100	2,189	1.3165	1,739	0.90
95	1100	-	-	-	-

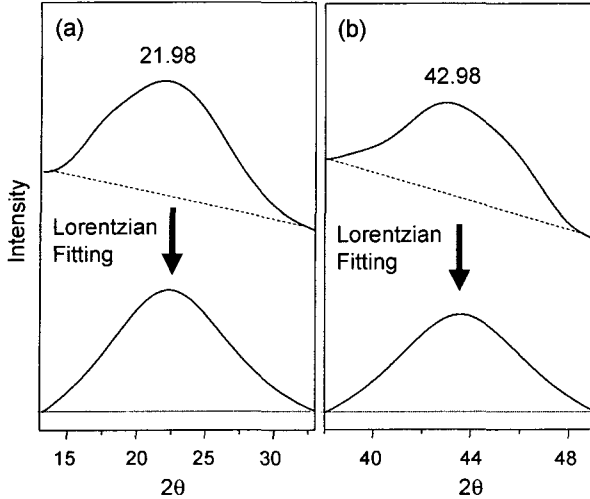


Fig. 2. The (002) peaks(a) and (10l) peaks (b) of the isotropic carbon fiber before and after correction.

위 식에서 K는 상수이고, λ는 사용된 X-선 타겟의 파장(1.542Å, Cu-Kα)이며, B는 radian값으로 표시되는 반가폭이다. 이 때 피크의 반가폭 측정시 발생하는 장치오차는 Warren식($B^2 = B_{meas}^2 - B_{instr}^2$)을 이용³⁹⁾하여 보정하였으며 (002) 회절피크로부터 Lc를 구하였고, (10l) 피크로부터 La를 구하였다. Scherrer식에서 상수 K는 Lc와 La를 계산할 때 각각 0.9와 1.84이다.³⁸⁾

기본적인 구조인자 외에 전체섬유의 결정성 변화를 알아보기 위하여 결정화도(relative degree of crystallinity, Dc)를 도입하였다. 결정화도는 간단하게 (002) 피크의 높이로부터 다음 식을 이용하였다.³¹⁾

$$Dc = \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{002background}}$$

여기에서 I_{002} 는 (002) 피크의 높이이고 $I_{002background}$ 는 피크 전체의 높이이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절 피크

Fig. 3은 산화정도(burn-off, B.O.)에 따른 활성화된 섬유 (002)피크와 (10l)피크 변화를 나타낸 그림이다. Fig.

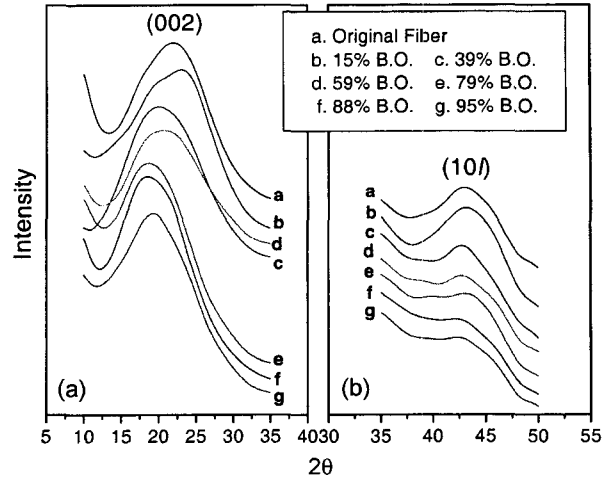


Fig. 3. Changes of the XRD patterns as a function of burn-offs: (002) peaks(a) and (10l) peaks(b).

3(a)의 (002)피크 변화는 산화반응으로 섬유의 구조가 변하고 있다는 것을 분명하게 보여주고 있다. 특히 15% burn-off된 섬유는 원료섬유에 비하여 좀 더 흑연결정에 가까운 피크를 나타내고 있으며, 39% 이상의 burn-off에서는 흑연결정으로부터 더 멀어지고 있다는 것을 알 수 있다. Burn-off가 심해져 79% 및 88% burn-off된 섬유는 더욱 비정질에 가깝고, 95% burn-off된 섬유는 88% burn-off된 섬유에 비하여 오히려 약간 결정성을 나타내었다.

한편 Fig. 3(b)에 나타난 (10l)피크는 산화가 진행될수록 피크의 높이는 낮아지고 대칭성으로부터 더욱 멀어지는 것으로 나타났다. 따라서 섬유는 burn-off가 진행됨에 따라 각각의 층은 서로 더욱 무질서하게 배향되고, 적층 상태는 더욱 불완전해지는 것을 알 수 있다.⁴⁰⁾

3.2 면간거리 및 결정립크기

회절피크로부터 얻어진 구조인자를 Table 2에 요약하였다. 먼저 원료섬유의 구조인자를 살펴보면 La 및 Lc는 각각 6.2Å과 23.6Å으로써 그 크기가 매우 작다. 이 결정크기는 원료섬유를 흑연결정으로 가정하였을 경우에도 불과 10개 내외의 6각 고리로 이루어진 aromatic 층이 2개의 층도 이루지 못하고 있는 크기이다. 이렇게 원

Table 2. Structural parameters of the isotropic carbon fiber and the ACFs.

Burn-Off (%)	002 peak				10l peak			
	2θ	d ₀₀₂ (Å)	FWHM (2θ)	Lc (Å)	2θ	d _{10l} (Å)	FWHM (2θ)	La (Å)
Original fiber	21.98	4.04	12.86	6.2	42.98	2.10	7.53	23.6
15	23.10	3.85	13.76	5.8	43.14	2.10	9.34	17.4
39	20.06	4.43	13.72	5.8	42.76	2.11	6.57	24.8
59	20.70	4.29	12.41	6.4	42.72	2.12	7.16	22.7
79	18.66	4.76	11.81	6.7	43.04	2.10	7.95	20.4
88	18.48	4.80	11.12	7.2	42.10	2.15	8.89	18.3
95	19.26	4.61	12.00	6.6	42.30	2.14	9.52	17.1

료섬유는 아주 작은 결정으로 이루어져 있기 때문에 산화반응을 위한 활성자리(결정립계)가 많고, 따라서 산화반응 후 쉽게 ACF로 제조될 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있다. 면간거리(d_{002}) 또한 4.04\AA 으로써 흑연결정의 3.35\AA 에 비하여 매우 큰 값을 나타내었다. Table 1의 비표면적 값은 기체흡착에 의해 측정된 값으로써 BET 측정을 위한 등온흡착곡선을 구할 때 이용한 질소기체의 단일 분자층 두께는 3.54\AA 이다.¹⁾ 따라서 원료섬유의 (002)면의 층간거리는 이미 질소기체분자가 이동할 수 있는 폭이 충분히 되며, 또한 더 큰 burn-off의 ACF는 모두 질소기체분자보다 큰 d_{002} 값을 갖고 있으므로 (002)면이 미세기공의 벽으로 작용할 수 있다고 판단된다. (002)면이 미세기공벽으로 작용한다면 기존에 보고된 slit 모양의 기공²³⁾은 흑연층간에 형성될 수 있다고 판단된다.

이상의 구조인자를 살펴본 바와 같이 등방성 원료섬유는 이미 고비표면적의 ACF로 발달할 수 있는 내부구조를 갖고 있다. 즉, 섬유내부는 이미 미세기공이 존재한다고 할 수 있다. 그러나 원료섬유의 비표면적은 불과 십수 m^2/g 정도로써 섬유의 표면으로부터 얻어지는 수준이다. 따라서 섬유내부에 이미 존재하는 미세기공은 외부로부터 막혀 있다고 판단되며, 산화반응에 의해 섬유표면이 열리게 되어 내부의 미세기공과 연결되었을 때 고비표면적을 나타내는 ACF로 작용할 수 있을 것으로 기대된다.

3.3 산화반응에 의한 구조인자변화

Fig. 4는 burn-off에 따른 면간거리 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 burn-off가 진행됨에 따라 d_{002} 는 전체적으로 증가하는 경향을 나타내어 39%의 burn-off에서 4.43\AA 을 나타내고, 88%의 burn-off에서 4.80\AA 으로 최고 값을 나타내었다. 반면 d_{10l} 은 그 변화율이 d_{002} 에 비하여 거의 없는 것으로 나타났다. 완전흑연의 결정구조에서 (002)면의 기저면 층은 sp^2 의 강한 혼성결합을 하고 있으며, (002)면에 수직인 c-축으로는 π -결합에 의한 약한 층간결합을 하고 있으므로 (002)면의 면간거리가 (10l)면에 비하여 쉽게 변할 수 있음을 이해할 수 있다.

Fig. 5는 burn-off에 따른 결정립의 크기 변화를 나타낸 그래프로써 burn-off에 따른 La 및 Lc의 변화는 그 경향성에서 큰 차이를 보인다. 산화반응 전반에 걸쳐 Lc는 산화초기에 약간 감소(5.8\AA at 15% B.O.)한 후 증가(7.2\AA at 88% B.O.)하는 경향을 보였으며, La는 $17.4\sim 24.8\text{\AA}$ 의 범위에서 변화의 폭이 더 큰 것으로 나타났다.

탄소재료의 산화반응이 비결정질 영역과 흑연결정의 모서리 부분에서 우선한다는 것은 잘 알려진 현상이다.^{23,25,26,32,41)} 만약 섬유를 구성하는 영역 중 비결정질 부분의 탄소원자가 먼저 제거된다면, 산화반응이 일어남에 따라 섬유 전체의 결정성은 증가할 것이므로 d_{002} 는 감소하고, Lc 및 La는 증가할 것으로 예상된다. 또한 비

결정질이 산화된 후에 결정립 모서리부분의 탄소원자가 제거된다면 d_{002} 는 큰 변화가 없고, La 및 Lc는 감소할 것으로 예상된다. 그러나 Fig. 3의 회절피크변화를 관찰하면 d_{002} 값이 변하는 것이 관찰되며, Table 1의 측정 값에서도 $3.85\sim 4.80\text{\AA}$ 으로 그 변화량이 매우 큼을 알 수 있다. 따라서 섬유의 구조변화는 산화반응은 구조인자변화에 따라 4개의 단계로 나누어 해석하였다.

3.3.1 초기산화

Fig. 4 및 Fig. 5의 그림에서, 15% burn-off된 산화섬유의 La는 원료섬유보다 감소하였으며, (002)면간거리 변화에서도 같은 양상을 보여 15% burn-off에서 d_{002} 는 감소하였다. 이렇게 La가 감소하는 것은 산화반응이 결정립 모서리에서 우선적으로 일어난다는 것과 일치하고 있으며, d_{002} 가 감소하는 것은 비결정질의 탄소원자가 먼저 제거된다는 것과 일치한다. 이는 Fig. 3의 그림에서 보았듯이 15% burn-off된 섬유의 회절피크가 원료섬유보다 흑연화성 영역이 더욱 발달한 것으로 알 수 있었으며, 이 때 Lc는 5.8\AA 으로써 원료섬유보다 작은 값이 얻어졌다. 따라서 초기산화반응은 비결정질 영역에서 먼저

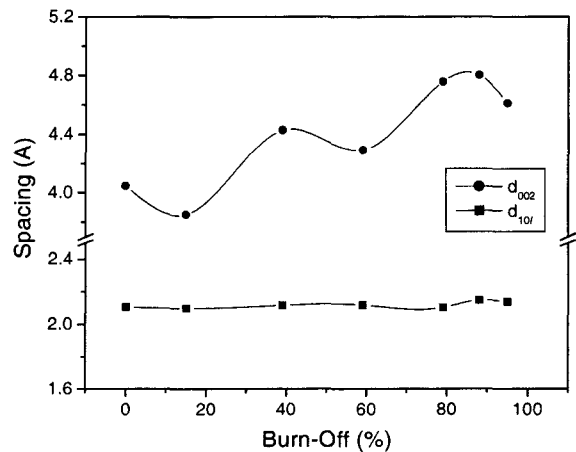


Fig. 4. Changes of the d_{002} and d_{10l} of the isotropic carbon fiber and the ACFs.

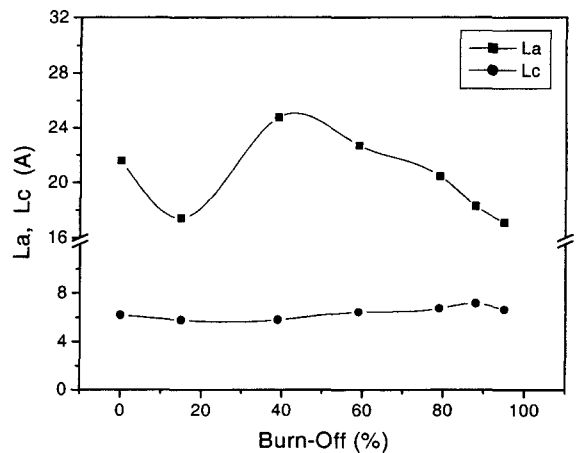


Fig. 5. Lc and La changes of the isotropic carbon fiber and the ACFs.

일어난다는 것을 확인할 수 있다.

3.3.2 중기산화

산화반응이 진행될수록 산화된 섬유의 결정성은 계속 증가해야하지만 이후의 XRD 분석결과는 다른 양상을 보이고 있다. 초기산화 이후 39% burn-off된 섬유는 원료 섬유 및 15% burn-off된 섬유에 비하여 La 및 d_{002} 가 증가하였다. 또한 Fig. 3의 39% burn-off된 섬유의 XRD 피크모양도 15% burn-off된 섬유에 비하여 더욱 비결정성을 나타내는 것으로 관찰된다. 이는 비결정질 또는 결정립 모서리부분의 우선산화로 설명이 곤란하다.

따라서 섬유의 거시적 불균질 특성의 하나로 원료섬유는 외부와 내부의 구조가 다르다는 것을 고려하였다. 즉, 원료섬유의 내부 및 외부는 그 결정화 정도가 다르게 형성되어 있다는 가정이다. 등방성 피치계 탄소섬유는 1,000°C 근처에서 제조되었기 때문에 안정화(stabilization) 단계를 거친 탄화섬유(carbonized fiber)라고 할 수 있다. 만약 불충분한 열처리로 인하여 섬유의 탄화가 부분적으로 진행되었다면 고온에서의 산화과정은 원료섬유의 탄화를 발생시키는 열처리효과를 나타낼 수 있을 것으로 생각된다. 피치계 탄소섬유의 안정화 및 탄화 정도의 평가는 섬유의 산소농도변화를 측정함으로써 가능하다.³³⁾ Fig. 6에 원소분석기(Elemental Analyzer)로 측정된 ACF의 산소농도 변화를 나타내었는데, 초기산화과정에서 산소농도는 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었다. 산소농도가 감소하는 것은 섬유의 탄화가 발생했다는 것을 의미하는 것이고, 산소농도가 증가하는 것은 안정화가 발생하고 있다는 것을 의미한다. 탄소재료의 열처리단계는 안정화 후 탄화가 일어나지만 Fig. 6의 결과와 같이 탄화 후 안정화가 반대의 순서로 일어나는 것은 섬유의 구조가 불균일하다는 가정을 적합하게 만든다. 즉 원료섬유의 내부가 외부보다 상대적으로 덜 열처리되어 있는 부분안정화상태이고, 섬유외부도 불충분한 탄화상태라면 산화초기에 섬유외부는 더욱 탄화가 일어나고, 섬유내부는 열처리효과를 일으키기 때문에 안정화가 진행된다는 것을 의미한다고 판단된다.

이 결과는 Gody 등이 보고한 내용과 일치한다. Gody 등³³⁾은 등방성 피치계 탄소섬유를 이산화탄소로 활성화시키면서 섬유의 산소농도를 측정한 결과를 보고하였다. 보고에서, 탄소섬유 내부는 이산화탄소 활성화과정 중 산소농도가 증가되어 섬유내부는 더욱 안정화된다고 하였다.

따라서 39% burn-off된 섬유의 La 및 d_{002} 가 증가하는 것은 섬유내부의 안정화로 인한 새로운 결정의 생성으로 판단된다. 이는 이미 산화초기에 섬유외부의 탄화와 함께 내부는 안정화가 시작되었을 것으로 생각되며, 안정화가 탄화보다 늦게 나타나는 것은 내부안정화가 산소원자의 이동을 필요로 하는 확산과정이기 때문으로 판단된다. Fig. 7은 섬유의 결정화도(Dc)를 burn-off에 따라 나타낸 그림으로써 39% burn-off된 섬유의 결정화도는 0.58로써 원료섬유(0.51)에 비하여 증가하였다. 그러

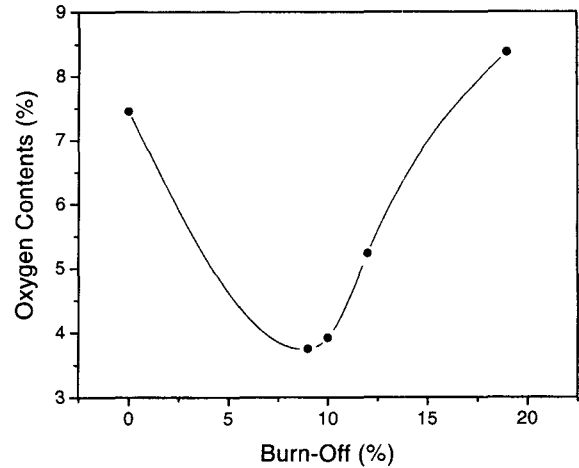


Fig. 6. Changes of the oxygen contents as a function of burn-offs.

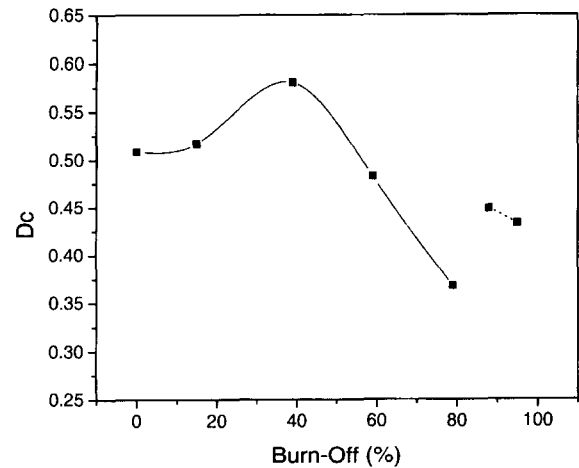


Fig. 7. Changes of the Dc of the isotropic carbon fiber and ACFs.

나 이 때 생성된 결정은 흑연결정성이 매우 나쁜 상태로 판단되며, 이는 Fig. 3의 39% burn-off된 섬유의 회절패턴에서도 확인할 수 있다.

3.3.3. 후기산화

39% burn-off 이후에 La는 95%의 burn-off가 일어날 때까지 계속해서 감소하고, Lc는 88% burn-off될 때까지 약간 증가하다가 95%에서 감소한다.

산화과정은 열처리 효과를 동반하기 때문에 산화섬유의 결정화도는 계속 증가해야 할 것으로 예상되었지만 39% burn-off 이후 섬유의 결정화도는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 계속 감소하는 경향을 보인다. 결정화도가 감소한다는 것은 섬유를 구성하는 탄소원자 중 적층된 탄소원자의 비율이 감소하는 것과 같은 의미이다. 또한 XRD 분석으로부터 Lc는 약간 증가하고 d_{002} 도 전반적으로 증가하지만 La의 변화량이 더 크므로 산화섬유의 결정화도 감소는 La의 감소에 큰 영향을 받는다고 할 수 있다. 따라서 30% burn-off 이후에 섬유의 결정화도가 감

소하는 이유는 결정립(즉, 모서리)에서 산화가 발생하여 각각의 결정립 크기가 작아지기 때문이라고 할 수 있다. 그러나 산화가 진행됨에 따라 결정화도가 감소하는 원인이 현재까지의 결과로는 분명하지 않다. 다만 이와 유사한 결과를 보고한 예는 Yoshizawa 등²⁵⁾이 유일한 것으로 판단된다.

Yoshizawa 등은 900°C에서 CO₂로 활성화시킨 coal과 coconut shell의 적층에 기여하는 탄소원자 분율을 계산한 결과 산화반응이 진행됨에 따라 그 값이 증가 후 감소하는 결과를 얻었다. Yoshizawa 등은 비결정질 탄소원자가 결정립을 서로 연결(cross-linking)하고 있는 구조를 추정하였고, cross-linkage가 제거되면 결정립이 부분적으로 변형되어 결정화도가 감소하는 것으로 설명하였다.

한편 비결정질 탄소원자의 cross-linkage는 오래 전에 제안되었다. Ergun 등⁴⁰⁾과 Yen 등¹²⁾은 결정성이 떨어지는 여러 종류의 탄소재료를 XRD로 측정하여 비결정질 탄소원자가 작은 결정립 끝에 위치하여 이웃하는 결정립을 연결하고 있다고 제안하였다. 특히 Oberlin 등¹⁰⁾은 탄화 중인 탄소재료의 TEM 관찰을 통하여 4-10개의 aromatic ring들이 둘 또는 세 개의 적층을 형성하고, 이 작은 결정들이 non-aromatic 관능기에 연결되어 있는 모델을 제시하였다. 또한 Kamegawa 등과 Sharma 등은 활성화과정 중 탄소원자 이동에 의한 흑연 층의 재배열을 제안하였다. Kamegawa 등³²⁾은 질산으로 활성화된 carbon black의 (002) 면간거리 및 Lc가 burn-off에 따라 증가하는 결과를 얻었으며, 이는 흑연격자 층의 재배열 때문일 것이라고 제안하였다. Sharma 등⁴¹⁾은 CO₂로 활성화된 coal char의 격자구조를 HRTEM으로 관찰하여 92% 산화된 시료의 적층 수가 증가하는 현상을 보고하였으며, 이는 탄소원자의 이동 때문이라고 설명하였다. 따라서 결정성 변화의 원인이 산화반응에 의한 탄소원자(결정립)의 이동 때문으로 설명한 Yoshizawa 등의 주장은 적합하다고 판단된다.

3.3.4 말기

Burn-off가 심해져 88%를 넘어서면 Lc, La 및 d₀₀₂는 모두 감소하고, Dc는 증가한다. 이 현상은 활성화 온도가 1,100°C로써 이전 단계의 900°C보다 높기 때문에 탄화가 빠르게 진행되어 발생한 것으로 판단된다. 또한 결정화도가 증가하는 것은 비결정질 탄소가 소멸되었거나 위에서 알아본 바와 같이 비결정질 탄소원자가 결정립 층형성에 기여했을 가능성도 있다고 판단된다.^{12,25,40)}

3.4 기공발달

Burn-off된 섬유 XRD 분석결과로부터 섬유의 활성화를 위한 산화과정 고찰을 위하여 다음과 같은 가정이 가능하다.

첫째, 원료섬유에는 이미 많은 미세기공이 존재하지만 외부표면으로부터 막혀 있다.

둘째, 원료섬유는 제조과정 중 발생하는 다양한 원인에 의하여 불균일한 구조를 갖는다. 즉, 원료섬유는 결

정성이 다른 여러 성분이 혼재하고 있으며, 섬유의 외부와 내부는 그 결정화 정도가 다르다.

셋째, 산화반응은 섬유에 열처리효과를 발생시켜 안정화 및 탄화를 유발시킬 수 있다.

넷째, 산화는 섬유 바깥쪽에서 안쪽으로 진행된다.

이와 같은 가정을 전제로 하여 BET 측정법으로 구한 비표면적 및 미세공부피 데이터와 함께 기공발달과정을 고찰하였다.

0~15% burn-off: 비결정질 영역의 탄소원자가 먼저 산화되며(d₀₀₂ 및 La가 감소), 섬유외부는 열처리효과에 의해 탄화되고 있다(섬유의 산소농도가 감소). 또한 15% burn-off된 섬유의 비표면적이 110 m²/g으로 작은 것으로 보아 섬유표면 쪽의 외부 층만 산화되는 것으로 생각된다. 따라서 초기산화는 섬유표면의 비결정질 영역이 우선 산화되어 표면기공이 노출기공으로 열리게 되고, 따라서 결정립 주위에 이산화탄소기체가 내부로 확산해 들어갈 수 있는 통로가 확보되는 단계로 판단된다.

15~39% burn-off: 섬유내부에서 안정화반응이 일어난다(산소농도 증가). 39% burn-off된 섬유의 비표면적이 1,156 m²/g으로 증가되었으나, 비표면적에 대한 미세공면적(Sp/SSA)이 매우 높기 때문에(0.97) 섬유외부에서 발달한 확산통로용 기공확장을 통하여 안정화가 일어나는 섬유내부의 비결정질 영역에서 산화가 일어나는 것으로 판단된다. 이렇게 내부산화용 확산통로가 마련되면 이후 산화단계에서 섬유내부의 결정면 산화가 가능할 것이다.

39~59% burn-off: 이 때부터 본격적인 내부산화가 시작되어 활성화에 가장 중요한 단계로 판단된다. 이미 산화초기에 시작된 섬유내부의 안정화가 탄화반응으로 전환되며(d₀₀₂ 감소), 산화는 결정립 영역에서 일어난다(La가 감소). 59% burn-off된 섬유의 비표면적이 3,495 m²/g로 급격히 증가하였고, 미세공부피도 급격히 증가되는 것으로 보아 결정립을 구성하는 (002)면이 기공벽으로 작용할 것으로 판단된다. 즉, 비표면적이 비이상적으로 증가하는 것은 (002)면이 slit 기공의 벽으로 작용할 때 가능하다는 Kaneko 등¹⁰⁾의 주장이 타당하다고 판단된다. Sp/SSA는 0.95로써 여전히 높아 결정립 사이의 확산통로용 기공성장은 미미할 것으로 판단된다.

59~88% burn-off: 비표면적 및 미세공부피는 감소하고, 88% burn-off된 섬유의 Sp/SSA가 0.79로 감소하는 것으로 보아 미세기공이 확대된다고 판단된다. 즉, 계속되는 결정립 산화로 인하여 전체기공 중 (002)면의 slit 기공의 분율이 감소되는 것을 의미한다.

88%이상: 결정화도는 커지고 d₀₀₂, Lc 및 La는 감소한다. 이는 활성화 온도가 높아(1,100°C) 탄화가 빠르게 일어나기 때문으로 판단된다. 같은 온도에서 과도한 burn-off는 비표면적, 미세공부피를 감소시키므로 미세기공이 성장 또는 합체되어 큰 기공이 생성되는 것으로 보이며, 여전히 높은 비표면적 값을 나타내고 있는 것은 중량효과 때문으로 판단된다.^{36,37)}

이상과 같이 기공발달은 외부에서 시작하여 내부로 성

장해가며, 외부기공과 내부기공이 연결되어 (002)면이 slit 기공으로 작용할 때 최대 비표면적을 나타내고, 이후의 비표면적 감소는 과도한 산화반응으로 인한 기공의 확대 때문으로 판단되었다. 또한 불균일한 섬유구조로 인하여 발생하는 섬유의 열처리효과 때문에 기공발달과정이 더욱 복잡해진다.

현재까지의 데이터로는 기공형상에 대한 정보가 없으므로 추후 초고비표면적 발달과 기공형상의 관계를 TEM 결과를 이용하여 논의할 예정이며, 또한 반응속도와 기공발달과의 관계를 논의할 예정이다.

4. 결 론

이산화탄소로 활성화된 등방성 탄소섬유의 구조변화를 XRD를 이용하여 정량 분석하여 비표면적 변화와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 등방성 탄소섬유의 d_{002} 와 Lc 및 La는 각각 4.04 Å, 6.2Å 그리고 23.6Å로 측정되어 비후연성 구조를 나타냈으며, 원료섬유의 외부와 내부는 탄화 및 안정화가 덜 된 것으로 나타났다.

(2) 활성화 과정은 기공발달과 동시에 섬유에 열처리 효과를 일으켜 섬유는 안정화 및 탄화가 발생하여 구조변화가 심한 것으로 나타났다. 활성화된 탄소섬유의 d_{002} 는 최고 4.80Å까지 증가하고, 결정립 직경 La는 17.0Å까지 감소하였다.

(3) 기공발달은 통로기공을 발달시키며 섬유외부에서 내부로 진행되며, 39% 이상 burn-off되면 기공은 섬유내부까지 발달하여 비표면적이 크게 증가하고 59% 이상 burn-off되면 기공성장이 일어나 비표면적이 감소하는 것으로 판단되었다.

(4) 활성화탄소섬유의 d_{002} 는 흡착특성에 이용되는 질소 분자의 크기(3.54Å)보다 매우 크다. 따라서 (002)면이 기공벽으로 작용될 수 있기 때문에 3,000 m²/g 이상의 고비표면적을 갖는 ACF제조가 가능하다고 판단되었다.

참 고 문 헌

- S. J. Gregg and K. S. W. Sing, 'Adsorption, Surface Area and Porosity', Academic Press, London (1982).
- P. J. M. Carrot and K. S. W. Sing, 'Characterization of Porous Solid', 77, Ed. by K. K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and H. Kral, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1988).
- M. C. Mittelmeijer-Hazeleger and J. M. Martin-Martinez, Carbon, **30**, 695 (1992).
- H. Marsh, Carbon, **25**, 49 (1987).
- R. M. Bustin, J. N. Rouzaud and J. V. Ross, Carbon, **33**, 679 (1995).
- M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Kasai, M. J. Matthews, S. D. M. Brown, M. S. Dresselhaus, T. Tamaki and Y. Nishimura, Carbon, **36**, 1633 (1998).
- M. A. Montes-Moran and R. J. Young, Carbon, **40**, 845 (2002).
- S. H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, K. Yokogawa, S. Fukuyama and M. Yoshimura, Carbon, **34**, 83 (1996).
- M. Endo, Journal of Materials Science, **23**, 598 (1988).
- A. Oberlin, M. Villy and A. Combaz, Carbon, **18**, 347 (1980).
- B. E. Warren, The Physical Review, **59**, 693 (1941).
- T. F. Yen, J. G. Erdman and S. S. Pollack, Analytical Chemistry, **33**, 1587 (1961).
- F. R. Ludwig Schoening, Fuel, **62**, 1315 (1983).
- D. L. Wertz and J. L. Quin, Energy & Fuels, **12**, 697 (1998).
- V. V. Kovalevski, P. R. Buseck and J. M. Cowley, Carbon, **39**, 243 (2001).
- M. Shioya, T. Ojima and J. Yamashita, Carbon, **39**, 1869 (2001).
- H. S. Shim and R. Hurt, Carbon 97, July **18-23**, 438 (1997).
- N. Yoshizawa, Y. Yamada and M. Shiraishi, Journal of Materials science, **33**, 199 (1998).
- F. R. Ludwig Schoening, Fuel, **61**, 695 (1982).
- P. Ehrburger, N. Pusset and P. Dzedzinlo, Carbon, **30**, 1105 (1992).
- J. J. Freeman, F. G. R. Gimblett and K. S. W. Sing, Carbon, **27**, 85 (1989).
- T. Suzuki and K. Kaneko, J. Colloid Interface Sci., **138**, 590 (1990).
- K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, Carbon, **30**, 1075 (1992).
- F. Derbyshire, R. Andrews, D. Jacques, M. Jagtoyen, G. Kimber and T. Rantell, Fuel, **80**, 345 (2001).
- N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada and M. Zielinska-Blajet, Fuel, **79**, 1461 (2000).
- Z. Ryu, H. Rong, J. Zheng, M. Wang and B. Zhang, Carbon, **40**, 1131(2002).
- Q. Chang, T. Liu and X. Cal, Carbon 95, July **16-21**, 514 (1995).
- T. Mays, J. Howell, L. King, B. McEnaney and D. Edie, Carbon 95, July **16-21**, 510 (1995).
- J. R. Fryer, Carbon, **19**, 431 (1981).
- M. Huttepain and A. Oberlin, Carbon, **28**, 103 (1990).
- L. I. Schukin, M. V. Kornievich, R. S. Vartapetjan and S. I. Beznisko, Carbon, **40**, 2021 (2002).
- K. Kamegawa, K. Nishikubo and H. Yoshida, Carbon, **36**, 433 (1998).
- D. Gondy and P. Ehrburger, Carbon, **35**, 1745 (1997).
- X. Z. Sha, T. Kyotani and A. Tomita, Fuel, **69**, 1564 (1990).
- J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **7**, 121 (1997).
- J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **8**, 114 (1998).
- J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **8**, 120 (1998).
- J. Bischoe and B. E. Warren, Journal of Applied Physics, **13**, 364 (1942).
- A. K. Kercher and D. C. Nagle, Carbon, **41**, 15 (2003).
- S. Ergun and V. H. Tiensuu, Fuel, **38**, 64 (1959).
- A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, Fuel, **78**, 1203 (1999).