

## Magadiite 주형을 이용한 다공성 흑연의 합성

최석현\* · 정순용\* · 김진영 · 권오윤†

여수대학교 화학공학과, \*한국화학연구원 응용화학연구부

(2005년 4월 14일 접수, 2005년 6월 3일 채택)

## Preparation of Porous Graphite Using Magadiite Template

Seok-Hyon Choi\*, Soon-Yong Jeong\*, Jin-Young Kim, and Oh-Yun Kwon†

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

\*Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 14, 2005; accepted June 3, 2005)

Magadiite 주형에 PFO (pyrolyzed fuel oil)와 Cobalt(II)-ethylhexanoate 촉매를 함께 충간 삽입, 900~1100 °C에서 3~24 h 동안 열분해하여 충간에 흑연 박막을 형성하고 magadiite 주형을 제거함으로서 다공성 흑연을 합성하였다. 소성시간이 길어질수록, 소성온도가 높을수록 흑연의 결정화도가 향상되었다. 비표면적은 PFO의 혼합비율, 소성시간, 소성온도에 따라 261~400 m<sup>2</sup>/g의 크게 다른 값을 나타내었다.

Porous graphite was prepared by elimination of the template after pyrolysis of PFO (pyrolyzed fuel oil) with catalyst Cobalt(II)-ethylhexanoate in interlayer space of magadiite template. Pyrolysis was conducted for 3~24 h at 900~1100 °C. Graphite was well crystallized with increased pyrolysis time and temperature. Specific surface area was 261~400 m<sup>2</sup>/g depending upon mixing ratios, pyrolysis temperature, and pyrolysis time.

**Keywords:** porous graphite, magadiite, template, pyrolyzed fuel oil, intercalation

### 1. 서 론

카본 재료는 물리적, 화학적 유용성으로 인하여 다양한 산업 분야에 응용되고 있으며, 최근에는 차세대 에너지원인 각종 전지의 전극 재료로서 각각의 연구가 진행 중이다[1-4]. 전극재료는 전기전도성, 열안정성, 금속촉매의 효과적 이용을 위한 높은 비표면적 그리고 화학적 안정성 등이 필수적으로 요구된다. 이 중 흑연은 상온에서 구리의 1/3, 알루미늄의 1/2, 일반강의 2배에 이르는 높은 전기전도성과 알루미늄, 구리, 철 등의 전도성 금속에 비해 현저히 낮은 열팽창률과 열전도로 인한 높은 열안정성을 나타낸다[5-7].

그러나 천연 흑연은 순도와 입자크기 제어가 어렵고, 합성흑연은 약 2000 °C 이상의 높은 온도에서 장시간의 흑연화 과정을 거쳐야 하는 제조상의 어려움이 있다. 최근 니켈 혹은 코발트와 같은 금속 촉매를 이용하는 900 °C의 낮은 온도에서 흑연합성법이 소개된 바 있다 [8]. 본 연구자들 또한 흑연과 유사한 이방성 카본재료를 합성하기 위한 충상 실리케이트 주형법을 소개한 바 있다[9]. 충상 실리케이트 주형법은 이방성탄소의 비표면적과 기공크기, 입자 모양 조절이 용이한 장점이 있다. 따라서 흑연합성에 충상 실리케이트 주형법을 적용할 경우, 입자크기, 입자형태, 그리고 기공조절이 용이하리라 본다. 주형으로 이용되는 magadiite와 kenyaite 같은 충상 실리케이트는 알루미

노 실리케이트로 이루어진 대부분의 천연점토광물과는 달리 순수 이산화규소로 이루어진 결정성 화합물로서 규산나트륨을 원료로 알칼리 분위기에서 대량 수열합성이 가능하다[10,11].

본 실험은 magadiite 주형에 PFO (pyrolyzed fuel oil)와 소량의 유기코발트(Cobalt(II)-ethylhexanoate) 혼합물을 충간삽입하고 열분해한 후, 주형을 용출 제거함으로서 다공성흑연을 제조하고자 하였다. 카본 원료는 열처리에 의해 탄화될 수 있는 통상의 유기물이 이용될 수 있지만, PFO는 나프타 열분해 공정의 부산물로서 다환족 탄화수소가 60% 이상인 거의 순수한 카본 화합물로써 재활용할 수 있다는데 의미가 있다. 선행연구자들은 촉매로서 니켈 혹은 코발트의 질산염을 사용함으로서 수용성 탄소원료를 사용할 수밖에 없었다. 본 연구에서 사용한 유기코발트는 PFO와 같은 오일과 잘 혼합되며, 열분해 과정에서 금속 코발트로 환원되어 흑연의 결정화를 촉진하게 된다.

충상 실리케이트를 주형으로 합성한 흑연은 상대적으로 큰 비표면적과 중기공성을 나타낸다는 측면에서 기존의 천연 혹은 합성흑연과 뚜렷이 구별된다고 볼 수 있다. 차세대 에너지원으로 개발 중인 각종 연료전지, 이차전지의 전극소재는 좋은 전기전도도뿐만 아니라 백금, 루테늄 등의 촉매금속이 잘 지지될 수 있어야 한다. 따라서 넓은 비표면적 뜻지않게 기공크기가 매우 중요한 요소이며[12], 이러한 측면에서 다공성 흑연의 용용이 기대된다고 할 수 있다. Magadiite 주형과 PFO의 혼합비율, 열분해 온도, 그리고 열분해시간을 변화시키면서 흑연의 입자모양, 비표면적, 그리고 구조를 SEM, BET, XRD 분석을 통

† 주 저자(e-mail: oykwon@yosu.ac.kr)

하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료

주형으로 사용할 magadiite의 합성원료로서 sodium silicate (Shinhung, 38%),  $H_2SO_4$  (Oriental chemical, 99%) 그리고 NaOH (DC chemical, 98%)를 사용하였다. 탄소원료로 이용된 PFO (호남석유화학)는 평균분자량이 대략 8000 정도의 지방족과 방향족 탄화수소의 혼합물로서, 비점이 288 °C 이하인 탄화수소가 67%이고, 288 °C 이상이 33%로 구성되며, 그 중 60% 이상이 방향족으로 구성된다. 또한 50 °C에서 점도는 3800~4200 cps이며, 불순물로서 황이 0.1~0.2%, 질소가 20~40 ppm 포함되었다. 용매로서 톨루엔(Junsei, 99.5%)을, 그리고 실리케이트 주형의 용출 제거를 위해서 HF (DC chemical, 48%)를 사용하였다. 촉매로서 Cobalt(II)-ethylhexanoate, (Aldrich, 98%)를 이용하였다.

### 2.2. Magadiite의 합성

Na-magadiite는 sodium silicate를 원료로 이용하는 Kwon *et al.*[10]의 방법을 적용하였다.  $H_2SO_4$ 용액(10%) 250 mL를 70~80 °C의 온도에서 잘 저어주면서, 여기에 sodium silicate용액(38%) 250 g을 pH 6~7에 도달할 때까지 서서히 첨가하여 실리카를 침전시켰다. 여기에 중류수와 NaOH를 추가하여  $SiO_2 : NaOH : H_2O$ 의 몰 비가 1:0.3:33.3이 되도록 조정한 후, stainless steel autoclave에 넣고 160 °C에서 72 h 동안 수열 반응시켰다. 반응물을 여과한 후, 중류수로 3회 이상 세척하여 과잉으로 남아있는 염과 알칼리를 제거하고 40 °C에서 건조하여 Na-magadiite를 얻었다.

### 2.3. 다공성 흑연의 제조

PFO는 톨루엔을 첨가하여 점도 조절된 것(PFO: 톨루엔의 중량 비 = 3:1)을 사용하였다. 먼저 유기코발트에 함유되어 있는 코발트와 PFO의 무게비가 Co/PFO = 0.1이 되도록 첨가하고 교반기를 이용하여 30 min 동안 잘 혼합한다. Na-magadiite 주형을 PFO-유기코발트 혼합물을 대하여 0.33 무게비로 분산시킨 후, 40 °C에서 약 20 h 방치하여 PFO가 주형의 충간에 침투하도록 유도한다. 주형-PFO-유기코발트 혼합물을 alumina-boat에 넣고 tube furnace에서 3 L/min로 질소를 흘려주면서 900~1100 °C에서 열분해 시켰다. 이때 승온 속도는 4 °C/min를 유지하였다. 소성된 시료 1 g을 48% 불산 용액 10 mL에 분산시키고 6 h 이상 교반하여 실리케이트 주형을 용출하고 여과, 세척하여 80 °C에서 건조하였다.

### 2.4. 특성분석

주형을 비롯한 흑연의 d-spacing은  $CuK\alpha$ , 40 kV, 40 mA, Ni-filter 조건의 광원이 장착된 X-ray powder diffractometer (Rigaku, D/MAX-IIIB)를 이용하였으며, 1.5~60° 범위에서 0.02° 간격으로 주사속도 4%/min로 측정하였다. 또한 scanning electron microscope (Philips, XL 30S FEH, XL V.5.50)를 사용하여 입자크기 및 형상을 관찰하였다. 시료의 비표면적은 자동흡착장치(Micrometrics, ASAP 2010)를 사용하여 액체질소 온도(77 K)에서 질소가스 흡/탈착 자료로부터 구하였다. Energy dispersive X-ray spectrometer (Phoenix, EDAX V.3.)를 이용하여 충상카본의 화학조성을 확인하였다.

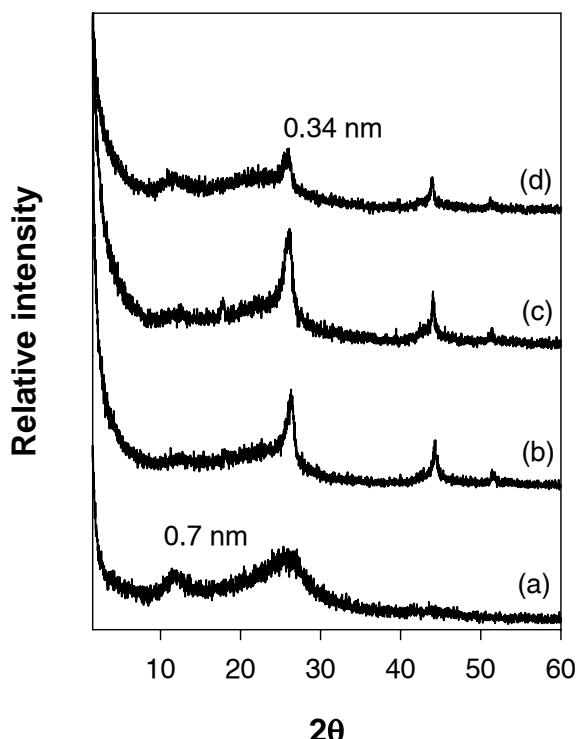


Figure 1. XRD patterns of PFO-Co/Na-magadiite mixtures calcined during 3 h at 900 °C. (a) 1:3 (no Cobalt), (b) 1:3, (c) 1:2, (d) 1:1.

## 3. 결과 및 고찰

Magadiite는 두께가 약 20 nm이고, 높이가 10  $\mu m$  정도의 독립된 개개의 옆(plate)들이 장미꽃 모양의 다발을 이루는 독특한 구조로서 개개의 옆들은 약 1.1 nm 두께의 층들로 구성된다. Magadiite의 층과 층 사이의 2차원적 공간은 유동적인 확장이 가능하며 다양한 크기와 입체구조를 갖는 이온 혹은 유기물질을 충간삽입 시킬 수 있다. 또한 충내 공간은 나노 차원의 고립된 반응기로서 역할을 할 수 있다[13,14]. 이러한 특성을 이용하여 카본원료를 magadiite의 층과 층 사이에 충간삽입하고 열 분해시켜 흑연 박막을 형성시킨 후 실리케이트 골격을 용출 제거함으로써 다공성 흑연을 얻을 수 있다. 이때 실리케이트로 채워졌던 흑연박막과 박막사이가 0.7~1.0 nm 높이의 2차원 공간을 형성하게 된다.

Figure 1은 Na-magadiite와 유기코발트-PFO 혼합물의 무게비를 변화시키면서 900 °C에서 3 h 동안 열분해 했을 때 나타나는 XRD 피크의 변화를 보여주며, 유기코발트를 첨가하지 않은 경우(a)에는 나타나지 않던 흑연피크( $d$ -spacing = 0.34 nm)가 관찰된다. 이것은 코발트가 흑연결정 형성에 있어서 촉매로 작용할 수 있음을 보여준다. 일반적으로 카본 전구체가 흑연으로 상변화를 일으키기 위해서는 2000 °C 이상의 온도에서 장시간의 반응을 요하지만, 코발트 혹은 니켈을 촉매로 이용할 경우 900 °C의 낮은 온도에서 흑연이 생성된다는 연구사례가 보고된 바 있다[8]. Figure 2는 Na-magadiite에 대한 유기코발트-PFO의 무게비가 1:3인 시료를 900 °C에서 각각 18 h와 24 h 동안 열분해 했을 때 나타나는 피크변화를 보여준다. 열분해시간이 24 h으로 늘어나면 흑연피크가 뚜렷이 증가하여, 흑연의 결정성이 증가함을 알 수 있다.

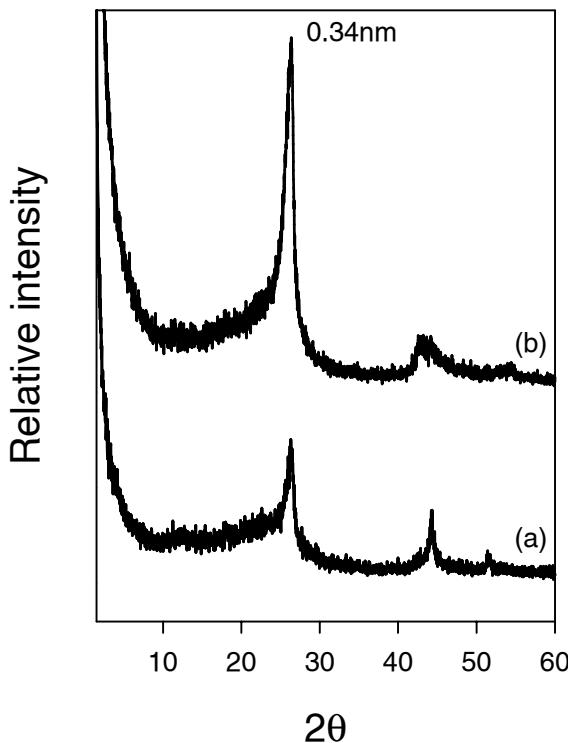


Figure 2. XRD patterns of porous graphite prepared at different pyrolysis times at 900 °C (Weight ratio of PFO-Co for Na-magadiite = 1 : 3). (a) 18 h, (b) 24 h.

Figure 3은 Na-magadiite에 대한 유기코발트-PFO의 무게비가 1:3인 시료의 열분해온도를 1100 °C로 올렸을 때 페크변화를 보여준다. 결정화도는 열분해시간보다 온도에 더 큰 영향을 받는다는 사실을 확인해 준다. 그러나 소성온도를 1350 °C까지 올릴 경우  $\text{Si}_3\text{N}_4$  페크가 관찰되었다. 충상 실리케이트 골격을 이루는  $\text{SiO}_2$ 가 PFO에 의해 환원되면서 질소와 반응한 결과로 보여진다.

Figure 4는 Na-magadiite와 유기코발트-PFO의 혼합 비율, 소성온도에 따른 흑연결정의 다양한 모양을 나타낸 SEM 사진이다. PFO의 혼합비율이 높으면 판상의 입자들이 서로 뒤엉켜 있으며, 낮은 혼합비율에서 잘 분리된 판상입자가 형성됨을 알 수 있다. 이것은 혼합비율을 적절히 조절하면 흑연입자의 크기와 모양을 제어할 수 있음을 지적해 준다.

Figure 5는 PFO-유기코발트/Na-magadite = 3, 그리고 1100 °C에서 3 h 동안 열처리하여 얻은 흑연에 대한 BET흡착 등온선을 대표적으로 나타낸 것이다. 전형적인 II 타입 유형의 흡착 등온선을 보여준다. 표면적의 구성비를 분석해 보면 미세기공이  $161 \text{ m}^2/\text{g}$ , 중 기공과 거대기공을 합한 값이  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 로서 미세기공이 주를 이루는 것처럼 보인다. 그러나 전체 기공 부피는  $0.36 \text{ m}^3/\text{g}$ 이며, 그 중 미세기공이  $0.07 \text{ m}^3/\text{g}$ , 중 기공과 거대기공을 합한 값이  $0.29 \text{ m}^3/\text{g}$ 로서 중 기공과 거대기공이 많은 부분을 차지하고 있는 것으로 추측된다. 특히 hysteresis loop는 이러한 해석의 타당성을 뒷받침한다고 볼 수 있다. PFO와의 혼합비율 그리고 소성시간, 소성온도에 따른 비표면적의 변화를 Table 1에 종합적으로 나타내었다. PFO-유기코발트/주형 = 3에서 3 h 소성 시 비표면적이 상대적으로 높게 나타나며, 또한 PFO의 혼합비율이 증가하면 오히려 비표면적이 낮아짐을 볼 수 있다.

본 실험에서 합성한 흑연의 비표면적( $261 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ )은 일반적인

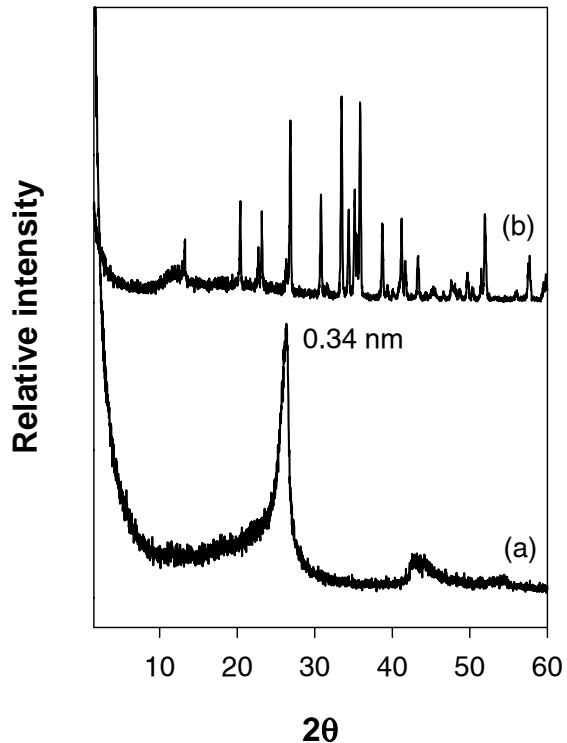


Figure 3. XRD patterns of porous graphite calcined during 3 h at different pyrolysis temperatures (Weight ratio of PFO-Co for Na-magadiite = 1 : 3) (a) 1100 °C, (b) 1350 °C.

Table 1. BET Surface Areas of Samples Prepared at Various Mixing Ratio, Pyrolysis Temperatures and Pyrolysis Time

Template	PFO/Temp. (weight ratio)	Pyrolysis temperatures (°C)	Pyrolysis time (h)	Surface areas ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Na-magadiite	3	900	3	400
			18	304
			24	280
	2	900	3	360
			3	325
	1	900	3	325
			3	261
	3	1100	3	261
			3	261

흑연의 비표면적( $70 \text{ m}^2/\text{g}$ )과 크게 비교된다. 충상 실리케이트를 주형으로 합성한 흑연은 상대적으로 큰 비표면적과 중기공성을 나타낸다는 측면에서 기존의 천연 혹은 합성흑연과 뚜렷이 구별된다고 볼 수 있다. 각종 원료전지, 이차전지의 전극재료는 높은 전기전도도뿐만 아니라 백금, 루테늄 등의 촉매금속이 잘 지지될 수 있어야 한다. 따라서 넓은 비표면적 못지않게 기공크기가 매우 중요하며, 이러한 측면에서 다공성 흑연의 용용이 기대된다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

나노차원의 2차원 공간을 가지며, 중간거리가 유동적으로 축소 또는 확장될 수 있는 magadiite주형에 PFO와 유기코발트 촉매를 동시 충간 삽입하여 900~1100 °C의 낮은 온도에서 열분해하여 성공적으로 흑연을 합성할 수 있었다. 흑연의 결정성은 소성시간이 길수록, 소성온도가 높을수록 향상되었다. 흑연의 기공특성은 II 타입 유형의 흡

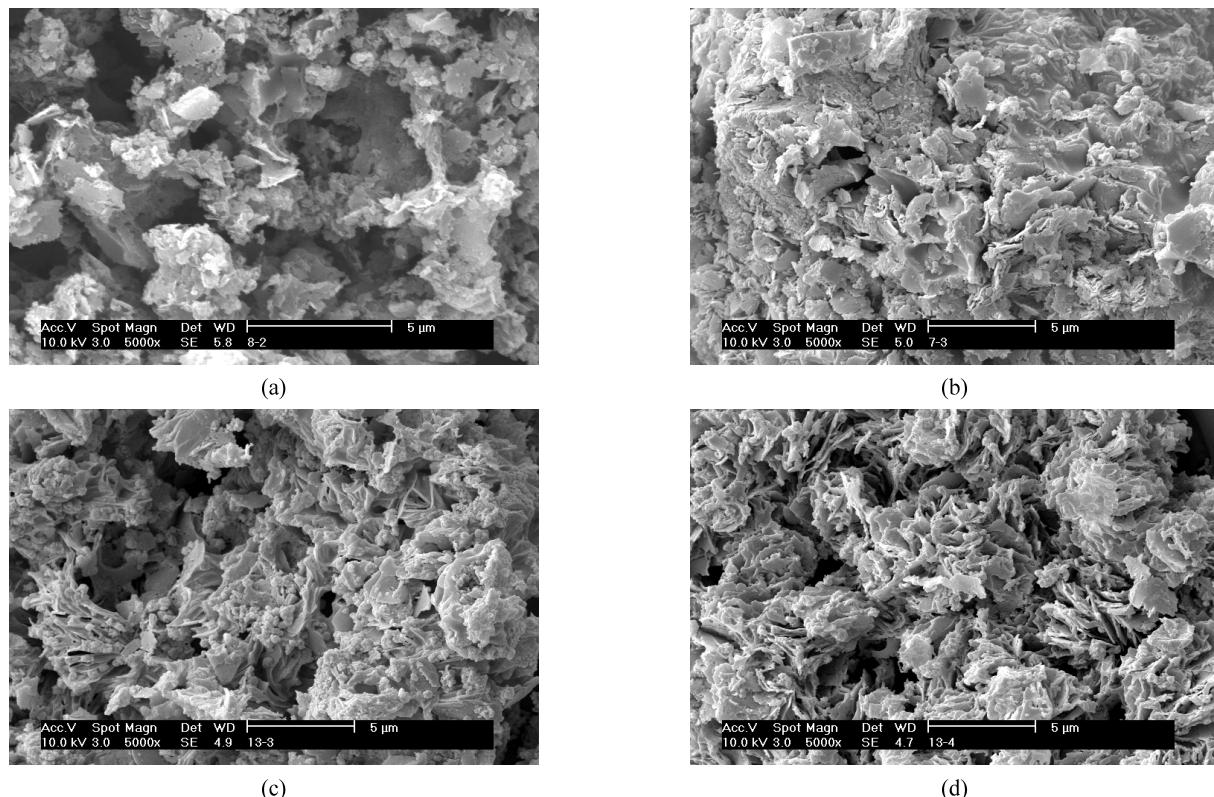


Figure 4. SEM images of porous graphite by various weight ratios and pyrolysis temperatures. (a) 1 : 3, (b) 1 : 3, (c) 1 : 2, (d) 1 : 1 (a, c, d = 900 °C, b = 1100 °C).

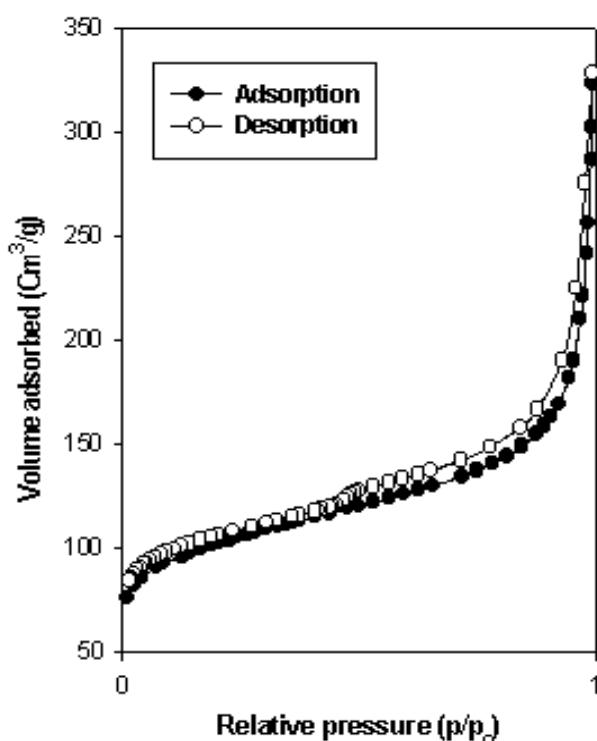


Figure 5. Nitrogen adsorption isotherm for porous graphite calcined for 3 h at 1100 °C (Weight ratios of PFO-Co for Na-magadiite = 1 : 3).

작 등온선을 나타내며, 기공부피를 고려할 때, 중간 혹은 거대기공이 주를 이룬다고 판단된다. 이것은 흑연 층과 층 사이의 실리케이트 골격이 제거됨으로 인한 일정한 간격의 공간이 기공을 형성한 데 따른 결과로 해석된다. 최적 비표면적을 얻기 위해서는 PFO의 혼합비율, 열처리 온도와 시간의 조절이 필요함을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. H. M. Cheng, Q. H. Yang, and C. Liu, *Carbon*, **39**, 1447 (2001).
2. E. Poirier, R. Chahine, P. Benard, D. Cossement, L. Lafi, E. Melancon, T. K. Bose, and S. Desilets, *Appl. Phys. A.*, **78**, 961 (2004).
3. J. Lee, S. Han, and T. Hyeon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 483 (2004).
4. M. Inagaki, K. Kaneko, and T. Nishizawa, *Carbon*, **42**, 1401 (2004).
5. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001).
6. G. G. Park, R. H. Yang, Y. G. Yoon, W. Y. Lee, and C. S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 645 (2003).
7. N. M. Rodriguez, A. Chambers, and R. Terry K. Baker, *Langmuir*, **11**, 3862 (1995).
8. S. Han, Y. Yun, K. W. Park, Y. E. Sung, and T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **15**, 1922 (2003).
9. O. Y. Kwon and K. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 1561 (2003).
10. E. I. Jeong, S. Y. Jeong, M. W. Han, and O. Y. Kwon, *Bull.*

- Korean Chem. Soc.*, **14**, 927 (2003).
11. E. I. Jeong, S. Y. Jeong, and O. Y. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 973 (2003).
12. G. G. Park, T. H. Yang, Y. G. Yoon, W. Y. Lee, and C. S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 645 (2003).
13. O. Y. Kwon and K. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 25 (2004).
14. E. I. Jeong, S. Y. Jeong, and O. Y. Kwon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 973 (2003).