

## 탄소섬유의 비표면적 증가

이덕우·이진기·이보성·유승곤

충남대학교 화학공학과  
(1989년 5월 8일 접수, 1989년 9월 5일 채택)

## Increase of Specific Surface Area of Carbon Fiber

D.W. Lee, J.K. Lee, B.S. Rhee, and S.K. Ryu

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National Univ.  
(Received 8 May 1989; accepted 5 September 1989)

### 요 약

등방성 피치계 탄소섬유에 질소와 과열수증기의 혼합가스를 통과시켜 활성화하면 접촉시간 및 처리온도에 비례하여 중량감소가 발생되어 탄소섬유의 비표면적이 크게 증가하여 최고  $2020 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 보이는 활성화 탄소섬유를 얻을 수 있었다. 비표면적의 증가는 과열 수증기에 의하여 탄소섬유 표면의 미세공이 중간 세공 크기로 커져서 탄소섬유의 내부 공간이 밖으로 노출되었기 때문으로 믿어지며, 일정온도에서 처리되면 중량감소와 비표면적은 직선관계를 보인다.

**Abstract**—Isotropic pitch-based carbon fiber was activated with the mixture of nitrogen and super heated water vapor to increase the specific surface area and some activated carbon fiber shows a specific surface area of  $2020 \text{ cm}^2/\text{g}$ . The increase of specific surface area seems to be caused by the enlargement of micropores of fiber surface to mesopores, and it is believed that parts of inner pores have been exposed to outside. The weight loss of carbon fiber was proportional to activation time and temperature. The specific surface area of carbon fiber was linearly proportional to the weight loss at constant activation temperature.

### 1. 서 론

Bennett와 Johnson[1]은 탄소섬유는 불규칙하게 겹친 미세섬유 단위들로 이루어진 탄소판들이 주름잡혀 중첩된 구조로 되어 있으며, 이 불규칙한 겹침이 미세섬유 사이에 빈 공간을 가지게 하여 탄소섬유의 내부 공간을 이룬다고 기술하였다.

Spencer 등[2]은 탄소섬유의 표면을 이루는 최외각 탄소판은 무수한 미세공이 있는 그물망 조직으로 되어 있는데, 이들 미세공의 평균 크기는  $0.258\text{--}1.5 \text{ nm}$ 로 너무 작아서 일반적인 방법으로는 비표면적을 올바르게 측정할 수 없다고 보고하였다. Bobka와 Lowell[3]은

$1200^\circ\text{C}$  이하의 낮은 온도에서 생산된 탄소섬유를 높은 온도로 가열하면 이 미세공들은 녹아 없어져 비표면적이 월등히 감소함을 보고하였는데, Perret와 Ruland[4]는 이러한 변화는 온도의 영향보다도 탄소섬유가 어떠한 출발물질로 어느 온도에서 만들어졌는가에 더 큰 영향이 있음을 지적하였다.

Bansal과 Chhabra[5] 등은 탄소섬유를 여러 가지로 산화적 처리하면 표면적이 다소 증가함을 발표하였다. 그러나 이들 연구들은 대부분 탄소섬유의 표면을 처리하여 탄소-탄소 복합재료를 만들 때의 결합재와의 결합력을 증강시키는데 목적이 있어서 표면의 공극이나 작용기 등에 관한 언급은 다소 있었으나, 표면의 조

직 변화나 산화성 가스에 의한 반응 메커니즘에 관하여 보고한 자료는 찾아보기 힘들다.

본 연구는 낮은 온도에서 생산된 등방성 핏치계 탄소섬유의 표면에 짧은 시간 동안 과열 수증기를 쪼여 미세공을 크게 하면 내부의 무수한 세공들이 외부와 통하여 비표면적이 대폭 증가할 것이라는 확신을 가지고 여러 가지 변수에 대한 비표면적을 측정할 것이며, 탄소섬유의 중량감소량과 비표면적과의 관계를 살펴보고자 한 것이다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용된 재료는 등방성 석유피치계 탄소섬유로서 본 실험실에서 개발한 핏치 precursor를 용융방사하여 얻은 핏치섬유를 250-300°C에서 3시간 동안 안정화시킨 후, 질소분위기에서 10°C/min로 승온하면서 1000°C까지 탄화하여 만든 것이다. 섬유의 평균 직경 14.5  $\mu\text{m}$  밀도는 1.65g/cm<sup>3</sup>, 인장강도 72 kg/mm<sup>2</sup>이며, 이것을 약 3cm 되게 절단하여 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

개략적인 실험장치를 Fig. 1에 도시하였다. 80 mesh 스테인레스 스틸 원통형 시료통(24 mm 직경, 80 mm 길이)에 일정량의 시료를 채우고 전기로 가열되는 석영관(27 mm 직경, 650 mm 길이) 내로 삽입한다. 석영관은 900°C까지 승온하는데 약 1시간이 소요되며 실험 온도까지는 미리 예열시킨다.

또한 시료를 넣기 전부터 질소와 과열 수증기를 가스 혼합 및 예열장치에서 혼합하고 약 700°C로 예열시켜 석영관에 공급한다. 그리고 반응온도, 반응시간, 수증

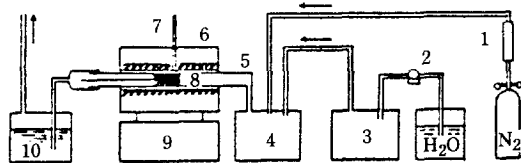


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

1. Flow meter
2. Peristaltic pump
3. Steam generator
4. Gas mixing and preheating mantle
5. Quartz tube
6. Activation furnace
7. Thermocouple
8. Sample pot
9. Temperature controller and recorder
10. Absorber

기 유입량 등을 달리하면서 탄소섬유의 표면을 처리한다.

각 실험에서 반응이 완료되면 시료통을 꺼내어 데시케이터에 넣어 상온까지 냉각시킨 후 시료의 중량감소를 평량한다. 그리고 비표면적은 BET 비표면적 측정장치(Cahn 2000, U.S. A)를 사용하여 측정하였고, 표면 사진은 SEM(DS-130 Japan)을 사용하여 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응에 의한 중량감소

반응온도를 900°C, 질소 공급량을 1800 ml/min로 고정한 채 과열 수증기와 질소의 유입량비를 0.0-0.66으로 변화시키면서 반응시간에 대한 중량감소를 측정할 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 질소만 통과시킬 경우에 탄소섬유에 중량감소가 발생하였다. Bobka와 Lowell[3]은 셀룰로오스계 탄소섬유를 높은 온도에서 열처리하면 표면에 나타나 있는 대부분의 세공들은 닫혀져 녹아 없어지며, 표면의 세공도가 낮아짐을 관찰했으나, 그 이유는 밝히지 않았다. 그 후 Donnet[6]은

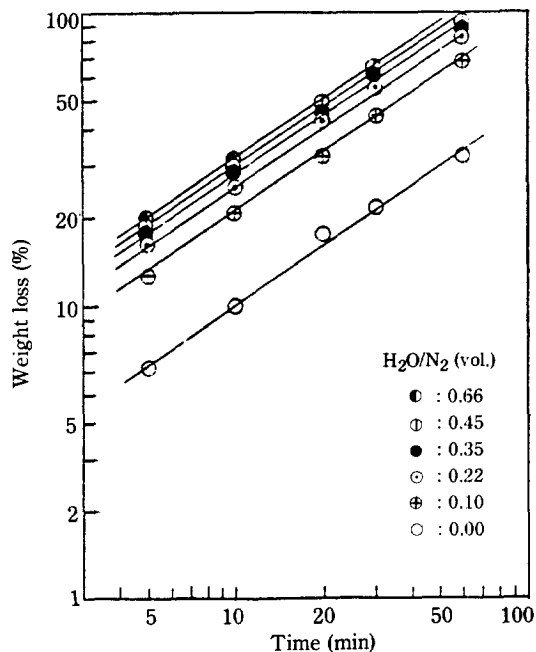


Fig. 2. Weight loss of CF with respect to activation time at 900°C.

일반적으로 낮은 온도에서 처리된 탄소섬유의 세공은 크기가 작으나 탄화된 재료 전체에 걸쳐 무수히 많고, 이 탄소섬유를 높은 온도로 처리하면 세공의 크기가 훨씬 커지나 그 숫자는 감소하는데, 이것은 낮은 온도에서 생산된 탄소섬유는 아직 구조가 불완전하여 높은 온도로 가열하면 탈수소화 반응을 하면서 탄화가 더 진행되기 때문이라고 보고하였다.

본 실험의 결과는 원료가 약 800°C의 낮은 온도에서 처리된 등방성 핏치계 탄소섬유이므로 Donnet의 설명대로 아직 탄화가 덜 된 부분이 있어서 900°C에서 열처리하는 동안 이 부분이 탄화하면서 CO, CO<sub>2</sub>의 방출 및 탈수소화 반응이 진행되었기 때문에 질소 분위기만으로도 중량감소가 발생한 것으로 믿어진다.

1500°C에서 생산된 PAN 계 탄소섬유를 같은 조건에서 950°C까지 분석한 결과 1.8%의 중량감소를 보인데 비하여 본 실험에 사용된 핏치계 탄소섬유의 TGA 분석은 450°C에서부터 서서히 중량감소가 시작되었고, 900°C에서는 약 25%의 중량감소를 보인 것도 이를 뒷받침하고 있다.

Donnet[6]는 또한 여러 회사에서 생산된 탄소섬유들이 모두 꽤 많은 양의 산소와 미량의 수소 및 질소를 포함하고 있는데, 산소 원자들은 주로 탄소판들의 측면 또는 모퉁이에 있는 탄소 원자들과 결합되어 있고, 이들이 산화성 기체들과 반응하면 탄소섬유는 탄소판들의 측면축을 따라 홈이 파이거나 벗겨져 나간다고 보고하였다. 어떻게 해서 이들 산소-탄소 결합부분이 탄소섬유의 구조를 이루고 있는지는 아직까지 정확히 밝혀지지 않았으나, Bansal 등[7]이 PAN 계 탄소섬유를 1200°C까지 가열한 결과 약 700°C까지는 미량의 CO<sub>2</sub>가 방출되고 CO는 약 600°C부터 발생하여 1000°C에서 방출이 끝났다고 보고하였다. 이것은 탄소섬유 구조를 이루고 있는 산소-탄소 결합이 서로 다른 작용기로 존재함을 뜻하며, 열안정성도 다름을 뜻한다. 또한 핏치계 탄소섬유도 탄화시 CO 및 CO<sub>2</sub>가 방출됨을 시사하고 있다.

Fig. 2는 질소에 수증기를 동반시킬 경우 중량감소량이 훨씬 증가함을 보이고 있다. 그리고 감소속도는 점차 줄어들지만 수증기 유입 비율이 증가함에 따라 중량감소량이 더 많음을 알 수 있다. 즉, 수증기는 새로운 화학반응을 유발하고 있다. 이에 대하여 일본 탄소재료학회[8]는 탄소섬유를 수증기와 불활성가스의 혼합가스로 열처리하면 CO와 H<sub>2</sub>가 발생함을 기술하였다. 그러나 그 이외에는 이들의 반응 메카니즘에 대하여 언급된 연구결과가 없다. 한편 Fig. 3은 수증기만을 공급한

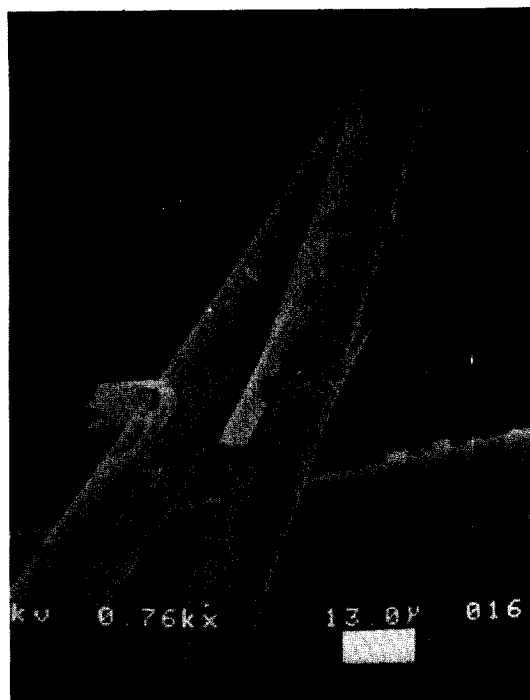


Fig. 3. Surface of carbon fiber activated by steam at 900°C, 30 min.

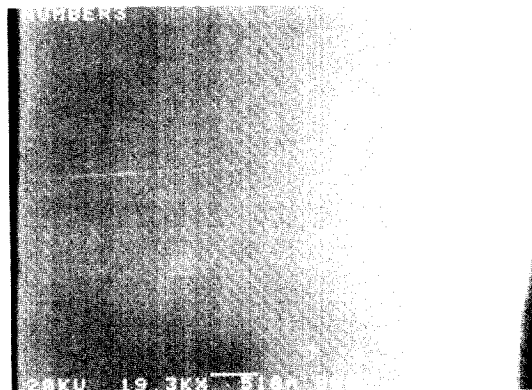


Fig. 4. Surface of carbon fiber activated by mixture of steam and nitrogen (H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>=0.45) at 900°C, 30 min.

경우의 사진으로서 수증기량이 너무 많이 공급되면 반응이 격렬하게 일어나서 표면에 세공을 만들기보다는 증착된 탄소판들이 벗겨져 나감을 알 수 있다. 따라서 중량감소를 줄이고 표면적을 증가시킬 목적의 반응을 원한다면 수증기량을 소량으로 통과시키되 불활성가스로 이들을 잘 분산시켜 탄소섬유의 표면에 골고루 반응점들이 생기게 하여 균일하고 많은 중간 세공을 얻도록

**Table 1. Chemical compositions of pitch-based carbon fiber and its activated carbon fiber**

	C	H	O	N
Carbon fiber	90.89	1.32	7.31	0.48
Activated carbon fiber	92.70	0.92	6.27	0.11

해야 하겠다.

Fig. 4는 수증기량/질소량을 0.45로 유지하고 처리한 경우의 탄소섬유의 표면을 약 20,000배로 확대하여 촬영한 것으로 Fig. 3과 같이 겹질이 벗겨져 나가는 현상이 발견되지 않으며, 반응이 없었던 것처럼 표면이 매우 매끈하게 보인다. 그러나 Fig. 2에서 알 수 있듯이 중량감소가 많음으로서 표면이나 내부 관상에 많은 손상이 있음을 판단할 수 있으며, 이들 손상은 20,000배의 확대에서도 관찰이 쉽지 않으므로 아주 작은 세공들로 이루어졌을 것으로 판단된다.

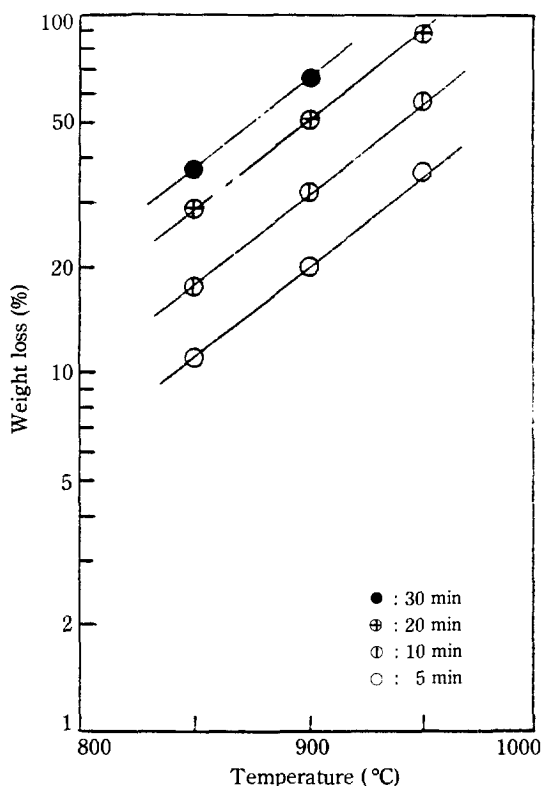
Economy와 Lin[9]은 페놀수지계 탄소섬유를 표면 처리하면 직경이 약 7-16 Å 범위에 있는 세공들이 생긴다고 보고하였고, Yum[10]은 셀룰로오스계 탄소섬유를 건조 공기로 산화하면 전자현미경으로는 관찰할 수 없었으나 표면에 직경 0.8-1.3 nm 크기의 미세공이 존재함을 계산해냈다. 그러나 Yum에 의한 미세공의 크기는 표면 뿐만이 아니라 내부 미세공을 포함한 평균 치인 듯하다.

Table 1은 원료 탄소섬유와 수증기량/질소량을 0.45로 유입하는 상태에서 900°C, 30분간 반응시킨 활성탄소섬유를 각각 원소분석한 결과로서 활성탄소섬유는 탄소의 비율이 높아진 반면 다른 원소들은 감소하였음을 알 수 있다.

그러나 이 자료만으로는 아직 그럴듯한 반응식을 세우기는 부족하다. 특히 반응온도가 다르면 원소분석 값들이 달라지기 때문이다.

Fig. 2에서 일정한 온도에서의 중량감소량(W)은 반응시간(t)에 대하여  $W = Kt^{0.672}$ 의 관계를 가졌으며, 이러한 관계는 수증기를 동반하거나 동반하지 않거나 같았다. 그리고 K는 그림의 절편값으로서 수증기량에 따라 변하고 있다. Djuricic Lj[11]는 비스코스레이온계 탄소섬유를 활성탄소섬유로 처리하는 과정에서 역시 중량감소는 처리시간에 따라 증가하며, 30분의 반응에서 약 85%의 중량감소가 있었음을 보고하였다.

Fig. 5는 수증기량/질소량을 0.45로 유지한 채 반응온도를 달리하면서 중량감소를 측정한 결과로 온도상승에 따라 중량감소가 급격히 증가하며, 가스와 반응이



**Fig. 5. Weight loss of CF with respect to temperature.**

Volume ratio of gas mixture ( $H_2O/N_2$ ); 0.45

온도에 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Djuricic Lj 및 Capon 등[12]의 PAN 계 탄소섬유의 고온처리 결과와도 거의 일치하고 있다.

한편, 그림으로부터 반응초기의 중량감소 속도가 반응시간에 대하여 일정한 부분을 취하여 Arrhenius식에 의거 온도변화에 대한 활성화 속도의 관계를 도시하면 Fig. 6과 같은 결과를 얻게 되며, 그림의 기울기로부터 활성화에너지를 계산한 결과 약 140.2 Joule/mole을 얻었다. 이 수치는 Djuricic Lj의 계산치인 127.3 Joule/mole과 별 차이가 없다. Fig. 5로부터 온도(T) 변화에 대한 중량감소는  $W = 10^{0.005T}$ 의 관계를 가짐을 알 수 있다. Fig. 7은 수증기량/질소량의 유입량비(F)를 변화시키면서 중량감소를 측정한 결과로 탄소섬유의 중량감소는  $W = F^{0.212}$ 의 관계를 나타내었다.

이상의 결과로부터 반응시간(min), 반응온도(°C) 및 혼합기체 유입량비를 조작변수로 하는 중량감소(%)에 대한 실험식은  $W \approx 0.00024t^{0.672}F^{0.212}10^{0.005T}$ 와

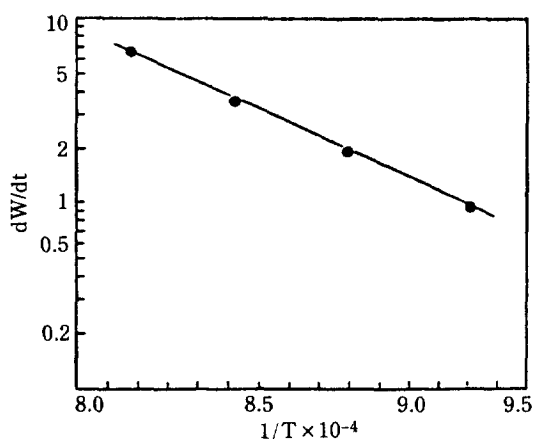


Fig. 6. Arrhenius plot of CF activation.  
Volume ratio of gas mixture ( $H_2O/N_2$ ); 0.45

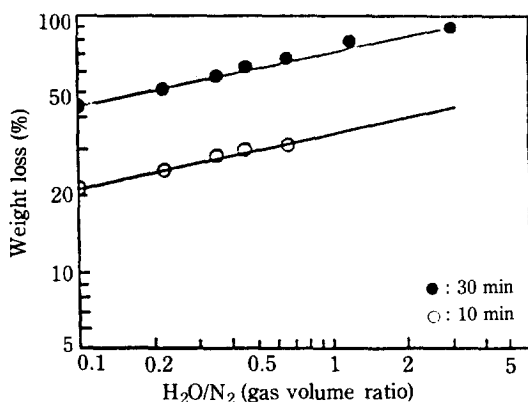


Fig. 7. Weight loss of CF with respect to gas volume ratio at  $900^\circ\text{C}$  for 30 min and 10 min.

같았으며, 이 실험식으로부터 실험 범위내에서 등방성 핏치계 탄소섬유의 중량감소를 예측할 수 있고, 실제의 측정치와 계산치와의 오차범위는  $\pm 3\%$  이내이었다.

### 3-2. 비표면적

Bobka와 Lowell[3]은 셀룰로오스계 탄소섬유의 비표면적은  $260\text{ m}^2/\text{g}$ , VyB계 탄소섬유의 비표면적은  $340\text{ m}^2/\text{g}$ 이라고 보고하였고, Economy와 Lin[9]은 페놀수지계 탄소섬유를 활성화하여 비표면적이  $600$ – $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 인 활성탄소섬유를, Yum[10]은 셀룰로오스계 탄소섬유로부터 비표면적이  $1248\text{ m}^2/\text{g}$ 인 활성탄소섬유를, 일본의 한 특허[13]는 핏치계 탄소섬유로부터  $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 흡착능력이 아주 우수한 활성탄소섬유를 개발하였다는 보고가 있다.

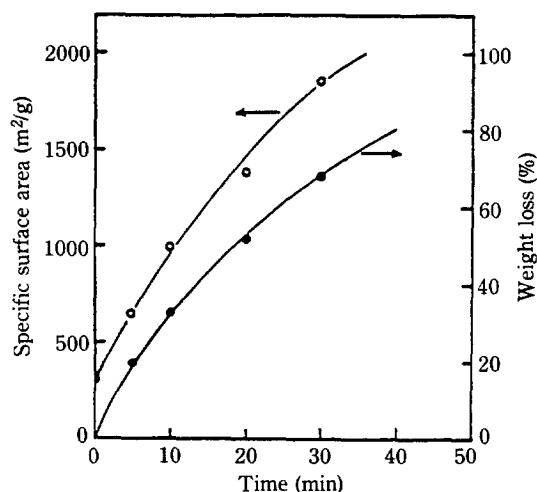


Fig. 8. Specific surface area and weight loss of carbon fiber with respect to activation time at  $900^\circ\text{C}$ ,  $H_2O/N_2=0.66$ .

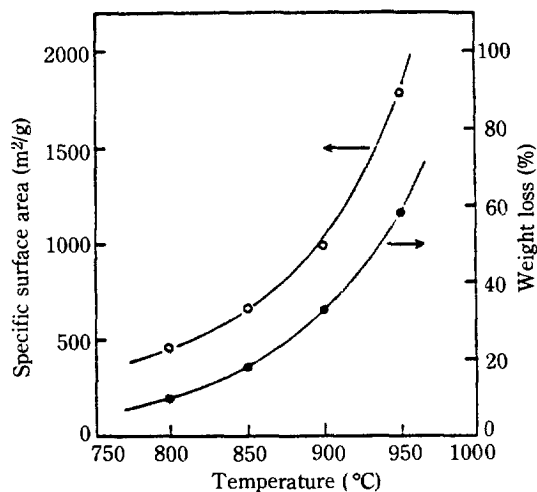


Fig. 9. Specific surface area and weight loss of carbon fiber with respect to activation temperature for 10 min,  $H_2O/N_2=0.66$ .

본 실험에서는 핏치계 탄소섬유로부터  $2020\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 활성탄소섬유를 얻음으로서 이제까지 제시된  $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 을 약 70%나 상회하는 결과를 얻었을 뿐만 아니라 처리방법의 개선으로 더 넓은 비표면적을 갖는 활성탄소섬유를 얻을 수 있음이 확인되었다.

Fig. 8-11에 반응시간, 반응온도 및 수증기량/질소량을 각각 달리하면서 활성화된 핏치계 탄소섬유의 비표면적을 도시하였다. 즉 Fig. 8에서는 비표면적과 중량감소량은 다른 조건들이 일정하다면 반응시간이 증가

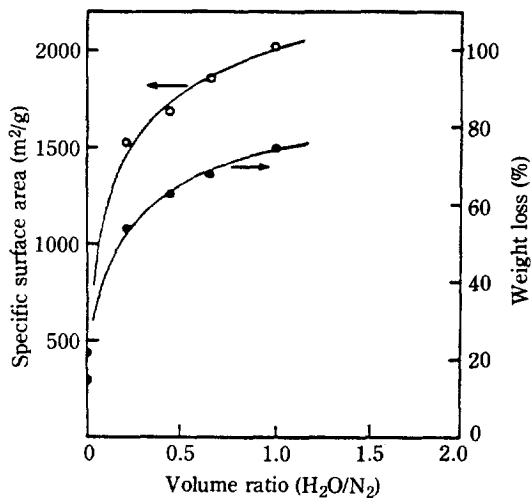


Fig. 10. Specific surface area and weight loss of carbon fiber with respect to volume ratio of gas mixture at 900°C, 30 min.

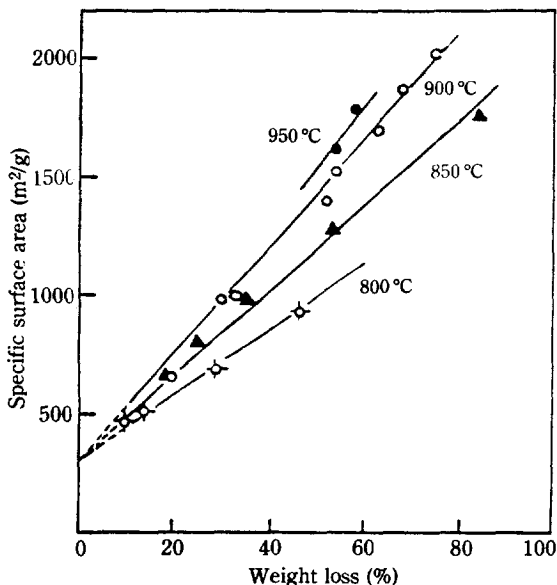


Fig. 11. Relationship between specific surface area and weight loss of carbon fiber.

함에 따라 처음에는 많은 증가를 보이다가 시간이 경과함에 따라 증가율은 떨어지고 있다. Fig. 9에서는 반응온도가 상승됨에 따라 비표면적과 중량감소량이 급격히 증가하고 있으며, Fig. 10에서는 수증기량이 증가함에 따라 비표면적과 중량감소량이 초기에는 급격히 증가하다가 충분한 수증기량에서는 변화율은 떨어지고 있다. Fig. 11에서는 중량감소량과 비표면적의 관계를 살펴본

것으로 Fig. 8-10에서 짐작할 수 있는 것과는 달리 중량감소량 자체는 비표면적과는 별 관계가 없었다. 그러나 반응온도가 일정한 경우는 다른 변수들이 서로 다르게 변하여도 중량감소량과 비표면적과는 직선관계를 보이고 있으며, 모든 직선들은 중량감소량이 없을 때 즉, 원료 탄소섬유의 비표면적인 300 m²/g을 절편으로 하고 있다.

이것은 반응온도가 일정하면 일정한 반응이 수행되고 반응온도가 높으면 또 다른 반응이 수반될 가능성을 내포하고 있다. 어떠한 중량감소량과 비표면적이 직접 비례하지 않는다는 것은 중량감소량을 적게 하고도 비표면적이 넓은 활성탄소섬유를 얻을 수 있음을 시사한다.

#### 4. 결 론

등방성 핏치계 탄소섬유를 800-950°C 범위에서 질소와 과열 수증기의 혼합기체에 노출시키면, 섬유의 표면 탄소판에 있는 무수한 미세공들이 균일한 중간세공(100-200 nm) 크기로 커지면서 섬유 내부의 미세공들이 외부와 관통하게 되어 원료에 중량감소가 발생함과 동시에 비표면적이 크게 증가한다.

그러나 중간 세공들도 200 nm 이하의 것들이므로 20,000배 확대의 전자현미경에서도 관찰이 되지 않았다. 이 반응의 활성화에너지는 약 140.2 Joule/mole 이었다. 중량감소와 비표면적은 반응온도 및 반응시간에 따라 비례하며, 900°C에서 30분간 활성화한 경우 약 1500-2000 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄소섬유를 얻을 수 있다. 특히 일정한 활성화온도에서는 다른 변수들에 크게 관계없이 비표면적은 중량감소에 선형으로 비례하였다.

#### REFERENCES

1. Bennet, S.C. and Johnson, D.J.: Proc. Fifth London Carbon and Graphite Conf., Vol. 1, Soc. Chem. Ind., London, p. 377, (1978).
2. Spencer, D.H.T., Hocker, M.A., Thomas, A.C., and Napier, B.A.: Proc. 3rd London Conf. on Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London, p. 467, 1971.
3. Bobka, R.J. and Lowell, L.P.: "Integrated Research on Carbon Composites Materials", AFML-TR-66-310, Part 1. Air Force Materials Laboratory, p. 145, (Oct. 1960).
4. Perret, J.B. and Ruland, W.: *J. Appl. Cryst.*, **3**, 525 (1970).

5. Bansal, R.C. and Chhabra, P.: *Indian J. Chem.* **20A**, 449 (1981).
6. Donnet, J.B.: *Carbon*, **20**, 267 (1982).
7. Bansal, R.C., Chhabra, P., and Puri, B.R.: *Indian J. Chem.*, **19A**, 1149 (1980).
8. 일본 탄소재료학회편: 활성탄 기초와 응용 (1982).
9. Economy, J. and Lin, R.Y.: *Appl. Polymer Symposia*, **29**, 199 (1976).
10. Yum, M.S.: M.S. Thesis, Chungnam National Univ., Korea, 1985.
11. Djuricic Lj. and Polovina, M.: *Proc. 4th Int. Carbon Conf., Baden-Baden*, p. 332, (1986).
12. Capon, A. and Maggs, F.A.P.: *Carbon*, **21**, 75 (1983).
13. Japan Patent 55-7540.