

불소화 메조페이스 핏치로 제조된 그래파이트 폼의 물리/화학적 특성

김지현 · 김도영 · 이형익* · 이영석†

충남대학교 정밀응용화학과
34134 대전광역시 유성구 궁동 220
*국방과학연구소

*34186 대전광역시 유성구 수남동 111

(2016년 6월 1일 접수, 2016년 8월 9일 수정본 접수, 2016년 9월 6일 채택)

Physical-Chemical Properties of Graphite Foams Produced with Fluorinated Mesophase Pitch

Ji-Hyun Kim, Do Young Kim, Hyung-Ik Lee* and Young-Seak Lee†

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

*The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, 111, Sunam-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 34060, Korea

(Received 1 June 2016; Received in revised form 9 August 2016; accepted 6 September 2016)

요 약

그래파이트 폼의 압축강도를 향상시키기 위하여 메조페이스 핏치를 공기분위기에서 산화안정화 한 후 다양한 불소 부분압으로 처리하였다. 불소화 처리된 메조페이스 핏치의 불소/탄소 표면화학 조성은 불소 부분압에 따라서 약 23.75%~61.48%의 범위를 가진다. 불소화 메조페이스 핏치기만 그래파이트 폼의 압축강도는 겉보기 밀도의 증가에 비례하여 증가되었다. 불소/탄소 표면화학 조성이 35.93%의 값을 갖는 메조페이스 핏치로부터 제조된 그래파이트 폼의 압축강도는 최대 2.93 ± 0.06 MPa의 값을 보여 주었으며, 이 값은 미처리된 메조페이스 핏치로부터 제조된 그래파이트 폼과 비교하여 27.95% 증가되었다. 이러한 결과는 표면에너지가 큰 불소 작용기로 인한 메조페이스 핏치간의 계면결합력이 그 압축강도를 증가시켰기 때문으로 여겨진다.

Abstract – In order to improve the compressive strength of graphite foams (GFms), mesophase pitch (MP) was stabilized in air atmosphere and then fluorinated at different conditions. The Fluorine/Carbon (F/C) in surface-chemical contents of fluorinated MP has range of 23.75%~61.48% according to the different fluorine partial pressure. The compressive strengths of GFms prepared from fluorinated MP were increased in proportion to the apparent densities. The compressive strength of the GFm produced from MP with 35.93% of F/C (%) showed maximum value in 2.93 ± 0.06 MPa, which was increased up to 27.95% than that of the GFm prepared from un-fluorinated MP. This result was attributed that the interface bonding between of MPs due to fluorine functional groups with high surface energy helped to improve compressive strength of the GFm.

Key words: Graphite foam, Mesophase pitch, Fluorination, Compressive strength

1. 서 론

현대사회에서 사용되는 전기 및 기계 장치의 효과적인 쿨링 시스템은 조밀한 표면으로부터 높은 열 유동을 제거하고, 그 장치를 낮은 온도로 지속적이고 효율적으로 유지하기 위하여 낮은 밀도, 높은 열전도도 및 높은 기계적 특성을 갖는 물질이 요구된다. 이러한 특성을 가지는 물질을 방열재료라 하는데, 방열재료에는 구리(Cu)와 알루미늄(Al)과 같은 금속, 세라믹 및 탄소재료 등이 사용되며, 이

방열재료는 배터리와 전극, 전자파차폐(electromagnetic interference, EMI), 오일 흡수, 염료 감응 태양전지, 잠열 에너지 저장(latent heat thermal energy storage, LHTES) 및 차량 냉각 등의 다양한 분야에서 응용되고 있다[1-5]. 이 방열재료 중에서 그래파이트 폼은 차세대 미래소재로 불리며, 그 효과가 우수한 편이나 다공성 구조를 가지고 있어서 낮은 강도 값을 가진다는 단점이 있다. 이러한 단점으로 인하여 그 응용분야가 제한됨에 따라 그래파이트 폼에 열적/기계적 물성이 높은 재료의 첨가 및 그래파이트 폼의 전구체로 사용되는 탄소물질에 표면처리를 통하여 계면결합력을 증가시켜서 기계적 물성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[6-11]. 특히, Li 등은 메조페이스 핏치로부터 그래파이트 폼을 제조하였으며, 그 열전도도를 향상시키기 위하여 용융된 메조페이스 핏치에 불소화 핏치를 첨

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가하는 연구를 수행하였다. 그 결과 용융된 메조페이스 핏치에 불소화 핏치는 계면활성제로 작용하여 표면장력이 감소되었으며, 이에 따라 그래파이트 폼의 결정구조가 발달되는 것을 보여주었다[9]. 또한 Delabarrel 등은 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbeads, MCMBs)에 직접 불소화를 통하여 반응시간을 변수로 하는 불소화 반응을 진행하였다. MCMBs는 불소화 반응시간이 증가됨에 따라 입자의 크기가 작아졌으며, 이에 따라 비표면적이 증가되었다. 이후 비표면적이 증가된 불소화된 MCMBs는 표면에너지가 증가되어 재결합이 형성되었으며, 이에 따라 그 크기가 1~3 μm 정도로 증가되는 것으로 나타내었다[6]. 이러한 결과들로부터 탄소물질에 불소화 표면처리에 의해 그 반응성이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, Fischer 등은 탄소섬유의 결정구조 및 기계적 특성에 미치는 불소화 효과를 연구하기 위하여 탄소섬유에 400 °C 이상의 높은 온도에서 불소화 반응을 진행하였다. 그 결과 불소 작용기는 탄소섬유의 결정 망면의 층간 구조 사이에 삽입된 후 탄소섬유의 층간 거리를 증가시켰고, 기계적 특성들이 악화되는 것을 보여주었다[12].

한편, 탄소물질에 불소화는 불소 가스의 확산에 의해 표면처리가 가능하며, 그 처리 조건에 따라 친수/발수성 및 기능성기의 도입 등과 같은 다양한 기능성을 물질의 표면에 도입할 수 있다. 이때 탄소물질은 실온 ~300 °C의 범위에서 불소화 하면 탄소-불소(C-F) 결합이 형성되는데 이 결합은 반응 온도에 의존한다. 이에 따라 탄소물질이 100 °C 이상에서 불소 처리되며 탄소-불소 공유결합(covalent bonding)이 얻어지는 반면에 100 °C 이하에서는 이온결합(ion bonding) 및 반공유결합(semi-covalent bonding)이 얻어진다. 이러한 결합들은 C-F 공유결합과 비교하여 비교적 친수성을 가지며 높은 표면에너지가 얻어진다[13]. 그래파이트 폼의 압축강도는 겔보기 밀도가 증가됨에 따라서 향상되는 것으로 많이 보고되고 있는데[14-21], 표면에너지가 높은 탄소-불소 작용기 그룹을 탄소표면에 처리하면 탄소물질들 간의 계면결합력을 더욱 높여 겔보기 밀도가 증가될 것으로 여겨진다. 반면 그래파이트 폼의 열전도도는 높은 겔보기 밀도 뿐만 아니라 그래파이트 폼을 이루는 결정구조에도 크게 영향을 받는다. 열전도도는 층평면방향이 대부분을 차지하므로 결정자 크기가 크면 배향도가 좋을수록 증가되기 때문에 탄소물질에 과불소화 반응을 진행하여 결정성이 감소되거나 고유 특성에 악영향이 미칠 경우 열전도도가 감소된다[22].

본 연구에서 그래파이트 폼은 압축강도를 향상시키기 위하여 표면에너지가 높은 C-F반공유결합 구조의 불소 작용기가 처리된 메조페이스 핏치를 polyvinyl alcohol-acrylic acid (PVA-AAc) 용액에 첨가한 후 열처리를 통하여 제조하고, 불소화 처리가 그래파이트 폼의 물리/화학적 특성에 미치는 효과를 고찰하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2-1. 실험 재료

그래파이트 폼을 준비하기 위하여 메조페이스 핏치(mesophase pitch, MP, Mitsubishi gas chemical company, Inc., softening point (SP) 275~295 °C)를 전구체로 사용하였다. 하이드로겔을 제조하기 위하여 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA, 98~99%, MW 30,000~50,000, Aldrich, USA) 및 아크릴 산(acrylic acid, AAc, 99%, Aldrich, USA)을 친수성 고분자 및 유기화합물로 각각 사용하였다. 글루타르 알데히드(glutar aldehyde, GA, 25 wt% dissolved in water, Kanto

chemical Co., Inc.) 및 에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트(ethyleneglycol dimethacrylate, EGDMA, 98%, Aldrich, USA)를 고분자 가교제로 사용하였다. 포타슘 펄설파이트(potassium persulfate, KPS, 99%, Aldrich, USA)를 고분자 가교를 위하여 라디칼 개시제로 사용하였다.

2-2. 메조페이스 핏치의 불소화 반응

메조페이스 핏치의 높은 탄소 수율을 얻기 위하여 안정화 반응을 1 °C/min의 승온 속도로 2 h 동안 300 °C에서 실시하였다. 안정화된 메조페이스 핏치(oxidized mesophase pitch, OMP)(10 g)를 니켈 보트에 담은 후 불소화 반응기에 넣었다. 불소화 반응기의 불순물을 제거하기 위하여 불소화 반응기는 초순수 질소가스와 진공펌프를 이용하여 두 번의 가스제거가 실시되었다. 안정화 반응된 메조페이스 핏치의 불소화 반응은 불소와 질소가스를 사용하여 다양한 불소 부분압($F_2:N_2=0.05:0.95, 0.1:0.9, 0.3:0.7$ 및 $0.5:0.5$)에서 10 min 동안 실온에서 진행되었다. 불소 처리된 메조페이스 핏치를 불소 부분압의 조건에 따라서 각각 MP-0.05F, MP-0.1F, MP-0.3F 및 MP-0.5F로 명명하였다.

2-3. 불소화된 메조페이스 핏치로부터 그래파이트 폼 제조

PVA 용액을 제조하기 위하여 PVA (6 g)와 1 M NaOH 용액(52 mL)을 삼각플라스크에 넣은 후 PVA가 NaOH 용액에 완전히 녹을 때까지 10 min 동안 140 °C에서 교반을 실시하였다. 이후 제조된 고분자 용액을 실온까지 식힌 후, AAc (15 mL), GA (1 mL), EGDMA (1.5 mL) 및 KPS (2 wt% dissolved in water, 1 mL)를 고분자 용액에 넣고, 3 min 동안 교반을 실시하였다. 불소화된 메조페이스 핏치(26 g)를 제조된 혼합물 용액에 넣고, 메조페이스 핏치가 완전히 혼합되도록 1 h 동안 실온에서 교반을 실시하였다. 이때 혼합물 용액에 첨가된 불소화된 메조페이스 핏치의 질량의 비율은 PVA와 AAc 질량대비 1.22 (w/w)가 첨가되었다. 불소화된 메조페이스 핏치가 첨가된 혼합물 용액을 알루미늄 컵(지름: 6 cm, 높이: 5.5 cm)에 넣고 이를 9 h 동안 60 °C에서 경화반응을 진행하였다. 불소화된 메조페이스 핏치가 첨가된 하이드로 겔을 140 °C에서 13 h 동안 건조하였다. 이후 건조된 하이드로 겔을 질소분위기에서 5 °C/min의 승온속도로 600 °C에서 1 h 동안 열처리를 진행한 후 순차적으로 5 °C/min의 승온속도로 1,000 °C에서 1 h 동안 탄화 반응을 진행하였다. 이때 불소화된 메조페이스 핏치 기반 탄소 폼(CMPi-F)을 반응하는 불소 부분압에 따라서 각각 CMPi-0.05F, CMPi-0.1F, CMPi-0.3F 및 CMPi-0.5F로 명명하였으며, 미처리된 메조페이스 핏치 기반 탄소 폼을 CMPi로 나타내었다. 그래파이트 폼은 제조된 탄소 폼을 이용하여 아르곤(Ar) 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 2,700 °C에서 1 h 동안 흑연화 반응을 통하여 제조되었다. 이때 불소 처리된 메조페이스 핏치 기반 그래파이트 폼(GMPi-F)을 각각 GMPi-0.05F, GMPi-0.1F, GMPi-0.3F 및 GMPi-0.5F로 명명하였으며, 미처리된 메조페이스 핏치 기반 그래파이트 폼을 GMPi로 나타내었다.

2-4. 불소화된 메조페이스 핏치로부터 제조된 그래파이트 폼의 특성분석

불소화 정도에 따른 메조페이스 핏치의 화학 표면 조성 변화를 알아보고자 X-ray photoelectron spectra (XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Corporation, UK)를 사용하여 평가하였다. 그래파이트 폼의 셀의 크기 및 그 표면형상을 관찰하기 위

하여 전계방사 주사현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi, S-4700)을 사용하여 관찰하였다. 불소화된 메조페이스 핏치로부터 얻어진 그래파이트 폼의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, D/MAX-2200 Ultima/PC)을 사용하여 관찰하였다. 그래파이트 폼의 진밀도를 측정하기 위하여 헬륨 분위기하에서 자동 진밀도 측정기(automatic gas pycnometer, Quantachrome/Ultrapycometer 1200e)를 사용하여 분석하였으며, 그래파이트 폼의 압축강도를 분석하기 위하여 샘플 크기 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 로 마이크로 재료 시험기(micro material tester (INSTRON 5848, 500N))를 사용하여 관찰하였다. 그래파이트 폼의 압축강도는 세 번 반복으로 측정되었으며, 그 값을 평균하여 사용하였다. 그래파이트 폼의 열전도도는 샘플 크기 $12.5 \times 12.5 \times 3 \text{ mm}^3$ 로 Xenon flash diffusivity technique를 사용하여 수직방향으로 실온에서 분석되었다. 그래파이트 폼의 열전도도는 세 번 반복하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 불소화된 메조페이스 핏치의 원소함량 및 작용기

메조페이스 핏치의 불소화 정도가 그래파이트 폼의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 불소화된 메조페이스 핏치의 표면 분석을 실시하였다. 일반적으로, 불소 작용기는 소수성이 강하며 다른 물질에 표면 처리되었을 때 초발수성을 갖도록 하는 기술로서 많은 연구가 진행되어왔다[23-25]. 그러나 불소 작용기가 이온성 및 반공유결합 구조로 나타나게 되면 친수성이 다소 증가되어[26] 불소 처리된 물질의 표면에너지를 증가시킴으로써 계면결합력을 높일 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 XPS 분석을 이용하여 메조페이스 핏치의 불소반응 여부와 형성된 불소 작용기의 형태를 확인하였으며, 불소화된 메조페이스 핏치의 각 피크별 원소함량 데이터를 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이, C1s, O1s 및 F1s의 피크는 각각 284.30, 529.66 및 684.22 eV에서 확인되었으며, 탄소대비 산소함량의 비율인 O/C (%)는 반응하는 불소 부분압이 0.05부터 0.5 bar로 증가됨에 따라서 33.73%부터 24.83%까지 감소되었고, 탄소대비 불소함량의 비율인 F/C (%)은 23.75%부터 61.48%까지 증가되었음을 확인할 수 있었다. 또한 불소화 메

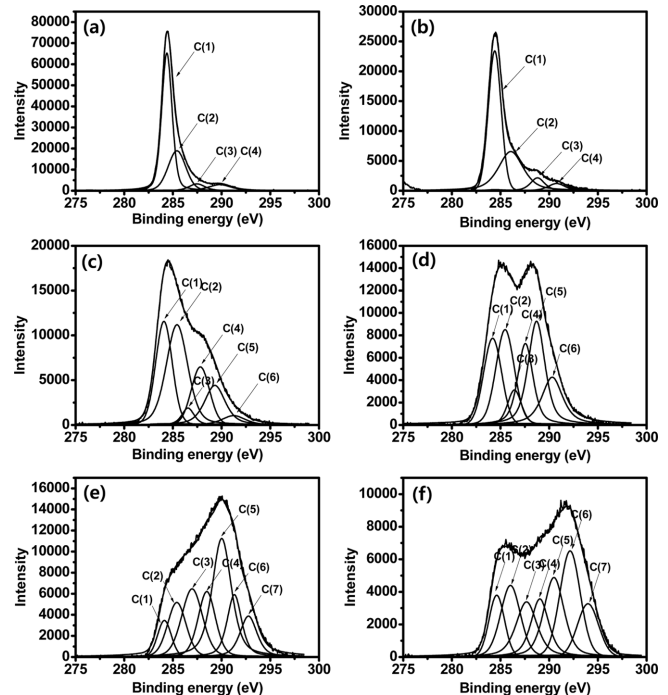


Fig. 1. The C1s spectra of the MP, OMP and fluorinated MP, MP (a), OMP (b), MP-0.05F (c), MP-0.1F (d), MP-0.3F (e) and MP-0.5F (f).

조페이스 핏치의 불소 작용기의 함량 및 결합구조를 C1s 피크 분석을 통하여 해석하였으며, 이를 각각 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다. 불소 처리되지 않은 메조페이스 핏치인 OMP의 C1s 피크는 C-C(sp^2), C-C(sp^3), C-O 및 C=O로 구성되어 있는데, 불소화 메조페이스 핏치인 MP-0.05F 및 MP-0.1F의 C1s 피크는 OMP의 피크와 추가적으로 semi-covalent C-F 및 C-F로 구성된 것으로 확인되었다. 이렇게 형성된 불소 작용기들 중 semi-covalent C-F의 결합률은 MP-0.05F 및 MP-0.1F에서 각각 14.74% 및 23.99%로 얻어졌으며, 이 값들은 C-F의 결합률과 비교하여 2~4배 높은 값으로 얻어졌다. 불소 부분압 0.05~0.1 bar의 조건으로 비교적 낮은 불소 함량으로 처리된 메

Table 1. Elemental analysis of the fluorinated MP

Samples	C1s (at.%, 284.30 eV)	O1s (at.%, 529.66 eV)	F1s (at.%, 684.22 eV)	O/C (%)	F/C (%)
MP	97.65	2.34	-	2.40	-
OMP	84.21	15.79	-	18.75	-
MP-0.05F	66.24	18.03	15.73	27.22	23.75
MP-0.1F	58.94	19.88	21.18	33.73	35.93
MP-0.3F	55.78	15.26	28.97	27.36	51.94
MP-0.5F	53.68	13.33	33.00	24.83	61.48

Table 2. C1s peak positions and peak assignments of the MP and fluorinated MP

Samples	C(1) C-C(sp^2) (at.% 284.5 eV)	C(2) C-C(sp^3) (at.% 285.87 eV)	C(3) C-O (at.% 287.11 eV)	C(4) C=O (at.% 288.42 eV)	C(5) Semi-covalent C-F (at.% 290 eV)	C(6) C-F (at.% 291.55 eV)	C(7) C-F ₂ (at.% 293.35 eV)
MP	60.19	28.34	5.04	6.43	-	-	-
OMP	56.36	29.27	8.77	5.59	-	-	-
MP-0.05F	25.97	35.78	3.76	15.83	14.74	3.91	-
MP-0.1F	17.35	20.7	6.17	17.12	23.99	14.66	-
MP-0.3F	5.6	11.87	16.84	13.81	30.51	12.07	9.29
MP-0.5F	9.21	14.72	13.59	12.15	18.04	21.46	10.83

조페이스 핏치는 C-F 반공유결합 구조인 semi-covalent C-F가 주로 형성되어 표면에너지가 크게 증가됨에 따라 계면결합력이 높은 메조페이스 핏치를 얻을 수 있을 것으로 여겨진다[22,23]. 반면 MP-0.3F 및 MP-0.5F의 C1s 피크는 MP-0.05F 및 MP-0.1F의 피크와 추가적으로 C-F₂가 얻어진 것으로 확인되었다. 즉, MP-0.05F 및 MP-0.1F의 결합구조와 달리 메조페이스 핏치에 반응하는 불소 부분압이 증가됨에 따라서 공유결합인 C-F 및 C-F₂의 함량이 21.36%부터 32.29%까지 계속적으로 증가되는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과를 통하여 높은 불소 부분압으로 처리된 메조페이스 핏치는 C-F 및 C-F₂의 공유결합이 많아짐에 따라 메조페이스 핏치간 계면결합력이 다소 감소될 것으로 여겨진다.

3-2. 불소화된 메조페이스 핏치로부터 얻어진 탄소 폼의 형상

불소화된 메조페이스 핏치 기반 탄소 폼의 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 탄소 폼은 메조페이스 핏치의 불소화 정도에 따라 다양한 부피로 얻어졌으며, 불소화된 메조페이스 핏치간의 계면에서의 결합정도를 얻어진 탄소 폼의 부피를 통하여 확인하고자 하였다. 탄소 폼의 부피는 CMPi, CMPi-0.1F 및 CMPi-0.3F에서 각각 33.32, 28.82 및 37.82 cm³으로 얻어졌다. CMPi-0.1F는 C-F 반공유결합 구조의 불소 작용기를 갖는 MP-0.1F를 사용하여 제조되었으며 이에 따라 그 부피는 CMPi와 비교하여 0.15배 감소된 것으로 확인되었다. 이러한 이유는 3.1절에서 설명되었듯이 C-F 반공유결합 구조는 표면에너지가 높음에 따라서 메조페이스 핏치 간의 계면결합력을 효과적으로 증가시켰기 때문으로 예상되었다. 그 예로 Li 등은 불소화 핏치가 용융된 메조페이스 핏치에 첨가될 경우 그 표면에너지를 증가시켜서 계면활성제로 작용하는 것을 보여주었다[10]. 그러나 CMPi-0.3F는 C-F 공유결합의 불소 작용기의 함량이 높은 MP-

0.3F를 사용하여 제조되었으며, 이에 따라 CMPi-0.3F의 부피는 계면결합력의 감소로 인하여 CMPi와 비교하여 오히려 0.14배 증가된 것으로 확인되었다. 기존 논문에서 Kim 등은 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)가 50% 이상의 C-F 공유결합으로 표면 처리되었을 때 그 결정성의 감소를 가져올 뿐만 아니라 과불소 탄소나노튜브가 첨가된 그래파이트 폼의 압축강도 값이 계면결합력의 약화로 인하여 감소되는 것을 보여주었다[26,27]. 이러한 결과를 통하여 불소화 메조페이스 핏치의 계면결합력은 탄소물질에 표면 처리된 불소원소의 함량과 탄소-불소 결합구조에 따라서 조절이 가능하며, 이는 얻어진 탄소 폼의 부피를 통하여 관찰 될 수 있는 것으로 판단되었다.

3-3. 불소화된 메조페이스 핏치로부터 얻어진 그래파이트 폼의 결정구조

불소화된 메조페이스 핏치로부터 얻어진 탄소 폼을 2,700 °C에서 흑연화 반응을 통하여 그래파이트 폼을 제조하였으며, 그 결정구조를 XRD를 사용하여 분석하였다. XRD를 통해 분석된 그래파이트 폼의 결정구조 피크가 확연히 구분될 수 있도록 y축을 로그함수로 표현하여 이를 Fig. 3에 나타내었다. 그러나 불소화된 메조페이스 핏치기반 그래파이트 폼의 결정구조 피크세기는 불소처리 정도에 따라 크게 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 탄소물질의 피크는 20~25.5° 및 45°에서 각각 얻어지며, 이는 (002) 및 (101) 결정면의 피크로 나타난다[18]. 특히, 탄소재료의 격자면간격과 결정크기는 20~25.5°에서 (002) 결정면의 피크를 통해 얻어질 수 있다. 그래파이트 폼의 격자면간격은 Bragg 방정식을 사용해 구할 수 있으며 Bragg 방정식은 다음 식 (1)과 같다.

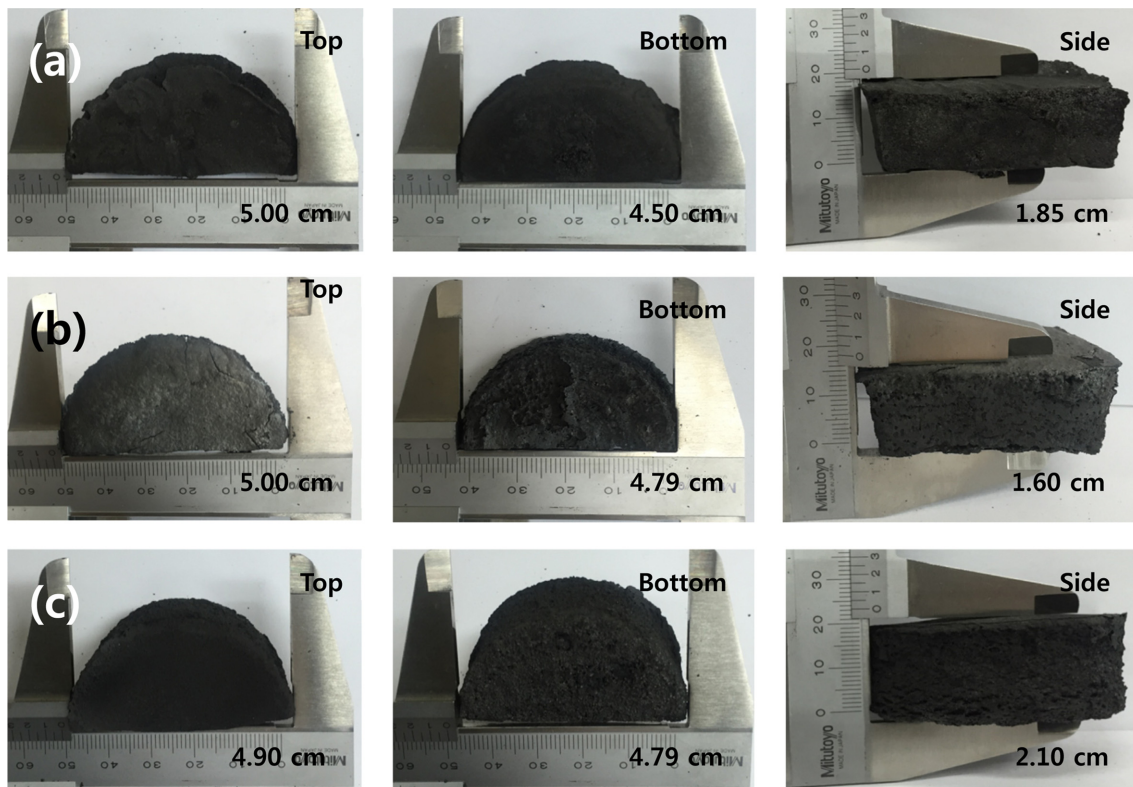


Fig. 2. Photographs of the carbon foams produced from MP and fluorinated MP, (a) CMPi, (b) CMPi-0.1F and (c) CMPi-0.3F.

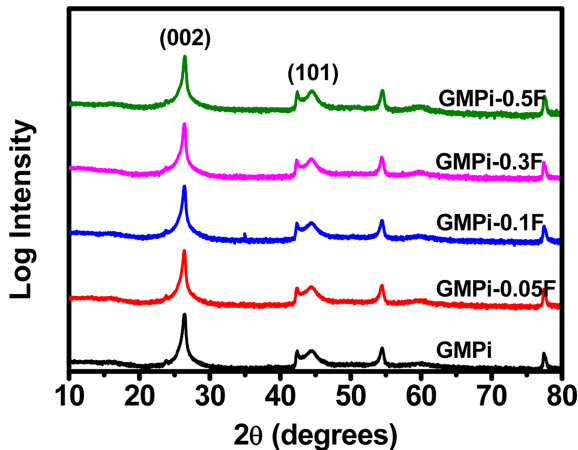


Fig. 3. Log intensity XRD analysis of the graphite foams produced from MP and fluorinated MP.

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

d: lattice plane (Å)

θ : angle of diffraction (radian)

λ : wavelength (Å)

Bragg 방정식에서 d는 격자면 간격을 의미하며 입사된 파장 λ 와 최대 피크에서의 각 θ 를 사용하여 구할 수 있다. 이때 λ 는 1.5406Å를 사용하였으며, Bragg 각 θ 는 XRD 통해 피크에서 (2θ)로부터 구할 수 있다.

그래파이트 폼의 결정크기는 Scherrer 방정식을 사용해 구하였으며 Scherrer 방정식은 다음 식 (2)과 같다.

$$L_c = K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta) \quad (2)$$

L_c : crystal size (Å)

K: Scherrer constant ($k=0.89$)

β : FWHM (radian)

θ : angle of diffraction (radian)

λ : wavelength (Å)

Scherrer 방정식에서 K는 형성인자 상수로 0.89를 적용하였으며, β 는 반가폭(full width at the half maximum intensity, FWHM)으로 나타내었다. β 와 θ 는 (002) 결정면의 피크를 통해 얻어졌으며 radian으로 나타내었다. λ 는 분석시 사용된 X-선 파장으로 1.5406 Å를 적용하였다[28]. 이를 통해 얻어진 그래파이트 폼의 층간간격 및 결정크기는 Table 3에 나타내었다.

불소 처리되지 않은 메조페이즈 핏치 기반 그래파이트 폼인 GMPI의 층간 간격과 결정 크기는 각각 0.337135 nm 및 33.360 nm으로 얻어졌다. 불소 처리된 메조페이즈 핏치 기반 그래파이트 폼인 GMPI-Fs의 층간 간격은 GMPI-0.05F, GMPI-0.1F, GMPI-0.3F 및 GMPI-0.5F에서 각각 0.337580, 0.337322, 0.337400 및 0.336535 nm

Table 3. Interlayer spacings and crystalline sizes of the graphite foams produced from MP and fluorinated MP

Samples	Interlayer spacing, d_{002} (nm)	Crystalline size, L_c (nm)
GMPI	0.337135	33.360
GMPI-0.05F	0.337580	31.118
GMPI-0.1F	0.337322	30.687
GMPI-0.3F	0.337400	30.258
GMPI-0.5F	0.336535	29.267

으로 얻어졌으며, 그 결정 크기는 각각 31.118, 30.687, 30.258 및 29.267 nm으로 나타내었다. GMPI-Fs의 층간간격은 불소 부분압에 따라 크게 차이가 나타나지 않는 반면에 그 결정크기는 GMPI와 비교하여 반응하는 불소 부분압이 증가함에 따라서 31.118 nm부터 29.267 nm까지 계속적으로 감소되었으며, GMPI-Fs의 결정두께가 GMPI의 결정두께와 비교하여 2.24부터 4.09 nm까지 감소됨에 따라서 약 7부터 12겹의 흑연망면이 감소된 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 메조페이즈 핏치의 불소화 반응을 실온에서 진행함에 따라 불소 작용기가 메조페이즈 핏치의 층간간격에 삽입되지 못하였으며, 이를 사용하여 얻어진 그래파이트 폼의 층간 간격은 크게 차이가 나타나지 않는 것으로 관찰되었다. 반면, 메조페이즈 핏치의 망면을 불소가스가 식각(etching) 시켜서 그 결정 크기는 반응되는 불소부분압이 증가함에 따라 계속적으로 감소된 것으로 판단되었다. 불소에 의한 식각 작용으로 인하여 탄소나노튜브의 고유의 결정성이 감소[23] 및 그래핀 옥사이드(graphene oxide)의 결정망면의 크기 감소되는 결과[24]가 얻어진 것과 같이, 식각은 불소가스가 탄소 육각충면과의 반응으로 탄소육각충면의 탈리 현상으로 인하여 결정면의 두께가 얇아 지는 현상을 말한다.

3.4. 불소화된 메조페이즈 핏치로부터 얻어진 그래파이트 폼의 셀의 크기 및 표면형상

불소화된 메조페이즈 핏치 기반 탄소 폼의 셀의 크기 및 표면 형상을 FE-SEM을 통하여 더욱 자세히 확인하였으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. CMPi의 평균 셀의 크기는 $182.74 \pm 83.65 \mu\text{m}$ 으로 나타났다. 불소화된 메조페이즈 핏치 기반 탄소 폼인 CMPi-Fs의 셀의 크기는 CMPi-0.05F, CMPi-0.1F, CMPi-0.3F 및 CMPi-0.5F에서 각각 100.30 ± 39.86 , 92.85 ± 51.12 , 383.00 ± 19.80 및 $122.00 \pm 9.90 \mu\text{m}$

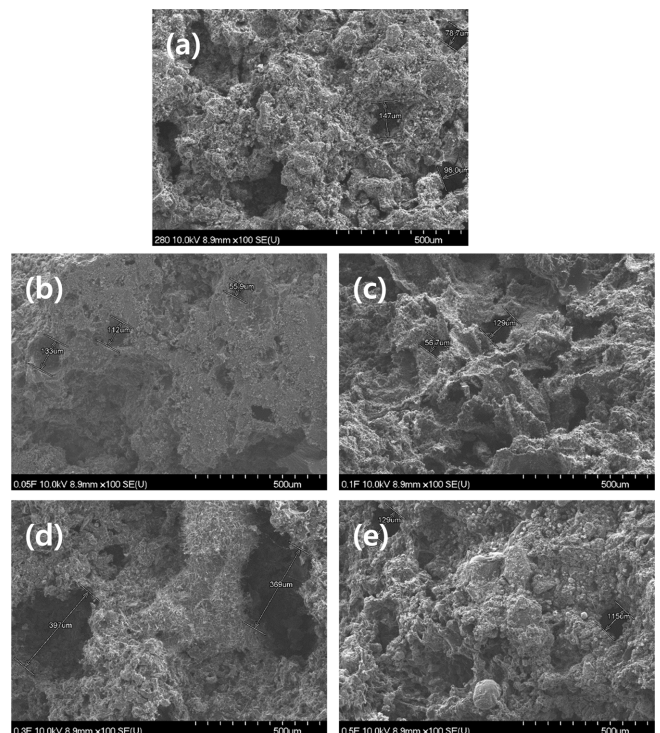


Fig. 4. Surface morphologies of the carbon foams produced from fluorinated MP, (a) CMPi, (b) CMPi-0.05F, (c) CMPi-0.1F, (d) CMPi-0.3F and (e) CMPi-0.5F.

으로 얻어졌다. 이때 CMPi-0.05F 및 CMPi-0.1F의 셀의 크기는 CMPi의 셀의 크기와 비교하여 각각 약 45.11% 및 49.19%로 감소된 것으로 관찰되었다. 반면 CMPi-0.3F 셀의 크기는 CMPi의 셀의 크기와 비교하여 오히려 약 105.59%로 증가되었다. 이는 3.2절에서 설명되었듯이, 탄소 폼의 부피는 메조페이즈 핏치간의 계면결합력에 의하여 영향을 받는 것으로 여겨지며, 그 계면결합력은 메조페이즈 핏치에 처리된 불소함량 및 결합구조에 영향을 받는 것으로 판단된다. 이에 따라 낮은 불소함량 및 C-F 반공유결합 구조를 주로 가지는 CMPi-0.05F 및 CMPi-0.1F의 셀의 크기는 감소되었으며, 높은 불소함량 및 C-F 공유결합 구조를 주로 가지는 CMPi-0.3F의 셀의 크기는 증가된 것으로 판단된다. 이때 CMPi-0.5F의 셀의 크기는 CMPi의 셀의 크기와 비교하여 약 33.24%로 감소되었으며, 또한 CMPi-0.5F의 셀의 크기는 CMPi-0.3F의 셀의 크기와 비교하여 크게 감소된 것이 확인되었다. 이러한 이유는 메조페이즈 핏치에 불소화가 증가되면서 입자의 크기가 작아져 비표면적이 커짐에 따라 입자의 표면에너지가 증가되어 그 결합력이 다소 향상되었기 때문이다. 이와 관련된 내용은 서론 부분에서 Delabarrel 등이 MCMBs에 불소 처리 정도가 증가됨에 따라서 입자 크기가 작아진 후 그 표면에너지가 증가되어 재결합으로 입자크기가 증가되는 연구결과를 통하여 제시된 바 있다[4]. 얻어진 탄소 폼은 1,000 °C의 낮은 열처리로 인하여 표면 형상이 균일하지 않은 것으로 관찰되었다.

그래파이트 폼은 얻어진 탄소 폼을 2,700 °C에서 열처리를 통하여 제조되었으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. GMPi의 셀의 크기는 $122.35 \pm 43.35 \mu\text{m}$ 으로 얻어졌으며, GMPi-Fs의 셀의 크기는 GMPi-0.05F, GMPi-0.1F, GMPi-0.3F 및 GMPi-0.5F에서 각각 114.50 ± 14.85 , 90.10 ± 18.24 , 321.00 ± 48.08 및 $114.58 \pm 47.68 \mu\text{m}$ 으로 얻어졌다. 그라파이트 폼의 셀의 크기는 탄소 폼의 셀의 크기와 같은 경향으로

나타남에 따라 GMPi-0.05F 및 GMPi-0.1F의 셀의 크기는 GMPi의 셀의 크기와 비교하여 각각 약 6.42% 및 26.36%로 감소되었다. 이후 GMPi-0.3F의 셀의 크기는 GMPi의 셀의 크기와 비교하여 오히려 약 162.36%로 증가되었다. 이는 앞서 설명된 것처럼 높은 불소함량과 불소 공유결합구조가 표면에너지에 영향을 주어 결합 정도를 감소함에 따라 그 셀의 크기가 증가된 것으로 여겨진다. GMPi-0.5F의 셀의 크기는 GMPi의 셀의 크기와 비교하여 오히려 약 6.35%로 다시 감소되었다. 표면 형상은 탄소 폼과 비교하여 2,700 °C의 고온에서 열처리됨에 의하여 균일한 것으로 관찰되었다.

3-5. 불소화된 메조페이즈 핏치로부터 얻어진 그래파이트 폼의 열전도도 및 압축강도

불소화된 메조페이즈 핏치 기반 그래파이트 폼의 열전도도 및 압축강도의 특성을 Fig. 6 및 Table 4에 나타내었다. GMPi의 열전도도는 0.74 g/cm^3 의 겉보기 밀도 값을 가질 때 $60.61 \pm 0.27 \text{ W/mK}$ 으로 얻어졌다. GMPi-Fs의 열전도도는 GMPi-0.05F, GMPi-0.1F, GMPi-0.3F 및 GMPi-0.5F에서 각각 46.10 ± 0.28 , 50.51 ± 0.25 , 19.19 ± 0.10 및 $16.70 \pm 0.06 \text{ W/mK}$ 의 값으로 얻어졌다. 이에 대한 겉보기 밀도는 각각 0.69, 0.75, 0.61 및 0.57 g/cm^3 으로 얻어졌다. 앞의 XRD 분석을 통하여 메조페이즈 핏치의 결정구조는 불소화 반응으로 발달되지 않는 것으로 확인되었으며, 이러한 결과를 통하여 열전도도 값의 향상은 이루어지지 않는 것으로 확인되었다. 반면 GMPi-0.1F의 압축강도는 GMPi와 비교하여 증가된 것으로 확인되었다. GMPi의 압축강도는 0.74 g/cm^3 의 겉보기 밀도 값을 가질 때 $2.29 \pm 0.34 \text{ MPa}$ 로 얻어졌으며, GMPi-0.1F의 압축강도는 0.75 g/cm^3 의 겉보기 밀도 값을 가질 때 $2.93 \pm 0.06 \text{ MPa}$ 으로 얻어졌다. 이때 GMPi-0.1F는

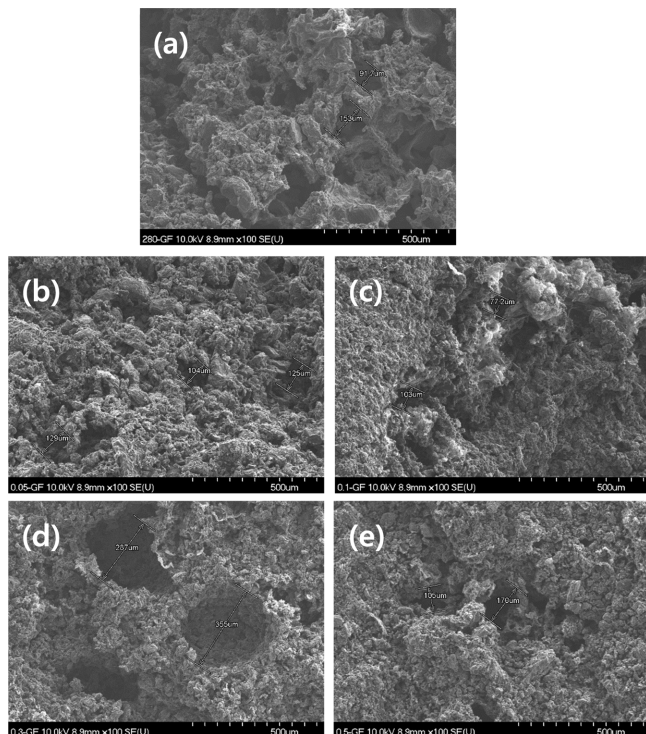


Fig. 5. Surface morphologies of the graphite foams produced from fluorinated MP; (a) GMPi, (b) GMPi-0.05F, (c) GMPi-0.1F, (d) GMPi-0.3F and (e) GMPi-0.5F.

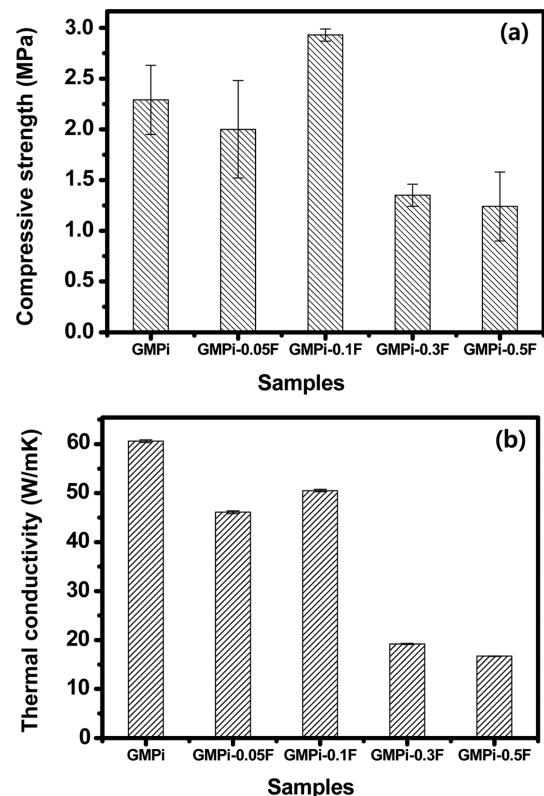
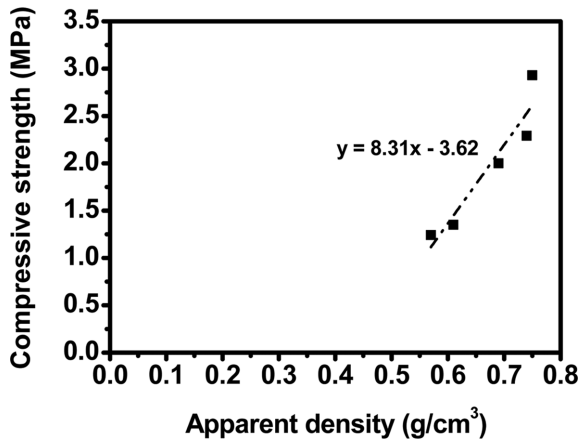


Fig. 6. The properties of the graphite foams produced from fluorinated MP; (a) compressive strengths and (b) thermal conductivities.

Table 4. Compressive strengths and thermal conductivities of the graphite foams produced from fluorinated MP

Samples	Compressive strength (MPa)	Thermal conductivity (W/mK)	Apparent density (g/cm ³)	True density (g/cm ³)
GMPI	2.29 ± 0.34	60.61 ± 0.27	0.74	2.10
GMPI-0.05F	2.00 ± 0.48	46.10 ± 0.28	0.69	2.10
GMPI-0.1F	2.93 ± 0.06	50.51 ± 0.25	0.75	2.08
GMPI-0.3F	1.35 ± 0.11	19.19 ± 0.10	0.61	2.09
GMPI-0.5F	1.24 ± 0.34	16.70 ± 0.06	0.57	2.14

**Fig. 7. The relationship between compressive strength and apparent density of the graphite foams produced from fluorinated MP.**

미처리된 메조페이즈 핏치로부터 제조된 그래파이트 폼과 비교하여 겔보기 밀도가 1.35%의 다소 증가된 값으로 얻어졌으며 이에 따라 압축강도는 27.95% 증가된 것으로 확인되었다. 이러한 이유는 C-F 반공유결합 구조의 불소 작용기가 표면에너지가 크며, 이러한 작용기가 처리된 메조페이즈 핏치간의 증가된 계면결합력이 그 겔보기 밀도를 증가시켰기 때문으로 여겨진다. 또한 불소화된 메조페이즈 핏치 기반 그래파이트 폼의 겔보기 밀도와 압축강도 간의 상관관계를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타난 것과 같이 겔보기 밀도가 높으면 정해진 부피내에 존재하는 탄소질 물질의 양이 더 많아지게 되고 이로 인해, 그 그래파이트 폼의 압축강도가 더 크게 나타나는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 결과적으로, GMPI-0.1F의 열전도도는 GMPI와 비교하여 16.66%가 감소되었지만 압축강도는 GMPI와 비교하여 27.95%가 증가된 것으로 확인되었다.

4. 결 론

그래파이트 폼의 압축강도를 향상시키기 위하여 메조페이즈 핏치를 공기분위기에서 산화안정화 한 후 다양한 불소 부분압으로 처리하였다. 불소 부분압 0.05~0.1 bar의 비교적 낮은 불소 함량의 조건으로 처리된 메조페이즈 핏치는 14.74%~23.99%의 높은 함량의 C-F 반공유결합 구조가 주로 형성되었다. 상기의 조건에서 얻어진 메조페이즈 핏치인 MP-0.1F를 사용하여 제조된 그래파이트 폼인 GMPI-0.1F의 압축강도는 미처리된 메조페이즈 핏치로부터 제조된 GMPI와 비교하여 27.95%가 증가된 것으로 확인되었다. 이를 통하여 C-F 반공유결합 구조의 불소 작용기는 표면에너지가 크며, 이러한 작용기가 처리된 메조페이즈 핏치간의 증가된 계면결합력이 그 압축강도를 증가시켰기 때문으로 여겨진다. 그러나 GMPI-0.1F의 열전도도는 GMPI의 열전도도와 비교하여 16.66%가 감소된 것으로

확인되었다. GMPI-0.1F의 결정두께가 GMPI의 결정두께와 비교하여 2.67 nm까지 감소됨에 따라서 약 8겹의 흑연망면이 감소되었으며, 이러한 결과는 메조페이즈 핏치의 결정두께가 불소화 반응을 통한 식각 작용으로 감소됨에 따라 결정구조의 발달에는 효과가 없음을 확인하였다. 따라서 메조페이즈 핏치의 불소화 반응은 메조페이즈 핏치간의 계면결합력을 증가시켜서 그래파이트 폼의 압축강도의 증가에는 효과적이지만 열전도도에는 효과가 없음을 확인할 수 있었다.

감 사

This work was supported by Defense Acquisition Program Administration and Agency for Defense Development under the contract UD140046GD.

References

1. Inagaki, M., Qiu, J. and Guo, Q., "Carbon foam: Preparation and Application," *Carbon*, **87**, 128-152(2015).
2. Klett, J., Hardy, R., Romine, E., Walls, C. and Burchell, T., "High-thermal-conductivity, Mesophase-pitch-derived Carbon Foams: Effect of Precursor on Structure and Properties," *Carbon*, **38**(7), 953-973(2000).
3. Kim, J. H., Jeong, E. and Lee, Y. S., "Preparation and Characterization of Graphite Foams," *J. Ind. Eng. Chem.*, **32**, 21-33(2015).
4. Lee, S., Kim, J. H., Jeong, E. and Lee, Y. S., "The Preparation and Property of Carbon Foams From Carbon Black Embedded Pitch Using PU Template," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 268-273 (2016).
5. Jafari, A. J., Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Gharibi, H., Asadi, A., Azari, A., Babaei, A. A. and Takdastan, A., "Application of Mesoporous Magnetic Carbon Composite for Reactive Dyes Removal: Process Optimization Using Response Surface Methodology," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(10), 2878-2890(2016).
6. Delabarre, C., Guerin, K., Dubois, M., Giraudet, J., Fawal, Z. and Hamwi, A., "Highly Fluorinated Graphite Prepared From Graphite Fluoride Formed Using BF₃ Catalyst," *J. Fluorine Chem.*, **126**(7), 1078-1087(2005).
7. Zhang, J., Shi, J., Wu, G., Guo, X., Guo, Q. and Liu, L., "Changes in the Structure and Functional Groups Produced During the Fluorination of Mesophase Microbeads," *Carbon*, **49**(5), 1628-1634 (2011).
8. Fujimoto, H., Yoshikawa, M., Mabuchi, A. and Maeda, T., "Transparent Carbon-fluorine Compounds Prepared by the Heat Treatment of Pitch Fluoride Under a Fluorine Atmosphere," *J. Fluorine Chem.*, **57**(1-3), 65-71(1992).
9. Mochida, I., Korai, Y., Ku, C. H., Watanabe, F. and Sakai, Y.,

- "Chemistry of Synthesis, Structure, Preparation and Application of Aromatic Derived MP," *Carbon*, **38**(2), 305-328(2000).
10. Li, S., Guo, Q., Song, Y., Shi, J. and Liu, L., "Effects of Pitch Fluoride on the Thermal Conductivity of Carbon Foam Derived From Mesophase Pitch," *Carbon*, **48**(4), 1312-1320(2010).
11. Kim, D. W. and Kim, J. S., "Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polyurethane Nanocomposites via PPG Dispersion with MWCNTs," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(6), 703-708(2015).
12. Fischer, L., Siemann, U. and Ruland, W., "Structure and Properties of Fluorinated Carbon Fibers," *Colloid. Polym. Sci.*, **261**(9), 744-749(1983).
13. Lee, Y. S. and Rho, J. S., "Fluorination of Carbon Materials and Their Properties," *Prospectives of Industrial Chemistry*, **6**(2), 33-42(2003).
14. Li, X., Basso, M. C., Braghiroli, F. L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A., "Tailoring the Structure of Cellular Vitreous Carbon Foams," *Carbon*, **50**(5), 2026-2036(2012).
15. Munoz, E., Ruiz-Gonzalez, M. L., Seral-Ascaso, A., Sanjuan, M. L., Gonzalez-Calbet, J. M., Laguna, M. and de la Fuente, G. F., "Tailored Production of Nanostructured Metal/carbon Foam by Laser Ablation of Selected Organometallic Precursors," *Carbon*, **48**(6), 1807-1814(2010).
16. Sanchez-Coronado, J. and Chung, D. D. L., "Thermomechanical Behavior of a Graphite Foam," *Carbon*, **41**(6), 1175-1180 (2003).
17. Straatman, A. G., Gallego, N. C., Thompson, B. E. and Hangan, H., "Thermal Characterization of Porous Carbon Foam-convection in Parallel Flow," *Int. J. Heat. Mass. Transfer*, **49**(11-12), 1991-1998(2006).
18. Kim, J. H., Lee, S., Jeong, E. and Lee, Y. S., "Fabrication and Characteristics of Mesophase Pitch-based Graphite Foams Prepared Using PVA-AAc Solution," *Appl. Chem. Eng.*, **26**(6), 706-713(2015).
19. Pandey, P. K., Smitha, P. and Gajbhiye, N. S., "Synthesis and Characterization of Nanostructured PZT Encapsulated PVA-PAA Hydrogel," *J. Polym. Res.*, **15**(5), 397-402(2008).
20. Karthik, M., Faik, A., Doppiu, S., Roddatis, V. and Aguanno, B. D., "A Simple Approach for Fabrication of Interconnected Graphitized Macroporous Carbon Foam with Uniform Mesopore Walls by Using Hydrothermal Method," *Carbon*, **87**, 434-443(2015).
21. Hou, C., Zhang, Q., Li, Y. and Wang, H., "Graphene-polymer Hydrogels with Stimulus-sensitive Volume Changes," *Carbon*, **50**(5), 1959-1965(2012).
22. Kim, J. H. and Lee, Y. S., "Characteristics of a High Compressive Strength Graphite Foam Prepared From Pitches Using a PVA-AAc Solution," *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 127-133(2015).
23. Lee, S. E., Kim, D., Lee, M. Y., Lee, M. K., Jeong, E. and Lee, Y. S., "Effect of Fluorination of Carbon Nanotubes on Physicochemical and EMI Shielding Properties of Polymer Composites," *Polymer(Korea)*, **39**(1), 114-121(2015).
24. Park, M. S., Kim, K. H., Kim, M. J. and Lee, Y. S., "NH₃ Gas Sensing Properties of a Gas Sensor Based on Fluorinated Graphene Oxide," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **490**, 104-109 (2016).
25. Yoo, B. R., Park, I. J., Jo, S. M. and Hong, H. Y., "Synthesis and Application of Advanced Materials Based on Silicon & Fluorine-containing Compounds," *Polymer Science and Technology*, **21**, 416-425(2010).
26. Kim, J. H., Bae, T. S. and Lee, Y. S., "Effect of Fluorination of Hydrogels Containing CNTs on Controlled Drug Reactivity," *Polymer(Korea)*, **39**(6), 925-933(2015).
27. Kim, J. H., Kim, D. Y., Jeong, E. and Lee, Y. S., "Characteristics of Fluorinated CNTs Added Carbon Foams," *Appl. Surf. Sci.*, **360**, 1009-1015(2016).
28. Lee, S. and Lee, B. J., "Carbon Nanotube Synthesis with High Purity by Introducing of NH₃ Etching Gas," *Trans. KIEE.*, **62**(6), 782-785(2013).