

Technical Review

# Carbon Intercalation Compounds as a Carbon Alloy and Their Applications



Won-Chun Oh<sup>▲</sup>

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Chungnam 356-820, Korea

<sup>▲</sup>e-mail: wc\_oh@hanseo.ac.kr

(Received January 8, 2001; accepted April 2, 2001)

## 1. 서 론

탄소 알로이라고 함은 기존에 존재하는 탄소에 탄소 또는 금속과 같은 제2의 물질을 사용하여 특성이 우수한 탄소체를 말하는 신종어이다. 본고에서는 탄소층간화합물을 재조명하여 보고 최근에 이들에 대한 응용성에 대하여 논하고자 한다. 최근 들어 2차 전지를 비롯한 이들이 응용성이 증대되고 있는 바, 탄소 층간 화합물이라함은 무정형탄소, 흑연, 풀러렌 또는 나노튜브 등의 층이나 모서리에 도펀트 또는 삽입물질이 삽입되어 형성되는 것이라고 할 수 있다. 지금까지의 연구는 주로 결정성이 우수한 천연흑연을 모델로 하여 많은 연구가 이루어졌으며, 이를 중심으로 본고를 전개할 생각이다.

흑연층간화합물(Graphite Intercalation Compounds, GICs)의 역사는 아주 오래전인 19세기 중엽부터 유래되었으며[1] 이들에 대한 연구의 변이는 하나의 물질이 여러가지 물리적 화학적 특성에 관한 연구에서 부터 이용 가능성의 조건을 제시하여 주기까지의 과정을 거친 전형적인 예중의 하나이다. 이들의 성질은 다양하게 나타나며 흑연의 성질에 따라 결정되어진다.

흑연결정에 있어서 탄소원자의 최외각 2s와 2p에 존재하는 4개의 전자가  $sp^2$  혼성궤도를 이루고 있을때 이들 4개의 전자 가운데 3개의 전자는 하나의 평면내에 위치하여  $\sigma$  결합에 의한 탄소 육각망 평면을 형성하고 있으며, 나머지 1개의 전자는 망평면에 직각으로 배향하여  $\pi$  전자라고 불리워진다. 이 탄소망평면은 서로 겹쳐서 쌓여 있어 van der Waals 힘으로 결합되어 있다.  $\pi$  전자는 자유전자로서 망평면내를 자유로이 운동하며, 이 결과 페르미 에너지대에 영향을 주기 때문에 흑연은 높은 전도도를 갖게 되며, 또한 망평면간의 결합이 약하기 때문에 좋은 자기 윤활성을 가지고 있다.

이상적인 흑연결정은 육방정계에 속하는 것과 능면체정계에 속하는 것이 있다. 보통 취급하고 있는 탄소계에 있어서는 탄소망평면이 2~3개 쌓여 있고, 방향족고리가 서로 연결된 미소직 탄소로 가교되어져 있는 무정탄소보다 비교적 더 큰 탄소망평면이 무질서하게 쌓여 겹쳐져 있는 난층구조의 것과 이보다 좀 더 발달된 탄소망평면의 겹침(stacking)이 규칙적으로 배열된 것이 있으나, 실제의 재료는 좀 더 다양한 구조를 가지고 있다. 고온에서 침적시킨 열분해 흑연이 용력을 가지도록 열처리해서 얻어진 고배향성열분해 흑연(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)은 결정구조가 가장 잘 발달된 탄소체중의 하나이며, 이는 비교적 신빙성있는 데이터를 제공하여 주기 때문에 흑연 층간화합물의 정량, 정성 및 전자물성 실험에 많이 이용되고 있다.

일반적으로 흑연결정은 탄소원자가 공유결합되어 굳게 결합된 육각망평면을 구성하고, 이러한 육각망평면들이 van der Waals 힘에 의해 서로 결합된 아주 이방적인 구조를 가지고 있기 때문에 망평면내의 탄소는 플로오르와 탄소이외의 각종 화학약품에 대하여 불활성이지만, 강력한 산화제나 전기화학적 산화에 의해 망평면사이에 각종 원자나 분자, 이온이 쉽게 삽입되어 층간화합물을 형성할 수 있다.

흑연이 플로오르와 반응하여 얻어지는 플로오르화 흑연과 같은 공유결합형의 화합물, 알칼리 금속 등이 층간에 침입하여 이루어지는 화합물, 혹은 산이 삽입되어 형성되는 화합물 등을 각각 흑연 결정의 층상구조를 유지하고 있는 것으로, 이들을 일반적으로 흑연층간화합물(Graphite Intercalation Compound, GIC)이라고 부른다. 또 흑연의 층간에 침입하여 삽입된 물질을 삽입물질(Intercalant)이라고 부른다.

이들 GIC는 크게 나누어 3개의 종류로 나눌 수 있다. 그 하나는 공유결합형으로 탄소망평면이 평면성을 잃게 되며 특성

Table 1. Examples of chemical species which form GICs

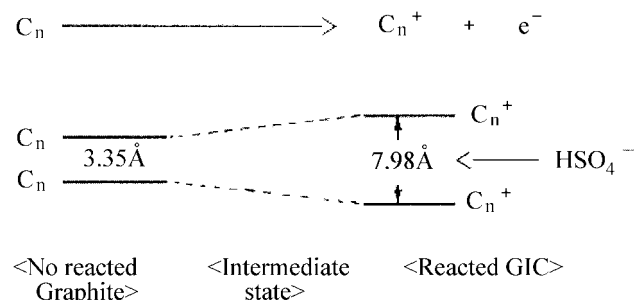
Bonding type		Intercalants
Ionic Bond-Type	Donor-Type	Alkali metals : Li, K, Rb, Cs Alkali-earth metals : Ca, Sr, Ba Rare-earth metals : Sm, Eu, Yb Transition metals : Mn, Fe, Co, Cu, Mo Ternary systems : K-Hg, K-NH <sub>3</sub> , K-H, K-THF, K-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , K-DMSO Rb-Hg, Ca-NH <sub>3</sub> , Eu-NH <sub>3</sub>
	Acceptor-Type	Halogens : Br, ICl, IBr, IF <sub>5</sub> Metal halides : MgCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> , NiCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , SbCl <sub>5</sub> Lewis acids : AsF <sub>5</sub> , SbF <sub>5</sub> , NbF <sub>5</sub> Metal oxides : CrO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> Oxygen acids : HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF, HBF <sub>4</sub>
Molecule diffused force-Type		XeF <sub>2</sub> , XeF <sub>4</sub> , XeF <sub>6</sub> , XeOF <sub>4</sub> , KrF <sub>2</sub>
Covalent Bond Type		F (Graphite Fluoride) O (OH) (Graphite Oxide)

도 흑연과 전혀 다르지만, 다른 흑연층간화합물과 비교하여 안정하다. 예를 들면, 플루오르화 흑연은  $sp^3$  혼성궤도를 갖게 되므로 백색이 되고 전기전도성을 잃어버리며[2-7], 또한 산화흑연도 이와 유사한 구조를 갖는다[8]. 제 2의 종류는 각종 원자 및 분자종이 층간에 침입한 층간화합물로서 대표적인 것으로 산/흑연화합물, 칼륨/흑연 화합물, 요오드/흑연 화합물 그리고 금속 염화물/흑연화합물 등을 들 수 있다[9]. 이들 층간화합물에서는 탄소 망평면이 유지되며, 삽입물층은 흑연층의 몇 개에 놓여 있는 것으로 여러가지 stage 구조를 가지며, 각각의 삽입 물질원자는 층간화합물의 층 사이에서 다양한 배치를 하고 있다. 제 3의 종류는 GIC를 진공중에서 또는 공기중에서 방치함으로써 삽입물의 대부분이 층사이로 부터 방출하여 형성된 흑연 잔유화합물(Graphite Residue Compounds)로서, 소량의 삽입물이 흑연결정의 격자나 가장자리에 잔유하기 때문에 일반적인 의미로 볼때 층간화합물이라고 생각할 수 있지만, 이들의 특성은 흑연과는 다른 것으로 GIC에 포함된다[10, 11]. 대부분의 층간화합물은 공기중에서 불안정하고 분해 후에도 삽입물질이 흑연의 층간에 소량 존재하는 경우가 많다. 이러한 형태의 화합물을 X-선 회절 분석하면 대부분의 시료가 흑연과 유사하게 나타나고 회절선이 넓게 퍼져 있다. 그러나 문헌에 의하면 상당량의 삽입물질이 흑연층내에 존재하는 것으로 보고되어 있다[5, 6]. 잔유화합물의 구조가 명백하지 않을 뿐만 아니라, 잔유 화합물이 어느 정도 흑연 층간에 존재하는지도 명확하지 않다.

원자 또는 분자가 삽입되어 얻을 수 있는 GIC의 종류는 수 백종에 이르고 있다. 이들의 원자 또는 분자를 분류하여 보면 Table 1과 같다. 흑연에 전자 주개(electron donor)형 물질의 GIC로서는 알칼리 금속이나 알칼리 토금속 등이 있으며, 예를 들면 K-흑연 층간화합물이 대표적인 것으로 지금까지 연구 보

고된 바가 가장 많다. 흑연에서 전자 받개(electron acceptor)형 성질의 GIC로서 예를 들어 흑연-염화물 층간화합물과 본 연구에서 사용되어진 산-흑연 층간화합물을 들 수 있다. 그리고 분자 자체가 흑연 층속에 들어가서 GIC를 형성하는 분자 분산력형이 이들 전자 받개형 범주에 포함되고 있다. 이들외에서 두에서 언급된 산화흑연이나 플루오르화 흑연과 같은 공유 결합형 GIC도 하나의 부류이다[12].

일반적으로, 층간화합물에서는 그의 모체가 되는 층상 물질, 즉 흑연을 호스트, 침입하는 삽입물질을 게스트라고 부르고 있다. GIC에서 호스트로 사용되는 흑연으로 고배향성 열분해 흑연(HOPG) 외에, 중국이나 마다가스카(Madagascar) 등에서 생산되는 천연의 인상흑연(Flake graphite), 고로의 용광에서 과포화되어 탄소가 정출(晶出)되는 키시흑연(Kish graphite), 결정자의 배향이 좋은 피치계 흑연섬유 등이 잘 사용된다. 게스트 물질은 그 대부분이 Table 1에 열거되었으며, 지금도 새로운 화학종이 발견되어 나날이 증가하고 있으며[13, 14], 그들의 특성이 계속 연구되고 있다[15, 16].

Fig. 1. Schematic diagram of the intercalation state at H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-GIC.

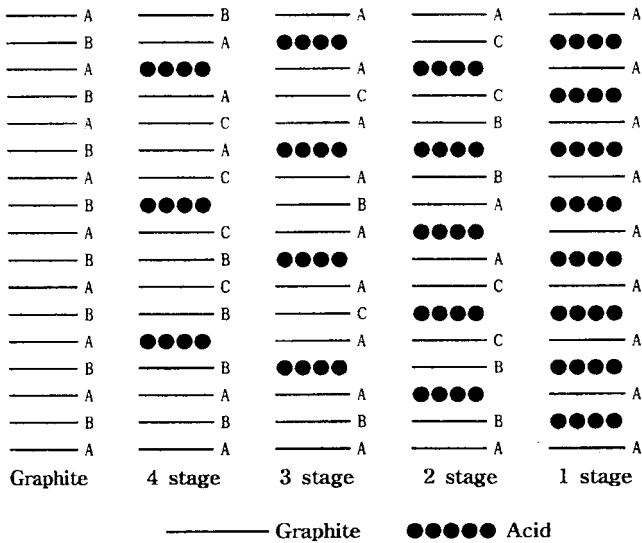
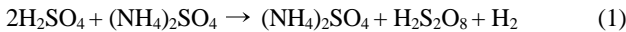


Fig. 2. Schematic diagram of ideal graphite intercalation compound model.

일반적으로 흑연층사이에 황산을 삽입시키는 것은 다음과 같은 과정으로 이루어진다. 다음 식에 의거하여 용액을 제조한 후 흑연을 이 용액과 반응시키면  $S_2O_8^{2-}$ 에 의한 산화제의 영향으로 흑연층에서 전자가 튀어나와  $C_n^+$  형태가 되며, 따라서 이때  $HSO_4^-$  이온이 흑연층으로 진입하여 층간 삽입이 됨에 따라 원래 흑연의 (002) d값이  $3.35\text{\AA}$ 에서 황산의 분자 크기만큼 증가하여  $7.98\text{\AA}$ 으로 층간 거리가 증가하게 된다.



이들의 상태도는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

흑연 층 사이에 삽입물질이 들어간 상태를 나타내는 것을 stage라고 한다. stage의 차수는 흑연층과 삽입된 물질사이의 상태에 의하여 결정되며 Fig. 2와 같다. 호스트 층과 삽입 물질 층 사이의 배치 상태를 나타낸 것이 staging으로, 두개의 삽입물질층을 사이에 두고 있는 흑연층의 수를 stage 차수라고 한다. 이 stage수는 GIC의 X-선 회절법에 의거하여 결정되어진다. 즉 (00l)회절선의 반사각에서 층이 반복되는 주기거리 (Identity Period,  $I_c$ )를 구할 수 있으며, 따라서 다음 관계로부터 stage수가 결정될 수 있다.

$$I_c = (n - 1)c_0 + d_s \quad (3)$$

$n$  : stage수

$c_0$  : 흑연층간의 거리  $3.354\text{\AA}$

$d_s$  : 삽입물질을 끼고 있는 흑연 층간의 거리

또, GIC에서는 서로 다른 stage 차수가 혼재되어 있는 경우가 많지만, stage가 단계적으로 변화할 때에 삽입물질이 그와 같이 흑연층간을 이동한다고 생각되지만 Daumas와 Herold[17]

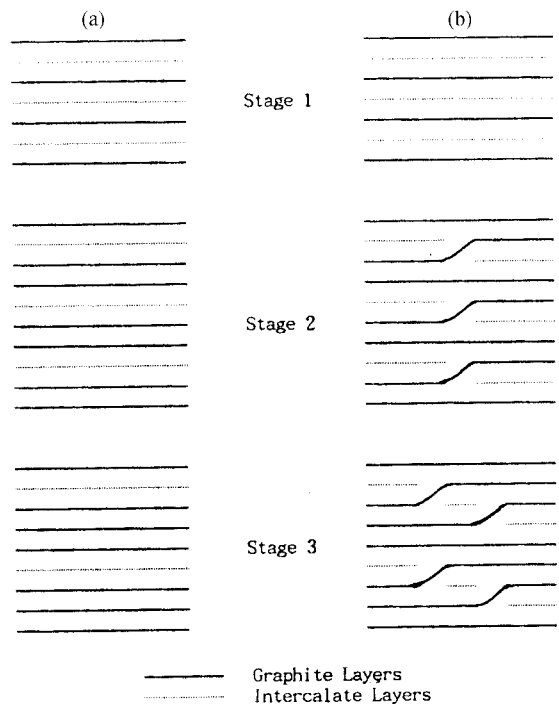


Fig. 3. Models of stage structure of GICs by Daumas and Herold (a) statistical state (b) transition state.

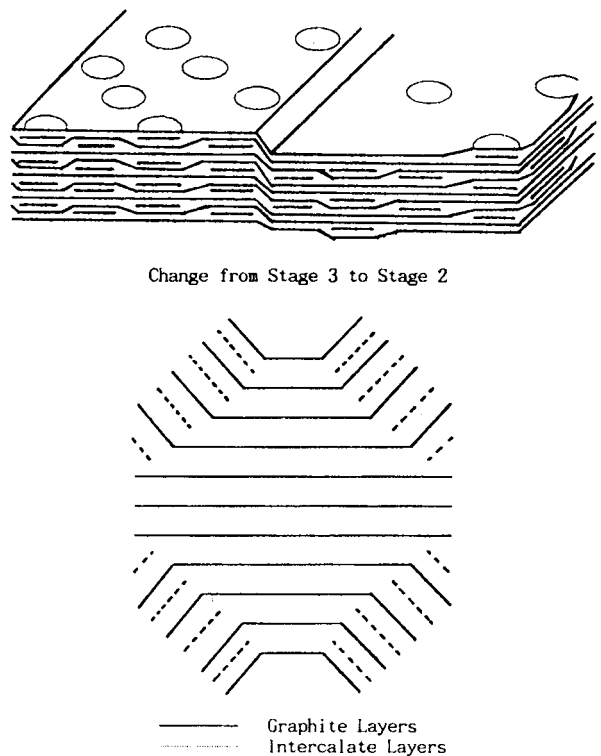


Fig. 4. Models of stage structure of GICs by D.D.L. Chung.

가 모델을 이용하여 기술적으로 설명하고 있다. 이들 모델에 따르면 처음부터 1 stage가 형성되기는 극히 어려우며 통계적

으로 볼 때 높은 stage에서 낮은 stage로의 층간 삽입이 이루어진다고 보고하고 있다(Fig. 3). 또한 D. D. L. Chung[18] 등에 의하면, 통계적으로 볼 때 흑연의 가장 자리로부터 층간 삽입이 이루어져서 점차 중심부까지 삽입물질이 삽입되어 최종적으로 1 stage가 이루어진다고 보고하고 있다(Fig. 4). 그리고 Boehm[19] 등에 의하면, 통계적인 특성과 규칙적인 특성이 함께 작용하여 완전한 1 stage가 이루어진다고 보고하고 있다. 이러한 사실들에 의해 삽입물질인 원자 또는 분자들이 각 흑연 층간에 일종의 영역을 이루어 존재하고 있으며, 이들이 확산 이동함으로써 인하여 stage가 변화하는 것으로 생각할 수 있다. 탄소와 산과의 반응은 호스트로서의 탄소의 흑연화도나 배향성의 차이, 게스트로서의 산의 종류, 농도, 반응온도 및 반응지원제로서의 산화제의 유무 등에 따라 각각 다르다.

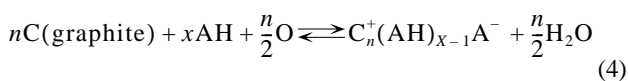
## 2. 본 론

### 2.1. 산-흑연층간화합물

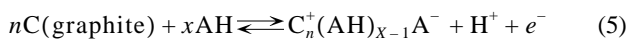
흑연과 산사이의 반응에 의한 층간화합물의 생성은 1841년에 Schaufhäutl[1]에 의해 발견된 이래, graphite salt, graphite acid, graphite oxide 등으로 명명되었으며 Rüdorff[20, 21], Ubbelohde[22], Herold[23] 등에 의해 구조가 연구되어졌다. 최근에는 반응속도, stage 전이[24], 상전이(Phase transition)[25], 전자물성의 연구[26, 27] 등도 가하여져, 산 GIC의 성질이 조금씩 밝혀지게 되었다. 그러나 실험에 사용되는 호스트의 종류나 실험조건이 일정하지 않기 때문에, GIC의 구조, 성질에 관한 데이터나 이들의 해석이 연구자들간에 차이가 있고, 보편성이 있는 결론이 나오지 않고 있는 현상이다. 같은 양상으로 GIC를 생성 가능하게 하는 산에 대해서도 반응 열역학적인 데이터에 근거하여 분류되기까지는 어려움이 있고 실험상의 사실을 나타낸 것에 지나지 않는다.

현재까지는 흑연과 반응하여 층간화합물을 만드는 산의 종류로서  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  등이 알려져 있다[28]. 이들 산의 대다수는 흑연과의 반응에 의해 전자 받게형의 층간화합물을 생성할 수 있음이 Hall 효과의 측정에 의해 입증되었다[26].

산-흑연층간화합물의 합성은 크게 나누어서 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 반응 보조제로 산화제를 사용하여 합성하는 화학적 산화법이 있고, 다른 하나는 전기 화학적인 반응에 의하여 합성하는 전기 화학적인 방법이 있다. 산화제를 사용한 층간화합물의 생성반응은



로 나타내지고 전기화학반응은



로 나타내진다. 예를 들면,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  등의  $\text{A}^-$ 는 통상, (AH)분자로 나타내지고 흑연의 층간내에 침입하여  $C_n^+$ 와 이온 결합을 형성한다. 흑연의 층간거리 확대는 삽입된 화학종의 크기나 배열상태에 따라 다르다.

흑연은 금속과는 달리 화학적으로 불활성이고 상온부근에서는 산과 알칼리의 수용액중에서 대부분 침식되지 않는다. 그러나 고온하에서의 산화분위기나 강한 산화성 용액중에서는 쉽게 산화되고, CO, CO<sub>2</sub> 등을 생성한다. 흑연을 양극으로 수용액중에서 전해 산화시키거나, 강한 산화성의 용액중에서 산화시키게 되면 산소가 흑연층면내의 탄소와 공유결합한 상태의 흑연이 된다.

### 2.2. 산화흑연

산화흑연은 비교적 안정한 화합물이고 방간 건전지의 이산화망간에 대한 활물질, 혹은 비수용액중에서 리튬전극과 조합하여 1차 전지용의 활물질로서 이용하고자 시험중이며, 산화흑연의 박막이 수증기를 통하여 질소를 통과하지 않는 성질을 이용하여 수증기압 센서에 응용하기 위하여 시험하고 있다. 또한 산화흑연을 환원하여 얻은 미분상 흑연은 콜로이드 흑연 윤활제나 Carbon film 등에 사용되고 있다.

1859년에 Brodie[29]에 의해 산화흑연의 생성법이 제창된 이래 몇몇 제법이 보고되었다. 일반적으로 산화흑연을 생성하는 방법으로는 강력한 산화제, 예를 들면, 진한 질산-진한 황산 혼합액, 발연 황산-염소산 칼륨 등을 사용하여 제조하는 습식 산화법이 알려져 있다. 진한 황산 : 진한 질산비가 1 : 2의 혼산중에 흑연을 현탁하여, 저온에서 염소산 칼륨을 첨가하여 아주 완만하게 반응시킨 후, 과망간산 칼륨을 첨가하여 반응을 완결시키는 방법이 Staudenmaier[30-32], A. Class[33] 등과 Hummers[8]에 의해 제안되었다. 산화흑연은 황색을 나타내지만 건조하면 흑색이 된다.

산화흑연은 흑연의 층간내에 산소가 침입시, 탄소와 산소가 공유결합을 이루는 형태의 화합물이 되고, 탄소가 완전히 반응하게 되면, 그의 조성은 C/O비가 2가 되는 것으로 생각되어 왔으나, 실제로는 최고로 반응이 진행된 상태에서도 2.4이고, 일반적으로는 2.7~2.8의 값을 가지는 것이 대부분이고, 그러나 이들 상태는 제조조건에 따라 현저하게 달라지는 것으로 생각된다. 흑연층사이의 간격은 화합물의 조성에 따라 다르며 일

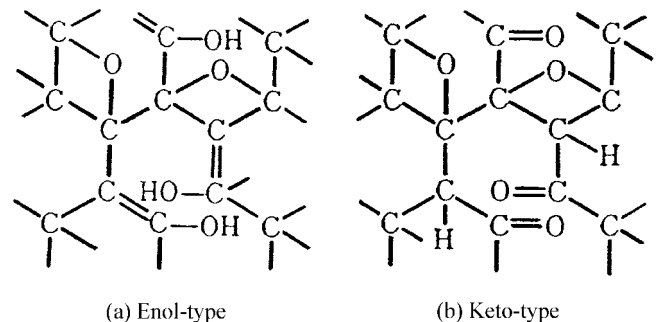


Fig. 5. Enol- and keto- type model of graphite oxide.

반적으로 6~11Å로 층사이의 폭이 확장된다.

산화흑연의 구조는 탄소원자와 수산기 또는 산소원자와의 결합을 기본으로 하는 구조를 가지며, 최초로 Ruess에 의해 그 모델이 제안되었다[34]. 그의 구조모델은 Hazdi 등[35]에 의해 적외선 흡수 스펙트럼의 결과로도 지지되어지고 있다. 그는 화합물에 대한 적외선 흡수 스펙트럼분석결과로는 탄소의 이중 결합이 확인되지 않는다고 보고하고 있고, 탄소원자와 삽입물 질과의 공유결합에 의한 흑연층의 평면성이 없어지고, 굴곡된 층면으로 변화된 모델이 제안되었다. 그러나, Hoffmann[33] 등은 수산기를 3차 알코올이라고 생각하는 Ruess의 모델은, 산화흑연이 산으로서 나타난 성질을 설명이 불가능하므로 Figure 5의 구조모델을 제안하였다. 그의 모델에서는 엔올형과 케토형의 탄소가 있고, 화합물을 알칼리 수용액에 침적하면, 케토형에서 엔올형으로 변하고, 이와 동시에 담탄색(淡炭色)에서 암흑색으로 변색하는 성질을 잘 설명하고 있다[36].

산화흑연의 외관은 C/O비 및 처리 중에 흑연층간에 침입된 산화제와 물의 함유량에 의해 변화한다. 일반적으로 황색 또는 갈색을 나타내고 건조상태에서는 유지감(油脂感)이 있는 부드러운 흑색물질이지만, 충분히 산화가 진행된 산화흑연은 젖은 상태에서 투명해 가깝고, 건조하면 백색을 나타내기도 한다. 또한, 전기 저항도 외관과 같은 형태로 C/O비에 의해 변하는 것으로 보고되어 있다[35].

산화흑연을 알칼리 용액중에 침적시키면 순간적으로 흑색으로 변하며 콜로이드상의 흑연이 된다. 또 물, 알코올 등의 극성용매에 침적하여도 산화흑연의 층사이중에 용매가 침입하여 팽윤되어 콜로이드상의 흑연이 된다[37].

### 2.3. 황산 및 질산의 흑연 층간화합물

산-흑연 층간화합물을 합성하는데 있어서 가장 일반적으로 널리 쓰이는 방법중의 하나가 흑연을 진한 황산용액에 침적시킨 후, 여기에 질산을 첨가하면 질산이 산화제로 작용하여 흑연을 산화시켜 전자 받게형 산-흑연층간화합물이 생성되고, 흑연의 c축에 (001)면은 산분자의 직경 만큼 팽창하게 되어 격자면이 현저하게 변하게 되며, 화합물의 색깔 역시 원래의 흑연 색인 은회색에서 진한 청색으로 변하게 된다. 산화제로는 HNO<sub>3</sub> 외에 CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, MeClO<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등이 있지만[38-40], 일반적인 실험에는 HNO<sub>3</sub>[41], CrO<sub>3</sub>[42, 43]가 가장 많이 사용되고 있으며, 산화력이 다소 약한(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 경우는 산화시간에 따라 stage의 변화 및 중간상을 관찰할 수 있기 때문에 이들을 연구하는데 많이 이용이 되고 있으며, 산화효과가 아주 약한 Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> 등의 할로겐이 사용되는 경우도 적지 않다[44]. 본 연구에서는 산화속도가 느린(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 사용하여 산-흑연 층간화합물을 합성하였다. 충분한 양의 산화제가 존재하는 조건 하에서는 생성되는 GIC의 stage가 황산의 농도에 의존한다. 약 40%의 농도하에서 높은 stage가 생성되기 시작하고, 농도의 증대와 함께 낮은 stage로 이동하며, 약 80% 이상에서 제 1 stage를 형성한다[45, 46]. 그러나 과량의 산화제가 존재할 경

우에 또는 반응시간이 과다한 경우에 형성된 GIC는 이들의 특성을 잃어버리고 원래의 기본적인 구조마저 깨져버리는 결과를 초래한다. 흑연을 전극으로 하는 황산용액하에서 양극 산화시키면, 흑연-황산염 층간화합물이 생성된다[47]. 진한 황산중에서의 GIC의 생성량은 전해 전기량에 비례하여, 탄소 1g에 대하여 9.2×10<sup>-2</sup> AH의 산화 전기량에서 제 1 stage에 해당하는 C<sub>2</sub><sup>4+</sup> 화합물을 생성한다. HOPG를 양극으로 하는 25°C의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해용액 하에서 정전류 전해법으로 양극 산화할 때에 전류밀도와 관련하여 전극 전위-시간 곡선상에 나타난 위치에 의거하여 전극전위에서 굴곡점을 가지는 단계적인 변화가 관찰된바가 있다[48]. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-GIC는 공기중에서 서서히 분해되기 때문에 안정한 상태의 조건을 제시해 준다면 공기중에서 삽입물질인 산(acid)이 층으로 부터 다시 나오는 현상을 방지할 수 있다. 흑연 전극을 가지는 전해셀을 X-선 회절 장치 내에 조작하여 집어넣어서, 전해 산화로 인하여 생성되는 GIC의 구조를 상세하게 관찰할 수 있음이 가능하기도 하다[49].

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-GIC의 stage가 변하는 동안에 전기화학반응에 있어서 열역학적인 data에 관하여 Aronson 등[50]과 Metrot 등[51]에 의해 상의 변화 과정이 연구된바 있다. 이들은 여기에서 제 3 stage가 C<sub>84</sub><sup>+</sup>-C<sub>78</sub><sup>+</sup>의 산화영역에서 형성되고, C<sub>78</sub><sup>+</sup>-C<sub>56</sub><sup>+</sup>의 산화단계에서 제 3 stage 및 제 2 stage의 과정을 거쳐서, 제 2 stage가 C<sub>56</sub><sup>+</sup>-C<sub>48</sub><sup>+</sup>의 영역에서 형성되고, 최후에, C<sub>48</sub><sup>+</sup>-C<sub>28</sub><sup>+</sup>의 산화단계를 거쳐서 C<sub>28</sub><sup>+</sup>-C<sub>24</sub><sup>+</sup>의 영역에서 제 1 stage가 형성된다고 결론을 내렸으며, 각각의 단계에 있어서 GIC/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-18 M/Pt, H<sub>2</sub>셀의 기전력 및 이들의 온도 의존성에 따른 Gibbs의 자유에너지 변화(ΔG°), 엔탈피 변화(ΔH°), 엔트로피 변화(ΔS°) 등을 다음 식으로 구할 수 있다[52].

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta q E_{G-H} \quad (6)$$

$$\Delta S^{\circ} = -\Delta q \delta E / \delta T \quad (7)$$

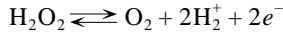
$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T \Delta S^{\circ} \quad (8)$$

이들 (6)~(8)의 식들은 일반적으로 전기화학적 GIC의 연구에서 이들의 변화값을 측정하는데 많이 이용되고 있으며, EG-H는 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 M 조합전극에서 측정된 셀기전력을 Pt, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-18 M에서 보정한 전극전위에 있어서의 값이다. 이들 전기 화학적인 변이에 의한 결과는 쉽게 정량적 또는 정성적으로 조절할 수 있기 때문에 가장 많이 연구에 이용되고 있다.

전극전위 주사법에 의해서도 GIC의 생성과 분해반응을 조사할 수 있다[53]. 이 방법은 백금망으로 썬 흑연을 시료전극으로 이에 대한 백금전극과 황산 수는 조합전극과의 사이에 function generator와 potentiostat를 사용하여 일정속도로 전위 주사할 때에 시료전극과 대극과의 사이에서 흐르는 전류량을 측정하여, 전류-전위 곡선을 구할 수 있다. Voltamogram의 산화, 환원곡선은 각각 수개의 peak를 가지며, 이들은 전자주사의 초기 단계에서 약간 이동하여 5~10회의 차례로 나타나서 각각 정상상태로 된다고 보고하고 있다[54]. 곡선의 면적에

서 구해진 전체적인 산화에 해당되는 전기량은 흑연에서 제 1 stage의 GIC가 생성하는 양과 같다. 따라서 Voltamogram의 산화 및 환원곡선이 GIC의 생성과 분해반응하여, 곡선상의 산화 및 환원전류가 그의 전위에서 생성 또는 분해하는 GIC의 반응량에 상당한다[55].

황산중에서 흑연을 전극으로 사용한 전극 산화전위와 황산 농도와의 관련하여 저농도 영역에서 농도의 증대와 함께 산화전위가 완만하게 상승하는 산소의 발생반응은

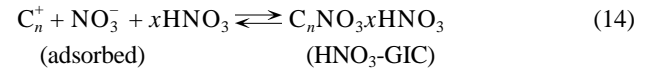
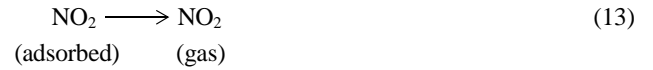
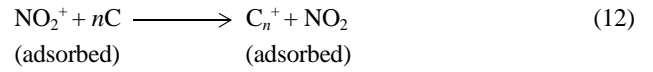
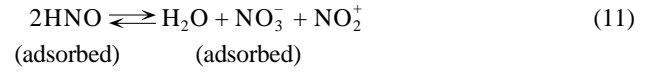


또는



와 고농도 영역에서 농도의 증대와 함께, 산화전위가 급격하게 저하하는 GIC 생성반응이 있고, 두 곡선이 만나는 농도부근에서는 양자의 반응이 경합하여 일어난다. 그 점은 일반적으로  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC를 생성하는데 필요하다고 생각되는 농도에서도 현저하게 낮은 부근에서 형성될 것으로 예상된다. 또, 정전류 전해법, 전극전위 주사법에서도 GIC의 생성 및 분해 반응량을 측정할 수가 있다. 황산을 전해액으로 사용하여, 정전류에서 양극산화와 음극환원에 의한 전극전위-전기량곡선을 나타낼 수 있다[55]. 제 1 stage를 형성하는데 필요한 산화전기량과 관계없이, 환원전기량은 농도의 저하와 함께 감소하여 0.1 mol/L에서 0으로 되며, 이 농도에서는 GIC가 완전히 생성되지 않을 수 있다. 양극산화에 의한 GIC의 최종생성물과 황산의 농도 사이에는 평형관계가 존재하고 1 mol/L에서는 제 10 stage-20 stage가, 5 mol/L에서는 3 stage가 10 mol/L에서는 제 1 stage-2 stage가 각각 형성된다고 보고하고 있다[55].

전기 화학적인 산화법의 하나인 전해 산화에 의하지 않거나 또는 화학적 산화법인 적당한 산화제를 사용하지 않을 경우, 흑연에서  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC를 합성하는것은 불가능하다. 그래서 전기나 산화제에 의하여 화학적으로 불활성인 흑연을 활성을 띠도록 만들어 주어야 한다. 질산은 산화성이 큰것으로 전해산화나 기타의 산화제의 도움하에 흑연과 기체-고체상에서 반응하여,  $\text{HNO}_3$ -GIC를 생성한다[56]. 이 반응에서는 고순도 질산이 필요하기 때문에 일반적으로 질산에 98%의 황산 및 황산 칼륨을 혼합하여 이를 증류하여 얻어진 96% 이상의 농도를 갖는 질산이 사용되어진다. 석영제의 스프링 저울(spring balance)에 HOPG를 매달아 이것에 고순도 질산 증기를 접촉시키면, HOPG에 질산증기가 흡착되어 (10)~(14)식의 과정을 따르게 된다. 이들 GIC의 생성량은 증량 증가량을 측정할 수 있는 증량 측정법에 의하여 화학 정량적으로 나타내 질 수 있다[57]. 반응조건에 따라 정상상태에서의 증가량이 다르지만, 포화값은 질산의 증기압과 흑연과의 반응온도에 의존하여 변한다. 이 GIC의 생성반응은 다음 식으로 나타내진다.



최초 흑연 표면에 기상으로 흡착된 질산분자가  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NO}_2^+$ 로 해리되고 전자친화력이 강한  $\text{NO}_2^+$ 는 흑연 격자로 부터 전자를 끌어 당기어 탄소원자를 이온화시키고, 자신은  $\text{NO}_2$  개스로 되어 흑연 표면에서 떨어져 나간다. 그리고  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{C}^+$ 와 이온결합하고 공간자로서의 역할을 하는 질산분자가 함께 흑연층간에 침입하여  $\text{HNO}_3$ -GIC를 형성한다. 이 반응은  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  등의 불순물이 존재하게 되면, 질산의 증기압을 높여 주어도 진행되지 않는다. 이는 흑연표면에 흡착된  $\text{H}_2\text{O}$  분자층에 의해 질산의 해리반응이 억제되고 흑연결정의 단면에  $\text{O}_2$ 가 화학 흡착됨으로써 탄소의 이산화 반응이 억제되기 때문이다. 식 (14)식에서 탈리된  $\text{NO}_2$ (gas)의 정량치에서 제 2 stage에  $x$ 가 4.5 이상이라고 보고되어 있지만[57],  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC의 경우와 마찬가지로 확정적인 값은 아니다.

산-GIC 내의 흑연층은  $c$ 축 방향에서 흑연층( $l$ )을 끼고 있는 흑연층격자의 배열이 같은 A/A형과 배열이 서로 다른 A/B형이 있다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC의 제 1 stage는 흑연층의 적층질서가 A/A/A의 I형에 속하는 것이 많지만, 합성에 사용하는 산화제의 종류에 따라 다른 적층구조의 GIC가 얻어진다. 질산을 산화제로 사용하는 경우 A/B/A/B의 II형이,  $\text{CrO}_3$ 에서는 양자의 혼합형이 관찰된다[58]. 제 1 stage에서 제 3 stage까지의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC에 대하여 I형 및 II형의 적층질서를 Table 2에 나타내었다. 흑연층면내에 C-C결합은 그의 강한 공유결합때문에 GIC가 생성되어도 삼입물질의 영향을 대부분 받지 않는다.

이에 반하여, 층면내에서의 층간삼입은 일반적으로 저온에서 규칙적으로 배열되며 온도의 상승과 함께 층면내의 구조가 다양하게 변한다. 이와 같은 현상은 전기전도도, NMR, X-선 회절, LEED 등에 의하여 열팽창 등의 측정에 의해 검토되고 있다[47, 48, 59-61].

산-GIC에 대하여 많은 연구가 보고되어 있지만 Rüdorff에 의하면  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GIC는 (00 $l$ )의 회절선 강도에 대한 데이터에서

Table 2. Stacking Order of Graphite layers at  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -GICs

Stage	Stacking Order	
	I-type	II-type
1	A/A/A	A/B/A
2	A/AB/BA/AB	A/BA/BA/BA
3	A/ABA/ABA/ABA	A/BAB/ABA/BAB

삽입물질층의  $C/SO_4 = 8$ 에 상당하는  $2 \times 2$  면내 질서를 가지며, 이의 구조는  $SO_4$  사면체의 배열을 가진다고 추정하였다[62]. 삽입물질 층면내에서 삽입된 황산분자의 1/3이  $HSO_4^-$ 이고  $C_n^+$ 와 이온결합하여 나머지가 분자상태이므로  $HSO_4^-$  상호반발을 완화(緩和), 감소되도록 공간자로서 작용하고 있다고 하는 Hennig의 이론이 있다[63]. 최근에  $C_n^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$ 의  $x$  값으로 2.4~2.5이 값이 확실한 것으로 입증되고, 삽입물질 층면내에서의 황산의 밀도가 액체의 밀도값인  $1.82 \text{ g/cm}^3$  보다 높은  $1.94 \text{ g/cm}^3$ 로 되었다[64, 65]. 본 논문에서 제시된 바와 같이 황산분자 하나는 공간자로서 작용하게 되고, 대부분이 황산이온과의 사이에 수소결합으로 관여하고 있다고 생각하고 있다.

$HNO_3$ -GIC에서는  $H_2SO_4$ -GIC와 다르게 삽입물질이 평면성을 가지므로  $7.84 \text{ \AA}$ 의 흑연 층간거리의 배치를 관찰할 수 있으며 자유도가 크다. 평면삼각의 질산이온 또는 분자가 흑연 층면과 평형하게 존재하며, 인접한 분자사이에서 상하 따로 따로 흑연층과 접하고 있다고 하는 Rüdorff의 모델[66]에 반하여,  $HNO_3$ -GIC 제 2 stage의 X-선에 의한 회절선의 강도해석으로 부터 질산의 평면분자가 흑연층에 수직으로 배열하고 있다고 하는 제안도 있다[67].

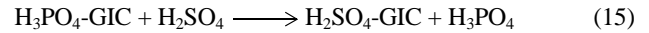
단원자의 삽입물질에서 GIC를 구성하는 것이 가능한 알칼리 금속계의 K, Rb, Cs 등과 병치하여, 황산, 질산 등의 다원자 분자에 의해 된 삽입물질층의 면내구조가 복잡하기 때문에 삽입물질층과 흑연층의 정합성이나 적층질서 등의 변화는 상전이 현상이 설명되지 않으면 안된다.

산-GIC는 일반적으로 화학적으로 불안정하며 공기중에 방치하면 stage 변화를 동반하면서 서서히 가수분해되어 처음의 흑연에 가까운 결정구조로 환원된다. 이때 어느 정도의 삽입물질이 잔유 화합물로서 흑연층간내에 잔존한다[10, 47]. 할로젠이나 알칼리금속으로부터 얻어지는 GIC의 경우에는 이것의 잔존량에 대한 직접적인 분석이 가능하지만, 산-GIC에서는 부착되어 있는 성분으로 인해 이들의 분석이 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 이들의 분해과정의 메카니즘을 정량적으로 제시하고자 한다. 일반적으로  $H_2SO_4$ -GIC의 경우 산화 환원의 반복된 회수의 차이는 산화전기량에 대한 환원전기량의 비 ( $Q_{ox}/Q_{red} \times 100$ , 전류효율)가 95%~85% 정도에서 나타나며, 그의 차가 잔유화합물의 생성량에 상당한다고 할 수 있다. 그러나 동일한 산화, 환원과정을 반복시키면, 반복한 회수의 증가와 함께  $Q_{ox}/Q_{red}$ 이 상승하여 3~6회에서 100%에 달하여 그 이상의 반복에서는 산화, 환원반응이 완전하게 가역적으로 일어나게 된다.

$H_2SO_4$ -GIC는 물 이외에 알칼리 용액과도 활발히 반응하여 아주 적지만  $CO_2$ 를 발생하면서 분해된다. 에테르, 알코올, 초산, 에스테르 등과도 반응하여 급속히 분해되지만, 지방족 탄화수소,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  하에서는 안정하다. 또 고순도 벤젠, 톨루엔 등과 반응하기도 하여 일부는 분해되기도 하고 특정조건을 가해 주면 삼원계 층간화합물을 만들기도 한다[68]. 삼원계 층간화합물은 이원계 층간화합물보다 다소 안정하기는 하지만 이들 역시 상업적으로 이용 가능한 경제성은 없는 것으

로 보고되고 있다[69]. 그러나 이들의 특성은 2원계와는 전혀 다른 물리적 화학적 특성을 나타낸다.

GIC에 기타의 산을 접촉시키면



의 교환반응을 일으키지만, 역반응을 일으키기도 하고,  $H_2SO_4$  또는  $HNO_3$ -GIC에서는 다른 GIC를 생성하지 않는다.

산-GIC는 일반적으로 알칼리 금속이나 알칼리 토금속등의 GIC 보다는 약간의 안정성이 있지만, 금속 염화물계의 GIC 보다는 온도, 압력, 증기압 등의 외부조건에 대해서도 불안정하며, 층면내나 층간의 질서가 변한다[70, 71]. 산-GIC의  $c$ 축 방향에 대한 열팽창계수는 호스트 흑연과 비교하여 크고, stage 수는 낮아지게 되어 증대한다. 저온에서 고온이 될수록 회절선의 강도는 감소하면서 낮은 각쪽으로 이동하지만, 이 과정에서 낮은 각쪽에 새로운 peak의 발생과 그의 성장이 관찰된다. 이것은  $-74^\circ\text{C}$ 에서 뚜렷하게 전기저항의 이상현상에 대한 설명과 마찬가지로, 삽입물질 층면내에서의 고화, 용해의 원인이 된다고 생각하고 있다[46].

열팽창과 마찬가지로  $HNO_3$ -GIC의 전기저항도 전이점 부근에 있어서 이상현상을 보인다. 제 1 stage 및 제 2 stage하에서는 동시에 비저항이 급격히 변화하고, 온도 상승시에 비저항이 낮아지고, 하강시에 높은 히스테리시스(hysteresis)현상이 나타난다. 온도와 관련하여 저항의 큰 변화차와도 일치하기 때문에 히스테리시스 현상의 질서-무질서(order-disorder)전이가 늦어지는 것도 설명되고 있다. 전이 온도영역에서 나타나는 히스테리시스(hysteresis)는 두 형태의 domain이 공존하는 혼성 구조에 의한 것으로 전기저항과 마찬가지로  $-20^\circ\text{C}$  부근에서의 상전이가 열전도의 측정결과에서도 입증되어 있다[56].

산-GIC의 경우에 전자 받게형과 알칼리금속 GIC 등의 전자 주게형에서는 전하 운반자(carrier)의 다르며  $c$ 축 방향의 전도도의 크기도 차이가 있다. 이러한 이유는 삽입물질의 크기가 달라서 층면내에 이들이 들어가 존재하는 경우 전하운반자의 성질이 달라지게 되고, 또한 페르미 에너지대에 간격(gap)이 달라지게 되므로 당연히  $c$ 축 방향의 전기적 성질이 달라지게 되기 때문이다. 예를 들면, 층면에 수직인 방향에 대한 전도도  $\sigma_c$ 는  $H_2SO_4$ -GIC의 제 1 stage에 대하여  $2 \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$ 로 이는 K-GIC의 제 1 stage에 대한  $3 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$ 과 비교하여 아주 작으며, 또  $H_2SO_4$ -GIC의  $\sigma_c$ 인  $1 \times 10^5 \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$ 와 비교해 보아도 작은 편이다. 이러한 사실은 삽입물질을 끼운 흑연층면간의 거리의 차이에 그 원인이 있고, 이러한 거리의 크기가 일어나는 현상은 전자 받게형의 경우 삽입물질을 끼운 흑연층면간의  $\pi$  전자 파동관계의 비중이 작아지기 때문이다[72].

산-GIC의 제 1 stage 에서 면내저항은 고차 stage에서 보다 작다. stage 의존성에 극소치가 가능한 현상은 알칼리 금속이나  $AsF_5$  등의 GIC의 경우와 마찬가지로, 면내저항은 흑연층의 전하 운반자의 농도가 높아지므로 격자진동에 의하여 산란이 증대하는 효과와 stage수가 낮아지므로 이온화율이 작아지는 효과에 의하여 설명되어진다[73].

Table 3. The chemical purification procedure of carbon nanotube

Step	Chemical purification procedure	Condition
1	Cathode deposits i.e. crude products in an arc plasma method, in which nanotubes are contained, is immersed in the molten $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ mixed liquid	673 K for a week
2	The crude products containing $\text{CuCl}_2$ -intercalated graphite particles are washed by ion-exchanged water to remove excess $\text{CuCl}_2$ and $\text{KCl}$	
3	The crude product thus washed is reduced in the $\text{He}/\text{H}_2$ atmosphere. The $\text{CuCl}_2$ in the graphite interlayers is reduced to metal copper.	The crude products is kept at 773 K for an hour. ( $\text{He}/\text{H}_2$ atmosphere)
4	The crude product is then oxidised under the air flow condition	The heating rate is 10 K/min up to 823 K.

## 2.4. 층간화합물의 몇가지 응용의 예

### 2.4.1. 탄소나노튜브의 정제

나노튜브를 정제하는 방법중 획기적인 방법은 아니지만, 앞으로 충분한 연구의 가치가 있는 분야라고 생각된다. 탄소나노튜브의 초기 생성물은 여러 가지 탄소체 및 금속들이 함께 존재하기 때문에 탄소나노튜브를 분석하는데 문제점이 있다. 정제하는 방법중 한가지 방법은 탄소나노튜브와 다른 탄소와 산화되는 차이점을 이용하여 물리적 방법에 의한 예를 들 수 있다. 또 다른 하나로서 흑연층간화합물을 이용하는 예를 들 수 있다[74]. 흑연과 흑연 층간화합물은 화학적으로 금속에 의하여 산화하는 속도가 다르다. 구리나 몰리브덴 같은 금속은 초기 탄소 나노튜브내에 존재하는 흑연을 쉽게 산화시킨다. 흑연층간화합물을 사용하는데 있어서 공기 중에서 안정성이 있어야 하고, 흑연과의 반응성이 좋은  $\text{CuCl}_2\text{-GIC}$  같은 것을 사용하는 것이 좋다. 흑연 입자와 탄소나노튜브는 나노튜브의 공간배열구조가 다르기 때문에 층간화합물을 형성하지 않는다. 화학적인 정제방법의 예를 Table 3에 정리하였다.

화학적인 정제방법에 의하여 얻어진 탄소나노튜브의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다.

### 2.4.2. 리튬 2차 전지

리튬 2차 전지는 탄소층간화합물의 특성을 이용한 대표적인

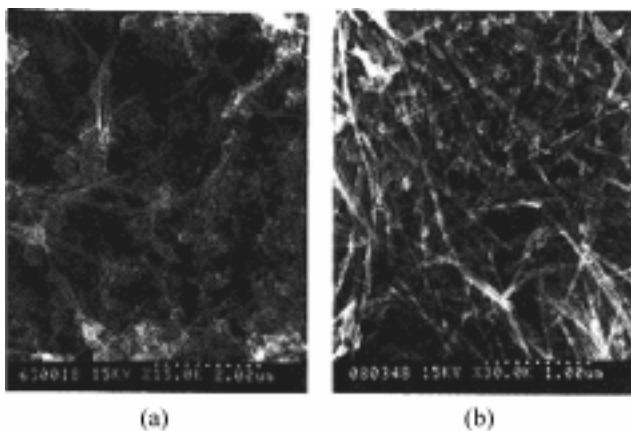


Fig. 6. SEM photographs of carbon nanotubes (a) before and (b) after chemical purification method.

예라고 할 수 있다. 리튬이온 이차전지는 고에너지 밀도를 특징으로 시장이 확대되고 있으며, 신재료의 연구개발도 활발하게 행해지고 있다. 부극재료로 해서는 각종, 각양의 탄소재료가 검토, 실용화되고 있으며, 결정성이 높은 흑연재료로부터 저결정성 탄소재료까지 폭넓게 연구가 진행되고 있다. 탄소는 그 결정구조에 의해 많은 종류가 있고, 일반적으로는 이흑연화성 탄소(soft carbon, graphitizable carbon) 및 난흑연화성 탄소(hard carbon, non-graphitizable carbon)로 구분되며, 저온처리 및 고온처리탄으로써 광범위하게 연구되어지고 있다. 특히, 층방전용량과 층방전효율의 향상은 리튬이온 2차전지의 주요한 파라메타로 해서 연구되어지고 있다. 전지의 부극 반응은 전기 화학적인 방법에 의한 층간화합물의 형성 메카니즘이라고 할 수 있다. 앞에서 소개한 바와 같이 탄소층간에 어떤 물질이 삽입이 되기 위해서는 삽입을 위한 모티브가 있어야 한다. 그것이 화학적인 산화제가 되었던, 온도나 압력에 의해서였던 또는 전지의 충전과정에 해당하는 전기 화학적인 방법에 의한 탄소체에 전자의 제공 등은 Fig. 7과 같이, 삽입물질이 탄소층, cavity 또는 탄소의 가장자리에 위치할 수 있도록 힘을 제공해 준다고 할 수 있다. 따라서 이상적인 부극이 없기 때문에 현재 많은 연구가 진행되는 바와 같이 부극에 모델은 최소한 삽입물질이 intercalation-deintercalation이 잘 이루어져야 한다. 이 과정에서 안정한 탄소체를 형성해야하고, 즉 과잉산화나 환원에 그 구조가 견디어야 하고, 최대한 삽입

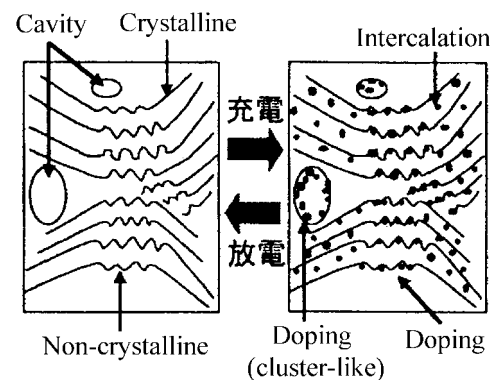


Fig. 7. Li storage mechanism.



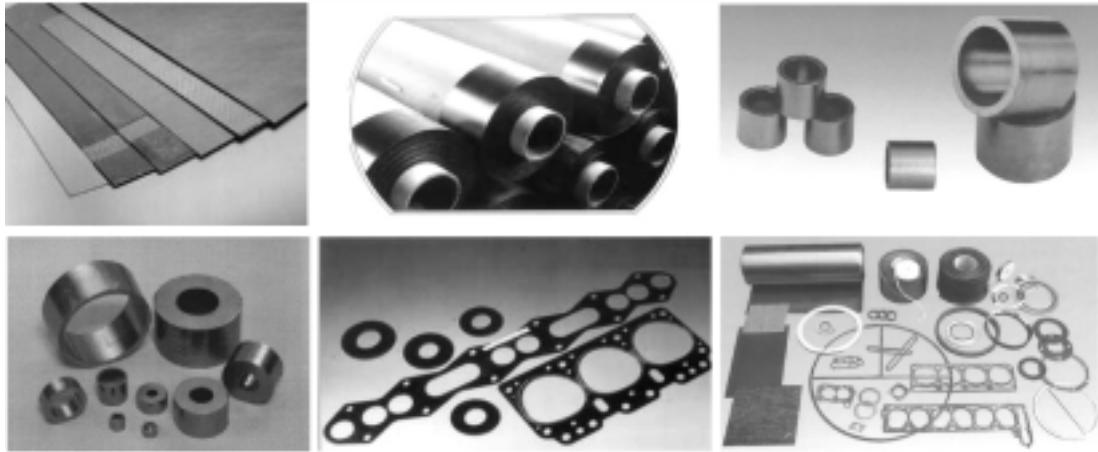


Fig. 8. Graphite sheet products.

물질을 삽입해야 하며, 반면에 최소한의 잔유화합물(residue compounds)을 형성해야 한다. 또한 부수적으로 전해질과 반응성이라든지 기타의 특성이 고려되어야 할 것으로 예상된다.

#### 2.4.3. Sheet 상 흑연

팽창화 흑연은 흑연의 층간화합물, 혹은 그 잔유화합물을 고온 하에서 급격히 가열분해하여 그 분해생성물로서의 개스압에 의하여 흑연의 층간격을 층면과 수직인 방향으로 팽창시킨 섬유벌레 상의 저밀도 흑연 분말을 일컫는다.

상기 팽창화 흑연은 19세기 중반 무렵 만들어진 것으로서, 결합제(binder) 없이 각종 형상의 성형품을 만들 수 있음이 밝혀졌으며, 1970년대에 유씨씨(UCC)사에서 시이트(sheet)상으로 제조되어 그래포일(Grafoil)이라는 상품명으로 제조, 판매되어 여러 산업 분야에서 밀봉재(sealing material), 단열재 등으로서 이용되게 되었으며, 일본에서도 팽창화 흑연의 제조와 그 이용이 주목되어 왔다. 천연 흑연을 소재로 하는 팽창화 흑연은 정적 소성 변형하기 쉽고, 분말을 그대로 압착하여도 물리적인 부착에 의하여 최대밀도 2.1 정도의 성형체를 쉽게 얻을 수 있지만, 비교적 저밀도로 가소성이 풍부한 시트가 될 수 있다. 결합제 없이 성형하는 경우 또는 산화 흑연, 불산, 폴리 카르복시산 등을 결합제로 사용할 수 있다. 밀도는 성형조건에 따라 0.8 내지 1.5 정도의 범위 이내로 조절할 수 있으며, 사용목적에 따라 조절이 가능하다. 응용범위는 sheet 자체를 금속판이나 금속 foil 등을 분리하는데 사용하기도 하고, 개스켓, packing재, 오일리스 베어링 등 용도가 다양하게 사용된다. 이들에 사용예는 Fig. 8에서 볼 수 있다.

#### 2.4.4. 기타

기타의 예로는 유기화합물의 합성에 있어서 촉매로 사용되고 있으며, 특히 알칼리 금속계 층간화합물은 수소와 삼원계 화합물을 형성시켜서 수소를 저장하는데 이용을 하고 있다. 뿐만 아니라 층간화합물은 일반적인 탄소의 형태로 존재하는 것보다 삽입물질에 의하여 전기 전도성이 향상되는 효과를 보이고 있으므로 초전도체로서의 연구는 계속되고 있다. 또한 산화흑연이나 불화흑연은 윤활성이 좋아서 좋은 윤활제로 사용

되고 있다. 현재 일본에서는 위에서 언급한 팽창흑연 파우더 상을 해상의 오염된 기름 및 유출유를 제거하는데 이용하고자 하는 연구가 계속해서 진행이 되고 있다. 탄소층간화합물을 기타의 응용의 예는 상당히 많은 분야에서 찾아 볼 수 있으며, 중요한 사실은 또 다른 많은 분야에서 이들에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

### 3. 결 론

여러 가지 탄소재료의 여러 분야 중 연구의 역사를 거슬러 올라가 볼 때 아주 오랜된 분야가 층간화합물에 관한 분야이다. 하지만 이들의 응용은 극히 제한되어 있다. 이들이 몇몇 화합물을 제외하고는 공기중에서 불안정하고 합성하는데 있어서 온도와 압력을 정확히 제어해 주어야만 하는 점이 있기 때문이라고 여겨진다. 그러나 예기치 못한 부분에서 새로운 물질은 탄생하게 되는 것이다. 또한 탄소가 한 종류의 물질로서 보다 두 종류의 알로이로서 작용할 때 지금까지 그랬듯이 그 응용성은 확대될 것이며, 일본의 소니사가 이를 2차전지에 적용하였던 것처럼 이들의 특성이나 메카니즘을 좀 더 상세히 연구해 본다면 그 응용성은 좀 더 확대되리라 예상된다. 새로운 탄소 신소재는 항상 우리 곁에 있다고 생각한다면 연구의 결과는 큰 수확으로 남으리라 예상된다.

### 참고문헌

- [1] Schaufhäütl, P. J. *Pracket Chem.* **1841**, 21, 155.
- [2] Kita, Y.; Watanabe, N.; Fujii, Y. *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3832.
- [3] Watanabe, N.; Kita, Y.; Mochzuki, O. *Carbon* **1979**, 17, 359.
- [4] Watanabe, N.; Nakajima, T.; Ohsawa, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2029.
- [5] Mallouk, T.; Bartlett, N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*

- 1983, 103.
- [6] Nakajima, T.; Watanabe, N. *Chemtech.* **1990**, 426.
- [7] Lemmon, J. P.; Lerner, M. M. *Carbon* **1993**, 31, 437.
- [8] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 1339.
- [9] Seliy, H.; Ebert, L. B. *Inorg. Chem.*, p. 23, Academic Press. Inc (1980).
- [10] Riley, L. A. *Fuel. Sci. Prac.* **1945**, 114, 43.
- [11] Hennig, G. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1438.
- [12] Hennig, G. *Prog. Inorg. Chem.*, Interscience Publishers, Inc. **1959**, 1, 125.
- [13] Ruisinger, B.; Boehm, H. P. *Carbon* **1993**, 31, 1131.
- [14] Akuzawa, N.; Kondow, S.; Kabugari, Y.; Hishiyama, Y.; Takahashi, Y. *Carbon* **1993**, 31, 963.
- [15] Suzuki, I. S.; Suzuki, M.; Burr, C. R.; Hwang, D. M.; Stumpp, E. *Phys. Rev. B.* **1991**, 43, 4295.
- [16] Suzuki, I. S.; Santo donato, L. J.; Suzuki, M.; White, B. E.; Cotts, E. J. *Phys. Rev. B.* **1991**, 43, 5805.
- [17] Daumas, N.; Herold, A.; Acad, C. R. *Sci. Paries* **1969**, 268.
- [18] Balhan, K. K.; Chung, D. D. L. *Carbon* **1980**, 18, 303.
- [19] Ko, Y. S.; Boehm, H. P. *Z. Naturforsch* **1984**, 39a, 768.
- [20] Rüdorff, W.; Hoffmann, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 238, 1.
- [21] Rüdorff, W. *Z. Phys. Chem.* **1940**, 45, 2.
- [22] Nixon, D. E.; Parry, G. S.; Ubbelohde, A. R. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **1966**, 291, 324.
- [23] Fuzellier, H.; Herold, A. *Proc. 4th. London conf. on Carbon & Graphite* **1974**, 322.
- [24] Zabel, H.; Solin, S. A. “*Graphite Intercalation Compounds I*”, Springer Ser. **1990**, 14, 59.
- [25] Misenheimer, M. E.; Zabel, H. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 9163.
- [26] Endo, M.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. “*Graphite Intercalation Compounds: Science and Application*”, *Mat. Res. Soc.* **1988**, 21.
- [27] Zabel, H.; Solin, S. A. “*Graphite Intercalation Compounds II*”, Springer Ser. **1962**, 18, 145.
- [28] Boehm, H. P. Unpublished Paper.
- [29] Brodie, B. C. *Ann. Chem.* **1860**, 114, 6.
- [30] Staudenmaier, L. *Ber. Beutsch Gos.* **1898**, 31, 81.
- [31] Staudenmaier, L. *Ber. Beutsch Gos.* **1898**, 32, 1384.
- [32] Staudenmaier, L. *Ber. Beutsch Gos.* **1898**, 33, 2824.
- [33] Clauss, A.; Plass, R.; Boehm, H. P.; Hofmann, U. *Z. Anorg. Chem.* **1957**, 291, 205.
- [34] Ruess, G. *Monatsh. Chem.* **1947**, 76, 381.
- [35] Hadzi, D.; Navak, A. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1614.
- [36] Rüdorff, W.; Rüdorff, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1947**, 253, 281.
- [37] Cano. Ruiz, J.; McEwan, D. M. C. *Nature* **1955**, 176, 1222.
- [38] Daioh, H.; Mizutani, Y. 炭素 **1985**, 177, 123.
- [39] Avdeev, V. V.; Monyakina, L. A.; Nikol'skaya, I. V.; Sorokina, N. E.; Semenenko, K. N. *Carbon* **1992**, 30, 819.
- [40] Avdeev, V. V.; Monyakina, L. A.; Nikol'skaya, I. V.; Sorokina, N. E.; Semenenko, K. N.; Finaenov, A. I. *Carbon* **1992**, 30, 825.
- [41] Carr, K. E. *Carbon* **1970**, 8, 155.
- [42] Skowronski, J. M. *Synth. Met.* **1987**, 22, 157.
- [43] Skowronski, J. M. *Carbon* **1989**, 27, 537.
- [44] Ubbelode, A. R.; Lewis, F. A. “*Graphite and its Crystal Compounds*”, 121, Claredon Press, Oxford (1960).
- [45] 藤井緑郎, 日本化学紙 **1975**, 11, 1888.
- [46] 竹本彰廣, 水谷保男, 日化 **1983**, 1124.
- [47] 藤井緑郎, 電化 **1972**, 40, 980.
- [48] Bottomly, M. J.; Parry, G. S.; Young, A. R. *J. Chem. Soc.* **1963**, 5675.
- [49] 渡邊信淳, “ク"ラフ"ァイト 層間化合物”, 近代編輯社 1986, p. 295.
- [50] Aronson, S.; Frishberg, C.; Frankel, G. *Carbon* **1971**, 9, 715.
- [51] Metrot, A.; Fuzellier, H. *Carbon* **1984**, 22, 131.
- [52] Fiang, J.; Beck, F. *Carbon* **1992**, 30, 223.
- [53] Inagaki, M.; Iwashita, N.; Kouno, E. *Carbon* **1990**, 28, 49.
- [54] Shioyama, H.; Fujii, R. *Carbon* **1987**, 25, 771.
- [55] Shioyama, H.; Tatsumi, K.; Fujii, R.; Mitztani, Y. *Carbon* **1990**, 28, 119.
- [56] Ubbelode, A. R. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1968**, 304, 25.
- [57] Forsman, W. C.; Vogel, F. L.; Carl, D. C.; Hoffman, J. *Carbon* **1978**, 16, 269.
- [58] 稻垣道夫, 呵久澤 昇, 遠藤守信, 壽榮松宏仁, 高橋洋一, 中島 剛, M. S. Dresselhaus, “黒鉛層間化合物” 炭素材料學會編 1990, p. 89.
- [59] Bottomly, M. J.; Parry, G. S.; Ubbelode, A. R. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1964**, 279, 291.
- [60] Avogadro, A.; Villa, M. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2319.
- [61] 大王 宏, 水谷保男, 日化 **1984**, 678.
- [62] Rüdorff, W.; Hoffmann, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 238, 25.
- [63] Hennig, G. R. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2319.
- [64] Rüdorff, W. *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1959**, 1, 223.
- [65] Boehm, H. P.; YoungShin, K. *Ext. Abs., Carbon* 84, p. 290, Int. Carbon Conf. Bordeaux (1984).
- [66] Rüdorff, W. *Z. Phys. Chem.* **1940**, 45, 2.
- [67] Touzain, P. *Synth. Met.* **1979**, 1, 3.
- [68] Ebert, L. B. *Annu. Rev. Met. Sci.* **1976**, 6, 181.
- [69] Ohira, M.; Inagaki, M.; Wang, Z. D. *Carbon* **1992**, 30, 207.
- [70] Clark, R. C.; Wada, N.; Solin, S. A. *Phys. Rev. Letters* **1979**, 42, 61.
- [71] Clark, R. C.; Wada, N.; Solin, S. A. *Phys. Rev. Letters* **1980**, 44, 1616.
- [72] Ubbelode, A. R. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1972**, 327, 289.
- [73] 壽榮松廣仁, 炭素 **1982**, 109, 53.
- [74] Ikazaki, F.; Oshima, S.; Uchida, K.; Kuriki, Y.; Hayakawa, H.; Yumura, M.; Takahashi, K.; Tojima, K. *Carbon* **1994**, 32, 1539.