

전식공정에 의한 팽창흑연의 제조법

- SO₃ gas 흑연의 직접반응 -



이 범 재

(KIMM 열유체환경연구부)

'98 충남대학교 공업화학과(석·박사)

'00 - 현재 한국기계연구원 위촉연구원

이 윤 숙

(KIMM 열유체환경연구부)

'98 충남대학교 환경공학과(석사)

'99 - 현재 한국기계연구원 위촉연구원



권 영 배

(KIMM 열유체환경연구부)

'91 충남대학교 화학공학과(석·박사)

'79 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

권 오 윤

(여수대학교)

'90 한양대학교 화학과(석·박사)

'95 - 현재 여수대학교 화학공학과 조교수



최 상 원

(여수대학교)

'87 한양대학교 화학과(석·박사)

'87 - 현재 여수대학교 화학공학과 교수

1. 서 론

흑연 결정은 이방성의 층상 구조를 가지고 있어서 흑연 층 면내의 탄소원자는 공유결합에 의해 단단히 결합되어 있으나 층 면간의 결합은 약한 van der Waals 힘으로 이루어져 있다. 면내의 탄소 원자간 거리는 1.42 Å, 층 면간 거리는 3.35 Å로서, 층 면내의 탄소와의 반응은 일어나기 어려우나, 강한 전자친화성이 있는 산화제는 흑연 층 내에 노출된 π-전자를 공격하면서 쉽게 흑연 층간에 들어가 2차원 망상 격자를 파괴시키지 않고 층 간격을 넓히면서 흑연특유의 층간 화합물을 생성한다. 이 때 층간에 삽입된 분자 종이 마이크로파 혹은 열처리에 의해 흑연 내부표면으로부터 한꺼번에 이탈되면 그 분출압력으로 c축 방향으로 수십 내지 수백 배의 팽창이 일어난다. 이와 같이 얻어진 재료는 소성변형이 쉽고 그대로 압착하여도 비교적 가소성이 풍부하고 내연성, 내식성, 내압성, 단열성이 뛰어난 시트로 가공할 수 있으므로 단열재, 자동차, 항공기, 정밀기계, 화학설비 등의 sealant, 원자력 산업 등 각종 산업용 성형체, 우주 및 방위 산업의 missile, satellite의 초내열 nozzle 등의 여러 가지 용도로 응용될 수 있다. 또한 오일이나 가스분자에 대한 흡착성이 뛰어나므로 고성능 유류흡착제, 고성능 VOC 흡착제로도 이용이 기대되고 있다.

최근의 Michio Inagaki 등은 팽창흑연이 물에 퍼져있는 많은 양의 중유를 빠른 속도로 흡착할 수 있음을 보고한 바 있다^[1-4]. 특히 오일의 제거 뿐만이 아니라 흡착된 중유를 다시 여과하거나 열 분해하여 재활용 할 수 있으며, 오일을 흡착한

상태로 오랜 시간 부유해 있으므로 해서 해양에서 발생하는 여러 가지 오일 유출 사고시 오일처리제로서 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

팽창흑연 제조에 있어서 가장 중요한 과정은 흑연 층 내에 열 혹은 광 에너지에 의해 쉽게 이탈 가능한 분자 종을 삽입시키는 것이며, 강산과 강산화제 이용법, 고압에서 액화 gas 이용법, 금속 염화물 용융법^[5], 전해법^[6,7], Na-THF (tetrahydrofuran)법^[8,9] 등이 알려져 있다. 이들 중 황산에 질산, 과염소산, 과망간산 칼륨, 과산화수소 등의 강산화제를 혼합하여 제조한 강산 혼합물에 입상흑연을 직접 함침시켜 HSO_3^- 이온의 흑연 층간 삽입을 유도하는 것이 가장 일반적인 방법으로 알려져 있다. 이 방법은 매우 짧은 시간에 상온, 상압 하에서 편리하게 층간 화합물을 얻을 수 있는 장점이 있지만, 다량의 강산 혼합용액에 흑연을 직접 함침시켜 산화를 시킴으로 인하여 많은 양의 진한 혼합 산폐기물을 배출하게 되고, 특히 분리공정에서 이러한 고부식성 액체에 견딜 수 있는 특수 재질의 설비를 갖추어야 하므로 공정 설비와 폐산 처리비용이 과다한 단점이 있다. 또한 전해법, 고압에서 액화 gas 이용법 등은 장치설비와 에너지 비용이 과다하게 소요되는 문제점을 안고 있다.

그러나 SO_3 분자는 산화력이 뛰어난 친전자체이기 때문에 흑연 층 내부표면에 노출된 π -전자를 직접 공격하면서 쉽게 층간 삽입이 가능하다. 특히 입상 흑연과 SO_3 gas의 직접반응은 황산 제조공정 혹은 기타의 공정에서 부생하는 SO_3 gas를 입상흑연으로 채워진 반응기로 직접 통과시켜서 이루어 질 수 있기 때문에, 산 폐기물의 발생을 원천적으로 없앨 수 있을 뿐만 아니라 열처리 혹은 마이크로파 처리과정에서 이탈된 SO_3 gas를 재 사용할 수 있는 연속 재생 공정이 가능한 장점이 있다. 또한 분리 공정이 필요 없고, SO_3 gas 자체는 부식성이 없으므로 장치설비에 큰 신경을 쓰지 않아도 되는 경제적인 장점이 있다. 그러나 지금까지 이러한 측면에서의 연구는

거의 이루어진 바 없는 실정이다.

본 연구에서는 입상흑연과 SO_3 gas의 직접 반응을 통하여 SO_3 분자가 흑연 층 내부로 층간 삽입되는지의 여부를 X-ray 회절 분석을 통하여 확인하고, 다양한 온도에서 열처리하여 팽창전후의 표면형태를 SEM으로 확인하였으며, 겔보기부피 팽창률과 밀도 및 수은 압입법을 통한 기공 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 합성방법

본 실험에 사용된 흑연은 50 mesh체를 사용하여 채 거름한 입상흑연 (현대금속, 98%이상)을 사용하였으며, SO_3 gas 발생원으로서 발연황산 (SO_3 : 25 wt%, 남해화학)을 사용하였다.

그림 1은 반응장치의 개략도를 나타낸 것으로, 500 ml의 발연황산을 하부 플라스크에 채우고 상부의 반응용기에 100g의 입상 흑연을 채운 후, 발연황산을 80℃로 유지하여 반응기 내부가 SO_3 gas로 포화되도록 하였다. 이 때 흑연이 채워진 플라스크의 상부에 연결된 코크를 수시로 개방하여 반응기내 SO_3 gas의 포화상태를 확인하였다. SO_3 gas가 층간 삽입된 흑연층간화합물 (graphite intercalation compound: GIC)시료는 각각 5, 10, 15, 20시간 단위로 반응하여 얻었다. 이때 SO_3 gas가 흑연 입자표면에 결정화되는 것을 방지하기 위해 흑연으로 채워진 용기를 35℃이상으로 유지하였다. 그러나 실제공정에서는 황을 직접 연소시켜 SO_3 gas로 전환하여 입상흑연으로 채워진 반응기에 곧바로 통과시켜 층간삽입 반응을 유도하는 것이 바람직하며, 따라서 황산제조 공정과 연계하는 것이 가장 좋다.

2.2 물리적 성질 측정

SO_3 gas 접촉 시간에 따른 입상흑연의 SO_3 흡

착량은 다양한 반응시간에서 얻은 각각의 반응물을 100℃로 1시간동안 가열하여 단순히 입상 흑연의 표면에 흡착 응축된 SO₃ 분자를 탈착시키고, 반응전후의 질량변화로부터 계산하였다. 이들

각 시료를 950 ℃로 1분간 열처리하여 겉보기 밀도와 부피 팽창율을 구하였다. 이때 겉보기 밀도는 mass cylinder에 팽창흑연을 채우고 초음파로 10초 동안 일정한 진동을 준 후 부피를 측정하여

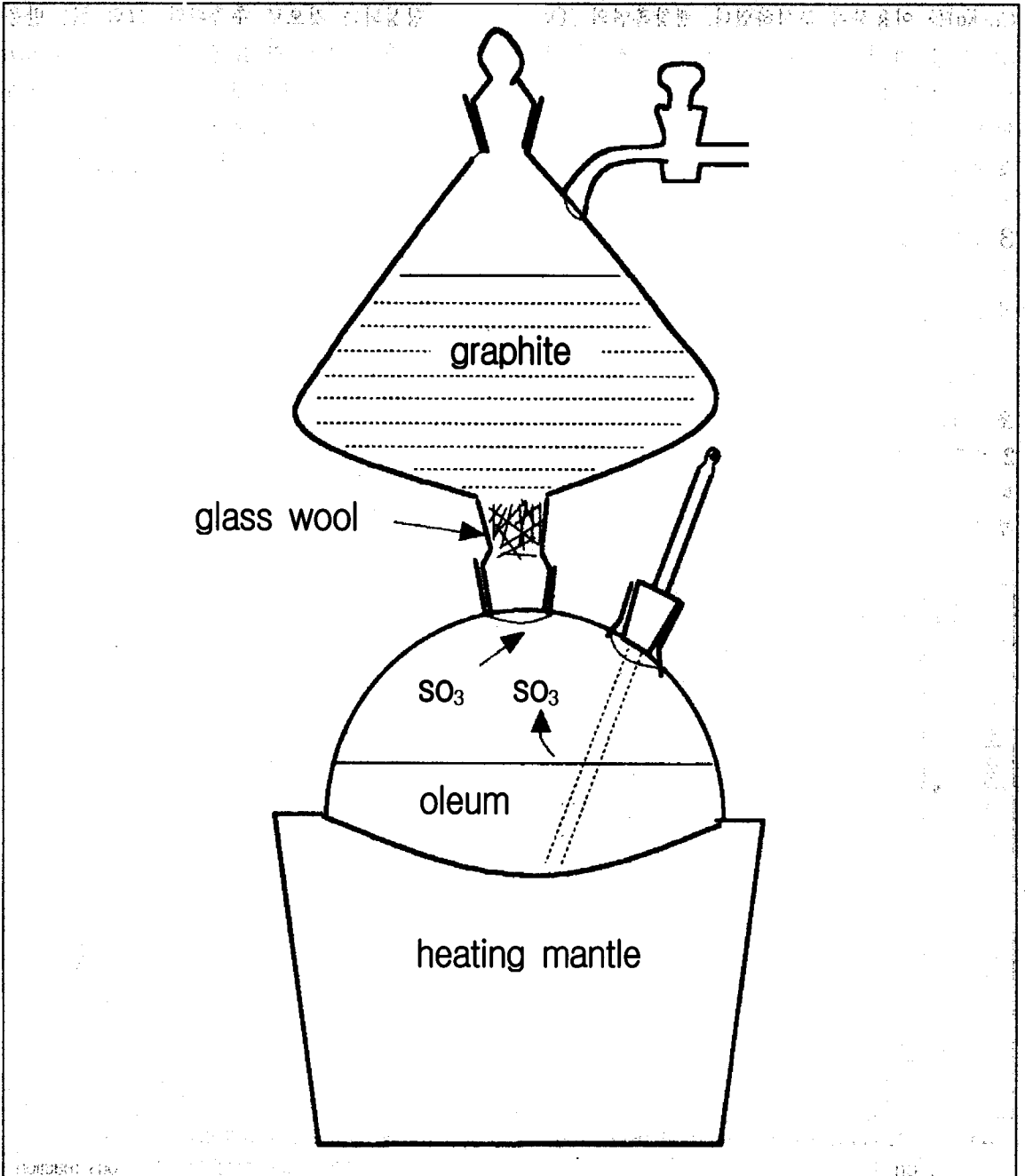


그림 1. Reaction equipment for the reaction between graphite and SO₃ gas

계산하였으며, 팽창율은 팽창흑연의 밀도를 원료 흑연의 밀도로 나누고 역수를 취하여 구하였다.

SO₃ 분자들의 층간삽입 정도를 확인하기 위해 시간별로 합성한 GIC를 분쇄하여 니켈필터가 부착된 Rigaku사의 X-선 회절분석기 (target : Cu-Kα)를 이용하여 분석하였다. 팽창흑연의 표면 구조는 JEOL사의 JSM-840A 전자현미경을 이용하여 확인하였다. 또한 Mercury Porosimetry 를 이용한 수은 입입법을 통하여 팽창흑연의 기공특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흑연과 SO₃ gas와의 반응 특성

은회색의 흑연입자는 SO₃ gas와 접촉하면서 초기에는 청색으로 변하고 시간이 경과하면서 약 2~3배의 부피팽창과 더불어 청녹색을 나타내었다. SO₃ gas에 최초로 노출되는 반응용기의 하단부가 우선적으로 청색으로 적셔지면서 5시간 후

에는 점차 상부까지 확산되었으며, 그후 계속적인 반응에서 이러한 상태는 변하지 않았으나 부피의 증가가 뚜렷하게 나타났다. 이것은 SO₃분자들이 흑연 입자표면에 단순히 흡착되고 응축과정을 거쳐 서서히 층 내부로 확산되면서 층간 화합물이 형성되는 것으로 추측된다. 그림 2는 반응 시간에 따른 팽창흑연 1g당 층내에 삽입된 SO₃의 양을 도시한 것으로, 10시간까지는 다소 가파르게 증가하고 그 이후에는 거의 일정해짐을 볼 수 있다. 그러나 SO₃ 평형 삽입 양을 흑연 g당 0.63g으로 정할 때, 약 70%의 SO₃가 5시간 이전에 층간 삽입되었음을 보여준다.

그림 3은 SO₃ gas를 5~20시간동안 접촉시켰을 때, 시간에 따른 X-ray 회절 피크의 변화를 보여준다. 원료 흑연은 3.7Å의 basal spacing을 나타내지만 5시간 동안 SO₃와 반응 후에는 12.0Å로서 층간 거리 (GIC의 basal spacing - 흑연의 basal spacing)가 8.3Å까지 크게 확장되었음을 보여주며, 또한 주 피크들의 낮은 각도 쪽으로의 약간의 이동을 동반한다. 특히 (002) 회절은 GIC에

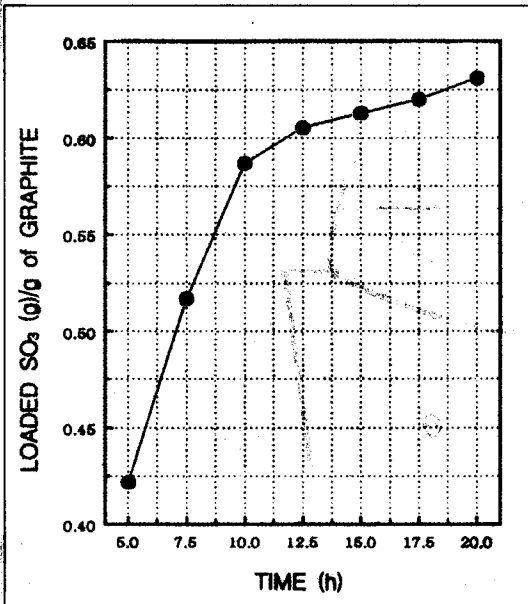


그림 2. Loaded SO₃ per g-graphite depending on the reaction time

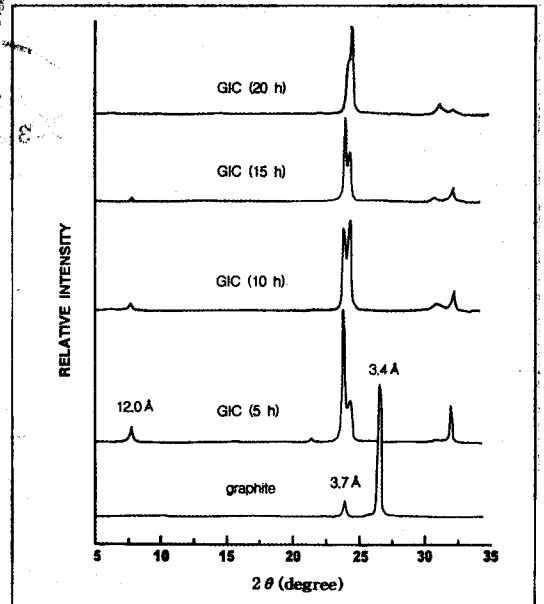


그림 3. X-ray diffraction patterns (2θ: 5~35°) of the SO₃ intercalated graphites at various reaction times

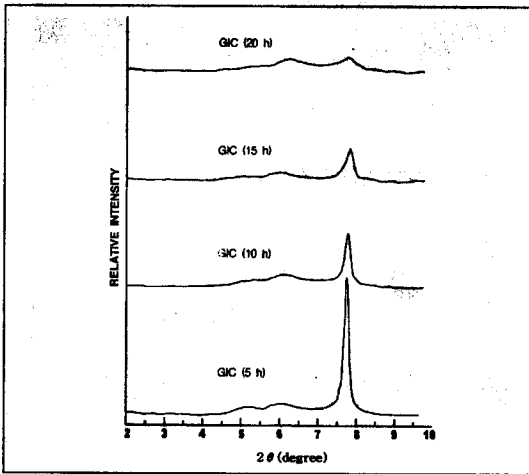


그림 4. X-ray diffraction patterns (2θ : $2\sim 10^\circ$) of the SO_3 intercalated graphites at various reaction times

서 두 개로 갈라지지만 강도에는 거의 변화가 없으며, 팽창흑연에서도 여전히 동일한 위치에서 강도의 변화 없이 나타난다. 문헌상^[1]에 보고된 바와 같이 이들 피크가 001면을 반영한다면 GIC에서 뿐만 아니라 팽창흑연에서도 강도와 위치의 큰 변화가 있어야 할 것으로 예상할 수 있다. 그림 4는 GIC의 basal spacing이 반응시간에 따라 변화되는 모습을 확대한 것으로 반응시간이 경과하면서 서서히 사라지고 있어서, SO_3 의 층간 삽입을 통하여 흑연 층들이 박리 되었음을 암시한다. 이것은 SO_3 분자들간의 강한 Van der Waals 상호작용을 고려할 때 층간 삽입은 단분자 층이 아닌 2분자 혹은 3분자 층의 다중 층으로 이루어 질 수 있음을 의미한다. 그림 5는 X-ray 회절상의 basal spacing 값을 고려하여 SO_3 분자의 흑연 층 내에서의 가상적인 배향을 나타낸 것이다. 중심원자인 황의 Van der Waals 반경이 1.86Å이기 때문에 평면구조의 두 개의 SO_3 분자가 포개어지면 그 두께가 7.44Å이 된다. 이 값은 X-ray 회절분석에서 측정된 원료 흑연과 GIC간 basal spacing값의 차 (층간 거리를 반영)인 8.3Å과 비교할 때 매우 근사한 값을 알 수 있다.

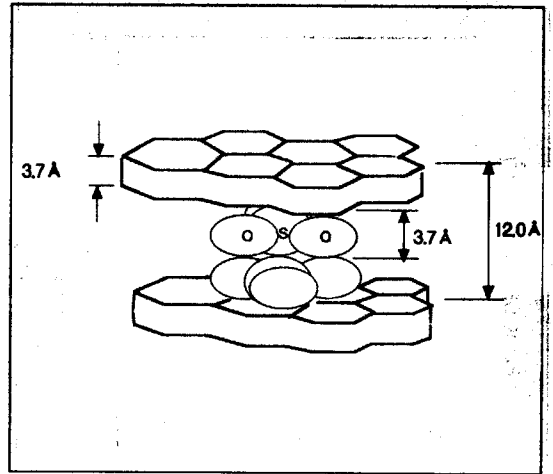


그림 5. Schematic drawing for the hypothetical configuration of SO_3 molecules in the graphite interlayer

3.2 GIC의 열처리

그림 6은 SO_3 와의 반응시간에 따라 제조한 GIC를 950°C에서 1분간 급열 처리한 팽창흑연의 겉보기 비중과 팽창율을 도시한 것이다. 층간 삽입된 SO_3 분자들은 급격한 온도 상승과 더불어 분자의 격렬한 열 운동에 의해 흑연 층 밖으로 분출하려는 압력이 생기게되어 층들의 간격을 크게 확장시켜 박리된 팽창흑연으로 전환된다. 15시간까지는 겉보기 비중이 감소하고 팽창율이 증가하지만, 15시간이상 반응시에는 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보아서 SO_3 가 층간에 최대 삽입되는 시간은 15시간이상이 되어야 함을 알 수 있었다. 이것은 Michio Inagaki 등^[1-4]이 혼산 함침법에 의한 습식 공정에서 제조한 팽창흑연과 비교하여 차이가 없음을 보여준다.

진한 황산에 흑연을 직접 함침시킬 경우 SO_3 분자는 쉽게 흑연 층 내로 삽입되기 어렵다. 그 이유는 황산의 SO_3 분자는 물분자와 강한 결합력을 이미 유지하고 있기 때문에 흑연층간으로의 침투가 어려워진 결과로 볼 수 있다. 따라서 황산에 보조산화제를 첨가하여 보조 산화제가 물분자에 대해 SO_3 분자와 경쟁반응을 하게 함으로

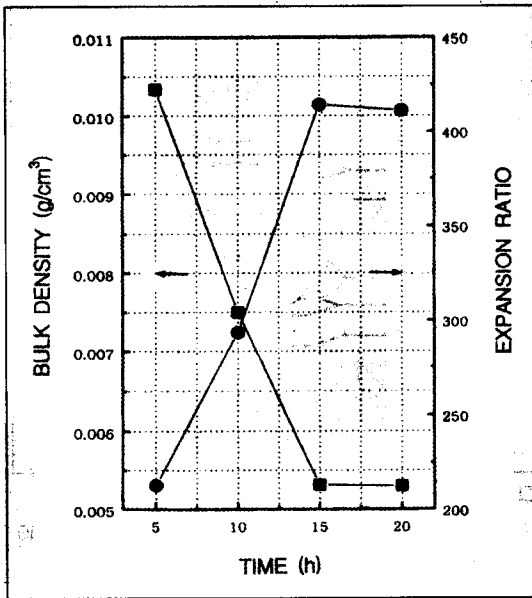


그림 6. Bulk density and expansion ratio of the expanded graphite depending on the reaction time

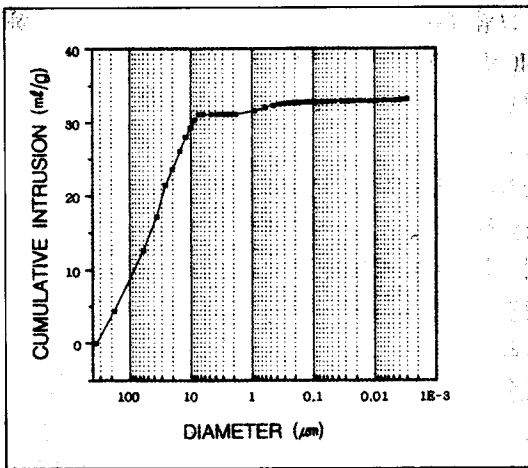


그림 7. Pore characteristic of the expanded graphite by the mercury porosimetry

써, SO₃ 분자와 물분자사이의 결합력을 약화시켜 물분자와의 결속력이 약화된 혹은 완전히 해리된 SO₃ 분자가 흑연 층 내부의 π-전자를 공격하도록 유도하는 것이 GIC를 얻는 일반적인 절차였다. 그러나 상기의 실험결과는 산화력이 뛰어난 SO₃ 분자가 흑연 층 내부표면에 노출된 π-전자를 직접 공격하면서 쉽게 층간 삽입이 가능하

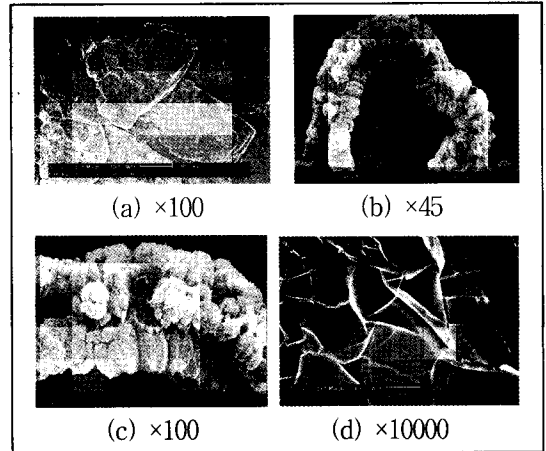


그림 8. SEM photographs for the expanded graphite

는 사실을 명백히 입증해 준다.

그림 7은 수은 압입법에 의한 팽창흑연의 기공 특성을 측정된 것으로, 대부분의 기공들은 직경이 1μm 이상의 거대기공으로 이루어져 있음을 보여주며, 활성탄소와 같은 기타 탄소 재료들과 같이 미세 기공들의 숫자가 훨씬 더 적음을 알 수 있다. 기공의 크기나 모양은 흡착제의 표면에 영향을 미치지 않기 때문에 성형성이나 오일 흡착성 등의 팽창흑연의 성질에 매우 중요한 영향을 미친다. 이와 같이 대부분의 기공이 미세기공 보다는 1 μm 이상의 거대기공 크기를 가진다는 것은 점도가 낮은 중유의 흡착뿐만 아니라 점도가 높은 중유도 용이하게 흡착할 수 있음을 암시한다. 그림 8은 인상흑연과 팽창흑연의 SEM사진을 보여준다. 인상흑연은 적갈색을 띤 박편의 형태를 가지며 [그림 8(a)], 이것이 SO₃ 가스에 의해 층간화합물을 생성하고 열처리를 하면 층 면간의 간격, 즉 c축 방향의 팽창으로 인하여 직경은 원료인 인상흑연과 거의 일치하지만 긴 벌레모양의 형태를 갖게된다 [그림 8 (b), (c)]. 그리고 미시적인 내부 구조를 살펴보면, 크고 열린 기포형태를 가진 모습을 보여줌으로써 상기의 수은 압입법에 의한 기공을 측정결과에 대한 합리적인 설명이 될 수 있다 [그림 8 (d)].

상기의 결과들은 입상 흑연과 SO₃ gas의 직접

반응에 의해서도 SO_3 흑연 층간 삽입화합물의 제조가 가능하고, 열처리에 의해 밀도가 0.004~0.01범위이고 팽창율이 220~400배인 팽창흑연이 성공적으로 제조될 수 있음을 보여준다. 특히 이러한 과정은 황산 제조공정 혹은 기타의 공정에서 부생하는 SO_3 gas를 입상흑연으로 채워진 반응기로 직접 통과시켜서 이루어질 수 있기 때문에, 혼산 폐기물의 발생을 원천적으로 없앨 수 있을 뿐만 아니라 열처리 혹은 마이크로파 처리 과정에서 이탈된 SO_3 gas를 재 사용할 수 있는 연속 재생 공정이 가능한 장점이 있다. 또한 분리 공정이 필요 없고, SO_3 gas 자체는 부식성이 없으므로 장치설비에 큰 신경을 쓰지 않아도 되는 경제적인 장점이 있다.

4. 결 론

1. 입상흑연과 SO_3 gas의 직접반응을 통하여 SO_3 가 흑연층간에 삽입된 흑연층간화합물을 얻을 수 있었으며, X-ray 회절 분석을 통한 SO_3 분자의 층간 삽입에 따른 층간 거리가 8.3 Å임을 확인하였다.
2. 팽창흑연은 SO_3 와의 반응시간에 의존하여 밀도가 0.004~0.01범위이고 팽창율이 220~400배인 양호한 물성을 나타내었다.
3. SEM사진과 mercury porosimetry에 의해서 얻어진 팽창흑연의 기공특성은 미세기공보다 중간크기와 거대 기공이 주류를 이루고 있음을 알 수 있었다.

4. 본 실험에서 적용한 방법은 저온, 상압에서 건식 재생 공정이 가능하므로 기존의 습식공정에 비하여 혼산 폐기물의 발생과 공정비용을 현저히 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] Kang, F.; Inagaki, M.; Shen, W. C.; Cao, N. Z.; Gu, J. L., International symposium of carbon, 1998, A11-10, 295.
- [2] M. Toyoda, K. Moriya, J. Aizawa, and M. Inagaki, International symposium of carbon, 1998, P12-06, 356.
- [3] M. Toyoda, M. Inagaki, Carbon, 2000, 38, 199.
- [4] W. C. Shen, N. Z. Cao, L. Zhou, F. Y. Kang, and J. L. Gu, International symposium of carbon, 1998, A12-02, 382.
- [5] M. Inagaki and Z. D. Wang, Carbon, 1992, 30, 869.
- [6] D. W. Skaf and J. K. Edwards, Syn. Met., 1992, 46, 137
- [7] E. Bourelle, J. Douglade, and A. Metrot, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 244, 227
- [8] M. Inagaki, K. Muramatsu, K. Maekawa, and Y. Tanabe, Tanso, 1985, 123, 160.
- [9] M. Inagaki, Y. Shiwachi, and Y. Maeda, J. Chem. Phys., 1984, 84, 847