

KOH 첨가에 의한 페놀수지로 제조된 유리상탄소의 미세구조제어

김지현 · 박세민* · 임연수 · 박홍수 · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부, *포항산업과학연구원 재료공정연구센터
(2002년 3월 27일 접수, 2002년 5월 28일 채택)

Effect of KOH Addition on Pore Structure of Glassy Carbon Prepared by Polymerization of Phenolic Resin

Ji-Hyun Kim, Sei-Min Park*, Yun-Soo Lim, Hong-Soo Park, and Myung-Soo Kim[†]

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

*Material Research Division, Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang, Kyungbuk 790-330, Korea

[†]e-mail:myungkim@mju.ac.kr

(Received March 27, 2002; accepted May 28, 2002)

요약: 페놀수지 원료에 인산 경화제를 사용하여 유리상탄소를 제조할 때, 활성화제인 KOH를 첨가하여 미세구조를 제어하였다. KOH의 첨가량에 따라 수율 및 물성을 조사하였다. KOH를 첨가하지 않고 제조한 유리상탄소는 미세기공을 거의 포함하지 않지만, KOH의 첨가량이 증가될수록 미세구조가 발달하여 KOH/페놀수지 비가 0.9에서 비표면적을 870 m²/g 정도까지 증가시킨 다공질의 유리상탄소를 얻을 수 있었다. 탄화수율은 KOH의 첨가량이 증가될수록 감소하여 40% 수준에서 15%까지 떨어졌고, 전기비저항은 50×10⁻⁴에서 60×10⁻⁴ Ω·cm으로 약간 증가하였으며, 물 속에서 측정된 겉보기 밀도는 1.5에서 0.9 g/cm³까지 감소하였다.

ABSTRACT: In order to control the micro-pore structure of glassy carbon (GC), an activation agent of KOH was introduced as the glassy carbon was prepared from phenolic resin with a curing agent of phosphoric acid. The yield and properties of GC were investigated as a function of KOH content. Although the GC produced without KOH had nonporous structure except the trace of bubble formation, the GC with KOH had very porous structure. The surface area of GC with KOH increased continuously up to 870 m²/g with the increase of KOH content. The carbonization yield and apparent density measured in water reduced from 40 to 15% and from 1.5 to 0.9 g/cm³, respectively, and the electrical resistivity increased from 50×10⁻⁴ to 60×10⁻⁴ Ω·cm with the increase of KOH content.

Keywords: glassy carbon, phenolic resin, KOH, pore structure.

서 론

뛰어난 고성능화 및 고기능화가 수반되는 첨단공업 분야에서 사용되는 경질탄소재료는 고밀도 등방성 탄소재료 (high density isotropic graphite, HDIG)와 유리상탄소 (glassy carbon, GC)로 구분되는데 이들

은 특이한 구조와 성질을 바탕으로 최근 탄소재료의 신규 이용분야로 새롭게 개척되고 있다.¹ GC는 열경화성 수지를 원료로 하여 제조되는데, 방향족화합물이 분해되어 탄소화 될 때까지 고상을 유지한다.² 원료에 따라 제조방법에 약간의 차이가 나며, 그 특징으로서 가장 대표적인 것이 열처리에 따른 흑연화의

정도 즉, 결정화도이다. GC는 비정질 탄소재료이면서도 고온열처리 후에 흑연화 되지 않는 (non-graphitizable) 물질로서 HDIG와 같이 등방성 재료이므로 특정방향에 대한 취약성을 개선하고 강도와 마찰특성이 우수해질 수 있다. 이러한 우수한 특성을 갖는 탄소재료는 전형적인 인조 흑연보다 산화에 대해 낮은 반응성과 높은 저항성을 가진다. 산과 염기 처리에 대한 저항성도 높다. 이런 표면 성질을 이용한 응용범위가 증가하면서 GC가 널리 사용되고 있다.^{1,2}

GC는 파괴시 취성파괴거동을 나타내며, 파단면과 가스투과성 및 굽힘강도가 파이렉스 유리와 유사하다. 열적·전기적 성질은 인조흑연에 가까워 인조흑연과 유리의 중간재료로 간주할 수 있다. 또한 밀도는 1.5 g/cm³ 정도이지만 기체나 액체가 거의 투과할 수 없는 저기공율 (3 vol% 이하)을 가지며, 전기비저항은 $45 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 수준으로 다른 탄소재료들에 비하여 낮고 흑연보다는 다소 높은 편이다.

이러한 특징을 이용한 응용분야로는 실리콘 웨이퍼용 기상 에피택셜 (epitaxial) 성장을 위한 기판 및 플라즈마 에칭 전극판, 원자로 부품, 연료전지 부극재료와 분리막 등의 전기·전자 분야, 도가니, 파이프, 부식성 금속의 용융용 용기 등의 내열·내식 재료 분야, mechanical seal, 피스톤링, 방전가공용 전극 등의 내마모 기계부품 분야, 치근, 인공뼈, 심장판막 등의 생체 재료분야 및 로켓 노즐, 다공질의 비정질 탄소 단열재, 촉매담체, 분자체 등 광범위하다.

활성탄과 같은 기존의 다공질 탄소재료는 세공의 크기분포가 넓고 형태도 다양각색이라 흡착하는 분자의 범위가 넓은 데 반해, 열경화성 수지를 적절한 분위기에서 소성할 경우 특정 분자만을 흡착하는 분자체나 연료전지, 캐패시터 및 리튬전지의 전극용 GC를 제작할 수 있다. 이러한 전기저장 장치들은 강산이나 강염기를 전해질로 사용하고 높은 온도에서 장시간 작동해야 하기 때문에 높은 열안정성, 약품에 대한 화학적 안정성, 낮은 열팽창 계수, 다른 탄소재료들에 비해서 높은 기계적 강도, 높은 전기 및 열전도성 등의 물성을 요구한다. 따라서, 적당한 비표면적과 세공크기를 갖도록 제조될 수 있다면 GC는 위에서 열거한 요구물성을 만족시키는 우수한 전극재료로 판단된다.

열경화성 수지를 산화성 가스 분위기에서 소성하는

것보다 열경화성 수지/경화제에 약품활성화제를 첨가하는 방법이 GC 내부에 미세기공을 발달시키는 새로운 제조방법으로 대두되고 있다. 본 연구에서는 페놀수지를 원료로 하여 GC를 제조할 때, 활성화제로 KOH를 도입하여 내부에 기공을 형성시키고, KOH 첨가량에 따른 세공구조 및 여러 가지 물성을 조사해보았다.

실 험

재 료. 본 연구에서 열경화성 수지는 (주)강남화성에서 제공된 페놀수지(KC-5024)를 사용하였다. 페놀수지의 분자량은 M_w 이 1110이고, M_n 는 380이었다. 135 °C에서 불휘발분은 60.1%이며, 점도는 25 °C에서 234 cP이었다. 경화제로 액상의 인산(Matsuno Chem. Co., Ltd.)을 첨가하여 GC를 제조하였다. 또한 활성화제로 KOH (Junsei Chem. Co., Ltd.)를 사용하였는데, M_p 가 360 °C이며, KOH가 85.0% 함유된 것을 증류수에 녹여서 첨가하였다.

제조 과정. 페놀수지에 0.1~3.0 wt%의 인산을 경화제를 첨가하여 GC를 제조하고, 경화제의 첨가량에 따른 GC의 수율 및 물성을 조사하였다. 활성화제로 KOH를 첨가할 경우, KOH와 증류수 중량비 1:1로 녹인 것을 페놀수지 및 경화제와 함께 교반하여 제조하였다. 교반기에서 90분 동안 혼합한 후, 혼합된 물질을 원형의 페트리 접시에 담아 상온에서 7일 동안 충분히 축중합시켰다. 축중합된 시료는 오븐에서 0.1 °C/min의 승온속도로 상온에서 100 °C까지 가열하였다. 매 5 °C 상승마다 60분씩 온도를 유지하여 경화시켰다. 약 25시간의 경화과정을 거친 시료는 냉각시킨 후, 미분쇄된 코크스 분말 속에 담아 28시간 동안 불활성 분위기로 질소 (순도 99.99%)를 300 cc/min로 흘리면서 튜브형 전기로 안에서 탄화시켰다. 탄화는 1 °C/min의 승온속도로 상온에서 600 °C까지는 60 °C 상승마다 60분씩 유지하였고, 1000 °C에 도달 후 60분 유지한 다음 냉각시켰다. 열처리된 시료를 증류수에 충분히 세척하여 시료에 잔존하는 KOH를 제거하였으며, 100 °C에서 건조시켰다.³ 또한 1000 °C까지 열처리된 시료를 아르곤 가스 분위기에서 15 °C/min 승온속도로 2600 °C까지 온도를 올리고, 그 온도에서 60분 유지한 후 냉각시킴에 의해 흑연화하였다.

물성측정. 두 가지 방법으로 제조 한 시료들 (활성 화제를 넣은 것과 넣지 않은 것)에서, 초기 질량에 대한 축중합, 경화 및 탄화과정을 거친 후에 얻어진 질량비로서 수율을 측정하였다. 전자밀도계 (electronic densimeter, MD-200S, Mirage Trading Co.)를 이용하여 물 속에서의 겔보기 밀도를 측정하였고, Resistivity Measurement System (CMT-SR1000N, Chang Min Tech. Co., Ltd.)을 사용하여 30×125 mm의 크기로 제작한 시료로부터 4 단자법 (four-probe method)으로 전기비저항을 측정하였다. X-ray diffractometry (XRD, XD-D1, Shimadzu Co., Ltd.)는 표준물질로 SiC 금속 분말 5 wt%를 시료에 첨가하고, 경화, 탄화 및 흑연화의 각 단계에서 시료의 피크 강도를 비교하여 GC의 결정화 상태를 확인 하였다. 제조된 GC의 표면구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Stereoscan 440, Leica Co., Ltd.)을 이용하였다. 시료의 비표면적 및 세공구조는 자동흡착장치 (Autosorb-1, Quntachrome Co.)를 사용하여 77 K에서 N₂ 가스 흡착자료로부터 구하였다. 비표면적은 P/P_0 를 0.075, 0.1, 0.125로 잡고 BET 식으로 구했으며, 미세세공의 부피 및 세공분포는 Horvath-Kawazoe (HK)식에 의해 계산되었고, 중간세공과 거대세공의 부피 및 분포는 Barrett, Joyner 및 Hallenda (BJH) 방법으로부터 계산되었다.⁴

결과 및 고찰

페놀수지에 0.1~3.0 wt% 범위에서 인산을 첨가하여 GC를 제조하여보았는데, 경화제의 첨가량이 0.2 wt% 이하에서는 축중합이 잘 일어나지 않았으며, 3.0 wt% 이상에서는 혼합과정에서 경화가 진행되어 GC의 제조가 불가능하였다. 경화제의 첨가량이 1.0 wt%일 때 가장 높은 수율을 가지며, 시판중인 GC의 물성과 비슷한 값을 갖는 GC를 제조할 수 있었다.⁵ 따라서 경화제 첨가량을 1.0 wt%로 고정하고 페놀수지/경화제에 활성화제로 KOH를 첨가하여 다공질 GC를 제조하였고, KOH의 첨가량에 따른 탄화 후의 GC에 대한 수율과 밀도 및 전기비저항 등 물성을 측정하였다.

수율에 미치는 영향. 경화제의 첨가량을 1 wt%로 고정한 후, KOH/페놀수지 비를 0.01~0.9까지 변화시키면서 다공질 GC를 제조하였을 때, 축중합, 경화

및 탄화 후 수율을 Figure 1에 나타내었다. KOH/페놀수지 비가 0.6 이하에서는 탄화수율이 40% 수준이었으나, 0.6 이상에서 탄화수율이 급격히 감소하며 20% 이하로 떨어졌다. KOH/페놀수지 비가 낮을 때는 K₂O의 환원에 의한 O₂가 방출될 때 탄소와 반응하여 CO₂로 방출되는 부분이 크지 않다가, 점차 KOH의 첨가량이 많아질수록 CO₂로 손상되는 탄소의 양이 많아진데 따른 결과이며, 탄소의 소모량이 많아지면 기계적 물성이 현저히 저하되는 것으로 판단되었다.⁶ KOH/페놀수지 비가 0.05 이상부터 성형체 형태의 시료를 얻을 수 없었고, KOH의 강력한 활성화 작용으로 부서져 GC는 가루 형태로 생성되었다.

비표면적에 미치는 영향. Figure 2는 KOH의 첨가량을 변화시켰을 때, 1000 °C의 열처리 (탄화)과정을 거친 GC 시료의 비표면적을 질소 흡착에 의한 BET 법을 이용하여 나타내었다. KOH의 첨가 없이 페놀수

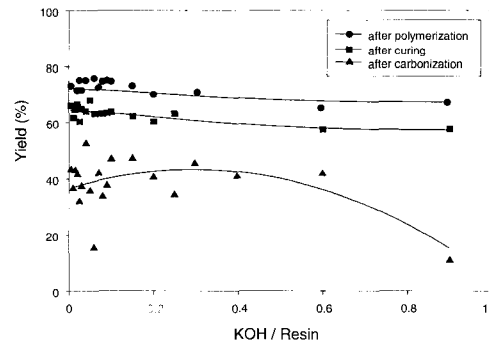


Figure 1. Effect of KOH content on the yield of GC prepared from phenolic resin.

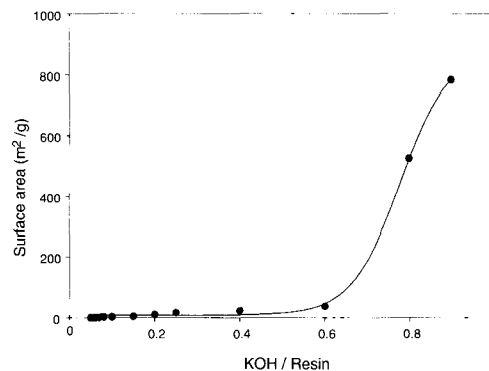


Figure 2. Effect of content KOH on the surface area of GC.

지/인산으로 제조한 GC의 경우 비표면적을 측정할 수 없었으나, KOH의 첨가량이 증가함에 GC의 내부에 미세구조가 발달하였으며 KOH/페놀수지 비가 0.9에서 비표면적이 870 m²/g 정도까지 증가시킨 다공질의 GC를 얻을 수 있었다. 약품 활성화제인 KOH가 활성탄을 제조할 때, 뛰어난 활성화 효과를 나타낸다는 것은 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있으나,⁶⁻⁹ GC에 적용된 연구 결과는 거의 없었다.

KOH가 다른 활성화제에 비하여 미세세공의 형성에 유리한 것은 칼륨 (K)이 탄소와 K₂O와 같은 층간 화합물을 쉽게 형성하여 침입이 용이하고, 온도를 올리면 금속 K원자로 환원되면서 산소 또는 이산화탄소를 방출하는 가스화 반응을 일으키며, K원자는 고온에서 금속 칼륨증기 (비점 762 °C)로 되어 탄소층의 간격을 넓혀줌으로써 (intercalated) 비표면적을 증가시키는 것으로 설명될 수 있다.^{7,9} 따라서 KOH 활성화는 탄소를 소비하지 않고도 칼륨금속이 탄소결정의 층간에 삽입현상 (intercalation)에 의해 비표면적이 추가로 많이 증가될 수 있음을 의미한다.

세공크기 분포. Figure 3는 KOH/페놀수지 비가

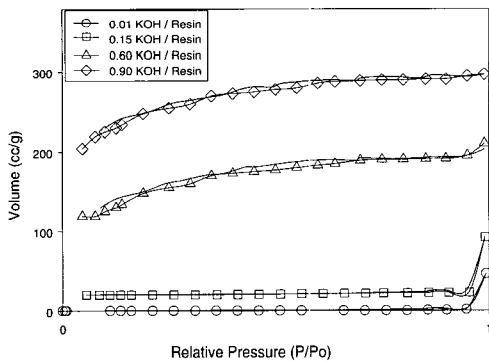


Figure 3. N₂ adsorption isotherms of various GC prepared with different KOH content.

Table 1. Pore Size Distribution of GC with Different KOH Activation

KOH/resin ratio	micropore volume (cc/g)	meso & macropore volume (cc/g)	total pore volume (cc/g)
0.01	0.0010	0.0724	0.0734
0.15	0.0011	0.1384	0.1381
0.6	0.2024	0.2067	0.4091
0.9	0.3874	0.2843	0.6717

0.01~0.9 조건에서 제조한 GC 시료들에 대한 질소의 흡착등온선을 나타낸 것이다. KOH의 첨가량이 적은 시료의 흡착등온선은 미세세공 (micropore)이 없는 흡착제에서 관찰되는 type II의 형태를 나타내지만, KOH의 첨가량이 많은 시료의 흡착등온선은 미세세공이 잘 발달한 흡착제의 특징인 type I의 형태로 변화였다.^{10,11} 이러한 변화를 보다 명확하게 나타내기 위하여 제조된 GC의 세공부피를 세공의 크기에 따라 나누어 Table 1에 표현하였다. KOH/페놀수지의 비가 0.15 이하로 제조된 GC에서는 총 세공부피 중 세공직경 20 Å 이하의 미세세공의 비율이 1% 수준이나, KOH/페놀수지의 비가 0.6 이상으로 제조된 GC에서는 총 세공부피 중 미세세공의 비율이 50% 이상이었다.

전기비저항 및 밀도. Figure 4와 같이 페놀수지/인산에 KOH를 첨가하여 제조한 GC는 비저항값이 50~60 × 10⁻⁴ Ω · cm의 값을 가지면서 KOH의 첨가량이 증가할수록 그 값이 점차 증가하였고, 밀도는 KOH의 첨가량이 증가할수록 1.3에서 0.9 g/cm³까지 감소하였다. KOH의 첨가량이 증가할수록 내부에 미세기공이 발달하여 도전통로가 멀어져 비저항값이 증가하고, 밀도를 측정할 때 크기가 아주 작은 미세세공에는 물분자가 침투할 수 없어 겉보기 밀도가 감소한 것으로 설명할 수 있었다. KOH/페놀수지 비가 0.05 이상부터 성형체 형태의 시료를 얻을 수 없었고, 가루 형태로 생성되어 비저항 값을 측정할 수 없었다.

XRD 회절법. Figure 5는 경화, 탄화 및 흑연화가 끝난 시료의 XRD profile을 보여주고 있다. 좁고 날

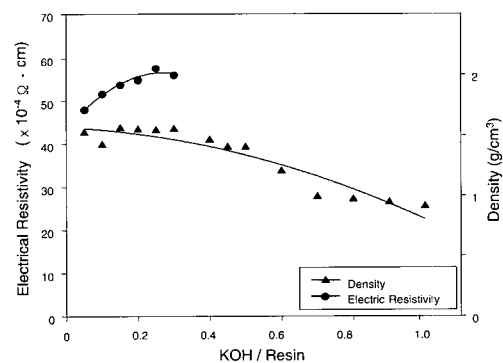


Figure 4. Density and electric resistivity of GC as a function of KOH content.

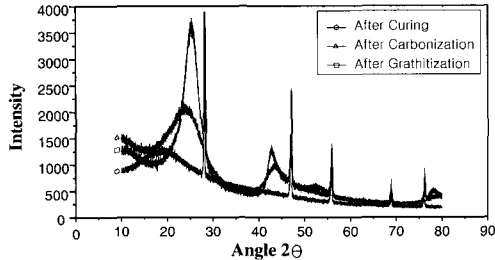
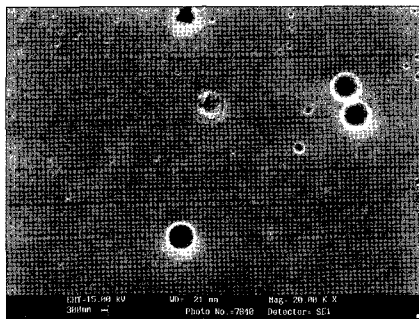
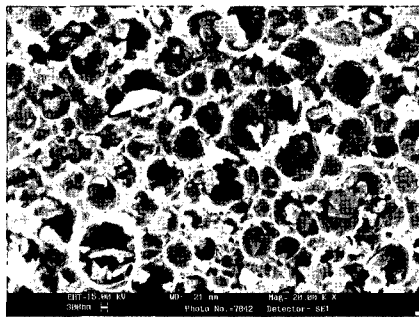


Figure 5. XRD profile of GC prepared from phenolic resin.



(a) 1 wt% of KOH



(b) 90 wt% of KOH

Figure 6. SEM micrographs of GC with different KOH activation.

카로운 피크는 표준시료인 SiC를 나타내고, 부드러운 피크는 GC 시료를 나타내는데, 경화, 탄화 및 흑연화가 진행될수록 26°와 45°에서 점점 피크가 날카로워져 탄소시료의 결정화도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 하지만 기준물질인 SiC와 비교하였듯이, 2600 °C의 고온 열처리(흑연화) 후에도 제조된 GC의 결정화도가 낮은 수준에 머물러 전형적인 비정질 탄소임을 확인할 수 있었다.^{12,13}

GC의 구조. Figure 6은 1000 °C에서 열처리한 GC에 따른 표면구조를 10000배의 배율로 SEM 관찰한 것으로, (a)와 (b)는 KOH/페놀수지의 비가 0.01 및 0.9이었을 때 제조된 GC의 표면구조이다. (a)에서의 표면구조는 KOH를 첨가하지 않고 제조된 GC와 거의 유사하였고, 사진에서 관찰되는 기공은 KOH 활성화로 생긴 세공이 아니고, 탄화단계에서 가스가 증발되면서 생긴 기포발생의 흔적으로 판단되었다. KOH의 첨가량이 증가된 (b)에서는, 앞에서 설명한 KOH의 뛰어난 활성화 효과에 의하여 GC 내부에 미세구조가 잘 발달하였음을 확인할 수 있었다.

결론

페놀수지를 원료로 하여 GC를 제조할 때, 활성화제로 KOH를 도입하여 내부에 미세세공을 발달시켰고, KOH 첨가량에 따른 세공구조 및 여러 가지 물성을 조사해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. KOH를 첨가하지 않고 제조한 GC는 미세기공을 거의 포함하지 않지만, KOH의 첨가량이 증가될수록 미세구조가 발달하여 KOH/페놀수지 비가 0.9에서 비표면적을 870 m²/g 정도까지 증가시킨 다공질의 GC를 얻을 수 있었다.
2. KOH의 첨가량이 적은 시료의 흡착등온선은 미세세공이 없는 흡착제에서 관찰되는 type II의 형태를 나타내지만, KOH의 첨가량이 많은 시료의 흡착등온선은 미세세공이 잘 발달한 흡착제의 특징인 type I의 형태로 변화했다.
3. 얻어진 GC의 탄화수율은 KOH의 첨가량이 증가될수록 감소하여 40% 수준에서 15% 정도까지 감소하였다. KOH/페놀수지 비가 0.05 이상부터 성형체 형태의 시료를 얻을 수 없었고, KOH의 강력한 활성화 작용으로 부서져 GC는 가루 형태로 생성되었다.
4. KOH의 첨가량이 증가될수록 내부에 미세기공이 발달하여 도전통로가 멀어지므로 전기비저항은 50×10⁻⁴에서 60×10⁻⁴ Ω·cm으로 증가하였으며, 작은 미세세공에는 물분자가 침투할 수 없으므로 물 속에서 측정된 겉보기 밀도는 1.5에서 0.9 g/cm³까지 감소하였다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부·한국과학재단

지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터의 지원에 의한 것이며, 원료 수지를 제공해 준 강남화성에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", vol. 1, p. 226, VCH Publishers, 1990.
2. H. Marsh, E. A. Heintz, and F. Rodriguez-Reinoso, "Introduction to Carbon Technologies", p. 578, Univ. of Alicante, Secretariado de Publicaciones, Spain, 1997.
3. D. S. Dietz, K. Oksana, and L. B. William, *Carbon*, **37**, 619 (1999).
4. S. Lowell and J. E. Shields, "Powder Surface Area Porosity", 3rd ed., Chapman & Hall, London, 1991.
5. J. H. Kim, H. S. Kim, Y. S. Lim, H. S. Park, and M. S. Kim, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **18**, 153 (2001).
6. H. Marsh, N. Murdie, and I. Edward, "Chemistry and Physics of Carbon", eds. by P. L. Walker Jr. and P. A. Thrower, vol. 20, p. 213. Marcel Dekker, New York, 1987.
7. T. Otawa, M. Yamada, R. Tanibata and M. Kawagami, "Gas Separation Technology", eds. by E. F. Vansant, and R. Jewolfs, p. 263, Elsevier, New York, 1990.
8. J. Y. Kim, J. G. Lee, I. Hong, and S. S. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 688 (1998).
9. M. S. Kim and J. C. Hong, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 913 (1998).
10. H. J. Jeon and G. Seo, "Introduction to Catalysis", 4th ed., p. 26, Hanrimwon, Seoul, 1995.
11. "PRO-TECH INFORMATION", p. 11, Pro-Tech Korea, 1998.
12. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd ed., p. 42, Addison-Wesley, Reading, Mass. 1990.
13. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", p. 145, Prentice-Hall, New Jersey, 1995.