

폴리아크릴로니트릴(PAN)나노섬유에 기초한 탄소나노섬유제조

박성호, 조강철, 김남혁

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주타격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》

탄소나노섬유[1]는 높은 비표면적과 비전기전도도, 우수한 흡착특성을 가진것으로 하여 복합재료용강화재료로 리용될뿐아니라 전극재료 등 여러가지 기능성재료로 널리 리용되고있다. 탄소나노섬유는 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 정전기방사하여 중합물나노섬유를 제조한 후 안정화, 탄화과정을 거쳐 만든다.[2] 선행연구들[2, 3]에서는 폴리아크릴로니트릴(PAN)나노섬유의 안정화와 탄화가 진행되는 대략적인 온도범위만을 지적해주었을뿐 구체적인 안정화 및 탄화조건은 밝히지 않았다.

우리는 각이한 직경의 PAN나노섬유들에 대한 안정화 및 탄화실험을 진행하고 나노섬유의 직경변화와 중합물분자의 구조변화, 불활성분위기압력에 따르는 탄소손실을 고찰하였다.

실험 방법

PAN나노섬유의 안정화 및 탄화실험은 진공탄화로(《QSH-VF 1700T》)에서, 안정화와 탄화이후 섬유의 형태와 구조, 질량변화측정에는 주사전자현미경(《JSM-6610A》), 적외선분광기(《Nicolet6700》), X선회절분석기(《Smartlab》), 분석천평(《BSA224S》)을 리용하였다.

PAN나노섬유를 안정화하기 위하여 정전기방사법으로 제조한 부직포상태의 PAN나노섬유막을 직경이 2cm인 불수강봉에 평평히 감고 랑끝을 고정한 후 진공탄화로안에 설치하였다. 기체주입구를 리용하여 로안에 일정한 공기흐름이 유지되도록 한 다음 로온도를 방안온도에서부터 1°C/min의 속도로 270°C까지 올리고 10~20min동안 유지한 후 로를 끄고 자연랭각시켰다.

나노섬유를 탄화하기 위하여 안정화된 나노섬유막을 불수강봉에서 풀고 내화물지지체로 올려놓은 상태로 로안에 설치하였다. 그다음 250°C에서 5Pa이하로 진공배기하고 불활성기체(N₂)를 주입한 후 10°C/min의 가열속도로 로의 온도를 1 000°C까지 올리고 이 온도에서 5~10min정도 유지한 다음 로를 자연랭각시켰다.

안정화된 PAN나노섬유와 탄화된 섬유는 주사전자현미경으로 관찰하고 화상처리 및 분석프로그램 ImageJ를 리용하여 섬유의 평균직경을 얻었다.

동일한 탄화로가열조건에서 불활성분위기압력을 변화시키면서 나노섬유막의 탄화전과 탄화후의 질량을 분석천평으로 측정하여 질량감소율을 결정하였다.

결과 및 분석

탄화된 섬유의 대표적인 주사전자현미경사진은 그림 1과 같다.

안정화되고 탄화된 섬유의 평균직경을 중합물나노섬유의 평균직경과 비교하여 직경감소율을 얻었다.(표) 안정화된 섬유에서 직경감소는 크게 나타나지 않았다.

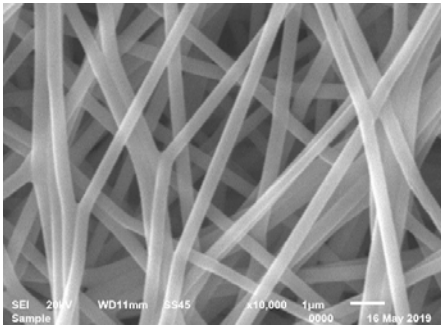


그림 1. 탄화된 섬유의 대표적인 SEM사진

표. 탄화된 섬유의 직경감소율

No.	중합물섬유/nm	탄화된 섬유/nm	직경감소율/%
1	169	116	31
2	220	116	47
3	247	141	43
4	188	117	38
5	286	163	43
6	614	376	39

탄화과정에 나타나는 섬유의 직경감소율은 평균 40%정도이다.

안정화된 섬유와 탄화된 섬유는 적외선분광기를 리용하여 단일전반사스펙트럼측정방법으로 $550 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 의 구간에서 푸리에변환적외선스펙트럼분석(FTIR)을 진행하였다.(그림 2)

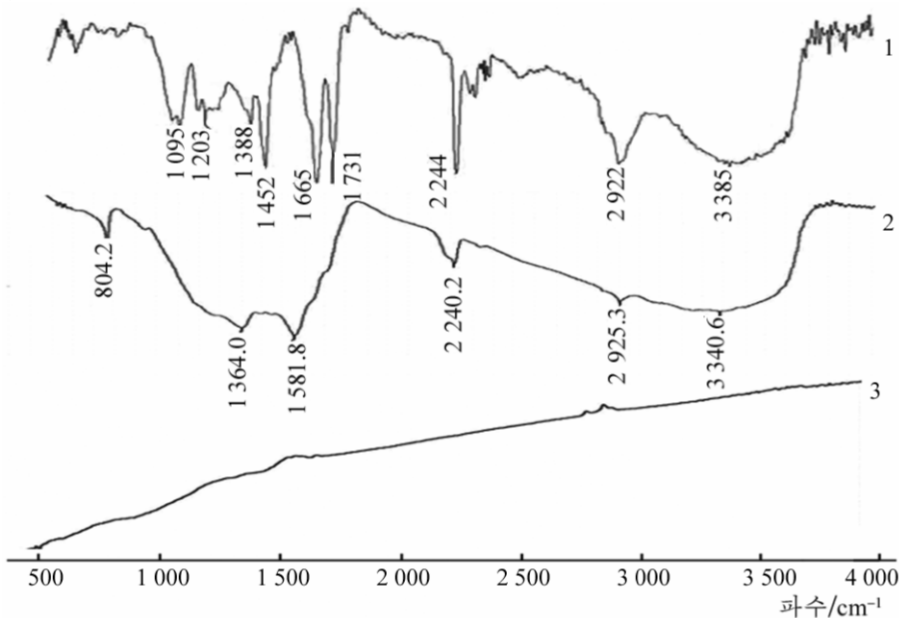


그림 2. 나노섬유의 적외선흡수스펙트럼

1-3은 각각 PAN중합물나노섬유, 안정화된 섬유, 탄화된 PAN섬유인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 안정화된 섬유에서는 $2240, 2925\text{cm}^{-1}$ 근방에서 흡수세기의 주되는 감소가 나타났다. 또한 $1580, 1370, 805\text{cm}^{-1}$ 근방에서 새로운 흡수띠가 관측되

였다. $2\,240$, $2\,940\text{cm}^{-1}$ 근방에서의 흡수띠는 각각 $\text{C}\equiv\text{N}$ 결합과 CH_2 및 CH 결합과 관련되며 $1\,580\text{cm}^{-1}$ 근방에서의 흡수띠는 지방족케톤의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동, $1\,370\text{cm}^{-1}$ 근방에서의 흡수띠는 안정화된 PAN의 사다리형구조에서 나타나는 $\text{C}-\text{N}$ 결합과 $\text{C}-\text{C}$ 결합, NH 결합과 관련된다. 805cm^{-1} 근방에서의 흡수띠는 방향족고리의 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 결합에 의한것이다. 흡수세기의 감소와 새로운 흡수띠들이 나타나는것은 PAN의 안정화과정에 일어나는 고리화 및 탈수소반응과 산화반응의 결과이다.

탄화된 섬유에서는 안정화된 섬유에서 보이던 모든 흡수띠들이 사라졌다. 이것은 탄화과정에 섬유안에 존재하던 N, H, O가 모두 빠져나갔기때문이다.

분위기기체의 압력에 따르는 질량감소률을 그림 3에 보여주었다.

그림 3에서 보는바와 같이 분위기기체의 압력이 증가함에 따라 섬유의 질량감소률은 급격히 감소한다. 이것은 분위기기체의 압력이 증가함에 따라 섬유로부터의 탄소원자증발이 강하게 억제되기때문이다.

탄화된 섬유의 XRD도형은 그림 4와 같다.

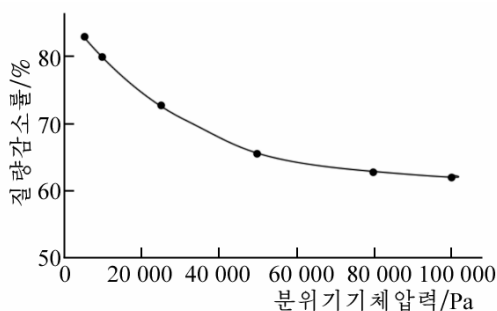


그림 3. 분위기기체의 압력에 따르는 질량감소률

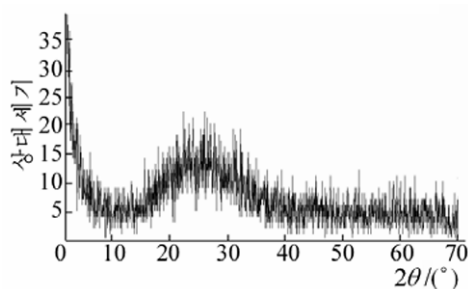


그림 4. 탄화된 섬유의 XRD도형

그림 4에서 보는바와 같이 흑연결정의 (002), (100)면과 관련되는 회절각 24° , 44° 에서 2개의 봉우리가 관측되었다. 브래그공식과 셰리의 공식을 리용하여 평균면간거리와 결정립도를 계산한 결과 평균면간거리는 약 0.35nm 이며 c 방향에서 결정립자의 크기는 0.5nm 이다. a 방향에서 결정립자의 크기는 극대봉우리의 세기가 약하여 정확히 결정하지 못하였다.

탄화된 섬유막의 두께와 전기저항을 측정하여 비전기전도도를 계산하면 직경이 300nm 정도인 탄소나노섬유의 비전기전도도는 약 5S/cm 로서 선행연구[2]에서의 값과 거의 일치한다.

맺는 말

정전기방사된 PAN나노섬유의 안정화 및 탄화조건을 결정하고 각이한 직경을 가지는 탄소나노섬유를 제조하고 안정화, 탄화과정에 일어나는 섬유의 구조변화를 관측하였다.

PAN섬유의 안정화과정에 탈수소화와 고리화가 진행되며 탄화과정에 탄소를 제외한 모든 원소들이 섬유밖으로 빠져나가고 질소의 불활성분위기압력이 증가하는데 따라 섬유의 질량감소가 줄어든다. 탄화과정에 탄소의 흑연결정화가 일정하게 진행된다.

참 고 문 헌

- [1] Q. Q. Kong et al.; New Carbon Mater., 27, 188, 2012.
- [2] Z. Zhou et al.; Polymer, 50, 2999, 2009.
- [3] A. Raza et al.; Carbon Letters, 15, 1, 2014.

주제 108(2019)년 9월 5일 원고접수

Research on Fabrication of Carbon Nanofibers from Polyacrylonitrile(PAN) Nanofibers

Pak Song Ho, Jo Kang Chol and Kim Nam Hyok

We determined the stabilization and carbonization conditions of PAN nanofibers and prepared carbon nanofibers with various diameters. We observed the structural changes that occurred during stabilization and carbonization and measured the diameter decrease and weight loss of nanofibers during carbonization. We also measured the specific conductivity of CNF prepared in our experiment.

Keywords: carbon nanofibers, PAN