Journal of Radiation Industry 9(1) : 15~20(2015)

전자선 안정화에 의한 니켈 나노 입자가 분산된 탄소섬유의 전자기적 특성 향상

이영주[1] · 김현빈[1] · 이승준[1] · 강필현[1,*]

[1]한국원자력연구원

Enhanced Electromagnetic Properties of Nickel Nanoparticles Dispersed Carbon Fiber via Electron Beam Irradiation

Yeong Ju Lee[1], Hyun Bin Kim[1], Seung Jun Lee[1] and Phil Hyun Kang[1,*]

[1]*Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea*

Abstract - Carbon fiber has received much attention owing to its properties, including a large surface-to-volume ratio, chemical and thermal stability, high thermal and electrical conductivity, and high mechanical strengths. In particular, magnetic nanopowder dispersed carbon fiber has been attractive in technological applications such as the electrochemical capacitor and electromagnetic wave shielding. In this study, the nickel-oxide-nanoparticle dispersed polyacrylonitrile (PAN) fibers were prepared through an electrospinning method. Electron beam irradiation was carried out with a 2.5 MeV beam energy to stabilize the materials. The samples were then heat-treated for stabilization and carbonization. The nanofiber surface was analyzed using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The crystal structures of the carbon matrix and nickel nanopowders were analysed using X-ray diffraction (XRD). In addition, the magnetic and electrical properties were analyzed using a vibrating sample magnetometer (VSM) and 4 point probe. As the irradiation dose increases, the density of the carbon fiber was increased. In addition, the electrical properties of the carbon fiber improved through electron beam irradiation. This is because the amorphous region of the carbon fiber decreases. This electron beam effect of PAN fibers containing nickel nanoparticles confirmed their potential as a high performance carbon material for various applications.

Key words : Carbon fiber, Metal nanoparticle, Electron beam, Stabilization, Carbonization

서 론

탄소섬유는 강도가 크고 열팽창계수가 작으며 전기전도도 및 열전도도가 높다. 또한 부식 및 마찰, 마모 특성 및 화학적 안정성이 우수한 장점들이 있어 자동차, 우주선, 항공기, 선박 등의 다양한 산업 분야에서 적용 가능한 소재로 주목받고 있다. 이에 고기능성의 탄소섬유를 제조하기 위한 연구가 폭넓게 이루어지고 있다.

탄소섬유의 개발 초기에는 전구체로서 레이온이 주로 사용되었으나 낮은 전기전도성 때문에 PAN계와, 피치계를 기반으로 하는 연구가 중심이 되고 있다 (Lee *et al*. 2012). PAN계 탄소섬유는 피치계 탄소섬유보다 강도가 좋고 탄소

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

수율이 크기 때문에 탄소섬유를 제조하는 데 있어 PAN이 가장 적절한 전구체로 알려져 있다 (Rahaman *et al*. 2007). 전구체로부터 탄소섬유를 얻기 위해서는 안정화, 탄화, 흑연화 단계를 거치게 된다 (Preta *et al*. 2007). 안정화 단계는 대기 중에서 180 ~ 300°C의 열처리로 진행되며, PAN의 C≡N 결합을 C=N 결합으로 변화시킴으로서 불용성의 안정한 사다리 형태로 바꿀 수 있다. 안정화 단계에서 탄소섬유의 기계적 물성 및 전기적 물성에 미치는 영향이 크기 때문에 이에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다 (Rahaman *et al*. 2007; Ko 1991).

전자선 조사공정은 고분자 소재의 가교결합, 사슬절단, 산화반응, 분해 등의 구조변화를 유도할 수 있는 기술로 활용범위가 증가하고 있다. 이러한 전자선 조사공정을 안정화 기술에 접목하여 PAN의 고리화 시간을 단축시키고 탄소섬유의 물성을 증가시킬 수 있는 방안이 발표되고 있다. 이러한 연구들은 기존의 열안정화 공정에 비하여 제조 시간을 단축하여 생산성을 향상시킬 수 있으며, 우수한 기계적 물성으로 고품질의 제품 제조가 가능한 장점을 가진다 (Miao *et al*. 2010).

최근 탄소섬유의 전기전도도 특성으로 인하여 전기화학적 커패시터나 전자파 차폐 재료 등의 적용 가능성에 대한 연구가 널리 진행되고 있다 (Chen *et al*. 2007). 이러한 적용분야에서 탄소섬유의 물성 향상을 위하여 표면을 금속 소재로 코팅하거나, 금속 분말 소재와 함께 전구체를 제조하여 탄소 섬유를 제조하는 방법이 제안되고 있다. 특히 탄소섬유에 구리나 알루미늄, 니켈 등을 접목시킨 복합재료는 열전도성 및 전기전도성이 높은 금속의 특성과 탄소섬유 고유의 특성을 동시에 갖추어 산업적으로 많은 주목을 받고 있다 (Park *et al*. 2000).

본 연구에서는 산화니켈 나노 입자가 분산된 PAN 전구체를 제조하고, 이를 이용하여 탄소섬유를 제조함에 있어 전자선 안정화가 탄소섬유의 전자기적 물성 변화에 미치는 영향을 평가하였다. 이로써 금속의 특성과 탄소섬유의 특성을 동시에 갖추는 복합재료를 제조할 수 있는 새로운 방안을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

본 실험에서의 탄소섬유 전구체인 polyacrylonitrile (PAN, 분자량 150,000 g mol^{-1})과, 금속 필러로서의 nickel (II) oxide (NiO, 입자 크기 50 nm 이하), 용매 *N,N*-Dimethylformamide (DMF, anhydrous)는 Sigma-Aldrich Co. Ltd에서 구입하였다.

전구체의 제조에 있어서 PAN과 NiO 나노 분말을 DMF에 15 wt%와 5 wt%가 되도록 각각 준비하였다. 이때 PAN/DMF 전구체는 shaking water bath를 이용하여 70°C에서 12시간 동안 교반하여 완전히 용해되도록 하였다. 준비한 PAN/DMF와 NiO/DMF를 1 : 1의 비율로 혼합하여 전기방사를 위한 전구체를 제조하였다.

앞서 준비한 전구체를 상온에서 전기방사를 수행하였다. 이때 전기방사 tip에는 12 kV의 전압을 인가하였으며 실린지 펌프를 이용하여 0.01 ml min^{-1}의 유속으로 전구체가 방출되도록 하였다. 전기방사로부터의 시편은 원통형의 회전 드럼을 이용하여 수집하였으며 이때 드럼의 회전 속도는 100 rpm으로 설정하였다. 전기방사에 의하여 제조된 나노 섬유를 진공오븐을 이용하여 80°C로 3시간 동안 건조하였다.

일차적으로 전자선 가속기를 이용하여 안정화를 진행하였으며, 이때 조사 조건은 전자빔 에너지 2.5 MeV, 전류 25 mA로서, 각 시료 당 조사선량이 500, 1,000, 2,000 kGy가 되도록 하였다.

열안정화에는 튜브형태의 진공 열처리로 장비를 이용하였으며, 초기 진공도 10^{-3} torr 이하에서 질소 가스와 산소 가스의 비율을 8 : 2로 주입하여 working pressure가 10 torr 되도록 하였다. 승온 속도를 10°C min^{-1}로 하여 275°C에서 1시간 동안 유지하였고 이후 자연 냉각하였다.

앞서의 진공 열처리로를 이용하여 탄화공정을 수행하였다. 탄화공정에서도 초기 진공도는 10^{-3} torr 이하가 되도록 하였으며, 이후 질소 가스만을 주입하여 튜브내의 압력이 10 torr가 되도록 하였다. 승온 속도를 10°C min^{-1}로 하여 탄화 온도가 1,000°C가 되도록 하였으며, 각 온도에서 1시간 동안 유지하였고 이후 자연 냉각하였다.

특성 분석

제조된 나노섬유의 표면 형상 분석에는 전계 방사형 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Carl Zeiss 社)을 이용하였다. 나노섬유의 결정구조분석에는 다기능 엑스선 회절기 (XRD, PANalytical 社)를 이용하였다. 특성 분석에는 CuK (λ = 0.15425 nm)선을 이용하여 2θ로 5°에서 90°까지를 분석하였다. 시료의 전기 비저항 측정은 4 Point Probe (MS TECH 社)를 이용하였으며, 자기적 특성 분석에는 진동시료자력계 (VSM)를 이용하여 상온에서 측정하였다.

결과 및 논의

1. 시료의 표면 특성 분석

Fig. 1과 Fig. 2에 FE-SEM을 이용하여 분석한 전자선 안

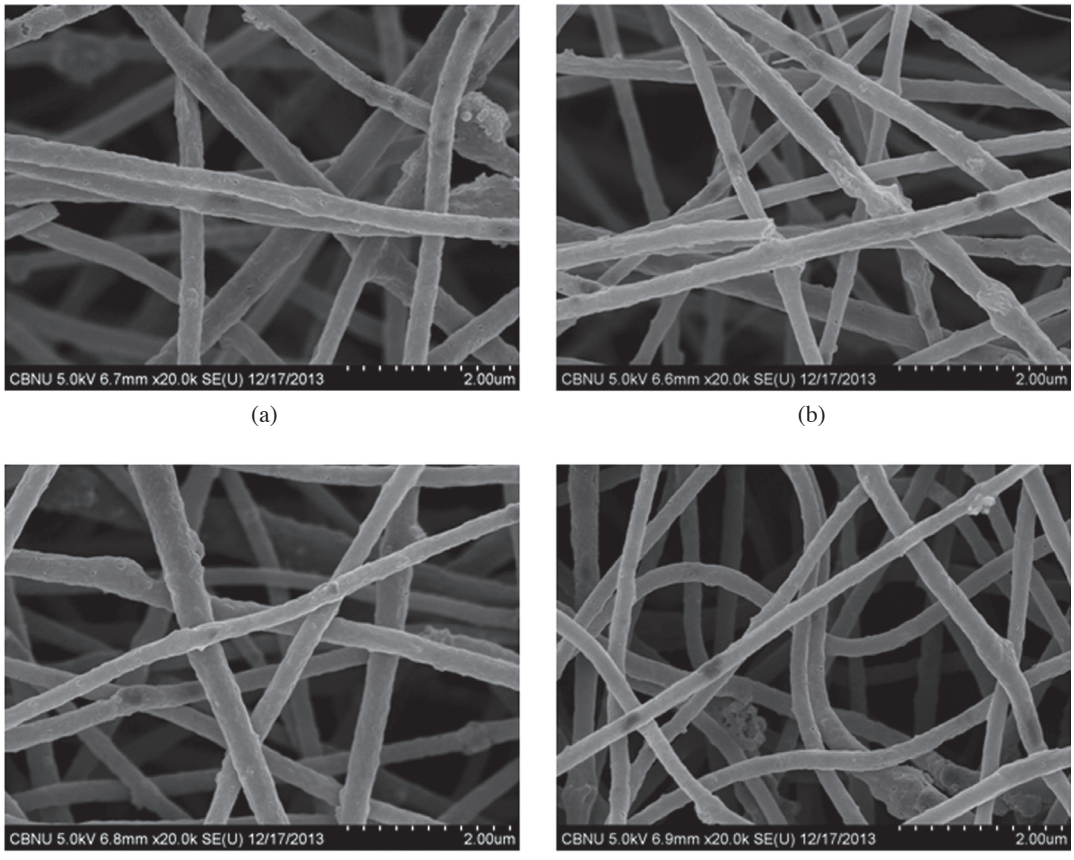

Fig. 1. FE-SEM images of nickel nanoparticles dispersed carbon fibers, carbonized at 1,000°C with different electron beam irradiation doses, (a) 0 kGy, (b) 500 kGy, (c) 1,000 kGy, and (d) 2,000 kGy.

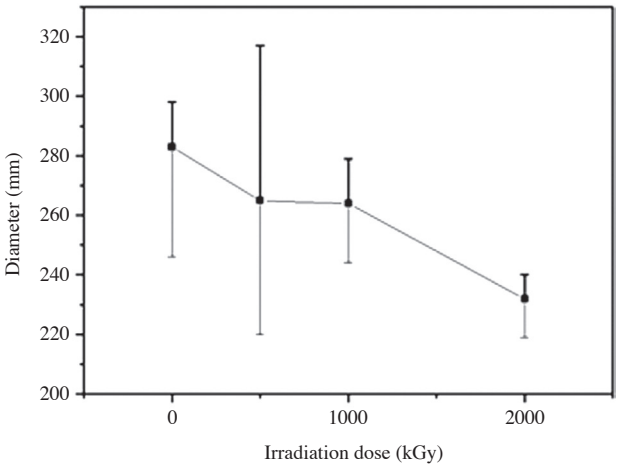

Fig. 2. Diameter change of carbon fiber containing nickel nanoparticles with different radiation doses; PAN/NiO composites are carbonized at 1,000°C.

정화 조건 (0 ~ 2,000 kGy)에 따른 탄화 (1,000°C) 후의 시편의 표면 특성과 섬유 직경 변화를 나타내었다. Fig. 1의 각 사진에서 전기 방사의 방향은 보이는 면에 수직이며, 섬유의 방향이 전기 방사 방향에 수직한 평면에 무작위하게 배열되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 전기 방사를 통한 섬유의 방사가 나선형을 이루기 때문으로 알려져 있다 (Teo and Ramakrishna 2006). 섬유 직경의 편차가 작은 것은 아니지만, 평균 직경이 전자선 조사선량이 증가함에 따라 약 280 nm에서 220 nm로 감소하는 것이 확인되었다. 이는 전자선 안정화 단계에서 PAN 섬유의 고리화 반응이 발생하기 때문으로 알려져 있으며 (Miao *et al*. 2010), 이로 인하여 탄소 섬유의 밀도가 증가하는 것으로 사료된다. 시료의 표면에 전구체 제조단계에서 사용한 NiO 금속 나노 입자는 관찰되지 않는다. 이는 전기 방사 공정에서 NiO 나노 입자가 점도를 가진 PAN에 의하여 완전히 둘러싸인 형태로 방사가 진행되어, 결과적으로 섬유 내에 분산되어 있기 때문으로 판단된다.

2. 결정 구조 분석

탄화 시료의 전자선 안정화 조건에 따른 XRD 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD 측정 결과에서 20° 이하에서

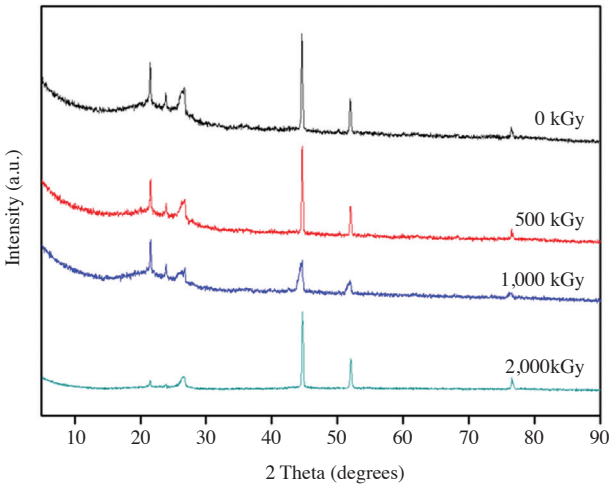

Fig. 3. XRD patterns of nickel nanoparticles dispersed carbon fibers, carbonized at 1,000°C with different electron beam irradiation doses.

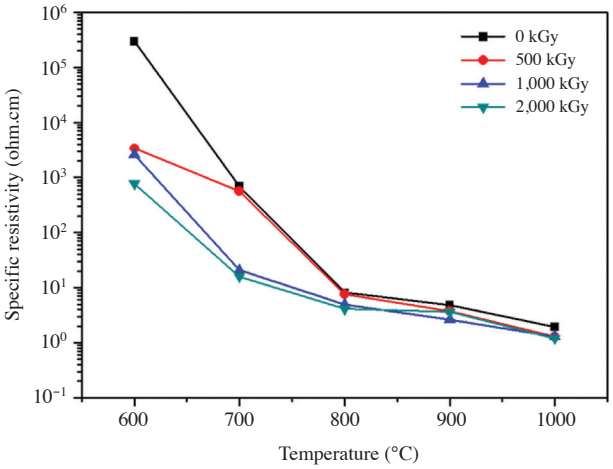

Fig. 4. The electrical properties of nickel nanoparticles dispersed carbon fibers, with different electron beam irradiation doses and carbonization temperatures.

의 넓은 영역에 걸친 피크는 비정질의 PAN에 기인한 것으로 판단된다. PAN의 탄화에 따른 결과로서 22°와 24°의 부근의 피크는 탄소와 질소 화합물 또는 탄소와 질소, 산소 화합물로 판단되며, 이와 유사한 결과를 carbonitrile (JCPDS no. 46-0870)와 nitrogen oxide graphite (JCPDS no. 46-0870) 등에서 찾을 수 있다. 26°의 피크는 graphite (JCPDS no. 08-0415)로서 PAN의 탄화에 의한 결과물로 판단된다. 전자선 조사선량의 증가에 따라 20° 이하에서의 넓은 영역에 걸친 피크와 22°와 24°의 부근의 피크, 그리고 26°의 피크에서 비정질 영역의 감소와 흑연화가 이루어지지 못한 영역의 감소가 관찰되어진다. 이는 전자선 안정화를 통한 PAN의 불용성 고리화가 결정성이 높은 탄소 섬유화에 결정적인 역할을 수행하고 있음을 나타낸다. XRD 측정 결과에서

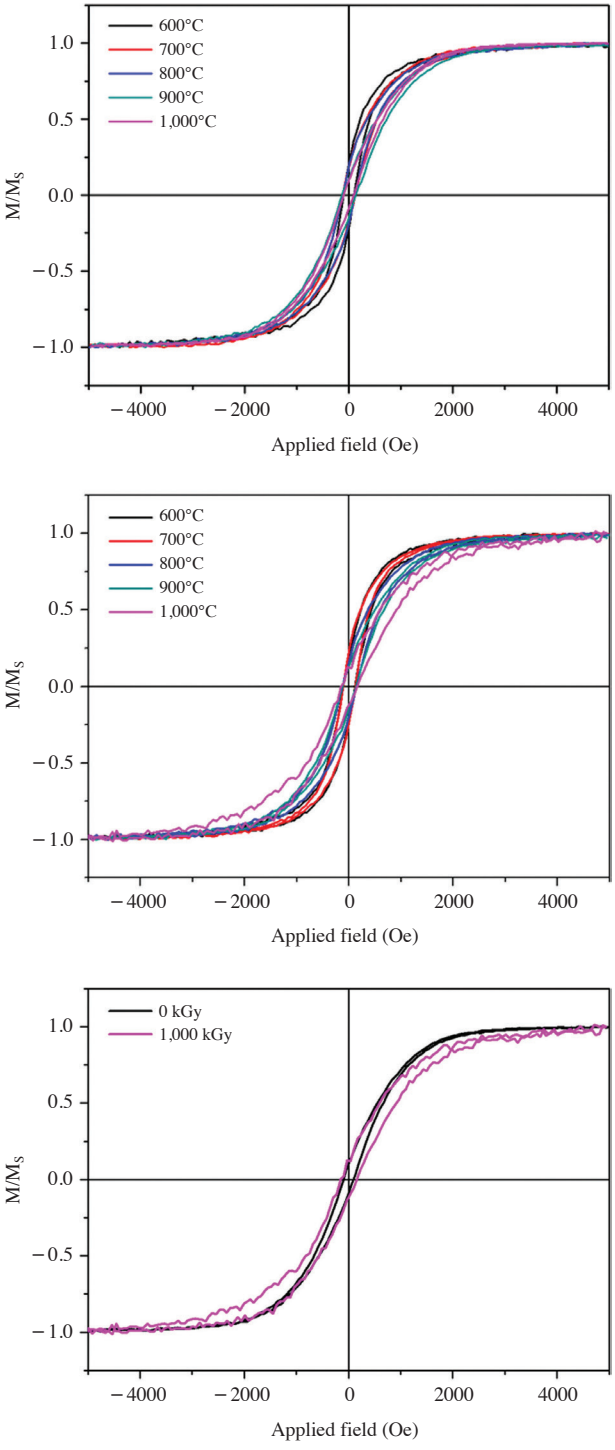

Fig. 5. The magnetic properties of nickel nanoparticles dispersed carbon fibers, with different electron beam irradiation doses; (a) is non-irradiated, (b) is 1,000 kGy irradiated and various carbonization temperatures, and (c) is the comparison between irradiated and non-irradiated at 1,000°C.

44°, 52°, 76°의 피크들은 Ni에 관련된 피크로서, 각각 면심입방구조 Ni의 (111), (200), (220) 면에 해당한다 (JCPDS no. 01-1260). 이는 전구체에서의 NiO가 탄화공정에 의하여

Ni로 환원 반응이 발생하였음을 보여준다(Richardson *et al*. 2003). NiO가 Ni로 환원되는 과정에서 NiO가 PAN에 둘러싸여 있음을 고려할 때 탄화가 진행됨에 따라 PAN의 수소 원자들이 NiO의 산소 원자와 결합하여 H_2O의 형태로 증발되는 것으로 판단된다. 1,000 kGy에서 안정화한 탄소섬유의 경우 다른 조건에서 안정화한 시편에 비해 Ni의 피크의 세기가 작게 나타났는데 이는 전구체 제조 시 NiO가 고르게 분산되지 않아 나타난 실험적 오차인 것으로 생각된다.

3. 전자기적 특성 분석

시편의 비저항을 전자선 조사 조건 및 탄화 온도에 따라 4단자법으로 분석하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 안정화 직후의 비저항은 저항이 GΩ · cm 이상으로 측정이 매우 어려웠다. 하지만 탄화 온도 600°C 이상에서는 저항이 MΩ · cm 이하로 감소하게 된다. 같은 탄화 온도의 시편에 있어서 전자선 조사선량이 증가함에 따라 비저항이 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 2,000 kGy의 전자선 조사와 600°C에서 탄화한 시료의 경우 저항이 kΩ · cm 단위로 급격하게 낮아지는 것이 확인되었다. 탄화 온도가 증가할수록 비저항도 급격하게 감소함이 확인되었다. 또한 전자선 조사가 이루어진 시편이 열안정화만을 수행한 시료에 비하여 낮은 전기 비저항을 나타낸다. 1,000°C에서 탄화한 시편의 경우 열안정화만을 수행한 시편은 1.92 Ω · cm를 나타내었으며, 전자선 조사를 수행한 시편은 1.2Ω · cm 정도를 나타내어 1.6배 정도의 비저항 값의 차이를 보인다. 이는 XRD 결과에서 전자선 조사선량이 증가함에 따라 비정질 영역이 감소하였고, FE-SEM 이미지에서 보는 바와 같이 섬유의 밀도가 증가하였기 때문으로 사료된다.

열안정화를 수행한 시료와 전자선 안정화가 추가된 시료의 탄화온도에 따른 자기적 특성을 VSM으로 평가하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 측정결과에서의 자기이력곡선은 시료가 강자성 특성을 가지고 있음을 나타낸다. 이는 XRD 측정결과에서 확인한 바와 같이 NiO의 환원에 의한 Ni에 의한 특성이다. 탄화 온도의 증가에 따라 보자력의 변화는 관찰되지 않았으나 잔류 자화값의 감소가 확인되었다. 또한 시료를 자기적으로 포화시키기 위한 인가자기장의 증가가 관찰되었는데, 이는 시료의 초투자율 감소에 기인한 것으로 판단된다. 또한 Fig. 5(c)에 같은 탄화온도(1,000°C) 조건에서 전자선 안정화를 하지 않은 시료와 전자선 안정화 1,000 kGy를 하였을 때를 비교한 그래프를 나타내었는데 전자선 안정화 된 시료의 커브 기울기가 더 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 또한 시료의 초투자율 감소에 기인하는 것으로 생각되어지는데 투자율은 자기장에 대한 매질의 자화 정도이다.

결 론

본 연구에서는 NiO 금속 나노 입자와 PAN을 이용하여 금속 나노 입자가 분산된 기능성 섬유를 제조하였으며, 이에 대한 전자선 안정화 및 탄화 온도에 따른 형상 분석 및 결정 구조 분석, 전자기적 특성 분석을 수행하였다. 전자선 안정화는 PAN 섬유의 고리화 반응을 이끌어 보다 고밀도의 탄소 섬유 제조를 가능하게 하였으며, 비정질 영역의 감소로 전기 비저항이 감소할 수 있음을 보여주었다. 또한 탄화 온도가 증가함에 따라 NiO가 Ni로 환원되어 강자성 특성을 나타낼 수 있음을 보여주었다. 이 결과들로부터 금속의 특성과 탄소섬유의 특성을 동시에 갖추는 복합재료를 제조하는 데 있어 새로운 방안을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(방사선기술개발사업, No.2012M2A2A6013183).

참 고 문 헌

Chen Q, Jiang X, Bin Y and Matsuo M. 2007. Structural Changes of Polyacrylonitrile Film by Catalytic Effects of Nickel Particles under Carbonization Process. *Polym. J.* **39**:568-578.

Ko T-H. 1991. Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN-based carbon fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**:1949-1957.

Lee SH, Kim JH, Ku BC, Kim JK and Joh HI. 2012. Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2**:275-282.

Miao P, Wu D, Zeng K, Xu G, Zhao C and Yang G. 2010. Influence of electron beam pre-irradiation on the thermal behaviors of polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stabil.* **95**: 1665-1671.

Park SJ, Kim MH, Lee JR and Choi SW. 2000. Effect of fiber-polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites. *J. Colloid. Interf. Sci.* **228**:287-291.

Preta IFC., Sakata SK, Garcia G, Zimmermann JP, Galembeck F and Giovedi C. 2007. Thermal behavior of polyacrylonitrile polymers synthesized under different conditions and comonomer compositions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **87**: 657-659.

Rahaman MSA, Ismail AF and Mustafa A. 2007. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stabil.* **92**:1421-1432.

Richardson JT, Scates R and Twigg MV. 2003. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Appl. Catal. A-Gen.* **246**:137-150.

Teo WE and Ramakrishna S. 2006. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *J. Nanosci. Nanotechno.* **17**:R89-R106.

Received: 24 January 2015
Revised: 2 February 2015
Revision accepted: 10 February 2015