

## Coal Tar Pitch를 원료로 한 MCMB의 합성에 관한 연구

서현관, 홍지숙, 서정권, 이창대, 서동학\*, 이정민  
한국화학연구원 응용화학연구부, \*한양대학교

### MCMB Synthesis using Coal Tar Pitch

Hyeon-Kwan Seo, Ji-Sook Hong, Jeong-Kwon Suh, Chang-Da Li,  
Dong-Hack Suh\*, Jung-Min Lee  
Korea Research Institute of Chemical Technology, \*Hanyang University

#### 1. 서론

1965년 Brooks와 Taylor가 석탄 또는 피치를 열처리하는 과정에서 MCMB(mesophase carbon micro bead)를 발견하였고, 70년대 미국에서 MP(mesophase pitch)를 원료로 한 탄소 섬유 제조가 성공한 이래에 많은 연구가 진행되었다. MP는 고성능 탄소섬유의 원료로, MCMB는 고밀도 탄소 재료, 초고비표면적 탄소기공소재, 리튬2차전지의 음극활성물질 및 기타 고부가가치 탄소재료 등의 제조원료로서의 활용 연구가 전개되었다. 특히, MCMB가 갖고 있는 고유의 구조와 특성으로 인하여 90년대이후 리튬 2차전지의 음극 활성물질 제조원료로 연구와 개발이 급속하게 전개되었다. MCMB는 적층구조를 가지고 있는 구형의 이흑연화 탄소로, 흑연화 한 MCMB를 리튬2차전지의 음극활성물질로 사용할 경우 흑연이 갖고 있는 고용량, 고전위와 전위의 평탄성 및 낮은 체적 팽창율, 높은 리사이클 특성과 안정성 외에 높은 충전 밀도 등의 잇점이 있다. MCMB는 콜타르피치, 석유피치 혹은 고분자 화합물을 원료로 제조될 수 있지만 수율이 보통 25~40%이며, 높아야 50%에 불과하고 그의 분리와 입도제어 및 경제성 등의 문제로 천연흑연을 완전히 대체하지 못하고 있다. 본 연구에서는 콜타르피치를 원료로 MCMB 수율의 향상과 분리 입도제어기술 개발을 목적으로 여러 반응 조건등을 검토하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 원료 물질

원료 물질은 광양 제철소 콜타르 피치를 사용하였다. 원료 피치의 물성은 물성의 측정은 ASTM(American Standard Test Method)방법에 따라 행해졌으며 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of Precursor Pitches

Preperities Pitches	Solubility(wt %)		Element Analysis					SP
	QI	TI	C	H	O	N	S	°C
Raw Pitch	14.0	35.4	92.925	4.219	1.032	1.182	0.354	124
Recycle Pitch	-	38.3	92.627	4.217	-	1.729	-	128.9

##### 2.2. MCMB의 합성

원료 피치만 혹은 원료 피치와 순환 피치를 각각 2:1의 비율로 섞은 후 반응기에 넣고 상압 불활성 분위기하에서 5°C/min으로 약 150°C까지 승온한 후 교반하면서 400~500°C/100~300min로 반응시킨다. 반응후의 MCMB 추출은 세가지 방법으로 나누어 행하였다. 첫째, 반응 완료후 반응기

내에서 MP를 상온까지 냉각한후 꺼내어 퀴놀린에 넣고 MCMB를 추출하는 방법, 둘째 퀴놀린에 고온 상태의 MP를 직접 방출하여 추출하는 방법과 셋째 반응기의 온도를 일정온도로 냉각시킨 다음 반응기내에 퀴놀린을 투입하여 MCMB를 추출하는 방법을 이용하였다. 추출한 MCMB는 100℃의 온도에서 여과하고, 상온에서 유기용제로 씻어낸 후 여과하여 건조하였다.

### 2. 3. MCMB의 불용화 및 탄화

MCMB를 muffle furnace(NEY사)에서 5℃/min으로 승온하여 250~350℃, 공기 5L/min, 상압하에서 1시간동안 불용화 하였다. 불용화 된 시료를 tube furnace(G.I.S.T.사)에서 상온에서 1400℃까지 2℃/min의 승온 속도로 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 1시간 동안 탄화 처리하였다.

### 2. 4. MCMB의 분석

입자의 평균 크기와 분포를 조사하기 위하여 MCMB를 Particle size Analysis(Microtrac - S3000)를 이용하여 분석하였다. 출발 물질 및 각각의 시료들의 결정 및 층간 삽입정도는 X-Ray powder diffractometer (Rigaku, D/MAX-IIIb)를 이용하여 분석하였으며, 합성된 MCMB의 결정상 및 표면 상태, 입자의 분포도를 확인하기 위하여 Scanning Electron Microscopes(Philips, XL30S FEG)를 이용하여 측정하였다. 메조페이스 내에 MCB 소구체의 분포 성향과 크기, 광학적 활성을 알아보기 위하여 High Resolution Microscope with Image Analyzer(Leica DM MFK2)를 이용하여 관찰하였다. 시료 중의 탄소, 수소, 질소, 황 및 산소 함량은 Elemental Analyzer(CE Instruments EA-1110)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1. 시료중 QI 함량에 따른 수율과 입도

QI(Quinoline Insoluble)은 수율 및 입도에 크게 영향을 준다는 것을 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. QI가 0~14까지 증가함에 따라 MP의 수율도 증가하고 그에 따라 MCMB의 수율도 증가하였다. 하지만 MCMB의 크기분포는 점점 줄어드는 경향을 보인다. 이것은 QI가 MCMB의 합체를 방해하기 때문으로 판단된다. 이에 따라 원료 내에 QI 함량을 제어함으로써 입도와 수율의 제어가 가능하다는 것을 알 수 있었다. Fig. 1은 Table 2내에서 보이는 바와 같이 QI 함량 우측에 나타난 번호에 따른 편광 현미경의 관찰 결과를 나타낸 것이다.

Table 2. 시료중 QI 함량에 따른 수율과 입도 분포

QI 함량 (%)	0(1)	3.2(2)	5.2(3)	7.2(4)	8.3(5)	9.4(6)	14.0(7)
MP 수율	45.0	58.4	67.3	71.5	72.9	75.0	87.5
MP 의 SP(℃)	211.0	195.6	188.0	196.0	195.8	215.2	>300
MCMB 수율(%)	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	60~70	60~70
MCMB 크기분포	3~200	3~200	10~65	10~40	8~30	8~25	5~20

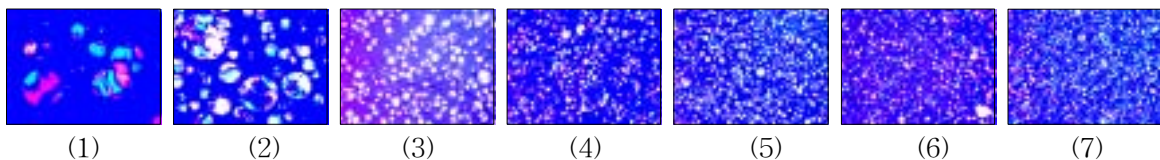


Fig. 1. QI 함량에 따른 MCMB의 입도 분포(편광 현미경 사진)

### 3.2. 열처리 온도와 시간에 따른 수율과 입도

MCMB의 형성은 온도와 시간에도 많은 영향을 받는다. 본 연구에서는 Table 1의 결과에서 보듯이 그 수율과 입도가 가장 적절하다고 판단되는 QI 9.4%의 원료를 기본으로 사용하였다. Table 3과 Fig. 2(좌측에서부터 Table 3에서 보이는 반응 시간을 번호로 나타낸 것임)에서 보는 바와 같이 온도와 시간이 증가할수록 수율과 그 입도가 증가하였다. 열처리 온도를 460℃ 120~180min까

지의 결과에서 원료 피치에 대한 MCMB를 50~66%까지 높은 수율을 얻을 수 있었다. 또한 460 °C, 200min 일 경우는 결과물이 코크(coke)화 되었으며 용제를 사용해도 MCMB가 분리되지 않았다.

Table 3. 열처리 온도와 시간에 따른 수율

시간(min) 온도(°C)	120 (1)	140 (2)	160 (3)	180 (4)	200 (5)	240 (6)
450	31.6	37.9	39.1	40.7	42.0	44.8
460	36.5(50.8)	40.0(58.8)	42.5(71.9)	47.4(66.8)	coke	coke

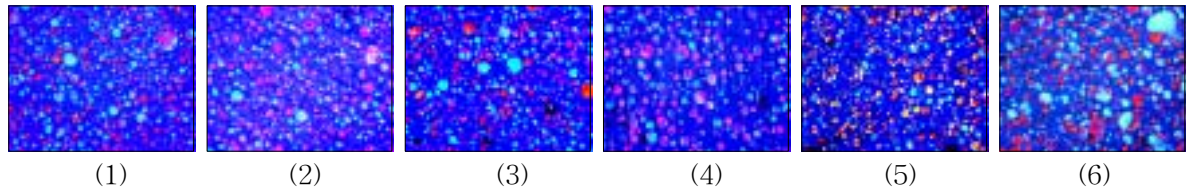


Fig. 2 열처리 온도에 따른 편광 현미경 사진

### 3.3. MCMB의 형상과 표면 상태

#### 3.3.1. MCMB의 표면 상태

Fig. 3은 MCMB의 SEM 사진이다. (1)은 MCMB를 5000배로 본 것이고, (2)(3)(4)는 각각 MCMB의 표면에 부착되어 있는 2 $\mu$ m이하의 소구체와 QI로 추정되는 소립자의 표면을 10만배로 확대하여 본 것이다. (1)에서 보면 MCMB는 구형이며 그의 표면에는 2 $\mu$ m이하의 많은 양의 소구체가 점착되어 있는 것을 볼 수가 있다. 그 부착물들의 일부분 확대한 (2)(3)(4)의 사진으로 본 결과 이 세가지의 경우는 표면 상태가 모두 비슷한 형태로 확인되었으며, 이로 인해서 소구체와 그 부착물들은 모두 같은 특징을 나타낼 것으로 보여진다.

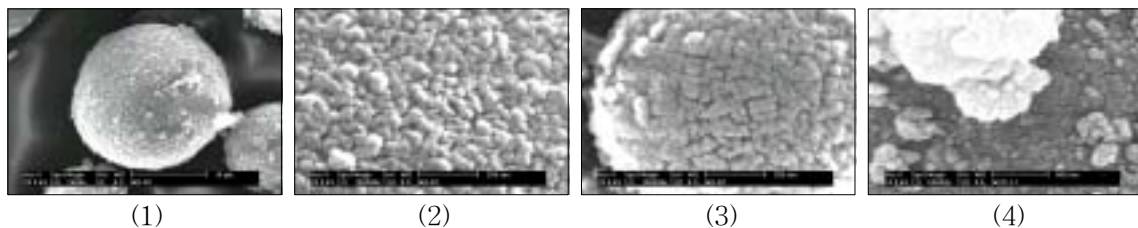
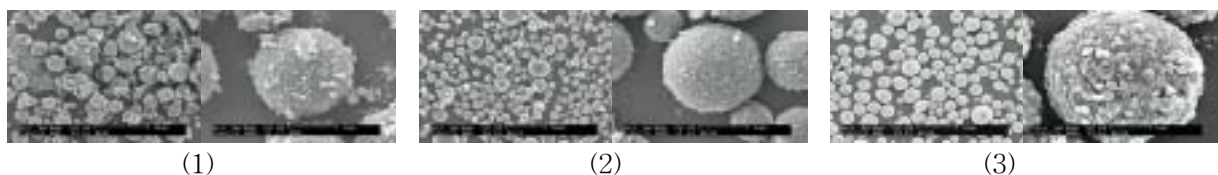


Fig. 3. MCMB의 표면 상태

#### 3.3.2. MP의 방출 방법이 MCMB의 표면상태에 미치는 영향

본 연구에서는 MP의 방출 방법이 MCMB의 형성과 표면상태에 미치는 영향을 조사하기 위하여 MP를 반응기 내에서 상온까지 내린 후에 용제 추출한 소구체(1)와 300°C에서 MP를 퀴놀린으로 직접 방출한 MCMB(2), 반응기 내에서 MP를 250°C까지 냉각후 퀴놀린을 투입하여 추출한 MCMB(3)등 3가지 시료를 제조하였다. Fig. 4의 SEM 관찰결과로 부터 반응물을 고온에서 직접 방출하였을 경우에 표면상태가 균일하고 소구체의 원형 그대로를 유지됨을 알 수 있다. 이처럼 고온에서 추출한 반응물일수록 MCMB의 표면에 부착되는 소구체는 줄어들고 MP의 2차 분쇄로 인한 소구체 깨짐도 제거할 수 있었다.

Fig. 4. MCMB의 방출 방법에 따른 소구체의 형상(각각 좌:  $\times 500$ , 우:  $\times 3000 \sim 5000$ )

### 3.4 불용화와 탄화 처리 결과

#### 3.4.1. 불용화 처리 결과

MCMB를 불용화 처리한 결과 그 밀도는 증가하였고, 평균입도 사이즈는 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다.

Table 4. 불용화와 탄화에 따른 물성의 변화

	평균입도( $\mu\text{m}$ )	층간거리( $\text{\AA}$ )	밀도( $\text{g/cc}$ )	원소분석 결과			
				C	H	N	S
Dry	14.37	3.471	0.48	93.28	3.30	1.14	0
Inf	14.26	3.499	0.59	84.75	2.32	1.04	0
Car	13.92	3.502	0.81	96.30	$1.80 \times 10^{-4}$	0.28	0

#### 3.4.2. 탄화 처리 결과

탄화 처리된 MCMB 시료의 밀도는 소구체의 충전 용량에 관여하기 때문에 중요하다. 열처리를 진행함에 따라 평균입도와 층간거리, 밀도, 카본의 함유율이 늘어났다. 하지만 원소분석 결과에 따르면 수소나 질소량은 감소하는 것으로 나타났다.

## 4. 결론

이상의 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- ① 콜타르 피치로 순환 피치의 순환에 대해 적절한 온도와 시간에서 MCMB의 수율을 60% 이상으로 향상 시켰다.
- ② 시료중 QI 함량과 열처리 시간의 조절에 의해 MCMB의 입도 제어가 가능하다.
- ③ MCMB 함유 MP가 고화하기 전 퀴놀린의 투입하여 MCMB를 추출함으로써 표면이 비교적 깨끗한 MCMB의 합성이 가능하였다.

## 5. 참고 문헌

- [1] Wang, Y-G., Chang, Y-C., Ishida, S., Korai, Y., Mochida, I., Carbon, 37, 1999, 969 - 976.
- [2] Korai, Y., Ishida, S., Yoon, S-H., Wang, Y-G., Carbon vol 34. 1996, 1569-1576.
- [3] Farcasiu, M. and Smith, C. M., Energy Fuels, 1991, 5, 83.
- [4] Korai, Y., Ishida, S., Yoon, S. H., Wang, Y.G., Mochida, I., Nakagawa, Y., and Matsumura, Y., Carbon, 1996, 34, 1569.
- [5] Forrest, M. and Marsh, H., Fuel, 1983, 62, 612.
- [6] Brooks, J, D. and Taylor, G. H., Carbon, 1965, 3, 185.
- [7] Yamada, Y., Shibata, K., Honda, H. and Oi, S., Tanso, 1977, 88, 2.
- [8] Kanno, K., Yoon, K. E., Fernandez, J.J., Mochida, I., Fortin, F. and Korai, Y., Carbon, 1994, 32, 801.