

탄소연속섬유 복합체 제조기술

2011.



본 분석물은 **교육과학기술부 과학기술진흥기금**을 지원받아 작성되었습니다.

머 리 말

탄소섬유는 적어도 90% 이상의 탄소원자로 구성된 무기섬유로 미세한 흑연 결정구조를 가진 섬유상의 탄소물질입니다. 이러한 탄소섬유는 처음에 셀룰로오스 전구체로부터 제조되어 전구의 필라멘트로 사용되었으나 현재는 폴리아크릴로니트릴(PAN)이 탄소섬유의 주 전구체로 사용되고 있습니다.

탄소섬유는 철보다 1/5로 가볍고 강도는 10배 강한 첨단 소재로 우주, 항공, 풍력발전, 스포츠, 레이 산업뿐만 아니라 의료, 건설 등으로 응용 분야가 확대되어 가고 있습니다. 또한 최근에는 환경오염 감소와 연료 절감을 위한 자동차의 경량화 소재로서 각광을 받고 있어 탄소섬유 시장은 앞으로 크게 성장할 것으로 전망되고 있습니다.

특히 탄소섬유 분야는 최근에 미래 소재산업으로서의 그 중요성이 다시 인식되어 국내에서도 소재 원천이나 산업원천 기술개발 사업과 제로 다양한 연구개발이 수행되고 있고 정부의 녹색성장 국가전략 및 5개년계획에도 탄소섬유 등 초경량 복합소재를 개발토록 명시되어 있습니다.

이 “탄소연속섬유 복합체 제조기술” 기술동향보고서는 교육과학기술부의 과학기술진흥기금을 지원받아 한국과학기술정보연구원이 운영하는 RESEAT 프로그램의 오창섭 및 김영철 전문연구위원이 탄소복합섬유의 개요, 기술동향, 시장현황 및 전망 등을 분석하여 국내 관련 분야의 활용과 대중의 이해를 높일 목적으로 작성한 것입니다.

아울러 본고에서 주장하는 내용은 필자의 사견일 뿐 저희 연구원의 공식견해가 아님을 밝혀드립니다.

2011년 11월

한국과학기술정보연구원
원 장 박 영 서

목 차

제1장 서론	1
제2장 기술의 개요	5
1. 탄소섬유와 기술개발 배경	5
2. 탄소섬유의 개요	7
가. 탄소섬유의 정의	7
나. 탄소섬유의 분류	9
다. 탄소섬유의 제조	15
라. 탄소섬유의 특성	23
3. 탄소나노섬유의 특성과 응용	29
가. 개요	29
나. 전기방사 CNT	31
다. 응용 분야	34
라. 기상성장 탄소나노섬유(VGCNFs)	37
제3장 기술동향 분석	42

1. 서론	42
2. 탄소섬유 기술동향	43
가. PAN계 탄소섬유	43
나. Pitch계 탄소섬유	48
3. 탄소복합섬유 개발동향	49
가. PAN계 탄소섬유 내에 함침된 CNT 효과	49
나. Gel Spinning PAN/CNT 섬유	53
다. 이성분 겔방사로 얻어진 PAN/CNT 섬유	56
라. PAN계 탄소섬유 안정화/탄화	57
마. Pitch/CNT 복합탄소섬유	61
4. CNT 연속섬유 및 섬유화 기술동향	66
가. 서론	66
나. CNT 섬유화 기술	67
다. CNT 복합섬유의 응용 분야	79
제4장 탄소복합섬유 시장 전망	88
1. 탄소섬유 산업계 동향	88
가. 국외 업계	88
나. 국내 업계	92
2. 탄소섬유 시장동향	93
가. 개요	93

나. 세계시장	98
다. 국내시장	102
제5장 결론	107
1. 결론	107
2. 정책제언	108
참고문헌	111

표 목차

<표 2-1> 탄소섬유의 특성	29
<표 2-2> 증기 활성화(800℃에서 30분간) CNFs의 세공 특성	34
<표 2-3> Sub-micron VGCNFs의 기본 물성	40
<표 3-1> CNT와 VGCNF 및 고성능 섬유의 물성 비교	50
<표 3-2> PAN 섬유 및 PAN/CNT 복합섬유의 특성과 구조	51
<표 3-3> 용액 방사 PAN과 겔방사 PAN의 구조 및 성질	55
<표 3-4> 겔방사 PAN 섬유와 PAN/CNT 복합섬유의 기계적 특성	57
<표 3-5> 탄화 Islands, 장직경 PAN 및 PAN/CNT 섬유의 인장물성	61
<표 4-1> 세계 PAN계 탄소섬유 제조업체 현황	91
<표 4-2> 세계 Pitch계 탄소섬유 제조업체 현황	92
<표 4-3> PAN계 탄소섬유의 생산현황 및 향후 생산계획(단위: 톤)	99
<표 4-4> PAN계 탄소섬유의 지역별/분야별 시장 추이	101

그림 목차

<그림 1-1> 탄소섬유와 기타 고성능 재료의 특성 비교	2
<그림 2-1> 육각면체 흑연 구조도	8
<그림 2-2> 탄소섬유의 기능적 분류	12
<그림 2-3> 탄소섬유의 제품 형태와 용도	13
<그림 2-4> 탄소섬유의 화학반응	16
<그림 2-5> 탄소섬유의 제조공정 개략도	16
<그림 2-6> PAN계 탄소섬유의 제조공정	18
<그림 2-7> Pitch계 탄소섬유의 제조공정	21
<그림 2-8> 레이온계 탄소섬유의 제조공정	23
<그림 2-9> Carbon turbostratic 구조(a) 및 3-D graphite lattice(b)	24
<그림 2-10> 탄소섬유의 열적 특성	27
<그림 2-11> 탄소섬유의 직경 대비 표면적	30
<그림 2-12> CNF 및 Pitch계 용융방사 섬유의 SEM 이미지	34
<그림 2-13> CNF에서의 광촉매 활성	36
<그림 2-14> CNFs에서 톨루엔의 흡착거동	37
<그림 3-1> 일본 Toray사의 고성능 탄소섬유 개발 계통도	43
<그림 3-2> 탄소섬유의 가격 인하에 따른 수요 증대 및 용도 변화	44
<그림 3-3> 다양한 섬유들의 구조	54
<그림 3-4> 겔방사 PAN/CNT 복합섬유의 HR-TEM 이미지	56
<그림 3-5> 이성분 방사기의 모식도	58
<그림 3-6> 탄화 PAN 섬유(a) 및 PAN/CNT 복합섬유(b)의 SEM 사진	59
<그림 3-7> 탄화 PAN 섬유(A) 및 PAN/CNT 복합섬유(B)의 라만 분광 분석	60
<그림 3-8> Mesophase Pitch 탄소섬유의 단면 미시구조	64
<그림 3-9> 방사 후 탄화된 Mesophase Pitch의 SEM 사진	67
<그림 3-10> Texas대학이 개발한 super tough CNT 섬유의 인성 특성	70
<그림 3-11> Sheath-core CNT 섬유 제조공정	71

<그림 3-12> 영국 Cambridge대의 건식 CNT 섬유 제조공정(좌)과 섬유 (우)	72
<그림 3-13> Texas대학 개발 CNT 섬유 제조법(좌)과 MWNT 섬유들 (우)	72
<그림 3-14> 미국 Los Alamos 국립연구소의 superthread 섬유	73
<그림 3-15> Texas대학과 CSIRO 공동연구의 MWNT 부직포형 시트 · 74	
<그림 3-16> Nanocomp Technologies사의 순수 CNT 섬유와 직물제품 75	
<그림 3-17> 미국 Smalley 교수팀의 액정형 SWNT 섬유	76
<그림 3-18> Windle 연구팀 제조의 MWNT 섬유	77
<그림 3-19> Super acid 내 액정성의 CNT(좌)와 Coagulant를 이용한 섬유 제조장치 및 섬유의 SEM 사진(우)	78
<그림 3-20> 중국 Qinghua대학 개발의 공정과 섬유 사진	79
<그림 3-21> 거대 탄소튜브의 구조도와 SEM 사진	80
<그림 3-22> Super tough CNT 섬유를 직조형 슈퍼커패시터 적용 사례82	
<그림 3-23> 인공근육에 CNT 섬유의 응용 개념도	83
<그림 3-24> CNT 섬유와 다른 고강도 섬유들의 강도 비교	84
<그림 3-25> CNT의 분자역학 시뮬레이션(a)과 변형된 나노튜브(b) ·····	86
<그림 4-1> 탄소소재 시장의 국별 점유율	93
<그림 4-2> 탄소섬유의 가격구조	97
<그림 4-3> 탄소섬유의 세계시장 수요 추이	100
<그림 4-4> Airbus사의 A350XWB 및 Boeing사의 Boeing 787	102
<그림 4-5> 국내 탄소섬유 수입/수출량의 국가별 비율(2005년)	103
<그림 4-6> 국내 탄소소재의 사용용도	105

제 1 장

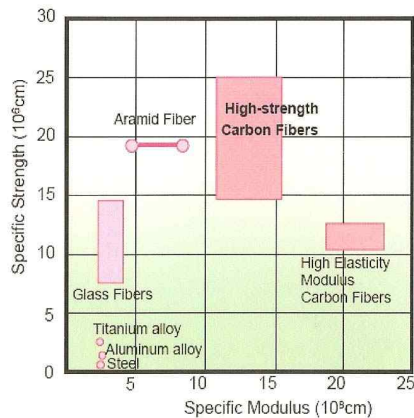
서 론

- 산업의 발달과 함께 재료 특성의 향상에 대한 요구가 꾸준히 제기되고 있으며 이에 따라 기존 재료보다 가벼우면서도 우수한 강도와 기능적 특성을 가진 신소재 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 재료 특성을 향상시키는 방법 중에서도 과거부터 많은 관심의 대상이 되어온 복합재료의 개념에 대한 연구개발이 주목받고 있다.
- 일반적으로 복합재료는 2가지 이상의 재료를 조합하여 물리화학적으로 서로 다른 상을 형성하면서 더욱 유효한 기능을 보이는 재료들을 총칭한다. 강화재의 구조에 따라 섬유 강화와 입자 강화 복합재료로 구분되며 또한 기재 재료에 따라 고분자, 금속, 세라믹 복합재료 등으로 구분할 수 있다.
- 고분자, 금속, 세라믹 복합재료 등은 경량화와 고강도화가 공통적으로 추구하고 있다. 특히 금속과 세라믹 복합재료는 고분자 복합재가 적용될 수 없는 고온 열 내성의 특수 용도로 이용되고 있다.
- 탄소섬유(Carbon Fibers)는 유기섬유나 수지, 피치(Pitch)와 같

은 유기재료를 방사하여 제조한 전구체(precursor fiber)¹⁾ 섬유를 안정화 및 탄화, 2,500℃ 이상에서의 연신 흑연화(stretch graphitization)를 시켜 얻어지는 비흑연질 탄소로 이루어진 필라멘트²⁾를 지칭한다⁽¹⁾.

- 탄소섬유는 탄성계수와 강도가 크고 열팽창계수가 작으며 전기 및 열전도도가 높다. 또한 진동 감쇄특성, 생체 적합성, 크립(creep) 저항성이 있고 피로, 부식, 마찰, 마모 특성 및 화학적 안정성이 우수한 장점이 있다.

<그림 1-1> 탄소섬유와 기타 고성능 재료의 특성 비교⁽¹⁾



출처: 한국섬유산업연합회, “최신 섬유기술 동향”, 2007

1) 특정 물질을 만들어내기 이전에 선행하는 물질을 말한다.

2) 길고 연속적인 긴 섬유(예: 견, 레이온, 합성섬유)

- 고성능 섬유를 이용한 고성능 복합소재의 시초는 제2차 세계대전 중 영국이 개발한 유리섬유 강화플라스틱(GFRP: Glass Fiber-Reinforced Plastic)이다. 1960년대부터는 유리섬유보다 훨씬 더 가볍고 강도나 탄성이 더욱 우수한 탄소섬유가 개발되면서, 탄소섬유 복합체(Carbon Fiber-reinforced Composite)가 집중적으로 개발되기 시작하였고 1980년대부터 항공우주, 스포츠레저, 건축자재 등의 분야에 적용되기 시작하였다.
- 탄소연속섬유 복합체의 제조방법은 전구체에 따라 레이온계, Pitch계, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계로 구분되지만 실제 상용화된 제품으로는 Pitch계로부터 제조되는 고탄성율 탄소섬유(HM-CF: High Modulus Carbon Fiber)와 PAN계로부터 제조되는 고강도 탄소섬유가 주류를 이루고 있다. 탄소섬유는 섬유 형태의 유기전구체 물질을 불활성 분위기에서 열분해하여 제조하며 탄소섬유 제조기술에 있어서 탄화수율을 높이는 것이 대단히 중요하다.
- 탄소연속섬유 복합체는 제조공정에서 미세가공 및 형성 가능성 등의 장기 신뢰성에 대하여 일부 문제점이 지적되고 있지만 금속이나 세라믹 소재에 비해 많은 장점들이 있다. 특히 탄소섬유는 무게에 비해 강성이 큰 재료이기 때문에 항공소재 등에 활용하면 연료효율을 크게 높일 수 있다. 최근에 미국 보잉사가 차세대 여객기에 고성능 탄소섬유를 보강 소재로 사용하면 차세대 우주항공 소재로서도 각광을 받기 시작하고 있다.

- 이러한 탄소섬유는 제조공정이 다단계이면서 또한 까다롭기 때문에 미국, 일본, 유럽의 일부 회사(대략 8개 회사) 이외에는 아직까지 양산되지 않고 있으며 또한 이들 선진국은 기술 유출에 민감하여 외국으로의 수출을 규제하고 있다.
- 이러한 상황을 고려하면 우리나라도 시장성이 큰 탄소 연속섬유 제조기술의 개발을 위한 대책을 마련해야 하며 향후 반도체 산업 등에 미치는 영향 등을 조기에 파악하여 대책을 세워야 한다.
- 본 연구에서는 탄소섬유의 개요, 탄소섬유 제조기술, 탄소복합섬유 기술개발 현황, 국내외 산업동향 및 시장 전망 등을 포함하여 탄소섬유의 전반적인 기술개발 동향을 분석하였다.

제 2 장

기술의 개요

1. 탄소섬유와 기술개발 배경

- 탄소섬유는 적어도 90% 이상의 탄소원자로 구성된 무기섬유로서 미세한 흑연 결정구조를 가진 섬유상의 탄소물질이다. 탄소 섬유는 미국의 T. Edison과 영국의 J. W. Swan이 처음으로 셀룰로오스 전구체(Precursor: 탄화시키기 전의 물질)로부터 제조하여 전구의 필라멘트로 사용하였다. 현재는 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile)이 전구체로 많이 사용되고 있다⁽²⁾.
- 탄소섬유는 탄소재료로서의 구조와 조직특성 및 섬유 형태적 특성을 합친 재료로서 내열성, 화학적 안정성, 전기/열전도성, 저열팽창성에 따른 크기안정성, 저밀도, 마찰/마모 특성, X선 투과성, 전자파 차폐성, 생체친화성, 유연성 등의 우수한 특징을 지니고 있으며 활성화(activation) 조건에 따라 매우 우수한 흡착특성을 보인다^(3,4).
- 탄소섬유를 특성과 제조법으로 분류하면, 고성능 탄소섬유는 인장강도 및 인장탄성률과 같은 재료의 역학적 특성을 중시한

선진 복합재료 강화용 섬유이다. 특히 인장탄성률이 300GPa 이상인 섬유를 Type I의 고탄성률(HM, 탄소원소 함량 99% 이상) 탄소섬유라고 하며 인장강도가 4.0GPa 이상의 섬유를 Type II의 고강도(HT, 탄소원소 함량 92% 이상) 탄소섬유라고 한다.

- 1950년대에 미국과 구소련의 우주개발 경쟁시기부터 본격적으로 개발되기 시작한 탄소섬유는 철의 1/5로 가볍고 강도가 10배이며 내충격성 및 내열성이 뛰어난 고강도/고탄성의 첨단소재이며 항공/우주, 방위산업 및 반도체 등 고부가가치 복합재료의 핵심소재로 사용되어 왔다.
- 탄소섬유는 1990년대에 세계 냉전체제가 종료됨에 따라 군사, 항공/우주 분야에서 첨단 복합재료의 수요 침체로 침체기를 겪으면서 섬유산업에서의 이용 비중이 유리섬유에 비해 낮아졌으며 그 용도에 있어서도 스포츠/레저산업 등의 2차 소재로만 사용되어 왔다.
- 그러나 최근에는 탄소섬유의 경량, 고강도, 고내열성 특성 등을 살릴 수 있는 용도가 개발됨에 따라 건축, 콘크리트 구조물, 내진 보강 등의 토목건축 분야, CNG 탱크, 풍력발전용 회전날개와 회전자, 플라이휠 등의 대체 에너지 분야, 선박 및 차량 등의 고속 운송기기 분야, 해양 개발과 심해저 유전 채굴 분야, 고성능기기 분야, 의료기기 분야, 전기전도 분야, 초내열 분야 등 다양한 산업에서의 적용이 폭넓게 이루어지고 있다^(5,6).

- 국내의 경우는 탄소섬유가 대부분 스포츠용품 분야에 치중되어 있으며 일부 PAN계 탄소섬유 프리프레그(Prepreg)³⁾ 생산을 제외한 국내 탄소섬유 수요 전량을 일본에서 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 탄소섬유의 국내 생산기술 확보와 함께 다양한 산업 분야, 특히 향후 시장 확대가 예상되는 토목산업 분야에 적용할 수 있는 기술개발과 국제 경쟁에서 살아남기 위한 원가 절감과 영업 강화 등의 노력이 요구된다.

2. 탄소섬유의 개요

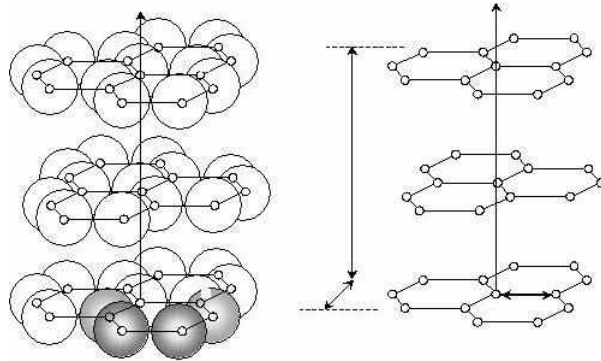
가. 탄소섬유의 정의

- 탄소재료란 탄소 육각면체가 적층체 결정자로 이루어져 있는 다결정체를 말한다. 탄소재료에서 구조란 적층의 방향과 완전성에 관여하여 결정자의 크기가 정해지는 것을 의미한다. 일반적인 탄소재료에서 탄소원자는 sp , sp^2 , sp^3 의 혼성궤도로 결합 상태를 이루고 있다.
- 결정은 <그림 2-1>의 흑연과 같은 구조이며 면과 면 사이에는

3) Prepreg는 Preimpregnated Material의 약어이며 결합재를 강화섬유(Reinforced Fiber)에 미리 함침시킨 시트 형태로서 복합재료 제품의 중간 재료이다. 섬유의 종류, 배열형태, 사용된 결합재의 종류에 따라 다양한 제품군이 형성되어 있다.

van der Waals의 물리적 약한 힘이 작용한다. 한 면상에서의 탄소원자들 사이에는 강한 2차원적 화학적인 공유결합을 형성하며 sp^3 구조의 다이아몬드에서는 3차원적 공유결합을 형성한다. 따라서 적층 및 난층구조(turbostatic structure), 결정자의 방향성, 면방향 조직, 축배향 조직, 점방향 조직, 무배향 조직 등에 따라 탄소재료의 구조와 특성이 달라진다⁽⁷⁾.

<그림 2-1> 육각면체 흑연 구조도



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 탄소섬유는 거의 100% 탄소원자로 구성된 무기섬유로서 “미세한 흑연 결정구조를 가진 섬유상의 탄소물질”을 말한다. 즉, 전구체라 불리는 전 단계 섬유를 소성하여 탄소만을 남기는 방식으로 공업화를 하며 전구체의 종류에 따라 레이온계, Pitch계, PAN계로 분류하는데 PAN계가 압도적으로 많이 사용된다⁽⁸⁾.
- 탄소섬유는 1969년에 미국의 R. Bacon과 W. A. Schlamon에

의해 최초로 문헌상에서 정의되었다. 이들은 “탄소섬유는 최고 1,000~1,500℃의 온도에서 열처리한 섬유로서 전구체의 많은 잔류물을 가지고 있으나 흑연섬유는 2,500℃ 이상으로 가열한 것으로 99% 이상의 탄소함량으로 되어 있다”고 정의하였다.

나. 탄소섬유의 분류⁽⁹⁾

- 탄소섬유는 성능, 형태, 제조방법 및 출발원료에 따라 다양한 제품이 있다. 탄소섬유 제품도 공업규모로 생산되고 있는 것에서부터 실험실 단계의 것에 이르기까지 매우 다양하다. 또한 고성능 탄소섬유의 섬유다발 굵기는 과거에 필라멘트 수가 1,000~12,000개인 스몰 토우(Small Tow, 혹은 Regular Tow)가 주류를 이루었으나 최근에는 48,000~320,000인 라지 토우(Large Tow)의 중요성이 증가하고 있다.
- 탄소섬유는 복합재료의 보강섬유로 발전해왔기 때문에 기계적 성질, 특히 인장강도와 인장탄성률을 이용하여 분류하는 경우가 많다. 일반적으로는 역학적 특성을 토대로 한 분류와 원료에 기초한 분류가 병용되고 있다.
- 탄소화 온도에 의한 분류

(1) 방염섬유

- 안정화 공정은 산화 또는 공기 분위기에서 일정한 장력을 가하면서 약 300~400℃ 내외의 온도 범위에서 행해지는 열처리과정을 의미한다. 안정화 단계에서 얻어지는 불용/불용의 열경화성 섬유를 산화 반응시켜 얻어지는 섬유를 방염섬유라고 하며 섬유의 구조를 안정화시킨다는 측면에서 안정화 PAN 섬유라고도 한다.

(2) 탄소섬유

- 800~1,500℃의 온도에서 유기물질의 열분해에 의해 탄소만으로 구성된 직경 5~15μm의 가열처리한 섬유로서 $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기 비저항을 갖는다.

(3) 흑연섬유

- 2,000℃ 이상의 온도에서 가열처리하여 흑연화한 탄소섬유로서 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 부근의 전기 비저항을 갖는다.

○ 탄소섬유의 원료물질, 즉 전구체의 종류에 따라 탄소섬유를 분류하면 크게 네 종류로 나눌 수 있다⁽⁸⁾.

- (1) 레이온계 탄소섬유(Rayon based carbon fibers)
- (2) PAN계 탄소섬유(PAN based carbon fibers)
- (3) 피치계 탄소섬유(Pitch based carbon fibers)

① 등방성(Isotropic) 피치계 탄소섬유

② 이방성(Mesophase) 피치계 탄소섬유

(4) 기상성장 탄소섬유(Gas phase grown carbon fibers or Vapour grown carbon fibers)

○ 탄소섬유의 관용적 분류

(1) 범용 탄소섬유(GPCFs: General Purpose Grade CFs)

- 인장강도 1,000MPa, 인장탄성률 100GPa 전후의 기계적 성질을 가지며 저탄성률형(LM형: Low Modulus Type) 탄소섬유라고도 불린다. 고성능 그레이드에 비해 가격이 저렴한 장점이 있다.

(2) 고성능 탄소섬유(HPCFs: High Performance Grade CFs)

- 범용 탄소섬유와 구별하여 고강도(High Tensile, HT형), 중탄성률/고강도(IM형: Intermediate Modulus), 고탄성률(HM형: High Modulus) 탄소섬유를 포괄한다. 기계적 특성이 고성능이라는 의미로 붙여진 이름이다. HPCFs는 항공기용 탄소섬유강화플라스틱(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)의 강화재로 많이 쓰이고 있다.

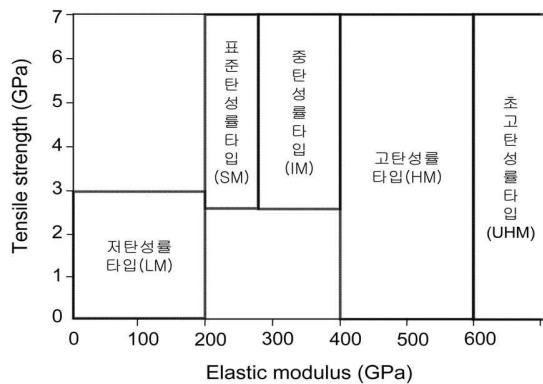
① 고탄성률형 탄소섬유(HM형: High Modulus Type CFs): 인장탄성률 350GPa 이상의 탄소섬유를 말한다. 고탄성률형 탄

소섬유보다 탄성률이 더 높은 섬유를 초고탄성률형 탄소섬유(UHM형: Ultra High Modulus Type CFs)라고 하며 일반적으로 인장탄성률이 600GPa 이상인 탄소섬유를 말한다.

- ② 고강도형 탄소섬유(HT형: High Tensile Type CFs): 인장탄성률 220~260GPa, 인장강도 3,000MPa 이상인 탄소섬유를 말한다. HT형 탄소섬유는 PAN 전구체를 가열·탄소화하여 만든 것으로 CFRP의 강화재로 많이 쓰이고 있다. 인장강도가 6,000MPa 이상인 탄소섬유를 초고강도형 탄소섬유(UHT형: Ultra High Tensile Type CFs)라고 부른다.

- ③ 중탄성률형 탄소섬유: 일반적으로 인장탄성률 300GPa, 인장강도 5,000MPa 이상인 탄소섬유를 말한다.

<그림 2-2> 탄소섬유의 기능적 분류

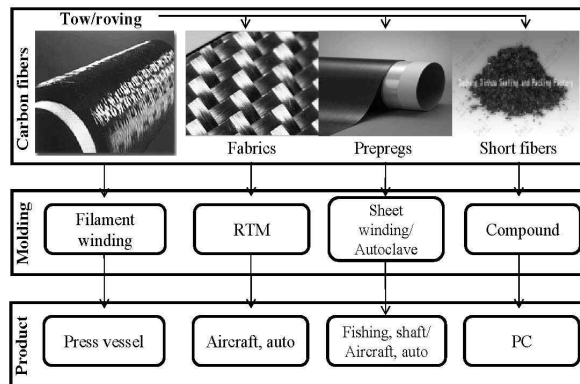


출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

○ 탄소섬유의 형태

- 일반적으로 탄소섬유의 직경은 $5\sim 7\mu\text{m}$ 이며 가공방법이나 최종제품의 모양 등의 이유로 여러 가지 형태가 요구된다.

<그림 2-3> 탄소섬유의 제품 형태와 용도⁽¹⁰⁾



출처: KISTI, “초고온 탄소복합재료”, 2009

(1) 연속섬유

- ① 필라멘트사(Filament Yarn)는 다수의 필라멘트로 구성된 실로서 꼬거나 꼬지 않은 실, 꼬았다가 풀 실 등이 있다. 특히 꼬지 않은 연속 필라멘트 다발을 토우(Tow)라고 한다.
- ② 스몰 토우(레귤러 토우) 및 라지 토우: 탄소섬유는 처음에 필라멘트 수가 1,000~12,000인 것이 상품화되었다. 그 후에 구미에서는 탄소섬유의 비용 감소와 후 가공의 생산성 향상을 위해 필라멘트 수가 48,000~320,000로 대폭 확대된 필라

멘트 다발이 생산되고 있다. 큰 필라멘트 수의 다발을 라지 토우라 하고 종래의 생산품인 필라멘트 다발을 스몰 토우 (또는 레귤러 토우)라고 부른다.

(2) 스테이플 섬유(Staple Fibers)⁴⁾

① 촛섬유(Chopped Fibers): 필라멘트사 또는 토우를 일정 길이로 절단한 형태의 탄소섬유를 촛섬유(또는 촛)라고 부른다. 촛섬유의 길이는 용도에 따라 다르지만 일반적으로 100 ~1mm 정도의 길이를 가지는 것이 표준이다.

② 분쇄섬유(Milled Fibers): 촛섬유 또는 필라멘트사를 분쇄하여 만든 분말상의 제품이다. 촛섬유보다 더 짧은 길이의 섬유가 필요할 경우에 수십에서 수백 μm 의 분말상 분쇄섬유가 이용된다. 일반적으로 탄소섬유의 절단 길이는 1mm 정도가 한계이기 때문에 분쇄하여 사용하고 있다.

(3) 직물류(Fabric)

① 직물(Woven Fabric, Cloth): 탄소섬유 필라멘트사 또는 스테이플사를 이용하여 만들며 보통의 섬유직물과 마찬가지로 탄소섬유로서 직물을 제조할 수 있다. 또한 사전에 만든 전구체를 소성·탄소화하여 만들 수도 있다.

② 편조물(Braid): 필라멘트사, 스테이플사를 관 모양으로 짠 것이다.

4) 스테이플 : 길이가 짧은 섬유(예; 면, 모)

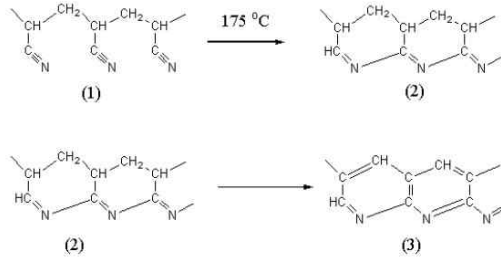
③ 펠트(Felt): 축섬유를 초지법 또는 건식법으로 가공한 부직의 무방향성 펠트와 미리 펠트화한 유기질 전구체를 소성 및 탄소화한 펠트의 두 종류가 있다. 두 종류 모두 섬유 자신이 서로 뒤엉켜서 펠트 모양을 유지하고 있고 탄소섬유 100%의 제품으로 각각 다른 외관을 가지고 있다.

④ 매트 및 종이(Mat, Paper): 펠트보다 더 얇은 것으로서 매트 및 종이가 있다. 매트는 축섬유를 건식법으로 얇게 2차원으로 펼친 후에 유기질 바인더를 이용하여 섬유를 가볍게 접착시킨 것이며 종기와 유사한 외관을 하고 있는 제품이다. 종이는 축섬유와 유기질 바인더를 함께 사용하여 습식법으로 만든다.

다. 탄소섬유의 제조

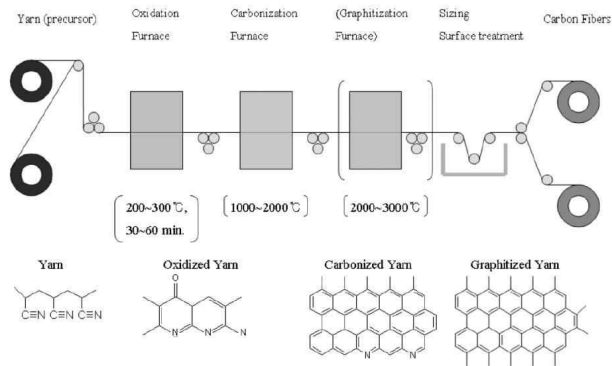
○ 탄소섬유는 아래의 <그림 2-4>와 같이 PAN(그림의 (1))을 가열하여 제조한다. 먼저 PAN을 175℃ 정도까지 가열하면 그림의 (2)와 같은 고리구조를 형성하며 까맣게 변하는데 이 구조는 사다리 형태의 고분자(ladder polymer)라고 볼 수 있다. (2)를 더 가열하면 산화반응에 의해 방향족 고리구조를 가진 고분자 폴리퀴니자린(polyquinizarine)의 (3)으로 변환하며 이 고분자를 1,000~3,000℃까지 가열하면 흑연구조를 가진 탄소섬유가 만들어진다.

<그림 2-4> 탄소섬유의 화학반응



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고
분자 과학과 기술, 21(2), 2010

○ <그림 2-5>는 탄소섬유의 제조공정을 대략적으로 보여준다.

<그림 2-5> 탄소섬유의 제조공정 개략도⁽¹¹⁾

출처: Z. Wangxi, et al., Carbon, 41, 2003

(1) PAN계 탄소섬유

- PAN은 1940년대에 DuPont사가 의류용 섬유로 개발하였는

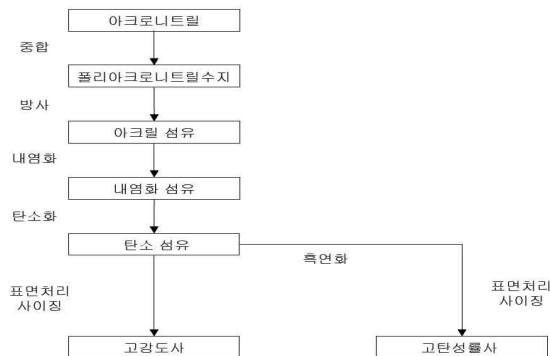
데 특유의 열적 안정성으로 인해 상업적으로 중요한 고분자가 되었으며 이후 PAN 섬유 열처리에 대한 연구가 활발히 진행되면서 탄소섬유 전구체로 상용화되었다.

- PAN은 90% 이상의 acrylonitrile 단량체와 methyl acrylate, methyl methacrylate, methacrylic acid, vinylacetate, itaconic acid, 그리고 sodium methallyl sulphonate와 같은 다양한 공단량체와 공중합을 통해 합성되는데 분자량은 약 10,000에서부터 수백만 g/mol까지의 폭넓은 값을 가진다⁽¹²⁾.
- 용액방사, 겔(gel)방사 및 용융방사와 같은 다양한 섬유방사 기술들이 PAN에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다⁽¹³⁾. 또한 겔방사를 통하여 섬유 전체에 걸쳐 미세기공(micro-void)이 적은 고연신 섬유를 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다. 용융방사의 경우는 고분자의 용점이 분해온도보다 높기 때문에 가소제와 함께 전처리를 해야 한다.
- 다양한 방법으로 제조된 PAN 전구체 섬유는 안정화(산화조건에서 200~300℃), 탄화(불활성 조건에서 1,700℃ 이하), 흑연화(불활성 조건에서 2,000~3,000℃) 등의 열처리 과정을 거치게 된다. 안정화 열처리 공정 중에 수축과 팽창을 조절하여 분자의 비배향성(disorientation)을 최소화하는 것은 고장력, 고탄성 탄소섬유 제조의 필수요소로 알려져 있다.
- 안정화 공정을 통하여 전구체 고분자는 사다리 구조의 고분

자화가 이루어지며 이 구조는 고온 열처리(탄화)에 대하여 열적으로 안정하다. 안정화 다음의 불활성 조건에서의 탄화는 분자간 반응이 일어나서 사다리 고분자 사이에 가교가 이루어진다. 탄화 후의 전체적인 탄화율은 약 50~60%이다.

- 불활성 조건에서 흑연화(graphitization, 2,000℃ 이상)를 통해 더욱 정렬된 흑연구조가 생성되어 고탄성률의 섬유가 제조된다.

<그림 2-6> PAN계 탄소섬유의 제조공정



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- PAN계 탄소섬유의 제조에서 가장 중요한 공정은 내염화 공정이다. 이 공정에서 PAN 분자는 탄소화 반응을 제어하기 쉬운 피리미딘(pyrimidine) 고리를 주성분으로 하는 사다리형 고분자로 된다. 내염화 섬유는 이 공정까지를 거친 섬유이다.

- 의복용 등에 이용되는 일반적 PAN 섬유는 그 자체로는 바람직한 사다리형 분자구조를 형성하기 어렵기 때문에 공중합 등의 수단으로 전구체 원료를 개질하여 사용하며 이를 통해 섬유의 성능과 생산성이 향상된다.
- PAN 섬유는 보통 습식 또는 건식 방사법으로 제조된다. 제조법에 따라서 용제나 응고액 등이 달라지지만 특성 차이는 거의 없다.
- 탄소화나 흑연화 공정에서 다양하게 성질(특히 강도, 탄성률)을 변화시킬 수 있기 때문에 용도에 따라 각종 제품을 얻기 위한 다양한 연구가 이루어지고 있으며 이는 탄소섬유 제조업체의 노하우가 된다.

(2) 피치(Pitch)계 탄소섬유

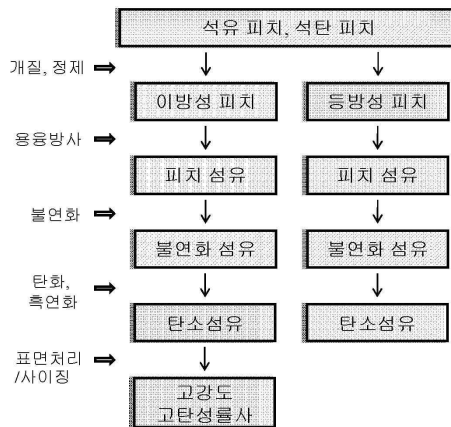
- Pitch계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유와 달리 석유 또는 석탄 Pitch로부터 전구체를 얻어 생산되는 섬유이다. PAN 고분자와는 달리 Pitch 구조 자체가 탄소섬유의 구조인 흑연(graphite)과 유사하므로 생산 시에 에너지 소비가 적다는 장점이 있다.
- 즉, PAN계 탄소섬유 제조공정과 비교하여 낮은 탄화온도와 짧은 탄화시간으로 원하는 물성을 가진 탄소섬유를 제조할 수 있다. 또한 Pitch 전구체 섬유는 불순물인 N_2 , H_2 , 그리고 다른 탄소물질의 비율이 PAN 섬유에 비해 낮아 탄화공정

후에 높은 탄소섬유의 수율을 얻을 수 있다.

- Pitch 섬유의 경우는 단위질량 전구체 섬유 당 생산되는 탄소섬유의 질량이 75% 정도이지만 PAN 섬유의 경우는 50~60% 정도의 낮은 수율인 것으로 알려져 있다⁽¹⁴⁾. 등방성(isotropic)과 메조페이스(mesophase)의 두 가지 Pitch는 각각 저탄성률(100GPa)과 고탄성률(900GPa 이상)의 탄소섬유를 제조하는데 사용된다.
- Pitch계 탄소섬유는 흑연 단결정(약 1,050GPa)에 근접한 탄성률(965GPa, K-1100TM, 미국 Cytec)을 구현할 수 있다. 이는 PAN계 탄소섬유로부터 얻을 수 있는 가장 높은 탄성률(588GPa, M60, 일본 Toray)보다 상당히 높다.
- 또한 Pitch계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유에 비하여 전기적, 열적 특성이 우수하다. 그러나 Pitch계 탄소섬유의 인장강도는 PAN 탄소섬유에 비해 매우 낮다.
- 등방성 Pitch는 40~120℃ 사이에서 연화점(softening point)을 가진다. Mesophase Pitch는 연화점이 300℃ 부근인 탄소질 Pitch로 알려져 있는 디스크상의 방향족 분자들로 구성된 액정 상태인데 이들의 분자량은 일반적으로 150~1,000g/mol이며 평균 분자량은 450g/mol이다.
- Mesophase Pitch의 방사는 일반적으로 약 350℃에서 진행되며 Pitch계 탄소섬유의 직경은 약 10μm인 것으로 알려져 있

다. PAN계 섬유와 마찬가지로 Pitch계 전구체 섬유도 약 200~300℃에서 안정화 과정을 거치며 이는 안정화 공정 이후의 탄소섬유 물성을 결정하는데 가장 중요한 인자로 알려져 있다.

<그림 2-7> Pitch계 탄소섬유의 제조공정



출처: KISTI, “초고온 탄소복합재료”, 2009

- 일정 성상의 등방성 Pitch를 불활성가스 분위기에서 적당한 온도(350~500℃)로 가열하면 다양한 경로를 거쳐서 최종적으로 광학적 이방성을 보이며 네마틱상(nematic phase)⁵⁾의 Pitch 액정을 포함한 Mesophase Pitch(이방성 Pitch A)로 전환된다.

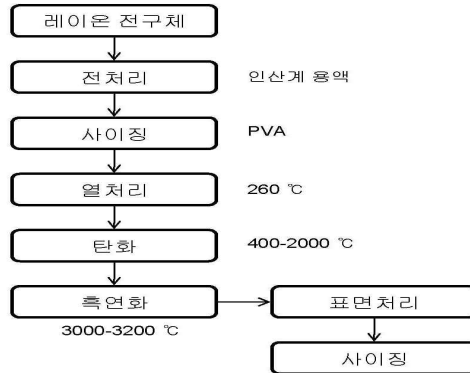
5) 낮은 농도의 용액에서 단일벽 탄소나노튜브는 일정한 방향성을 나타내지 않는 비등방적인 거동을 나타낸다. 그러나 농도가 충분히 증가하면 나란히 정렬되어 에너지적으로 유리하게 되는데 이러한 상태를 nematic phase라고 한다.

- 이방성 Pitch A는 등방성 Pitch에 비해 고분자량이고 연화 온도가 높기 때문에 일반적으로 방사온도를 높게 할 필요가 있다. PAN계에서는 공정을 변화시켜 범용 탄소섬유와 고성능 탄소섬유를 제조할 수 있으나 Pitch계의 경우는 전구체에 따라 정해진다. 등방성 Pitch로부터는 범용 탄소섬유가, 이방성 Pitch(A 및 B)로부터는 고성능 탄소섬유가 얻어진다.
- Pitch계 탄소섬유의 탄성률은 방향족 축합 고리의 정도와 결정화 정도에 따라 결정된다. Mesophase Pitch계 탄소섬유는 원료단계에서 결정성이 높고 흑연화하기 쉬운 구조를 갖고 있기 때문에 비교적 저온에서 단시간에 탄성률이 향상된다. 따라서 PAN계 탄소섬유에 비해 비교적 저렴하게 고탄성률 탄소섬유를 제조할 수 있다.

(3) 레이온계 탄소섬유

- 미국의 Union Carbide사는 1959년에 직물 모양의 탄소섬유를 상품화하였다. 그 제조법은 직물 모양 또는 펠트 모양의 레이온을 약 900℃까지 천천히 회분방식으로 태운 다음에 최고 2,500℃ 이상의 온도까지 가열하여 흑연화하는 방법이었다.
- 그리고 레이온을 사전에 인산 유도체나 질산염 등에 침지하여 팽윤시키는 화학처리를 한 후에 탄화시켜 탄화에 필요한 시간을 단축시켜 연속공정이 가능해졌다.

<그림 2-8> 레이온계 탄소섬유의 제조과정



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 초기의 연속섬유는 강도와 탄성률 모두가 낮았지만 2,500℃ 이상의 온도에서 연신시켜 고탄성률(500GPa)의 탄소섬유를 얻을 수 있었다. 그러나 이 공정은 비용이 많이 들기 때문에 나중에 PAN이나 Pitch를 원료로 하는 고탄성률 탄소섬유로 대체됨으로써 생산이 중지되었다

라. 탄소섬유의 특성

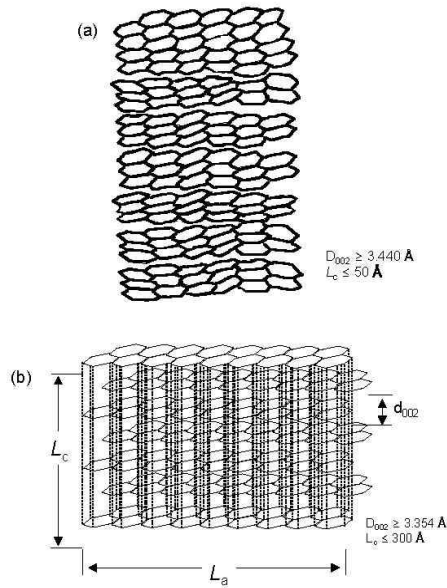
○ 탄소섬유의 구조

- 육각면체 흑연구조도(<그림 2-1>)를 보면 탄소원자가 육각형의 꼭지에 위치하면서 탄소 기본층(base plane)을 형성하고 이것이 c-축 방향으로 ABA의 형태로 적층되면서 육방정

계의 결정계를 형성한다.

- 그러나 탄소섬유는 탄소층이 ABA 형태의 규칙적인 적층이 아니라 c-축 방향으로 보면 일정한 규칙성을 찾기 어려운 난층구조(turbostratic structure)를 가진다.

<그림 2-9> Carbon turbostratic 구조(a) 및 3-D graphite lattice(b)



출처: J. B. Donnet, et al., Carbon Fibers, 1984

- 이 때문에 탄소층 사이의 거리가 흑연보다 클 수 있으나 이러한 구조의 이방성은 흑연의 역학적 성질이 그대로 반영되어 있어 탄성률이 c-축 방향보다 a-축 방향에서 약 20배 높다⁽⁸⁾.

- 따라서 탄소섬유의 경우에도 섬유축 방향으로 평행하게 배열되면 길이 방향으로 뛰어난 역학적 성질을 보이며 고탄성률 탄소섬유의 생산공정에서는 반드시 기본축을 섬유축 방향으로 배향시키는 과정이 포함되어야 한다.

○ 탄소섬유의 화학적 조성

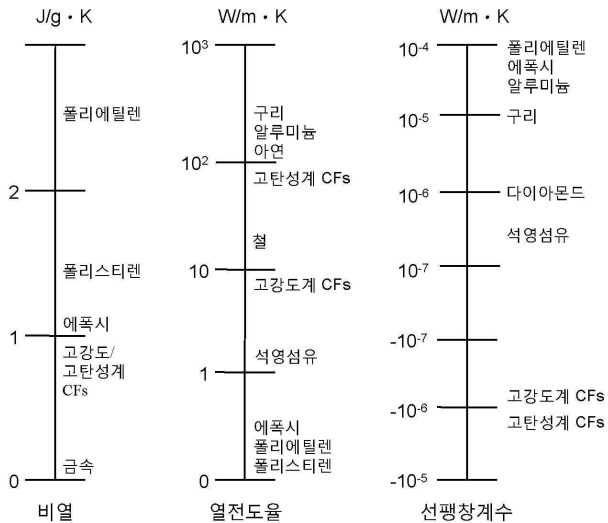
- 탄소섬유의 주성분은 탄소이며 화학적 조성은 PAN계, Pitch계, 레이온계 등 전구체의 종류, 열처리 온도 등에 따라 크게 달라진다.
- PAN계 탄소섬유의 경우는 전구체의 공중합 상태, 방사 용매 등의 조건에 따라 변하게 된다. 즉, 화학적 조성은 전구체 물질의 종류와 소성조건에 따라 변화한다. PAN계 탄소섬유의 탄소함유율은 93~98%, 흑연섬유는 99% 이상이다. 탄소섬유의 제2 성분은 질소이며 4~7%가 피리미딘 고리구조로 존재한다. 질소함유율은 소성도가 높아질수록 낮으며 흑연섬유는 0.5% 이하이다.
- Pitch계는 전구체 물질인 피치섬유 자체의 탄소함유율이 90% 이상이며 탄소섬유와 흑연섬유 모두 99% 이상의 탄소로 구성된다.
- 레이온계의 경우는 고강도, 고탄성률을 얻기 위해 2,000℃

이상에서 연신하여 열처리하면서 흑연화하기 때문에 탄소함유율이 99% 이상이다.

- 탄소섬유의 수분: 고성능 탄소섬유의 수분은 0.05% 이하이기 때문에 안정적이며 유리섬유나 아라미드섬유(aramid fibers)를 사용하는 경우보다 뛰어난 내수성을 나타낸다.
- 탄소섬유의 내약품성: 일반 탄소재료와 거의 같으며 대부분의 약품에 견딜 수 있고 매우 안정적인 재료이다.
- 기계적 특성: 탄소섬유의 대표적인 특성은 가볍고 강하며 탄성률이 높은 것이다. 최근 수년 동안에 기계적 물성이 크게 향상되었으며 인장강도 약 5,600MPa, 인장탄성률 약 500GPa의 탄소섬유가 판매되고 있다. 이렇게 뛰어난 기계적 특성은 탄소섬유의 기본적인 구조인 리본상의 미세구조에 기인한다.
- 열적 특성
 - 탄소섬유의 열적 특성 중에서 가장 뛰어난 것은 선팽창계수이며 $-0.7 \sim -1.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 음의 값을 보이면서 온도 상승에 따라 수축한다. 섬유의 직경방향으로는 $5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 값이 보고되어 있다.
 - 탄소섬유의 비열은 약 0.7kJ/kg이며 고강도, 고탄성률 사이의 차이는 거의 없다. 금속과 비슷한 수치를 보이며 수지보다는 약간 작은 수치를 가진다.

- 탄소섬유의 열전도율을 직접 측정한 경우는 극히 드물며 대부분의 경우에 복합재료의 열전도율을 측정한 값으로부터 추정하고 있다. 고탄성률 탄소섬유의 경우는 85W/mK로서 금속과 비교할 수 있는 값이다.

<그림 2-10> 탄소섬유의 열적 특성



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”,
고분자과학과 기술, 21(2), 2010

○ 전기적 특성

- 탄소섬유는 일반적으로 소성온도가 1,000℃ 이상일 경우에 전기전도성이 양호해진다. 전기전도도는 결정성에 의존하므로 흑연화 섬유가 탄소섬유보다 높은 전기전도율을 보이며

전자의 경우는 $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$, 후자는 $0.5 \sim 0.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 전기저항 값을 보인다.

○ 탄소섬유의 특성을 종합적으로 요약하면 <표 2-1>과 같다.

<표 2-1> 탄소섬유의 특성

분류	특성
형태적 성질	가늘고 길며 잘 구부러진다. 다양한 형태 가공성 우수하다. 매트릭스와 조합한 섬유 보강재 제작 가능하다. 섬유축 방향과 직각 방향은 이방성을 가진다.
화학/물리적 성질	대부분 탄소원소로 구성되었다. 불연성이다. 화학적으로 안정, 산·염기 용매에 강하다. 산화에 의해 열화된다. 고온의 공기, 산화성 산에 대해 약하다. 고온 하에서 금속 탄화물 형성한다. 다공성이며, 표면 활성화에 의해 흡탈착 성능을 나타낸다.
기계적 성질	밀도가 금속보다 작다. 인장 강도, 인장 탄성률이 크다. 내마모성, 윤활성이 우수하다. 열적 성질
열적 성질	선 팽창률 계수가 작고, 치수 안정성 우수하다. 고온 하에서도 기계적 특성이 저하되지 않는다. 극저온 영역에서의 열전도성이 작다.
전기/전자적 성질	전도성이 우수하다. 전파를 반사하며, 전파 시일성이 우수하다 X선 투과성 양호하다.

출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

○ 고탄성률 탄소섬유는 Pitch와 PAN계 모두로부터 제조가 가능하지만 이들 고탄성률 섬유는 상대적으로 낮은 압축강도 및 인장강도를 갖는다⁽¹⁵⁾. 따라서 인장강도와 탄성률을 동시에 향상

시키는 기술 개발이 요구되고 있다.

- 흑연의 이론적 탄성률은 1,050GPa이고 탄소-탄소 결합력을 고려한 인장강도의 최대치는 약 100GPa 정도로 추정된다. 한편, 현재까지 보고된 가장 높은 인장강도를 갖는 섬유상 탄소소재는 약 20GPa 인장강도의 그래파이트휘스커(graphite whiskers)이다. 상업적으로 생산되고 있는 PAN계 탄소섬유의 가장 큰 인장강도는 7GPa에도 미치지 못하는 것으로 알려져 있다.

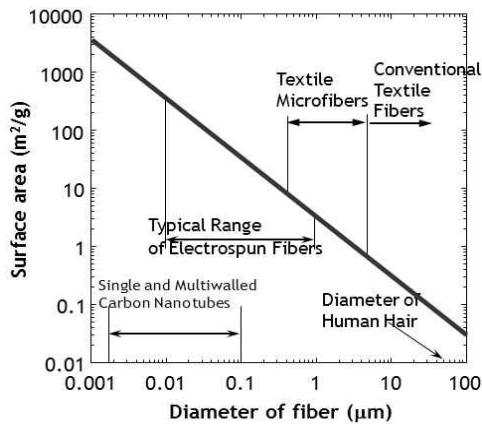
3. 탄소나노섬유의 특성과 응용

가. 개요

- 탄소나노섬유(CNT: Carbon Nano Fibers)는 탄소를 90% 이상 포함하고 있는 1 μ m 굵기의 섬유상 물질을 지칭하며 형상과 미세구조에 따라 그 응용 분야가 다르다. 탄소원소가 재료를 형성하면 sp, sp², sp³의 혼성에 의한 결합을 하기 때문에 다이아몬드와 같은 높은 강도, 흑연과 같은 우수한 전기전도성 및 열전도성, 화학적으로 안정하고 생체친화적인 특성을 나타낸다.
- 이러한 구조적인 특성을 가지고 있는 물질이 나노크기로 섬유화되면 상대적으로 비표면적이 커지는데 여기에 세공이 도입되면 세공으로 인해 흡착특성이 극대화된다. 또한 비표면적이 크

기 때문에 표면에 촉매를 올리는 촉매 지지체로 활용하면 효율이 극대화된다. 탄소나노섬유는 만드는 과정이나 전구체 물질에 따라 기본구조가 달라지고 물성이 달라지기 때문에 그 용도도 달라진다.

<그림 2-11> 탄소섬유의 직경 대비 표면적



출처: 양갑승 등, 탄소나노섬유의 특성과 응용, 고분자 과학과 기술, 21(2), 2010

- 나노섬유의 세공크기는 섬유의 전기방사조건에 따라 조절될 수 있으며 극 마이크로 세공(Ultra micropore<0.7nm)일 경우는 기체 저장능력이 커진다. 여기서는 주로 탄소섬유 전구체를 전기방사하고 안정화 탄화과정을 통해 제조된 탄소나노섬유(CNFs)와 촉매를 이용하여 제조된 기상성장 탄소나노섬유(VGCNFs: Vapour Grown CNFs)의 물성과 응용에 대해 기술한다.

나. 전기방사 CNT

○ 전기방사

- 전기방사방법은 1930년대에 이미 특허등록이 되었는데 1990년대까지는 큰 관심을 받지 못하다가 2002년에 국내회사인 NanoTechnics가 200kg/일 이상의 양산에 성공하였다⁽¹⁶⁾. 이 후부터 여러 응용분야가 창출되었는데 예를 들면, 필터 전해질 분리막, 투습 방수의류, 탄소섬유 전구체를 이용한 CNT 제조와 CNT를 전극소재, 촉매지지체, 흡착제, 에너지 저장재, 보강재 등에 사용하기 위한 연구들이 진행되고 있다.
- 특히 전기방사는 용액 방사하는 것이 일반화되어 있기 때문에 용액에 다른 특성을 갖는 물질을 복합하여 다양한 특성을 이용하기 위한 응용 분야가 개발되었다. 예를 들면, 실리콘 나노입자를 PAN과 복합 방사하여 탄화한 후에 Li 이온 전지의 용량을 증가시키거나 촉매를 복합하여 촉매의 접착 특성을 향상시키고, PAN/Pitch를 복합하여 세공의 크기 제어와 전기전도도 향상을 위한 연구 등이 수행되었다^(17~19).

○ 전기방사 섬유 구조 및 물리적 특성

- 전기방사 섬유는 기존의 상용화된 탄소섬유를 제조하는 공정과는 달리 섬유를 인장상태에서 안정화 탄화할 수 없기

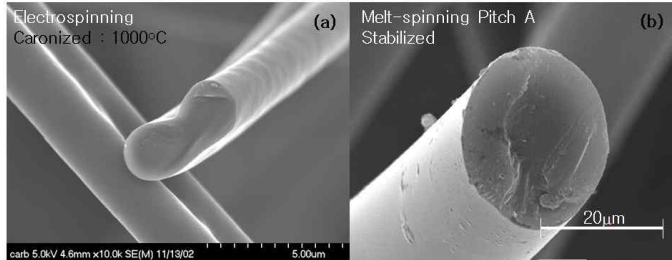
때문에 구성분자의 배향을 통한 기계적 특성의 발현이 어려운 상태에 있다. 따라서 미세구조는 피브릴(fibril)⁶⁾이 아니라 라멜라(lamella)⁷⁾ 구조로부터 발현된 결정구조를 하고 있다. 그러나 전구체가 경직성을 갖는 polyimide일 경우의 결정구조는 배향도가 향상된 구조임을 알 수 있다.

- 탄소섬유 전구체 Pitch는 그 분자가 대부분 방향족으로 이루어져 있고 판상구조를 하고 있어 그 자체로 쉽게 탄화되고 또한 탄화 후에 높은 결정성을 나타내지만 분자의 구조 및 크기가 다양하여 탄소섬유로 제조했을 때의 인장탄성률은 큰 반면에 인장강도는 PAN 전구체에 비해 낮다.
- 그리고 Pitch의 전기방사성이 PAN이나 다른 고분자 섬유에 비해 저조하기 때문에 일반 전기방사 섬유에 비해 섬유의 굵기가 큰 편이지만 용융방사 섬유에 비하면 2-3 μ m로 작은 편이다.

6) 직경이 대략 1nm인 미세섬유.

7) 층층이 쌓여 있는 입체적 구조.

<그림 2-12> CNF 및 Pitch계 용융방사 섬유 SEM⁸⁾ 이미지



(a) CNFs

(b) Pitch계 용융방사 섬유

출처: 양갑승 등, 탄소나노섬유의 특성과 응용, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 전기방사를 통해 제조된 탄소섬유는 나노크기의 직경을 가지며 이를 활성화하면 비표면적을 크게 할 수 있고 전기방사 과정에서 용제의 증발을 통해 생성된 초극세공($<0.7\text{nm}$)이 산화성 기체의 활성화 시발점이 되어 다양한 크기의 다공성 탄소섬유 제조가 가능하다.
- 전구체의 산화특성에 따라 비표면적이 다양하며 세공의 크기도 달라진다. 연소제거(burn-off)가 가장 낮으면서도 비표면적이 큰 것은 Pitch로부터 제조된 전기방사 탄소섬유이며 세공의 평균 직경이 2.1nm 로 크고 비표면적이 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ 이상이면서 우수한 전기전도성을 나타내어 이온 흡착을 통한 에너지 저장에 우수한 특성을 나타낼 것으로 예상된다.

8) SEM은 주사형 전자현미경(Scanning Electron Micrograph)이다.

<표 2-2> 증기 활성화(800℃에서 30분간) CNFs의 세공 특성

	Burn-off (%)	BET SA (m ² /g)	세공부피 (cc/g)	마이크로세공 부피(cc/g)	세공 평균직경 (Å)
PAN	77	1,523	0.760	0.599	20.0
PAN/MWCT	65	1,200	0.550	0.533	17.5
Pitch	46	2,025	1.109	0.870	21.9
PI	68	1,412	0.571	0.553	16.2
PBI	51	1,220	0.565	0.470	18.0

출처: 양갑승 등, 탄소나노섬유의 특성과 응용, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

다. 응용 분야

○ 전극재료

- 전극재료로서의 응용 분야는 슈퍼커패시터, 연료전지, Li 이온전지이다. 슈퍼커패시터는 전기 이중층을 이용하여 효과적으로 에너지를 저장하고 그것을 이용하는 축전지이다. 축전 용량은 비표면적, 유전율, 전해질 이온의 크기에 적합한 전극의 세공 등에 의해 결정된다^(17~19).
- 이러한 전기 이중층 커패시터 전극의 연구방향은 동력밀도와 에너지밀도를 동시에 향상시켜 기존의 축전장치나 배터리를 대체하여 전기자동차의 상용화를 앞당기는 것을 목표로 하고 있다.
- 따라서 전극재료로서의 성능은 전극 표면에서 금속불순물로 인해 전해질 분해가 일어나지 않도록 하고, 이온의 흡/탈착에 대한 저항이 최소화되어야 하며, 저장 표면적이 극대화되

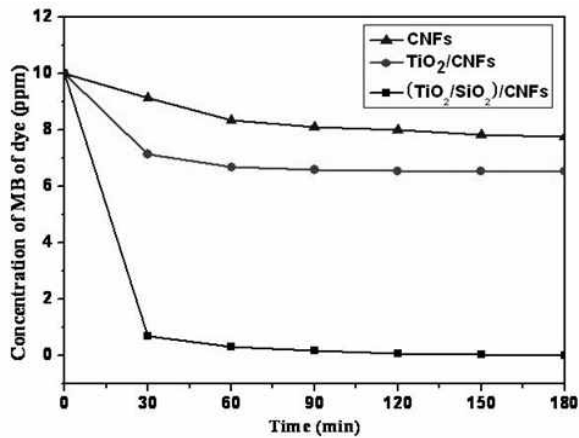
어야 하고, 세공의 크기를 최적화하여 전하의 성능이 효과적으로 발현되는 구조를 가지면서 전자를 쉽게 이동시켜 우수한 전기전도성을 보이도록 설계하는 것이 바람직하다.

- 전극의 비표면적과 이온 저장성능은 항상 일치하지는 않는다. 높은 방전속도에서는 축전용량이 비표면적에 비례하여 증가하지만 방전속도가 낮으면 비표면적에 비례하지 않는 현상을 보인다. 이는 세공 내에서의 이온 유동성과 관계가 있으며 따라서 세공의 깊이가 낮은 것이 바람직하다⁽²⁰⁾.
- 세공의 크기가 유기계 용액에서 해리된 이온을 저장할 수 있을 정도로 적당한 크기가 되어야 축전용량이 극대화될 수 있다는 연구결과도 있다. 이온이 용액 내에서 최대 전하를 발현하기 위해서는 이온을 둘러싸고 있는 용매 층의 숫자가 최소화되어야 한다. 용매 층의 숫자는 세공 벽과 전하 사이의 인력에 의해 제어될 수 있다고 한다⁽²¹⁾.
- 극미세공(ultra-micropore)이 생성된 전기방사 CNFs는 Li 이온전지의 부극으로 사용된다. 가역용량은 450mAhg^{-1} 로서 흑연의 이론용량 372mAhg^{-1} 보다 높다고 한다. 한편, Si 나노입자를 PAN 용액에 분산하여 전기방사 및 탄화 후에 Li 이온전지의 부극으로 사용하면 기존 전극에 비해 용량이 월등히 높고(885mAhg^{-1}) Si의 Li 흡착으로 부피 팽창문제를 해결할 수 있는 가능성이 있다⁽²²⁾.

○ 촉매지지체

- 촉매반응은 큰 비표면적과 지지체의 높은 전도성에 의해 효율이 향상되며 반응물질을 반응속도에 맞추어 지체할 수 있는 세공이 있으면 수율이 증가한다고 알려져 있다. 따라서 전기방사 CNFs는 우수한 촉매지지체로 사용될 수 있다.
- 광촉매를 전기방사 CNT에 코팅하면 성능이 향상되고 SiO_2 와 광촉매를 복합화하면 고온에서 Anatase 구조가 Rutile 구조보다 안정해져서 광 활성이 크게 향상되는 것으로 보고되어 있다⁽²³⁾.

<그림 2-13> CNF에서의 광촉매 활성

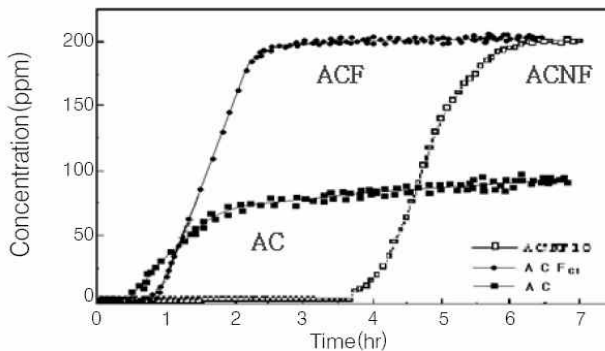


출처: B. H. Kim, K. S. Yang, PCT/KR2009/007733, 2009

○ 가스 흡착제

- 가스 흡착은 세공 벽과 흡착가스의 인력에 의해 흡착량이 결정되므로 비표면적과 함께 비표면적을 나타내는 세공의 크기가 중요하다.
- 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 흡착실험에 의하면 상용화된 활성탄과 활성탄소섬유의 파괴시간은 1시간 이하인 반면에 전기방사 CNFs는 4시간이며 그 흡착성능이 뛰어난 것으로 밝혀져 있다.
- 이는 대부분의 세공을 이루고 있는 초극세공(약 88% 정도)의 기여도가 큰 것으로 평가된다⁽²⁴⁾.

<그림 2-14> CNFs에서 톨루엔의 흡착거동



* AC: Active Carbon, ACF: Activated Carbon Fiber,
ACNF: Activated Carbon Nano Fiber

출처: G. Y. Oh, et al., Science of the total Environment, 393, 2008

라. 기상성장 탄소나노섬유(VGCNFs)

○ 기상성장 탄소나노섬유의 제조방법

- VGCNFs는 흑연구조의 벽으로 형성된 길이/직경의 비가 100 이상인 나노크기의 실린더이다. 이러한 나노섬유는 촉매 표면에 탄화수소 기체가 접촉하여 탄소만 응축된 결과이다.
- VGCNFs의 성장 메커니즘에는 촉매가 부유된 상태에서 섬유를 성장시키는 floating reactant 메커니즘, 촉매입자를 tip에서 기상 성장시키는 tip growth 메커니즘, 촉매가 뿌리가 되어 기상 성장키는 root growth 메커니즘이 있다. 이렇게 성장된 나노섬유는 중공이 비어 있는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT: Multi Wall CNT) 형태를 하고 있다.

○ VGCNFs

- 여기서는 floating growth 메커니즘으로 양산된 sub-micron VGCNFs(이하 s-VGCNFs)의 구조적 특성과 물성 및 그 응용 분야를 검토한다.

(1) 구조적 특성 및 물성

- s-VGCNFs는 전이금속을 이용하여 탄화수소 즉, 벤젠이나 메탄 등을 1,000-1,300℃에서 분해하여 탄소를 침착시키는 방법으로 제조한다. 이렇게 성장한 섬유는 흑연 면이 섬유 축과 평행하게 동심원 모양으로 배향하게 되며 그러한 구조

때문에 기계적 특성과 열 및 전기전도성이 우수하고 쉽게 흑연화되는 특성을 보인다. 상용화에는 가장 제조원가가 낮은 floating reactant 방법이 채택되었다⁽²⁵⁾.

- 페로센(ferrocene) 등의 유기금속 화합물을 열분해로부터 얻은 촉매입자와 탄화수소 혼합물을 3차원적으로 반응기에 분사하면 낮은 비용으로 직경($0.2\mu\text{m}$)과 길이($10\text{--}20\mu\text{m}$)가 일정한 VGCNFs를 얻는다. 이렇게 얻어진 VGCNFs는 직경이 $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ 로 작고 분포가 좁으며 직경이 $10\text{--}20\mu\text{m}$ 인 일반적인 VGCNFs와 구조적으로 비슷하여 내부에는 동심원 흑연면이, 외부에는 pyrolytic 탄소가 충전된 상태이다.
- s-VGCNFs는 이러한 구조적 특성 때문에 복합재료의 보강재, Li 이온전지의 부극 또는 부극의 첨가제로 사용될 수 있으며 납축전지나 Li 이온전지의 전극 충전제로서 상용화가 진행되고 있다.

<표 2-3> Sub-micron VGCNFs의 기본 물성

	Carbonized s-VGCFs	Graphitized s-VGCFs	Units	Method
Lattice constant(C)	6.900	6.775	Å	XRD
Diameter of fiber	0.2	0.2	μm	SEM
Length of fiber	10-20	10-20	μm	SEM
Volume density	0.02-0.07	0.02-0.07	g/cm ³	Tapping
Real density	1.9	2.1	g/cm ³	Pycnometer
Surface area(BET)	37	15	m ² /g	N ₂ absorption
Ash content	1.5	0.03	%	SDK
pH	5	7	-	JIS-K6221
Starting temperature of oxidation	550	650	℃	TGA

출처: M. Endo, et al., Carbon, 39, 1992

- s-VGCNFs는 상기 표와 같이 섬유 길이 대 직경의 비가 100 이상이고 비중이 0.02-0.07로 매우 낮기 때문에 전극의 충전제로 사용하기에 적합하다. 또한 열처리 온도가 높아지면 흑연 먼들 사이의 거리가 줄어들고 섬유 내부의 결함이 작아져 쉽게 흑연화될 수 있다.
- 전기전도도는 전극이나 전기화학의 활성물질 혹은 지지체의 중요한 요소이다. 단자법으로 측정된 탄화된 s-VGCNFs의 비저항은 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 이고 흑연화 된 섬유의 비저항은 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 으로 측정되었는데 이는 전통적인 탄소섬유의 전기전도도보다 높고 일반적인 VGCNFs보다 낮은 값이다.
- s-VGCNFs를 전극의 도전제로 사용하기 위해서는 기계적

강도가 중요하며 기계적 물성이 배터리 전극의 성능을 좌우한다. 탄소 또는 흑연화 s-VGCNFs의 물성은 기존의 등방성 Pitch계 탄소섬유보다 인장강도나 인장탄성률이 크며 배터리 전극의 충전제로 사용하기에 적합하다⁽²⁶⁾.

- 전극물질로 사용하기 위해서는 전기/열전도도, 충/방전에 의한 부피변화에서도 강도 유지를 위한 기계적 회복특성이 중요하다. 기존의 SiC나 SiN은 기계적 회복특성이 우수한데 섬유직경이 작고 흑연화도가 우수한 구조에 기인한다.

(2) 응용 분야

- 납축전지 충전제: 흑연화된 s-VGCNFs를 양극에 첨가하면 전극저항이 감소하며 부극에 0.5-1.5wt%를 첨가하면 사이클 특성이 크게 증가한다.
- Li 이온전지의 부극 첨가물: 상용화된 부극물질에 흑연화된 s-VGCNF를 첨가하면 사이클 효율이 더 잘 유지된다.
- 금속 및 플라스틱 강화 복합재료: 금속복합재료 강화물질은 금속재의 두께를 줄이거나 경량 물질을 사용하여 우수한 기계적 강도를 얻을 목적으로 사용된다.

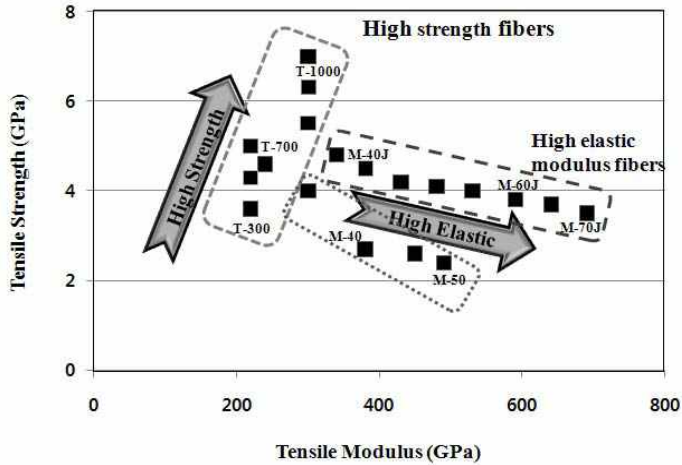
제 3 장

기술동향 분석

1. 서론

- 탄소섬유는 제조공정이 다단계이면서 매우 까다로워 미국, 일본, 유럽의 8개 회사 외에는 아직까지 대량생산에 성공한 기업이 없는 실정이다. 또한 각국 정부는 탄소섬유가 첨단무기 등에 많이 사용되는 점을 감안하여 기술 유출에 매우 민감해 하기 때문에 자국 바깥으로의 수출을 규제하고 있다.
- 이러한 세계시장을 고려하면 우리나라도 수송기산업, 레포츠산업, 군수산업 등의 발전을 위해 탄소섬유를 반드시 개발해야만 한다. 고성능 탄소섬유의 개발은 주로 일본 Toray사에 의해 주도되어 왔는데 <그림 3-1>은 기술의 진화과정을 요약하여 보여준다.
- 초고강도 등급인 T(Torayca)-1000의 경우, 강도가 7GPa, 탄성률이 300GPa에 달한다. 이와 같이 탄소섬유의 고성능화가 급진적으로 이루어지면서 그 응용 분야도 점차 다양화되고 있으며 관련 시장이 크게 확대되고 있다.

<그림 3-1> 일본 Toray사의 고성능 탄소섬유 개발 계통도



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

2. 탄소섬유 기술동향

가. PAN계 탄소섬유

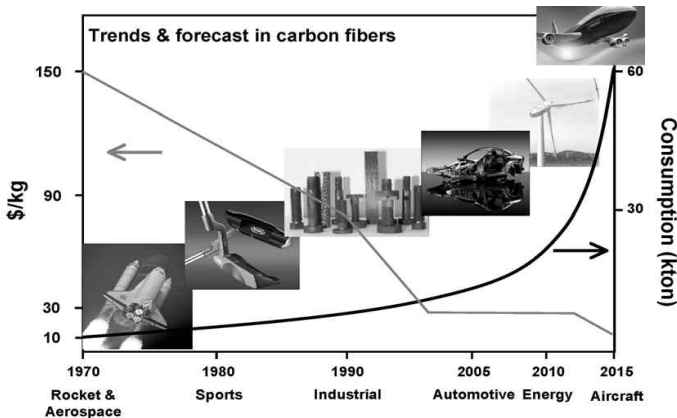
○ PAN계 탄소섬유는 비강도, 비탄성률이 실용재료 중에서 가장 크다는 특성 때문에 금속을 대체할 수 있는 첨단 복합재료로 인식되어 항공·우주, 고성능 스포츠 용품 등에 널리 사용되어 왔다⁽²⁷⁾.

○ 최근에는 이러한 성능을 살릴 수 있는 용도 개발에 힘입어 일

반 공업 용도를 포함한 산업 용도에서의 탄소섬유 이용이 급증하고 있으며 특히, 토목·건축재로서의 용도는 내진 및 보수·보강의 필요성 때문에 더 큰 주목을 받고 있다.

- PAN계 탄소섬유는 다른 재료에 비해 가격이 비싸기 때문에 초기에는 골프샤프트와 낚싯대 등의 스포츠·레저용품과 항공기 및 우주 관련 분야 등의 한정된 분야에서만 사용되어 왔다.
- 그러나 1990년경에 8만원/kg 전후였던 PAN계 탄소섬유의 판매가격이 2000년 초반에는 2~3만원/kg으로 하락함으로써 다른 소재의 대체재로서 그 수요가 크게 확대되기 시작하였으며 또한 지구환경 측면에서 가솔린이 아닌 천연가스나 연료전지를 자동차 연료로 사용하려는 움직임에 힘입어 자동차의 연료탱크에 PAN계 탄소섬유가 사용되기 시작하였다.

<그림 3-2> 탄소섬유의 가격 인하에 따른 수요 증대 및 용도 변화



출처 서민망 등 “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술 21(2), 2010

- 특히 최근에는 풍력발전의 효율 향상을 위해 철제 회전날개를 대체할 소재, 심해 해저 철제 파이프의 대체재, 고압력용 해저 유전 송유파이프, 에너지효율을 높이기 위한 트럭 차체 등에 탄소섬유가 사용되는 등 그 사용 범위가 크게 확대되고 있다.
- 또한 미군이 F22 스텔스 전투기, 차세대 주력 전투기, 블랙호크 헬리콥터, 무인비행기, 방탄조끼, 헬멧, 각종 장비 등에 탄소복합재료를 사용하고 있다. 특히 보잉사는 새로운 787 드림라이너(Dreamliner)기에, 또한 라이벌인 Airbus사도 A380 및 A350 항공기에 탄소복합재료를 대량으로 사용하고 있으며 이외에도 토목·산업 분야 등에서의 용도 개발로 탄소섬유는 그 수요가 날로 확대되고 있다.
- 탄소섬유는 철의 대체소재로서의 용도 및 관련 시장이 더욱 확대될 것으로 전망되며 또한 이러한 추세를 수용할 수 있는 방향으로 기술개발 방향이 전개되고 있어 탄소섬유의 공급 증대와 함께 가격이 하락하는 추세로 나아갈 전망이다.
- PAN계 탄소섬유의 기술개발 방향
 - PAN계 탄소섬유 분야의 수요 확대를 위해서는 이를 지원할 수 있는 기반기술의 확립이 필요하며 현재 이러한 방향으로 진행되고 있는 대표적인 연구 및 기술개발 방향을 요약하면 다음과 같다.

(1) 탄소섬유의 성능 향상: PAN계 탄소섬유의 성능 향상 경쟁은 약간 둔화되었지만 용도에 따른 성능 검토는 활발히 진행되고 있다. 새로운 대규모 시장 수요에 대응하기 위해서는 탄소섬유의 강도 및 탄성률의 성능 향상이 꼭 필요하다.

① 압축강도 향상: 일반적으로 PAN계 탄소섬유는 고탄성률화가 진행될수록 압축강도가 저하되는 경향을 나타낸다. 따라서 고전압 하에서 PAN계 탄소섬유에 붕소이온을 가속 조사하여 결정구조를 미세화시킴으로써 이온 주입 탄소섬유 단섬유의 압축강도를 향상시키는 연구가 진행되고 있다.

② 고탄성률화: PAN계 고탄성률 탄소섬유는 $350\sim 400\text{GPa}(35\sim 40\times 10^3\text{kgf/mm}^2)$ 의 생산부터 시작하여 점차 고탄성률화, 고강도화가 진전되고 있으며 현재 탄성률은 $690\text{GPa}(70\times 10^3\text{kgf/mm}^2)$, 강도는 $4\text{GPa}(350\text{kgf/mm}^2)$ 에 이르고 있다.

③ 탄소섬유의 계면제어: 탄소섬유 강화 복합재료의 물성은 탄소섬유와 매트릭스 수지의 성능에 의존하지만 두 가지 모두의 계면성질에도 영향을 받으므로 매트릭스 수지와와의 접착력을 향상시키기 위해 탄소섬유에 여러 가지 표면처리를 하고 있다.

④ 탄소섬유의 가격 인하: 토목, 건축 분야에서는 사용량이 막대하기 때문에 가격이 가장 중요한 인자가 될 수 있다. 저가의 탄소섬유를 얻는 데에는 새로운 전구체 개발 및 라지 토

우를 사용하는 방법이 주목받고 있다.

- (2) 매트릭스 수지 개발: 비행기 부품 등에는 내열성/열가소성 수지인 PEEK(Polyetheretherketone), PEI(Polyetherimide) 등의 사용이 검토되어 왔다^(28,29). 최근에는 독일 Volkswagen사가 열프레스로 자동차 본체를 만드는 방법을 개량하고 수지도 PEEK나 PEI가 아닌 Nylon 12나 Nylon 공중합체의 사용을 연구한 결과를 발표한 바 있다⁽³⁰⁾.
- (3) CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics) 성형기술의 진화: 고속화, 저가격화, 양산 대응형 성형기술, 중간 재료 개발 등에 대한 노력이 지속되고 있다.
- (4) CFRP 제품의 용도 확대:
 - ① 차량·건축용의 난연·불연화: 고속 이동기기 및 건재용에 대해서는 비강도·비탄성률 등 높은 기계강도 이외에도 난연·불연성이 요구되므로 페놀수지나 이미드수지가 매트릭스로서 주목받고 있다.
 - ② 토목용: 교량 케이블이나 해저유전 굴삭기 등의 용도에 맞는 성형가공법이나 정착기술에 대한 검토가 진행되고 있다.
 - ③ 건재용: 대규모 상업화에는 저비용 및 가공생산성 향상이 필수적이므로 인발 성형법, RTM, 열가소성 프레스 등에 대한 기술 개발이 진행되고 있다.

- ④ 이외에도 토목 보강기술과 검사기술 등에 대한 기술개발과 새로운 용도 개발 등이 진행되고 있다.

나. Pitch계 탄소섬유

- 범용 제품은 콘크리트 보강재나 단열재, 충전재로 이용되는 반면에 고성능 제품은 ACM 분야에서 PAN계 탄소섬유와 경쟁해야 한다. Pitch계 탄소섬유는 독자적인 특징을 살려 새로운 시장을 형성하고 있다.
- 여기서는 주로 Pitch계 탄소섬유의 특성을 무기로 시장 확대를 꾀하고 있는 고성능 제품의 Mesophase Pitch계 탄소섬유(MPCFs: Mesophase Pitch-based Carbon Fibers)에 초점을 맞추어 기술개발 방향을 기술하였다
- MPCFs는 극한 상황에 사용되는 항공·우주 분야의 구조물이나 안테나, 전자기기 등의 외장재에 적합하다. 비교적 비연속, 저배열의 피브릴 구조를 가진 PAN계 탄소섬유는 고강도를 나타내며 복합체 보강재로 적합한 것으로 알려져 있다.
- 섬유 형성 시에 분열분자의 배향에 따라 Pitch계 탄소섬유의 강도와 열전도율이 향상되므로 열관리 용도에 있어서는 PAN계 탄소섬유보다 Mesophase Pitch계 탄소섬유가 유리할 것이다. 특히 항공·우주용 탄소섬유 토우는 섬유의 탄성률에 따라

33~35Msi(24톤 표준제품), 50~70Msi(40톤 고탄성률 제품), 70~140Msi(50톤 이상 초고탄성률 제품)로 분리하여 사용한다.

- 이와 같이 MPCFs는 초고탄성률 제품의 제조가 가능하고 PAN계 탄소섬유보다 비용 부담이 적어 가격 측면에서도 이점이 있다. 또한 항공·우주용에서는 구조재로서 저 팽창계수가 요망되는 부분이 많고 우주기기의 경량·조밀화에서는 열관리가 필요하게 되어 고열전도성의 MPCFs에 대한 용도 및 기술개발은 더욱 확대될 것으로 예상된다⁽³¹⁾.

3. 탄소복합섬유 개발동향

가. PAN계 탄소섬유 내에 함침된 CNT 효과⁽³²⁾

- 탄소나노튜브(CNT: Carbon Nano Tube)는 비교적 최근에 발견된 도관 형태의 탄소나노구조로서 SWNT(Single-Wall Nono Tube), DWNT(Double-Wall NT), FWNT(Few-Wall NT), MWNT(Multi-Wall NT)로 나누어진다.
- CNT의 합성법으로는 아크방전법(arc-discharge), 레이저증발법(laser ablation), HiPCO(gas-phase catalytic growth from carbon monoxide), 그리고 화학기상증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition) 등이 이용되고 있다.

- CNT는 전기 및 열전도성이 우수하고 또한 기계적 강도가 매우 강하다. 따라서 충전제로서 뿐만 아니라 고강도 보강재로서의 활용 가능성이 크기 때문에 CNT 기반의 복합재료의 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다⁽³³⁾.

<표 3-1> CNT와 VGCNF 및 고성능 섬유의 물성 비교

	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Density (g/cm³)	Electrical Conductivity (S/m)	Typical Diameter
SWNT	23-63	640	5.8	1.3-1.5	~10 ⁶	1nm
DWNT		-	28	1.5		~5nm
FW/MWNT		1,060	-	1.8-2.0		~20nm
VGCNF	3-20	50-775	-	1.0-2.1		60-100nm
탄소섬유	4-7	150-950	0.5-2.5	1.7-2.2	5.5x10 ⁴ ~9x10 ⁵	5-15nm
Zylon™	5.8	270	2.5	1.56	<10 ⁻¹³	
Spectra™	3.1	105	2.5	0.97		
Kevlar 49™	3.6-4.1	130	2.8	1.44		

* ZylonTM: Poly(p-phenylene benzobisoxazole), SpectraTM: Ultra high molecular weight polyethylene, KevlarTM: Poly(p-phenylene terephthalamide).

** VGCNF: 기상성장 탄소나노섬유

출처: 채한기 등, 탄소복합섬유 개발동향, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 고분자 복합재 분야에서도 CNT를 이용하여 다양한 고분자/탄소나노튜브 복합재를 제조하려는 연구가 수행되고 있다. 특히 PAN 고분자는 CNT와 좋은 상호작용을 보여주는 것으로 알려져 있다. H. G. Chae 등은 다양한 CNT가 PAN/탄소나노튜브 복합섬유에 미치는 영향을 연구하였는데 일반적인 기적 용액방사법(dry-jet wet-spinning)으로 복합섬유를 제조하고 PAN 섬유와 PAN/탄소나노튜브 복합섬유의 기계적 특성과 구조를 분

석하여 <표 3-2>의 결과를 얻었다⁽³⁴⁾.

<표 3-2> PAN 섬유 및 PAN/CNT 복합섬유의 특성과 구조

	Control PAN	PAN/ SWNT	PAN/ DWNT	PAN/ MWNT	PAN/ VGCNT
Modulus(GPa)	7.8±0.3	13.6±0.5	9.7±0.5	10.8±0.4	10.6±0.2
Strength(MPa)	244±12	335±9	316±15	412±23	335±13
Strain to Failure(%)	5.5±0.5	9.4±0.3	9.1±0.7	11.4±1.2	6.7±0.3
Work of Rupture(MPa)	8.5±1.3	20.4±0.8	17.8±1.7	28.3±3.3	14.0±1.0
Shrinkage(%, at 160°C)	13.5	6.5	11.5	8.0	11.0
T_g^a (°C)	100	109	105	103	103
f_{PAN}	0.52	0.62	0.53	0.60	0.57
f_{CNT}	-	0.98	0.88	0.91	0.91
Crystal Size(nm)	3.7	5.0	4.1	5.0	4.4
Crystallinity(%)	58	54	57	55	55

출처: H. G. Chae, T. V. Sreekumar, et al., Polymer, 46, 2005

- 모든 복합섬유의 물성은 CNT를 포함하지 않은 PAN 섬유의 물성보다 우수함을 알 수 있다. SWNT 함유 섬유는 가장 높은 탄성률과 열수축 감소를 보여주는 반면에 MWNT를 함유한 섬유는 인장강도, 파단신율과 toughness가 가장 크게 증가한다.
- 일반적인 복합재료(탄소섬유 및 유리섬유 보강 복합재료)는 탄성률과 강도의 증가를 보이지만 파단신율이나 toughness는 감소한다. 그러나 상기 표에서 CNT를 포함하고 있는 복합섬유는 모든 기계적 물성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- 열수축 거동에서는 SWNT를 함유하는 섬유가 가장 높은 향상을 보여주며 다음으로 MWNT, VGCNF, DWNT를 함유하는

복합섬유의 순서인 것으로 보고되고 있다.

- 연신된 PAN 섬유는 유리전이온도 이상에서 무정형 영역의 이완으로 인해 수축거동을 보이게 된다. 그러나 CNT 복합섬유의 경우는 고분자와 나노튜브의 상호작용으로 인해 열수축 성능이 향상된다. 이러한 열 수축 성능의 향상은 탄소섬유 제조과정에서 PAN 고분자의 배향도를 유지할 수 있는 중요한 인자가 될 수 있다.
- 섬유의 구조를 분석해보면 모든 종류의 CNT 복합섬유에서 고분자 배향이 향상되는데 특히, SWNT 함유 섬유의 경우에 배향도가 가장 향상되는 것으로 나타나고 있다. 일반적으로 높은 배향도를 가진 섬유는 열수축이 크고 배향되지 않은 섬유에서는 엔트로피 수축이 일어나지 않는다. CNT를 포함하는 PAN 섬유가 CNT를 포함하지 않는 PAN 섬유보다 더 높은 배향을 보여주는 것을 고려하면 PAN 고분자와 CNT간의 상호작용이 상당히 강하다는 것을 추정할 수 있다.
- CNT와 PAN 간의 상호작용은 CNT의 종류에 따라 변화할 수 있으며 물성 향상의 측면에서 이를 고려하면 낮은 연신율에서의 물성(탄성률과 열수축)은 PAN/SWNT에서 가장 향상되고 높은 연신율에서의 물성(인장강도, 파단신율, toughness)은 PAN/MWNT에서 가장 향상된다.
- 일반적으로 CNT의 합성과정에서 MWNT는 SWNT보다 더 긴 길이로 합성이 가능하며 복합섬유에서의 높은 연신율은 결과적

으로 SWNT보다 긴 MWNT가 효과적인 것을 알 수 있다. 낮은 연신율에서의 물성 향상은 PAN/CNT 계면의 면적에 의존하는 고분자와 CNT의 상호작용에 의해 주로 결정된다. 수축거동은 계면의 면적이 넓어질수록(작은 직경의 CNT) 더 효과적인 상호작용이 이루어진다.

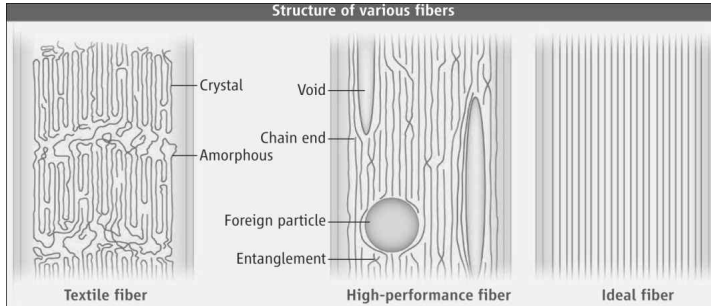
- 상호작용의 강도는 나노튜브 내 곡률(curvature)의 정도에도 영향을 받는데 그 이유는 이웃하고 있는 conjugated 탄소원자들 사이의 피라미드화(pyramidalization)로부터 생성되는 높은 비평면 응력과 이웃하고 있는 쌍의 conjugated 탄소원자들 사이의 π -orbital 비균일 배열(misalignment) 때문이다⁽³⁴⁾. 이러한 이유로 작은 직경의 튜브가 큰 직경의 튜브에 비해 상호작용이 강하다. 상호작용의 강도는 DWNT나 MWNT에서보다 SWNT에서 더 뚜렷하게 나타난다.

나. Gel Spinning PAN/CNT 섬유^(35,36)

- 고성능 고분자 섬유를 얻기 위해서는 고분자 합성 및 섬유 가공공정의 혁신이 중요하다. 현재의 고분자 섬유는 대부분 <그림 3-3>의 왼쪽 그림에서 보는 바와 같이 배향이 낮은 미세구조를 가진다. 또한 KevlarTM과 SpectraTM 등의 일부 고성능 섬유는 중간 그림과 같이 고배향의 결정성 구조를 나타낸다. 이러한 섬유는 각각 액정단계의 용액 또는 겔방사기술을 사용하

여 제조될 수 있다.

<그림 3-3> 다양한 섬유들의 구조



출처: H. G. Chae and S. Kumar, Science, 319, 2008

- 겔방사는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE: UltraHigh Molecular Weight PolyEthylene) 섬유의 방사에 사용된다. 폴리비닐 알코올(PVA: PolyVinyl Alcohol)의 경우도 겔방사가 가능한 것으로 알려져 있다.
- 겔방사의 장점은 매우 높은 분자 배향성과 섬유 내의 미세기공을 최소화할 수 있다는 점이다. PAN 섬유도 겔방사로 섬유를 제조할 수 있는 것으로 알려져 있으나 UHMWPE나 PVA만큼 활발한 연구가 이루어지지 않았다. 그러나 탄소섬유의 물성은 전구체 섬유의 물성에 크게 영향을 받는데 이는 전구체 섬유의 높은 고분자 배향도가 탄화 후 흑연구조의 높은 배향도를 유지할 수 있는 중요 인자이기 때문이다.
- 또한 섬유의 인장강도는 섬유 내의 구조적인 결함(미세기공, 외

부입자, 고분자 말단, 꼬임 등)이 가장 큰 영향을 미치는데 이러한 결함들은 전구체 섬유의 제조 시에 생성되는 것이므로 전구체 섬유의 물성이 탄소섬유의 물성을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

- 따라서 겔방사기술은 최적의 전구체를 얻기 위한 중요한 공정 기술이다. 현재 상업적인 탄소섬유는 용액방사를 통해 얻어진 전구체로부터 제조되고 있다. <표 3-3>은 용액방사 공정을 이용하여 제조된 PAN과 겔방사된 PAN의 구조 및 성질을 비교한 결과이다. 겔방사된 PAN이 용액방사 PAN보다 탄성률, 인장강도 및 분자 배향성이 높음을 알 수 있다.

<표 3-3> 용액 방사 PAN과 겔방사 PAN의 구조 및 성질

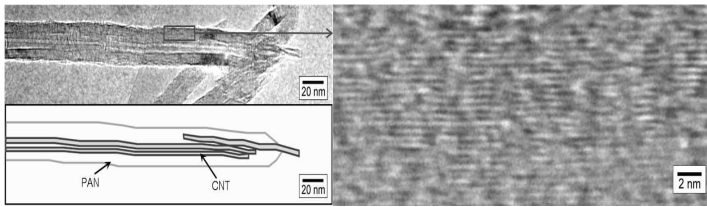
	겔방사	용액방사
PAN Molecular Weight(g/mole)	>250,000	~100,000
Processing	Gelation	Coagulation
Draw Ratio	~50	~10
Tensile Strength(GPa)	~1.0	~0.5
Tensile Modulus(GPa)	~25	~10
Crystallinity(%)	~70	~50
Molecular Orientation	~0.9	~0.6

출처: 채한기 등, 탄소복합섬유 개발동향, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 겔방사기술을 이용한 PAN/CNT 복합섬유를 제조한 경우를 살펴보면 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)을 사용한 구조 분석에서 겔방사된 섬유가 용액방사 섬유와 비교하여 결정성이 높고 결정크기가 더 크며 결정밀도가 더 높은 것을 알 수 있다.

- 고해상도 투과현미경(HR-TEM)을 이용하여 PAN/CNT(1wt% CNT) 복합섬유를 관찰하면 <그림 3-4>와 같이 고 배향된 CNT가 PAN 고분자에 의해 덮여있는 것을 볼 수 있다. 또한 배향이 잘된 고결정성의 PAN 결정이 관찰되며 결정의 두께가 10nm 이상이다. 이는 PAN과 CNT 사이에 상호작용이 좋다는 것을 나타낸다.

<그림 3-4> 겔방사 PAN/CNT 복합섬유의 HR-TEM 이미지



출처: H. G. Chae, M. L. Minus, and S. Kumar, Polymer, 47, 2006

- 겔방사 섬유의 인장특성은 <표 3-4>와 같다. 1wt%의 CNT가 첨가된 경우에 섬유의 탄성률은 6.6GPa가 향상된다(22.1GPa에서 28.7GPa). 복합섬유의 이론적인 탄성률을 계산하기 위해 CNT 배향도를 고려하면 이론적으로 예측된 탄성률 값보다 실험적인 탄성률 값이 더 높음을 알 수 있다.
- 이것은 CNT 혼합에 의한 보강효과 이외에 CNT 혼합에 의한 PAN 고분자의 물성변화가 있다는 것을 알려준다. 상기의 <그림 3-4>에서 알 수 있는 바와 같이 CNT 부근의 PAN 결정영역이 높게 배향되고 이로 인해 이론적인 예측보다 높은 보강효

과를 나타내는 것으로 추정된다.

<표 3-4> 겔방사 PAN 섬유와 PAN/CNT 복합섬유의 기계적 특성

	Control PAN	PAN/CNT (0.5wt% CNT)	PAN/CNT (1.0wt% CNT)
Diameter(μm)	20.8 ± 0.2	19.6 ± 0.3	18.7 ± 0.2
Tensile Modulus(GPa)	22.1 ± 1.2	25.5 ± 0.8	28.7 ± 2.7
Tensile Strength(GPa)	0.80 ± 0.18	1.06 ± 0.14	1.07 ± 0.14
Strain to Failure(%)	7.4 ± 0.8	7.2 ± 0.6	6.8 ± 0.8
Work of Rupture(MPa)	35 ± 9	41 ± 8	39 ± 8

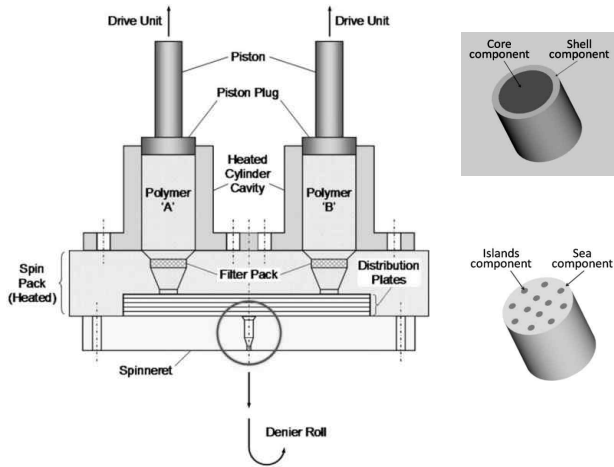
출처: 채한기 등, 탄소복합섬유 개발동향, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

다. 이성분 겔방사로 얻어진 PAN/CNT 섬유⁽³⁷⁾

- 탄소섬유의 인장강도는 섬유의 구조적인 결함으로 결정되며 이 때문에 섬유의 단면적에 의존한다. 따라서 섬유 단면의 결함 구조를 줄이기 위해 섬유의 직경을 줄이는 것이 가장 큰 관건이다. 그러나 일반적인 방사방법을 통해서는 매우 가는 전구체 섬유를 제조하기가 쉽지 않으며 이로 인해 작은 직경의 탄소섬유($5\mu\text{m}$ 이하)를 만드는 것도 매우 어렵다.
- 현재 상업 생산되는 탄소섬유의 가장 작은 직경은 약 $5\mu\text{m}$ 이다. 이성분 방사방법은 아주 가는 전구체 섬유($2\mu\text{m}$ 이하)를 제조하기 위한 새로운 방법이며 결과적으로 $1\mu\text{m}$ 이하의 탄소섬유를 제조할 수 있다^(37,38).

- <그림 3-5>는 이성분 방사기의 모식도를 보여주고 있다. 고강도 전구체 섬유는 이성분 방사법과 겔방사법 및 CNT를 포함하는 방법을 통해 얻어지고 있다.

<그림 3-5> 이성분 방사기의 모식도



Core-shell 구조(위)

Islands-in-a-sea 구조(아래)

이성분 방사기

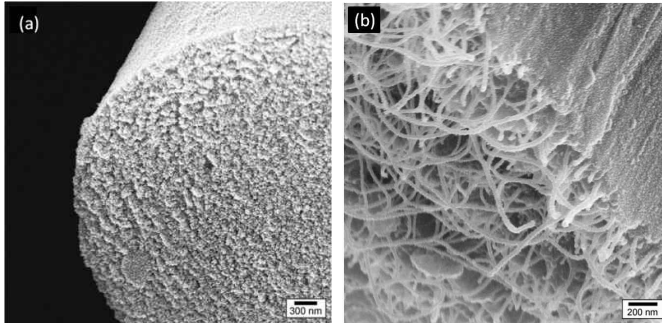
출처: 채한기 등, 탄소복합섬유 개발동향, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

라. PAN계 탄소섬유 안정화/탄화^(37,38)

- 겔방사 섬유는 일정한 조건에서 공기 중 안정화하고 아르곤 (Ar) 조건 하에서 탄화된다(탄화온도 1,100℃). PAN/CNT 복합 섬유는 탄화 후에도 CNT와 탄화된 PAN 고분자의 나노섬유 구조(직경 20~30nm)를 확인할 수 있다. <그림 3-6>은 주사형

전자현미경(SEM: Scanning Electron Micrograph)으로 본 탄화 PAN 섬유 및 탄화 PAN/CNT 복합섬유의 구조 사진이다.

<그림 3-6> 탄화 PAN 섬유(a) 및 PAN/CNT 복합섬유(b)의 SEM 사진

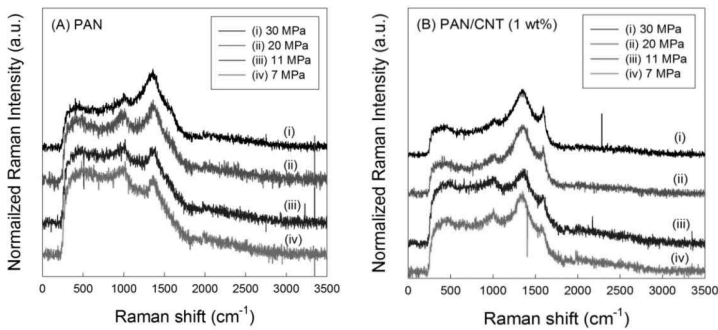


출처: H. G. Chae, et al., Polymer, 48, 2007

- SEM 사진에서 볼 수 있듯이 이러한 나노섬유의 구조는 CNT와 그 주위의 흑연화된 탄소구조로 이루어져 있다. 그 외의 영역은 무정형 탄화구조(turbostratic graphite)라고 불리는 결정화되지 않은 탄화구조로 이루어져 있는 것으로 알려져 있다. CNT를 포함하지 않은 탄소섬유는 흑연화된 구조를 발견할 수 없고 대부분 무정형 탄화구조가 생성되는 것으로 밝혀져 있다.
- 탄화 PAN 섬유의 라만 분광분석(Raman Spectrascopy)에 의하면 탄소의 결합구조에서 보이는 부정렬 밴드(disorder band)가 $1,300\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며 안정화와 탄화가 진행되는 동안에 섬유에 가해진 응력이 증가하면 <그림 3-7>의 (A)와 같이 흑연의 G-band가 $1,580\text{cm}^{-1}$ 에서 보이기 시작한다. 반면에 탄화된

PAN/CNT 복합섬유는 안정화 및 탄화가 낮은 응력에서 진행되더라도 <그림 3-7>의 (B)처럼 G-band 피크(peak)를 보였다. G-band의 강도는 응력이 증가함에 따라 증가한다는 사실을 통하여 응력에 의한 흑연화가 진행되었음을 확인할 수 있다.

<그림 3-7> 탄화 PAN 섬유(A) 및 PAN/CNT 복합섬유(B)의 라만 분광분석



출처: H. G. Chae, et al., Polymer, 48, 2007

- 라만분광 분석결과는 HR-TEM 결과와 일치하며 탄화된 PAN 섬유에 비해 탄화된 PAN/CNT(1wt% CNT) 복합섬유의 흑연 구조가 더욱 발달되었음을 알 수 있다. PAN계 섬유는 1,300~1,700℃에서 탄화하는데 일반적으로 이 온도범위에서는 흑연구조가 생성되지 않는다. 흑연구조를 발달시키기 위해서는 보통 2,500~3,000℃에서의 흑연화 공정을 거치게 된다.
- 결과적으로 PAN/CNT 흑연구조는 비교적 저온(1,100℃)에서 발달하며 이것은 CNT가 PAN 안정화에 영향을 줄 뿐만 아니라 비교적 낮은 탄화온도에서도 더 많은 흑연구조의 생성을 유도하는 것을 알 수 있다. 따라서 PAN/CNT 복합섬유는 현재의

PAN계 탄소섬유보다 훨씬 더 높은 탄성률과 인장강도를 갖는 차세대 탄소섬유용 전구체를 대표한다고 할 수 있을 것이다.

- <표 3-5>에는 다양한 탄소섬유와 시판 중인 T300(Toray사, 일본)의 인장물성을 비교한 결과이다. T300은 1,300~1,400℃에서 탄화하는 것으로 알려져 있지만 현재 연구되고 있는 탄소섬유는 1,100℃에서 탄화한다. 작은 직경의 PAN, PAN/CNT 전구체를 이용하여 제조한 탄소섬유가 더욱 고온에서 탄화한 T300에 비해 탄성률이 크게 향상됨을 알 수 있다.

<표 3-5> 탄화 Islands, 장직경 PAN 및 PAN/CNT 섬유의 인장물성

		직경 (μm)	인장강도 (GPa)	인장탄성률 (GPa)	파단변형률 (%)
Islands	PAN	0.8	3.2 $\pm$ 0.7	337 $\pm$ 38	0.85 $\pm$ 0.13
	PAN/CNT	1.1	4.5 $\pm$ 0.9	463 $\pm$ 41	0.96 $\pm$ 0.23
Large-1 ^a	PAN	6.7	2.0 $\pm$ 0.4	302 $\pm$ 32	0.68 $\pm$ 0.04
	PAN/CNT	5.6	3.2 $\pm$ 0.4	450 $\pm$ 49	0.72 $\pm$ 0.05
Large-2 ^b	PAN	13.8	2.0 $\pm$ 0.2	265 $\pm$ 23	0.63 $\pm$ 0.08
	PAN/CNT	12.4	2.5 $\pm$ 0.2	342 $\pm$ 16	0.75 $\pm$ 0.04
Trayca TM T300 ^c	발표자료	7.0	3.5	230	1.5
	실험결과		4.0 $\pm$ 0.4	204 $\pm$ 5	1.83 $\pm$ 0.17

a: 전구체 섬유직경 2 μm , b: 전구체 섬유직경 20 μm , c: Toray사의 상용 제품

출처: 채한기 등, 탄소복합섬유 개발동향, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 상이한 단면적의 PAN, PAN/CNT계 탄소섬유의 물리적 강도는, 1) 단면적을 고려하면 전구체 섬유에 1wt%의 CNT를 함유한 PAN/CNT계 탄소섬유의 물리적 강도가 PAN계 탄소섬유에 비해 30~60% 더 높으며, 2) 단면적이 감소함에 따라 인장강도

가 향상된다.

- Wang 등의 실험분석⁽³⁹⁾에서는 PAN이 탄화 후에 60%의 중량 잔량(weight residue)이 있고 CNT는 전혀 무게 감소가 발생하지 않는다는 가정 하에서 섬유직경 1, 6, 12 μm 에서 각각 67, 61, 28GPa의 CNT에 의한 강도 증가효과가 있다는 결과를 얻었다. 이 수치들은 각각의 CNT 또는 CNT 다발의 이론적 및 실험적 인장강도의 범위 내에 들어가는 수치들이다.
- 그러나 PAN/CNT계 탄소섬유의 구조를 고려하면 CNT만이 물성의 향상에 영향을 미치는 것이 아니라는 것을 알 수 있으며 CNT의 함유로 인해 탄화과정에서 CNT 주변의 PAN 고분자가 다른 탄화과정을 거치게 되어 보다 높은 결정성을 가지는 흑연구조로 탄화됨을 알 수 있다. 이러한 흑연구조는 CNT와 더불어 탄소섬유의 물성 향상에 큰 영향을 미치게 된다.
- 그러므로 PAN/CNT계 탄소섬유의 인장강도 증가는 CNT로 인한 강도 증가효과뿐만 아니라 CNT 주위에 둘러싸인 흑연 층의 존재 때문이라고 결론내릴 수 있을 것이다. 1,100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탄화된 PAN/CNT 섬유의 흑연 층은 고분자의 배향과 결정성을 지배하고 결정하는 CNT 효과 때문이다⁽⁴⁰⁾.
- 탄소섬유의 구조를 분석하면 CNT가 함유된 탄소섬유는 탄화된 PAN 섬유와 비교하여 섬유축 방향으로 d-spacing이 약간 작으며 결정의 크기가 더 크다는 것을 알 수 있다.

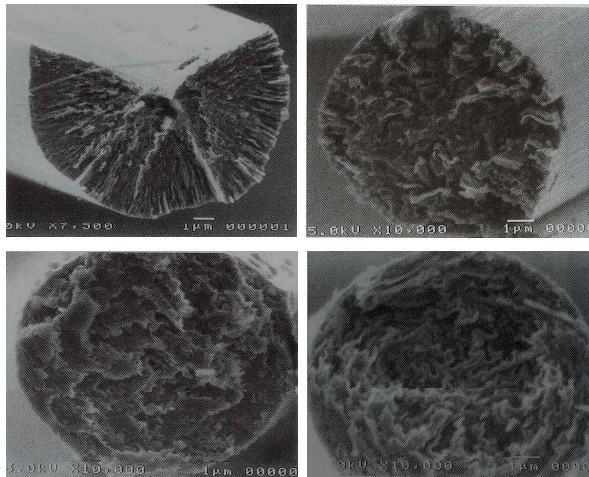
마. Pitch/CNT 복합탄소섬유

- Pitch계 탄소섬유의 전구체로 널리 쓰이는 Mesophase Pitch는 석유나 석탄 Pitch의 열 또는 촉매 고분자 반응으로 만들어진 다. Decant oil Pitch 등의 방향족 Pitch는 400~450℃에서 약 40여 시간 가열되면 45~65%가 등방성 물질에서 광학적으로 이방성의 Mesophase라고 불리는 액정(liquid crystal) 물질이 형성된다⁽⁴¹⁾.
- 또 다른 방법으로는 벤젠, 헵탄, 톨루엔 등의 용매를 이용하여 등방성 Pitch를 추출하고 이를 230~400℃에서 10분간 가열하면 이방성 Pitch를 얻을 수 있다⁽⁴²⁾.
- 이방성 Pitch는 1.14nm 직경의 디스크 모양을 한 방향족 히드로카본(hydrocarbon)이 적층되어 있는 구조이다. 석탄 Pitch에서 만들어진 Mesophase 물질은 방향족이 많은 반면에 석유 Pitch에서 얻은 물질은 지방족 결사슬 때문에 좀 더 열린 구조를 많이 함유하고 있다.
- Mesophase Pitch는 분자량이 높고 공정 중에 분해될 수 있는 불순물이 적다. 특히 분자량과 분자량 분포는 섬유 방사의 온도 및 속도조건 등에 매우 중요한 인자이다. Mesophase Pitch는 용융방사 공정을 거치면서 전단력과 인장력으로 인하여 방사방향으로 높은 배향성을 갖는 섬유의 제조가 가능하다.
- 섬유 방사는 온도조건에 매우 민감하여 스피너렛(spinnerette)

의 온도가 정확히 조절되지 않으면 균일한 직경의 섬유를 얻기가 어렵다. 일반적인 압출공정을 통해 방사가 이루어지는데 초기에 액정 전구체는 spinnerette의 작은 모세관(capillary)을 통과할 때에 상당히 높은 배향성을 갖게 되고 연신을 통하여 배향성의 향상을 관찰할 수 있다.

- PAN계 탄소섬유와는 달리 Pitch계 탄소섬유는 방사조건에 따라 탄화 후 관찰되는 단면의 미세구조(microstructure)가 다양하다. Pitch계 탄소섬유는 radial-folded, flat-layer, random 구조를 나타내지만 실험실에서 보다 다양한 조건으로 방사를 할 경우에는 onion skin, quasi-onion 등의 구조도 보고되고 있다.

<그림 3-8> Mesophase Pitch 탄소섬유의 단면 미세구조



좌위: radial, 우위: radial skin-randomcore, 좌하: random, 우하: quasi-onion structure
출처: I. Mochida, et al., Carbon, 34, 1996

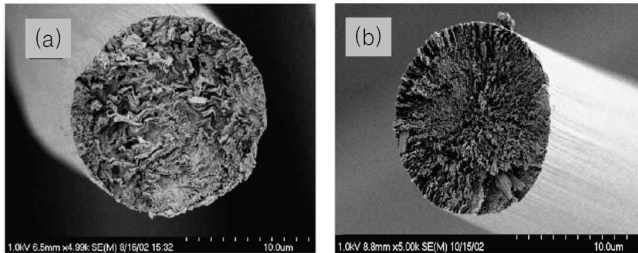
- 구조를 결정하는 인자 중 하나는 방사온도이며 온도가 높을수록 radial 구조가 나타나고 낮은 온도에서는 onion skin 구조를 볼 수 있다. 중간 온도에서는 random 구조를 가지는데 이는 온도에 따른 점도 변화로 방사 도중에 받는 응력의 차이에 따른 분자 배향의 차이에서 온다⁽⁴³⁾.
- CNT를 함유한 Pitch계 탄소섬유의 연구는 PAN계 연구에 비해 많이 수행되지는 않고 있다. 현재 생산되는 탄소섬유의 90%가 PAN계 섬유이므로 대부분의 연구가 PAN계에 집중되기 때문이다.
- Rao 연구그룹은 등방성 Pitch(석유계 Pitch)와 SWNT를 혼합한 후에 용융방사, 안정화 및 탄화 공정을 거쳐 탄소섬유를 제조하였다⁽⁴⁴⁾. SWNT를 1~10%의 무게비로 충전하고 1,100°C에서 탄화한 결과, 순수한 등방성 Pitch 탄소섬유의 인장강도는 480MPa이었으나 SWNT 1wt% 함유의 탄소섬유는 약 600MPa, 5wt% 함유는 800MPa로 향상되었다. 또한 순수 등방성 Pitch 탄소섬유의 탄성률은 약 34GPa로 낮았으나 SWNT 5wt% 함유의 탄소섬유는 약 78GPa로 2배 이상 증가하였다.
- 이러한 연구들을 통해 SWNT가 등방성 Pitch 탄소섬유의 기계적 물성 향상에 큰 기여를 함을 알 수 있다. 또한 SWNT는 높은 전기전도도를 가지고 있고 이로 인해 여러 종류의 매트릭스와 복합화된 재료의 전기전도도를 높이는 결과를 보인다⁽⁴⁵⁾.
- Rao 연구그룹의 결과에서도 같은 결과가 관찰되었는데 SWNT

가 함유되지 않은 탄소섬유는 체적저항이 약 $8 \times 10^{-3} \text{ohm-cm}$ 인 반면에 SWNT가 5wt% 함유된 탄소섬유는 약 $2 \times 10^{-3} \text{ohm-cm}$ 로 감소되는 것으로 보고되었다.

- Pitch계 탄소섬유는 다양한 미시구조를 가지고 있으며 공정조건에 따라 변화할 수 있다. Ogale 그룹은 Mesophase Pitch에 MWNT를 넣어 탄소섬유를 만들고 MWNT가 탄소섬유의 미시구조에 미치는 영향을 분석하였다⁽⁴⁶⁾.
- Mesophase Pitch는 Mitsubishi Gas Chemical Co.에서 제공한 HP grade를 사용하였고 0.1 또는 0.3wt%의 MWNT를 Pitch와 함께 Brabender mixer를 이용하여 Pitch의 softening point 이상의 온도에서 혼합하였으며 305℃에서 용융방사한 후에 안정화를 위해 방사된 섬유를 290℃에서 7시간 동안 공기 분위기에 노출시켰다. 마지막 탄화공정은 헬륨 분위기에서 2,400℃까지 온도를 올렸다.
- MWNT가 혼합되지 않은 Mesophase Pitch 탄소섬유는 단면적이 아래의 <그림 3-9>에서와 같이 radial 구조를 나타내었으나 MWNT가 함유된(0.1 또는 0.3wt%) 탄소섬유는 radial 구조가 관찰되지 않았고 random 구조가 관찰되었다. Radial 구조는 용융방사에서 생긴 배향과 고온의 탄화과정 중에 일어나는 이방성적 수축현상에 의해 생성된다고 보고되고 있다.
- 따라서 방사조건에 따라 구조가 변화될 수 있는데 Ogale 그룹은 극소량의 MWNT가 Pitch 구조를 변화시킬 수 있음을 실험

적으로 확인하였다. 이러한 구조 변화는 궁극적으로 탄소섬유의 기계적 물성에 영향을 미칠 것이다.

<그림 3-9> 방사 후 탄화된 Mesophase Pitch의 SEM 사진



(a) MWNT를 0.1 wt% 함유한 탄소섬유

(b) 순수한 탄소섬유

출처: T. Cho, A. A. Ogale, et al., Carbon, 41, 2003

4. CNT 연속섬유 및 섬유화 기술동향

가. 서론

○ CNT를 섬유소재로 응용하기 위해서는 번들형상 또는 엉킴현상 등의 응집특성을 해석하고 분산을 통한 분리-재정렬 과정을 반드시 해결해야 한다. 나노튜브의 응집현상은 물리, 화학적으로 다루기가 매우 어려운 경우이며 나노튜브의 응용에 있어서 큰 걸림돌이 되고 있다. 나노튜브 응용에서 분산기술은 반드시 극복해야 할 요소기술이라고 할 수 있다⁽⁴⁷⁾.

○ CNT는 그 독특한 성질로 인하여 액츄에이터(Actuator), 전기

화학적 에너지 저장재료, 분자전자재료, 센서재료, 구조재료 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다. 특히 CNT는 기계적 성질이 매우 우수하기 때문에 CNT로 섬유를 제조하게 되면 아라미드 섬유, 탄소섬유와 같은 기존의 고성능 섬유재료를 능가하는 섬유재료가 될 수 있다.

- CNT의 인장강도는 35GPa(속이 빈 것을 고려했을 때의 강도는 200GPa), 인장탄성률은 1,000GPa에 육박한다. 그러나 이러한 특성들은 개별 튜브들로만 제한되어 있어 같은 특성의 큰 물질로 제작하기는 쉽지 않다. 만일, 단일 CNT의 물성을 그대로 유지하면서 섬유를 제조할 수 있다면 세상에서 가장 큰 강도와 탄성률을 갖는 섬유가 될 것이다.
- 탄소섬유 정도의 강도가 실현되면 지구와 달을 연결하는 우주 엘리베이터의 로프로도 활용될 수 있을 것이다. 그러나 이렇게 우수한 물성을 갖는 재료임에도 불구하고 CNT를 섬유로 만드는 기술은 아직까지 확립되지 못한 상황이며 여러 선진국들에서는 다양한 방법의 섬유 제조기술 확보를 위해 노력하고 있다.

나. CNT 섬유화 기술

- CNT 섬유는 최종 상태에 따라 크게 순수 CNT 섬유(Neat CNT Fiber)와 CNT 복합체 섬유(CNT Composite Fiber)로 나뉘어진다.

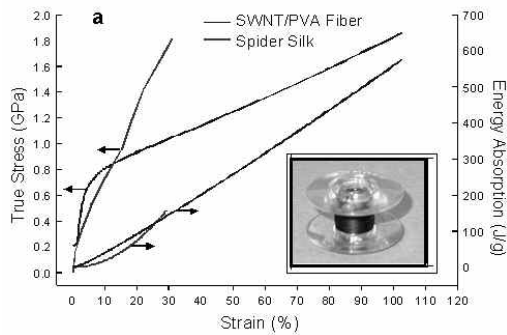
- Neat CNT 섬유는 순수한 CNT 또는 거의 CNT만으로 된 섬유이며 CNT 복합체 섬유는 CNT가 다른 물질과 복합체를 구성한 섬유이다.
- CNT 복합체 섬유는 다시 CNT가 주성분인 복합체 섬유 (CNT-major Composite Fiber)와 CNT가 분산상으로 첨가된 복합체 섬유(CNT-dispersed Composite Fiber)로 나눌 수 있다.
- CNT가 분산된 복합체 섬유는 CNT를 매트릭스 재료의 물성 개선을 위해 사용된 것이며 엄밀한 의미에서 CNT 섬유로 보기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 CNT가 주성분인 복합체 섬유까지만 CNT 섬유로 보았다.

○ CNT 복합체 섬유(CNT-major Composite Fiber)

- CNT 복합체 섬유는 2000년에 Vigolo 등⁽⁴⁸⁾이 SWNT/PVA 복합용액에서 SWNT가 잘 배향된 섬유를 제조하여 우수한 인성을 보여주었고 Dalton 등⁽⁴⁹⁾은 이 공정을 더욱 개선하였다. CNT 복합체 섬유는 고분자물질이 바인더 역할을 수행하여 섬유화에 용이한 반면에 고분자 고유의 특성이 결합되어 독특한 특성을 구현한다.
- 미국 Texas대의 Baughman 교수팀은 SWNT/PVA(60/40)/계면활성제 혼합액으로부터 세계에서 가장 질긴 섬유를 제

조하여 Nature지에 보고하였다⁽⁴⁹⁾. 제조된 복합섬유는 1.8GPa의 인장강도와 30%의 신율을 가지고 있어 거미줄과 유사한 특성을 나타내었으며 인성이 570J/g로서 거미줄의 4배, 케블라의 17배라고 보고하였다.

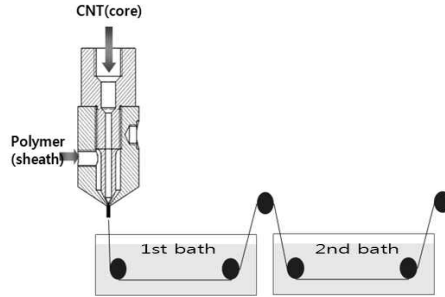
<그림 3-10> Texas대학이 개발한 super tough CNT 섬유의 인성 특성



출처: R. H. Baughman 등, Nature, 423, 2003

- 또 다른 제조방법으로는 sheath-core 구조를 갖는 CNT 복합체 섬유 제조법이 있다. Sheath의 고분자가 core의 CNT를 압착하는 현상에 의해 CNT 복합체 섬유를 제조하는 방법이다. 이는 core의 CNT가 절연체인 고분자에 의해 고전도성을 얻을 수 있을 것으로 기대되고 있다.

<그림 3-11> Sheath-core CNT 섬유 제조과정

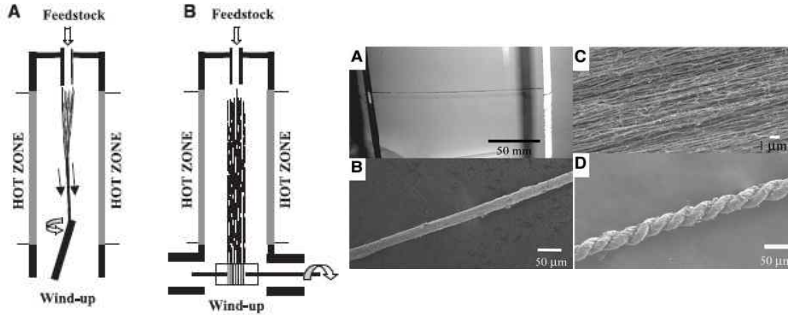


출처: 박기룡 등, 고분자과학과 기술, 21권 2호, 2010

○ 건식공정 CNT 섬유

- 순수 CNT 섬유는 크게 건식공정(dry process)과 습식공정(wet process)으로 나눌 수 있다. 2002년에 중국 Tsinghua 대학의 S. Fan 교수팀은 건식공정에 의해 제조된 CNT 섬유에 관해 보고하였다⁽⁵⁰⁾. Fan 교수 등은 CNT의 van der Waals 힘을 이용하여 섬유상을 형성하도록 함으로써 수십 cm 길이의 순수한 CNT 섬유를 제조하였다.
- 2004년에 영국 Cambridge대학의 Windle 교수팀은 기타 매질을 사용하지 않고 CNT 합성과 동시에 이를 연속 방적하는 섬유 형성 원리로서 순수 CNT 섬유를 제조하였다⁽⁵¹⁾.

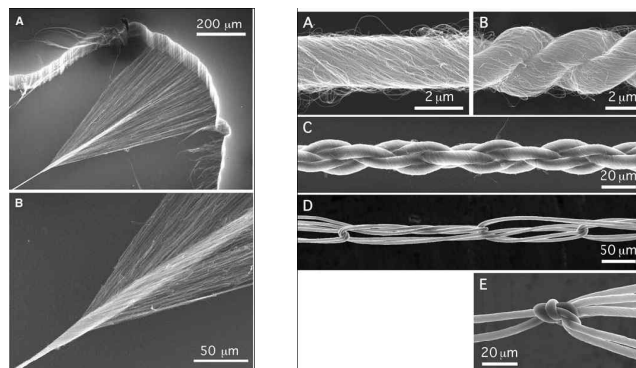
<그림 3-12> 영국 Cambridge대의 건식 CNT 섬유 제조공정(좌)과 섬유(우)



출처: 박기룡 등, 고분자과학과 기술, 21권 2호, 2010

- 2004년에 미국 Texas대학의 Baughman 교수팀이 개발한 방법은 CNT Forest로부터 섬유를 인출하는 방법으로서 전통적인 방적공정과 유사하다.

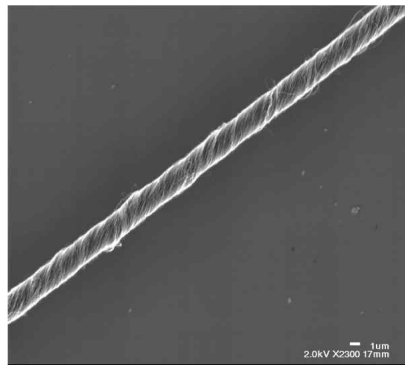
<그림 3-13> Texas대학 개발 CNT 섬유 제조법(좌)과 MWNT 섬유들(우)



출처: R. H. Baughman 등, Science, 306, 2004

- 2007년에 미국 Los Alamos 국립연구소의 Yuntian Zhu 등은 더욱 개선된 건식공정으로 superthread 섬유를 제조하였는데 약 50GPa의 강도를 지니며 같은 무게의 강철에 비해 약 100배의 강도를 보이는 것으로 보고되었다⁽⁵²⁾.

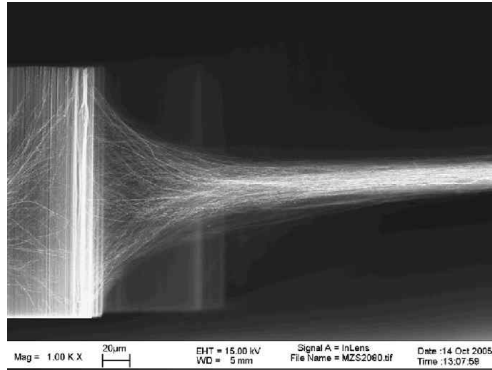
<그림 3-14> 미국 Los Alamos 국립연구소의 superthread 섬유



출처: Y. Zhu 등, Advanced Materials, 19, 2007

- 이중벽을 지닌 CNT를 이용하여 섬유를 제조하였는데 경량의 초고강도 소재이기 때문에 우주항공, 수송기기, 방탄복, 스포츠 분야 등에 적용이 가능할 것으로 예상되고 있다.
- 2007년에 미국 Texas대학의 Baughman 교수팀은 호주의 산업섬유기술연구소(CSIRO)와 함께 투명하면서도 강도가 높은 MWNT 부직포형 시트를 제조하였는데 CNT forest로부터 섬유 안(yarn)을 추출하는 방법과 유사하게 시트를 제조하였다. 이는 유연성과 전기전도성 및 내열성이 우수하기 때문에 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 예상된다⁽⁵³⁾.

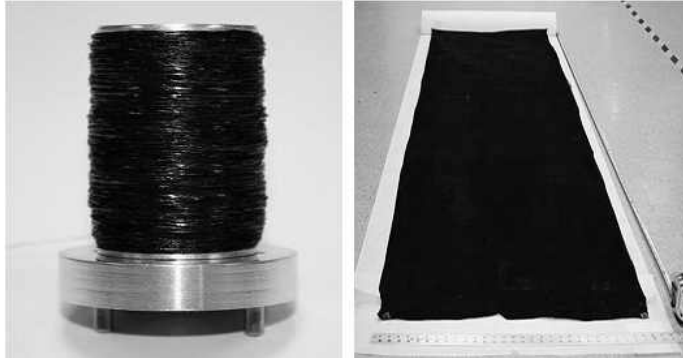
<그림 3-15> Texas대학과 CSIRO 공동연구의 MWNT 부직포형 시트



출처: R. H. Baughman 등, Physica B, 394, 2007

- 최근에 미국 Nanocomp Technology사는 연속상의 CNT 섬유를 상업 생산할 수 있는 기술을 개발하였는데 강도가 강철보다 약 100배 높고 전기전도성과 내열성이 우수하여 향후 고성능 경량섬유로 각광받을 것으로 기대되고 있다⁽⁵⁴⁾.

<그림 3-16> Nanocomp Technologies사의 순수 CNT 섬유와 직물제품



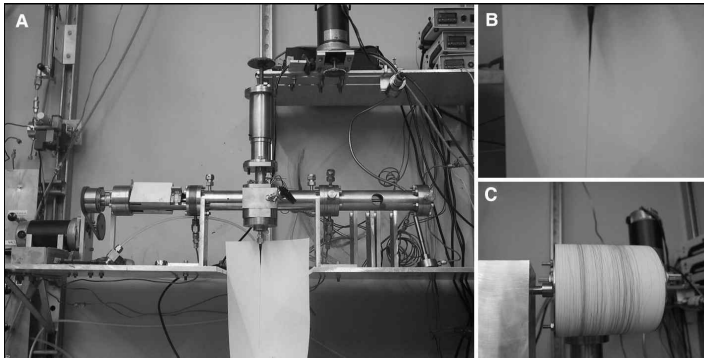
출처: <http://www.nanocomptech.com>

○ 습식공정 CNT 섬유

- 고강도 및 고탄성률의 CNT 섬유를 제조하기 위해서는 섬유 내에서 CNT가 섬유 축을 따라 나란히 배향되어 있어야 하고 CNT 상호간에 물리적 또는 화학적으로 충분히 결합되어 있어야 한다.
- 습식공정은 건식공정과 달리 무작위로 배향된 용액에서 섬유를 만들어야 하기 때문에 CNT 배향이 어려운 단점이 있다.
- 2004년에 Rice대학의 Smalley 교수팀은 SWNT를 super acid에 4-10wt%로 용해시켜 고농도의 SWNT 용액을 제조하였다. CNT가 super acid 내에서 액정성을 가지는 점에 착안하여 강직쇄 고분자인 PBO(P-Phenylene

Benzobisoxazole)의 액정방사로 CNT의 배향성이 우수한 SWNT 섬유의 제조에 성공하였다⁽⁵⁵⁾.

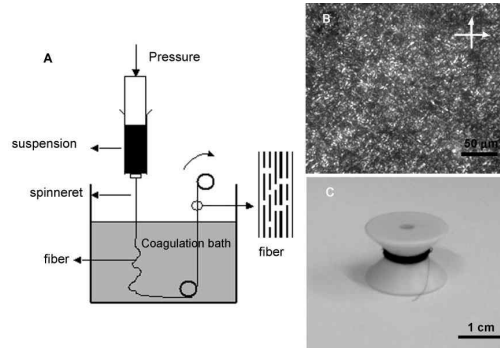
<그림 3-17> 미국 Smalley 교수팀의 액정형 SWNT 섬유



출처: R. E. Smalley 등, Science, 305, 2004

- 이 SWNT 섬유는 인장탄성률이 120GPa의 높은 값을 보였지만 섬유 내에 존재하는 기포 및 결함 등으로 인해 인장강도가 120MPa의 낮은 값을 보였다.
- 2008년에 Windle 연구팀은 질산을 이용하여 섬유 축 방향으로 높은 배향성을 지니는 섬유를 제조하였는데 질산 dope에 의해 MWNT가 더욱 곧은 상태를 가지며 MWNT의 배향성이 우수한 것을 확인하였다⁽⁵⁶⁾. 이 섬유의 기계적 강도는 $0.17 \pm 0.07 \text{ GPa}$ 의 비교적 낮은 수치를 보였으나 전기전도도는 $3 \times 10^4 \text{ S/m}$ 의 높은 값을 보였다.

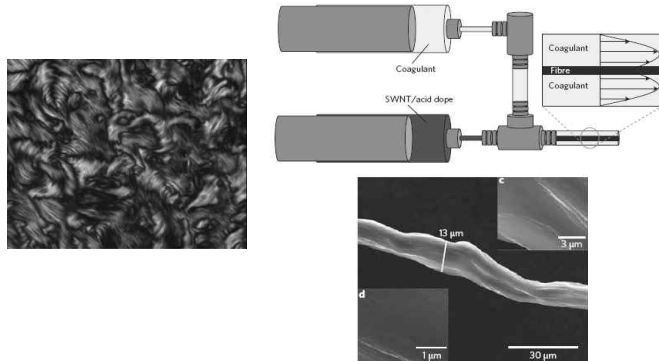
<그림 3-18> Windle 연구팀 제조의 MWNT 섬유



출처: A. H. Windle, Small, 4, 2008

- 2009년에 미국 Rice대학 연구팀은 super acid를 사용하여 분산용액 내에서 CNT가 액정성을 지니므로 CNT의 배향성을 높일 수 있는 용액을 제조하였고 coagulant를 이용한 습식공정으로 섬유를 제조할 수 있음을 보고하였다⁽⁵⁷⁾.

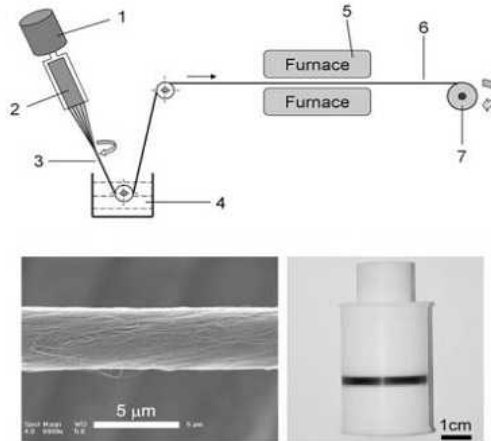
<그림 3-19> Super acid 내 액정성의 CNT(좌)와 Coagulant를 이용한
섬유 제조장치 및 섬유의 SEM 사진(우)



출처: V. A. Davis 등, Nature Nanotechnology, 4, 2009

- 2010년에 중국 Qinghua대학의 K. Jiang 및 S. Fan 교수팀은 습식과 건식의 혼합 제조방법을 발표하였다. 건식법의 꼬임을 주는 방법과 습식법의 용매에 의한 수축방법으로는 균일한 고강도 섬유를 제조할 수 없다는 단점을 보완하기 위해 두 가지 공정을 결합하여 균일한 고강도 섬유의 제조가 가능함을 보고하였다⁽⁵⁸⁾.
- 습식공정으로 순수한 CNT 섬유를 제조하는 기술은 액정방식이 가장 앞서 있지만 기술적으로는 아직 개선의 여지가 많다. 그러나 습식공정은 기존의 습식방사 공정을 토대로 하고 있으며 다양한 종류의 CNT를 사용할 수 있는 장점이 있어 건식공정보다 상업화가 용이할 것으로 기대된다.

<그림 3-20> 중국 Qinghua대학 개발의 공정과 섬유 사진



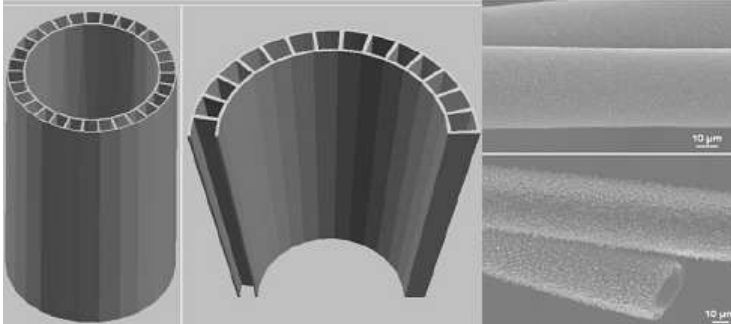
출처: K. Liu 등, Nanotechnology, 21, 2010

○ 거대 탄소튜브의 섬유화

- CNT 형상을 하고 있으나 크기가 거대하여 마이크론 크기를 갖는 ‘거대 탄소튜브’의 합성이 소개되면서 새로운 탄소계 섬유소재로서 기대되고 있다. 2008년에 미국과 중국의 연구진에 의해 육안으로 보일 정도로 거대한 탄소튜브가 처음으로 보고되었다⁽⁵⁹⁾.
- 이 거대한 탄소튜브는 나노크기의 탄소튜브에 비해 수천 배 더 크고 특별한 기계적 및 전기적 성질을 가지고 있다. 거대 탄소튜브는 석영튜브로(quartz tube furnace)에서 에틸렌과 파라핀 오일의 혼합물을 850℃까지 가열하는 화학기상증착법(CVD)으로 합성되었는데 지름이 40~100μm이고 길이가

수 cm에 달해 육안으로 식별이 가능하였다.

<그림 3-21> 거대 탄소튜브의 구조도와 SEM 사진



출처: H. Peng 등, Physics Review Letter., 101, 2008

- 거대 탄소튜브를 SEM으로 측정한 결과, 약 $1\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 튜브 벽 속에 수백 nm에서 수 μm 정도의 크기를 가진 직사각형 기공의 존재가 확인되었다. 또한 X선 회절실험에서는 내부 층간 거리가 흑연과 동일한 0.34nm 인 것으로 밝혀졌다.
- 거대 탄소튜브는 매우 가볍고 밀도($10\text{mg}/\text{cm}^3$)가 탄소나노거품과 동일한 수준이며 최대 인장강도가 7GPa 이었다. 이는 CNT 섬유보다 더 높은 값이며 케블라보다 30배, 면(cotton)보다 224배 강한 수치이다. 이와 같이 거대 탄소튜브는 연성이 좋고 신축성이 우수하여 높은 연성이 요구되는 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.
- 전기전도성을 비교해보면 다중벽의 MWNT 섬유는 $10^2\text{S}/\text{cm}$

인 반면에 거대 탄소튜브는 상온에서 약 10^3S/cm 의 높은 값을 보이며 온도에 따라 전도성이 증가하므로 반도체적 성질이 있을 것으로 예측되었다. CNT의 기계적 및 전기적 물성을 가진 거대한 크기의 경량 탄소튜브는 나노튜브보다 쉽게 상업적으로 응용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

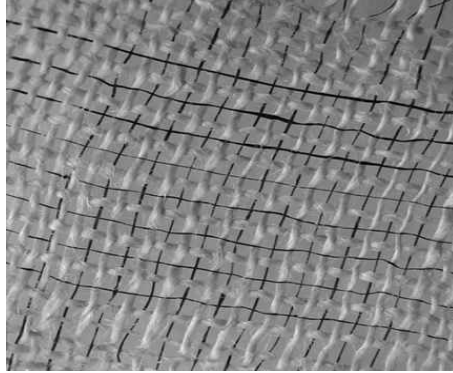
- 특히 거대 탄소튜브의 우수한 특성들은 방탄조끼 등과 같은 경량 방호복, 고성능 경차용 고강도 복합물 부품, 전자장치 시스템과 기계, 초강도 의복 등에 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

다. CNT 복합섬유의 응용 분야

- 기존 CNT 복합섬유는 나노튜브의 함량이 낮아 CNT 본연의 물성을 나타내기가 힘들었다. 그러나 최근에 고함량 또는 순수 CNT 섬유의 개발에 따라 CNT 복합섬유의 우수한 전기적, 기계적 성질을 이용한 응용 분야 개발이 활발하게 진행 중이다. 여기서는 CNT 섬유의 주요 응용 분야를 CNT의 전기적 특성 이용 분야와 초고강성 이용 분야로 구분하였다.
- 미국 Texas대학의 Baughman 교수 등은 CNT 용액을 PVA 용액에 방사하여 인성이 570J/g 로 매우 질긴 CNT 섬유(Super tough CNT)를 개발하였다. 이 섬유를 직물 속에 넣어줌으로써

직경 100 μm 의 직물형 슈퍼커패시터를 만들었는데 정전용량 5F/g, 에너지 저장밀도 0.6Wh/kg(1V 전압)가 측정되었다.

<그림 3-22> Super tough CNT 섬유를 직조형 슈퍼커패시터 적용 사례



출처: R. H. Baughman 등, Nature, 423, 2003

- 또한 2004년에 Baughman 교수팀은 CNT forest에서 인출된 건식법에 의한 순수 CNT 섬유를 액추에이터에 응용하였다. 액추에이터는 인공근육으로 제작되었는데 강도를 자연 근육의 100배로 증가시킬 수 있었다. 지금까지 개발된 인공근육 중 CNT 섬유의 인공근육이 최고로 평가되고 있다.

<그림 3-23> 인공근육에 CNT 섬유 의 응용 개념도

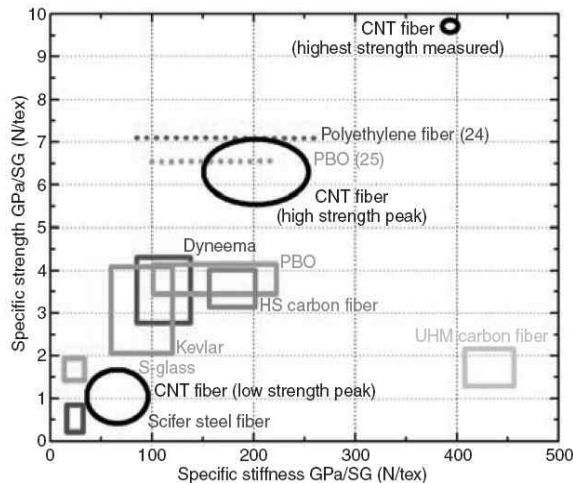


출처: M. Zhang 등, Science, 306, 2004

- CNT 섬유의 우수한 전기적 성질은 슈퍼커패시터와 액추에이터에 이용될 수 있다. 또한 CNT 섬유를 직물로 제조하면 두 직물 사이의 거리 변화에 따른 정전용량 변화를 이용하는 센서 또는 CNT 섬유직물에 접촉하였을 때 전기신호의 변화를 이용하는 센서에 활용할 수 있다. 그리고 CNT 섬유를 의류에 삽입하여 의류 내에서 전기적 신호를 이용하는 스마트의류(Smart clothes)에도 많이 활용될 것으로 기대된다.
- 오래전부터 섬유의 강도를 증가시키기 위해 다양한 고분자들의 섬유화가 시도되었는데 고분자에 충전제를 넣음으로써 강도를 더욱 증가시킬 수 있었다. 그 중에서 가장 대표적인 섬유가 고분자 사슬이 곧고 액정방사가 가능한 PBO 섬유와 고분자량의 PE의 배향도를 높인 UHMWPE, 그리고 PAN 또는 Pitch 등에 의해 만들어지는 탄소섬유가 있다.

- 기존의 CNT 섬유는 섬유화가 용이한 고분자들 사이에 소량 분산시켜 혼합함으로써 강도 증가를 시도하였지만 최근에는 순수 CNT 섬유 또는 거의 대부분이 CNT로 이루어진 섬유의 개발이 가능해지면서 고분자로 만들어진 섬유인 PBO, UHMWPE 및 탄소섬유 등의 성능한계를 뛰어넘고 있다⁽⁶⁰⁾.

<그림 3-24> CNT 섬유와 다른 고강도 섬유들의 강도 비교



출처: K. Koziol 등, Science, 318, 2007

- 이탈리아 연구진은 CNT를 현수교(suspension bridge)에 적용하면 중앙 경간장(main span)의 길이를 대폭 연장할 수 있는 연구를 하였다⁽⁶¹⁾. 세계적으로 1km 이상의 경간장을 가진 현수교가 수백 개 이상이다. 이러한 교량들의 경간장을 연장하려면 고장력을 지탱할 수 있는 강한 물질을 만들 필요가 있다.
- CNT 섬유가 교량의 경간장 연장에 이상적이지만 CNT 내부에

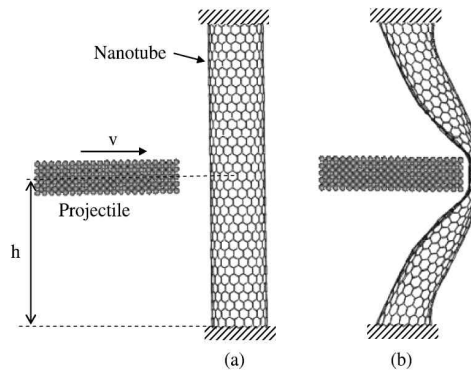
많은 결합이 존재하여 실제 적용에는 어려운 점이 많다. 그러나 우주 엘리베이터의 경우는 이론상으로 100GPa의 강도와 100,000km의 CNT 다발을 필요로 하여 현실적으로 불가능하지만 현수교 케이블의 경우는 10km의 길이와 10GPa의 강도만이 요구되어 CNT 섬유를 적용하여 실현할 수 있을 것이다.

- 교량의 구조역학과 CNT의 강도를 결합하면 중앙 경간장의 현재 한계를 3배 이상 증가시킬 수 있을 것으로 보고되고 있다. 또한 현수교 케이블에 사용될 수 있는 CNT 섬유의 현재가격은 150\$/kg이지만 향후에는 45\$/kg 수준까지 낮아질 것으로 전망된다. 이 경우에 1m 직경과 10km 길이의 CNT 케이블 제작에 약 10억 달러의 비용이 들지만 다른 재료를 사용할 경우에는 비용이 거의 10배 이상 들 것으로 평가된다.
- 우주 엘리베이터는 1895년에 러시아의 Konstantin Tsiolkovsky가 프랑스 Paris의 Eiffel탑을 우주공간용 탑에 비유하면서 처음으로 제안하였다. 2000년에 미국 NASA의 과학자들은 적도에 30마일 높이의 탑을 세워 지구궤도까지 물품을 운송하는 거대한 엘리베이터를 구상하면서 우주 엘리베이터 연구가 구체화되기 시작하였다.
- 우주 엘리베이터가 세워지면 훨씬 적은 비용으로 많은 물품들을 지구궤도에 올려놓을 수 있는 장점이 있으며 우주왕복선에 비해 운송비용이 1/5 수준으로 감소할 것으로 예상되지만 아직까지는 이를 기술적으로 구현하는 것이 불가능하다. 만약 우주

엘리베이터 프로젝트가 현실화되면 CNT 섬유가 큰 역할을 할 것으로 예상된다.

- 가볍고 견고한 방탄복을 개발하기 위한 노력이 세계 각국에서 경쟁적으로 진행되고 있다. CNT는 강하고 경량이며 높은 탄성을 지녔기 때문에 높은 운동 에너지를 흡수할 수 있다. 호주 Sydney대학의 연구팀은 CNT가 빠르게 움직이는 탄알의 힘을 튕겨낼 수 있음을 시뮬레이션으로 보여주었다⁽⁶²⁾.

<그림 3-25> CNT의 분자역학 시뮬레이션(a)과 변형된 나노튜브(b)



출처: K. Mylvaganam 등, Nanotechnology, 18, 2007

- 이들은 소형 다이아몬드 탄알에 의해 충격을 받은 SWNT의 거동을 모델링하여 나노튜브의 반경, 실탄을 발사한 위치와 속도, 나노튜브가 흡수한 에너지 사이의 관계를 조사하였는데 100 μm 두께의 CNT 섬유 또는 6겹의 다발로 만든 600 μm 두께의 방탄복을 제조하면 320J의 에너지를 가진 실탄을 튕겨낼 수 있다는 결론을 내렸다.

- 미국 Texas대학의 Baughman 교수는 CNT 복합섬유가, 1) 전기에너지를 저장할 수 있고 각종 전기장치의 전원 공급에 사용될 수 있는 섬유로 짠 의류, 2) 근육보다 100배 더 큰 힘을 낼 수 있는 인공근육, 3) 응급상황에서 초기 조치자의 움직임과 건강을 모니터할 수 있는 섬유센서, 4) 오랜 기간 비행하는 우주선의 전원용 섬유, 5) 현재의 방탄복보다 훨씬 더 효과적인 차세대 방탄복, 6) 초소형 비행체에 사용되는 다기능 섬유 등에 응용될 수 있을 것으로 전망하였다⁽⁶³⁾.

제 4 장

탄소복합섬유 시장 전망

1. 탄소섬유 산업계 동향

가. 국외 업계

(1) PAN계 탄소섬유: 스몰 토우(Small Tow)

① 일본 Toray사: 1971년부터 독자적인 기술로 고성능 PAN계 탄소섬유를 생산하여 판매하고 있다. 생산능력은 연산 7,600톤 규모로 세계 최대의 제조사이다. 주로 항공우주, 스포츠, 산업용 등의 제품들이 폭넓게 출시되고 있으며 보잉사의 항공기용 탄소섬유 공급에 중점을 두고 있다.

② 일본 Toho Tenax사: 1975년부터 고성능 PAN계 탄소섬유와 내염섬유를 생산 및 판매하기 시작하였다. 생산능력은 연산 5,600톤 규모로 세계 2위를 차지하고 있다. 항공기 업계에서 인정을 받고 있으며 Airbus사의 A380에 사용되는 수직 꼬리날개 구조재, 바닥재용 탄소섬유를 전량 공급하는 등으로 이 부문 시장의 70%를 점유하고 있다.

- ③ 일본 Mitsubishi Rayon사: 1983년부터 미국 HITCO사와 기술제휴를 통해 탄소섬유를 생산하기 시작하였다. 현재의 생산능력은 연산 3,400톤 규모로 세계 3위를 차지하고 있다. 골프샤프트 등의 스포츠 분야에 중점을 두고 있으나 산업용 분야를 강화하고 있고 수요 확대를 위해 항공기용 탄소섬유에도 참여할 계획을 갖고 있다.
- ④ 미국 Hexcel사: Hercules의 기술을 계승하여 PAN계 스톨토우를 생산하고 있으며 생산능력은 연산 2,000톤 규모이다.
- ⑤ 미국 Cytec(전 Amoco)사: 1958년부터 탄소섬유를 제조하기 시작하였으며 현재는 PAN계 및 Pitch계 탄소섬유를 모두 생산하여 판매하고 있다. 생산능력은 연산 1,800톤 규모이다.
- ⑥ 타이완 Formosa Plastics사: 1995년부터 탄소섬유를 생산하여 판매하고 있으며 생산능력이 연산 1,750톤 규모로 급속하게 성장하였다.

(2) PAN계 탄소섬유: 라지 토우(Large Tow)

- ① 미국 Fortafil Fibers사: 영국 Courtaulds사의 전구체를 이용하여 라지 토우를 생산하기 시작하였으며 현재는 연산 3,500톤 규모의 생산능력을 갖추고 있다.
- ② 미국 Zoltek Carbon Fibers사: 1988년에 Stackpole Carbon

Fiber사를 인수하였으며 영국 Courtaulds사의 전구체를 이용하여 라지 토우를 생산하고 있다. 생산능력은 연산 1,800톤 규모이다.

③ 영국/독일 SGL Carbon사: 영국 Courtaulds사의 전구체를 이용하여 탄소섬유를 생산하고 있으며 생산능력은 연산 1,950톤 규모이다.

④ 미국 Aldila사: 골프샤프트 제조회사이며 원료가 되는 탄소섬유를 생산하고 있다. 생산능력은 연산 1,000톤 규모이다.

(3) Pitch계 탄소섬유

① 일본 Mitsubishi Rayon사: 석탄 Pitch계를 이용하여 초고탄성률 탄소섬유와 초열전도성 탄소섬유를 생산하고 있으며 연산 600톤의 생산능력을 갖추고 있다.

② 일본 Graphite Fiber사: 1995년부터 탄소섬유를 생산하고 있으며 액정방사법으로 석유/석탄계 MPCFs를 제조하고 있다.

③ 일본 Petoca사: 1975년부터 석유 Pitch계 탄소섬유를 제조하여 판매하고 있다. 용융 블로우(blow) 방식으로 생산하고 있으며 생산능력은 연산 1,300톤 규모이다.

④ 미국 Cytec(전 Amoco)사: PAN계 탄소섬유와 함께 석유 Pitch계 이방성 장섬유를 생산하고 있으며 생산능력은 연산 230톤 규모이다.

⑤ 일본 Kureha사: 세계 최초로 Pitch계 탄소섬유를 생산하였다. 현재는 원심법의 용융 블로우 성형으로 석유계 등방성 Pitch를 이용하여 단섬유 탄소섬유를 생산하고 있다. 생산능력은 연산 600톤이다.

⑥ 일본 Donac사: 석유계 등방성 Pitch를 사용하여 와류 방사법으로 단섬유 탄소섬유를 생산하고 있으며 생산능력은 연산 300톤 규모이다.

<표 4-1> 세계 PAN계 탄소섬유 제조업체 현황

분류	제조회사	생산능력 (톤/년)	상품명	주력 분야	비고
R-tow (Regular)	Toray	7,300	Torayca	항공기(보잉)	세계 1위
	Toho Tenax	5,600	Besfight	항공기(에어버스)	세계 2위
	Mitsubishi Rayon	3,400	Pyrofil	스포츠(골프채 등)	세계 3위
	Hexel	2,000		항공기	Hercules사 기술
	Cytec	1,800	Thornel	ACM, 열·전기, 마찰용도	전 BP Amoco, Toray 기술
	Formosa Plastics	1,700		스포츠 분야	Hitco 기술
L-tow (Large)	TTA	3,500		라미네이트 우드, 항공기 등	
	Zoltek	1,800	Panex	에어백용, 항공기 C/C 브레이크	
	SGL	1,950	Panox	산화내염섬유·항공기 브레이크용	
	Aldila → CFT	1,000		골프 샤프트용	골프채 메이커
	Toray	300	Torayca		

출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

<표 4-2> 세계 Pitch계 탄소섬유 제조업체 현황

분류	제조회사	생산능력 (톤/년)	상품명	주력 분야	비고
메조페이스 Pitch계	Mitsubishi Rayon	600	Dialead	석탄계/장섬유	항공·우주, 전자부품, 산업용, 시멘트강화재
	Graphite Fiber	120	Granoc	석탄, 석유계/장섬유, 화학방사	항공·우주, 토목·건축, 스포츠
	Petoca	1,300	Melblown	석유계/단섬유 Meltblow	전지 전극재료, 커패시터, 면상발열체
	Cytec	230	Pitch Thornel	석유계/장섬유	초고열 전도성 재료, 구조재료, 마찰재료
등방성 Pitch계	Kureha	600	Kreca	석유계/단섬유 원심법	커튼 wall, 단열재, 전자과 차폐재
	Donac	300		석탄계/단섬유 와류방사	전자과 시일재

출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

나. 국내 업계

- 국내에서는 동양제철화학이 연간 150톤 규모의 탄소섬유 제조 시설을 가동하고 있었으나 1991년부터 생산을 중단하였다. 그동안 연간 60톤의 탄소섬유를 생산해 왔던 태광산업도 2001년에 생산을 중단함에 따라 국내의 PAN계 탄소섬유 제조시설은 전무한 상태이다.

- 그러나 전주기계탄소연구원에서 2009년 말부터 탄소섬유 원사

를 생산하고자 ‘고기능 복합섬유 원천소재 기반구축 사업’을 위한 장비 도입모델을 결정하는 등 탄소섬유 원사 생산 로드맵을 확정하였다. 특히 (주)효성과 탄소섬유 공동기술 개발 협약식을 체결하고 탄소섬유 양산화 사업을 통해 탄소섬유 원사의 생산과 함께 탄소섬유 생산, 복합재 및 응용재 상품화, 생산단지 조성 등을 위한 산학연 협력체제를 구축하였다.

2. 탄소섬유 시장동향

가. 개요

- 세계 탄소섬유 시장은 급속한 수요 증가로 2014년에는 현재 수요의 거의 2배가 될 전망이다⁽⁶⁴⁾.

<그림 4-1> 탄소소재 시장의 국별 점유율



출처: 지식경제부, “꿈의 소재로 부상하는 탄소소재 산업화 시동”, 2011 8월 11일자

- 탄소섬유는 우주항공, 스포츠, 자동차, 교량 등 다양한 산업분야의 구조재 소재로서 사용되고 있다. 고성능 탄소섬유가 미국

보잉사의 787 드림라이너 항공기의 1차 보강소재인 본체로 사용되면서부터 탄소섬유는 차세대 우주항공 소재로서 본격적인 주목을 받기 시작하였다.

○ 이러한 새로운 용도 창출은 세계 탄소섬유 시장의 수요와 공급에 큰 변화를 가져오고 있다⁽⁶⁵⁾.

- 보잉 777, 787 및 에어버스 A350의 속도 향상과 기체 강도 및 연료 절감을 위해 일본 Toray사가 개발한 초고성능 탄소섬유(T-800 및 T-1000 Grade)가 사용되고 있고 세계적으로 연간 약 3,000톤의 새로운 수요가 발생할 것으로 예측되고 있다.

- 예를 들면 비행기의 주 날개를 포함한 동체의 절반 이상을 가벼우면서도 강한 탄소섬유의 첨단 복합소재로서 제작하고 또한 새로 개발된 고효율의 엔진을 장착한 Boeing 787 항공기는 동급의 다른 항공기보다 연료를 20% 이상 절감할 수 있고 운항거리를 6,000km로 늘릴 수 있다.

- 또한 탄소섬유 복합소재의 동체는 이음매가 거의 없어 부식 문제가 없고 유지보수비를 20% 이상 줄일 수 있으며 비행기 고도를 1,800m 수준으로 유지할 수 있어 지상과의 기압차를 줄일 수 있고 기내습도를 40~60%로 높일 수 있어 비행 중 산소 및 습도 부족을 방지할 수 있는 장점도 있다.

○ 향후에도 탄소섬유 시장은 연 10% 정도의 성장을 할 것으로

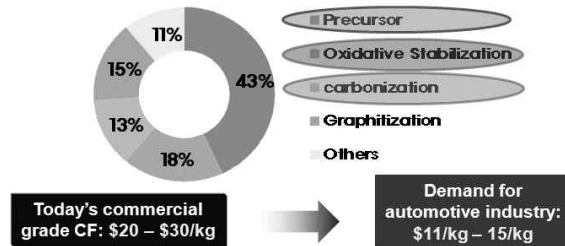
예측되기 때문에 일본, 미국, 유럽 등에서 탄소섬유 생산설비의 증설이 추진될 것으로 예상된다. 또한 자동차 및 우주항공 산업의 급속한 발전과 고급화도 탄소섬유의 새로운 용도 개발을 촉진할 것으로 예상되어 이에 따른 수요 증가도 예상된다.

- 대형 항공기 제조업체들이 탄소섬유를 차세대 항공기 제작에 대량으로 투입할 예정이고 일부 자동차 제조업체들도 고급 스포츠카에 탄소섬유를 일부 적용하고 있다. Fomular-1 및 고성능 자동차에는 이미 탄소 복합재의 사용이 보편화되고 있다.
- 또한 탄소섬유는 고강도, 고탄성을 지니면서도 밀도가 낮기 때문에 골프, 테니스, 낚시, 요트, 테니스, 카약, 카누 등의 스포츠 용품을 위한 탄소섬유 시장이 매년 큰 폭으로 성장하고 있다. 예를 들면, 호주 Melbourne의 West Gate 교량(1.6마일)은 탄소섬유 강화재를 사용하여 건설되었다.
- 특히 탄소섬유는 대체에너지(풍력터빈, 압축 천연가스 저장 및 수송 분야, 연료전지 분야 등), 에너지 절약형 자동차(현재 고성능 자동차 분야에서 소규모로 사용되고 있으나 점차 대중적 자동차 분야로 확대), 건설 및 인프라(경량화 프리캐스팅 콘크리트, 방진시설 등), 석유시추(심해드릴 플랫폼, 드릴 파이프 등) 등의 산업에 대한 응용이 활발해질 것으로 예상된다.
- 최근에 자동차산업은 친환경적, 저에너지 소비형 미래 자동차를 강력히 요구하고 있다. 특히 자동차 배기가스와 관련된 환경규제로 인해 자동차의 경량화가 요구되고 있다. 탄소섬유 강

화 복합체를 사용하면 구조적, 기계적 강도를 희생하지 않고 자동차의 중량을 감소시킬 수 있다.

- 그러나 현재의 탄소섬유 가격(\$33/kg)은 고가이기 때문에 자동차 및 건설/인프라 분야에 광범위하게 사용하기 위해서는 인장 강도 1.73MPa, 탄성률 172GPa, 신도 1% 이상의 물성을 지니면서 가격은 \$11/kg 이하로 낮아져야 할 것으로 평가되고 있다.
- 이러한 요건을 충족할 수 있도록 저가 탄소섬유 기술이 상용화 되면 자동차를 비롯하여 인프라/건설 분야 등에서 탄소섬유 수요가 크게 확대되어 2013년에는 약 4만 톤 이상의 시장을 형성할 것으로 기대되고 있다⁽⁶⁶⁾.
- 예를 들면, 자동차 무게 1톤, 연산 1,500만 대를 기준으로 자동차 무게를 50% 이상 경량화하고 연료 소비량을 30% 이상 절감하기 위해 자동차의 철강부품을 탄소섬유 복합체로 대체하면 자동차산업에서만 연간 약 4백만 톤의 신규 탄소섬유 수요(현재 생산량의 100배)가 창출될 수 있다.
- 탄소섬유의 가격구조는 전구체 섬유가 약 43%로 가장 큰 비중을 차지하고 있고 다음으로 반응속도가 느려 에너지 소모가 큰 안정화 공정이 18%를 차지하고 있다. 따라서 탄소섬유의 저가화를 위해서는 저가의 전구체 섬유기술 확보가 필수적이며 또한 에너지 소모가 적은 안정화 및 탄화 공정기술이 요구된다.

<그림 4-2> 탄소섬유의 가격구조



출처: <http://www.zoltek.com/carbonfiber/future.phd>

- 오늘날 탄소섬유의 대부분은 아크릴 섬유의 일종인 PAN 전구체로부터 제조되는데 PAN계 전구체 섬유는 50% 이상의 높은 탄소수율과 높은 용점을 지니기 때문에 Pitch나 레이온 등의 전구체에 비해 고성능 탄소섬유를 제조할 수 있는 최적의 전구체인 것으로 알려져 있다.
- Pitch계 전구체의 경우는 정제와 섬유화 공정이 매우 고가이므로 이로부터 제조된 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유보다 비쌀 수밖에 없다. 레이온 섬유는 탄화수율이 낮기 때문에 이로부터 제조되는 탄소섬유는 특수 용도에만 사용되고 있다.
- 리그닌은 셀룰로오스와 함께 식물체에 가장 풍부하게 존재하는 고분자 중 하나이다. 대부분의 리그닌은 펄프와 제지산업의 부산물로 생산되며 저가 탄소섬유를 제조하기 위한 전구체로 리그닌을 사용하기 위한 연구가 오래전부터 진행되어 오고 있다.

나. 세계시장

(1) 탄소섬유 생산동향

- 일본 Yutaka Maeda는 2007년에 “The present trends of carbon fibers”를 통해 세계 PAN계 탄소섬유 생산량이 1995년의 약 12,000톤에서 2005년에 약 34,000톤으로 증가하고 시장 규모가 약 1.02조 원(kg당 3만 원 기준), 탄소섬유 최종제품의 시장 규모가 약 10조 원 규모라고 발표하였다.
- 또한 독일의 탄소섬유 제조업체인 SGL그룹은 2010년의 세계 탄소섬유 생산량을 45,000톤으로 예상한 바 있는데 수요가 급증하고 있지만 생산량이 제한되어 있어 2010년 이후부터 당분간은 수요를 충족하지 못할 것으로 전망되고 있다.

<표 4-3> PAN계 탄소섬유의 생산현황 및 향후 생산계획(단위: 톤)

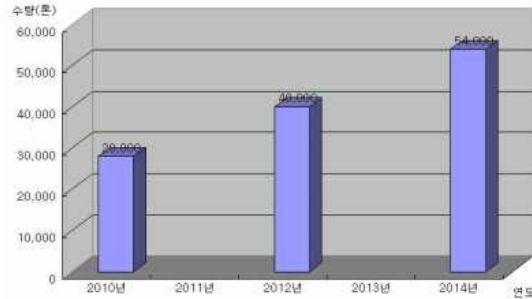
분류	제조회사	1999~2000	2003	2005	2007~2010
R-tow (Regular)	Toray	7,300	7,300	8,800	13,600
	Toho Tenax	5,600	5,600	6,300	10,500
	Mitsubishi Rayon	3,400	4,700	4,700	8,150
	Hexel	2,000	2,000	2,000	3,000
	Cytec	1,800	1,800	1,900	2,400
	Formosa Plastics	1,750	1,850	1,750	3,000
	합 계	21,850	23,250	25,450	40,650
L-tow (Large)	TTA	3,500	3,500	2,600	1,300
	Zoltek	1,800	1,800	3,160	4,500
	SGL	1,950	1,900	1,900	190
	Aldila → CFT	1,000	1,000	1,000	1,000
	Toray	300	300	300	300
	합 계	8,550	8,500	8,960	9,000
총 계		30,400	31,750	33,710	49,650

출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

(2) 탄소섬유 수요동향

- 현재 일본 탄소섬유 업체들의 세계시장 점유율은 80%에 육박하고 있다. 세계 탄소섬유 수요는 1990년대에 예상보다 다소 부진하였지만 2004년부터 수요와 공급이 균형을 이루었고 최근에는 항공 및 토목·산업 분야에서의 이용 확대로 오히려 공급이 부족해지고 있는 상태이다. 세계 탄소섬유 수요는 2010년 2.8만 톤, 2012년 4만 톤, 2014년 5.4만 톤으로 증가할 전망이다⁽⁶⁴⁾.

<그림 4-3> 탄소섬유의 세계시장 수요 추이



출처: 일본 경제신문, 2010년

- 한편, 국내 현대경제연구원의 시장 분석(2008)에서도 PAN계 세계 탄소섬유 수요는 2004년에 전년 대비 11% 증가에 그쳤지만 2005년에 22%, 2006년에 16~17%의 증가율을 보이는 등 급격한 증가세를 유지하고 있고 2010년 이후에는 수요 충족에 어려움을 겪을 것으로 전망한 바 있다⁽⁶⁷⁾.
- 용도별 수요: PAN계 탄소섬유의 3대 수요 산업은 항공/우주, 스포츠/레저, 토목산업 분야이다. 그 중에서 스포츠/레저 용은 연간 약 4,000톤으로 추정되며 항공/우주용 수요는 연간 2,400톤 정도이다. 특히 토목산업 분야는 탄소섬유의 시장 확대를 주도하고 있다⁽⁶⁸⁾.
- 지역별 수요: 북미 지역이 전체 수요의 약 40%를 차지하고 있고 유럽과 일본이 뒤를 따르고 있다. 북미와 유럽의 수요는 토목산업 분야와 항공/우주 분야에 집중되어 있는 반면에 일본은 초기에 스포츠/레저 분야의 개발에 주력하였으나

최근에 자동차 및 에너지 관련 소재와 더불어 항공기용 구조재 및 기능재료로서의 개발과 실용화에도 노력하고 있다.

<표 4-4> PAN계 탄소섬유의 지역별/분야별 시장 추이

지역	수요 분야	점유율(%)		CAGR(%)
		1997	2004	1999~2004
미국	토목·산업	27	37	7.6
	항공·우주	41	40	2.5
	스포츠·레저	32	23	-1.8
	합계(톤)	6,900	8,400	2.9
유럽	토목·산업	42	52	1.4
	항공·우주	37	35	9.5
	스포츠·레저	21	13	3.1
	합계(톤)	2,600	5,200	10.4
일본	토목·산업	67	52	3.4
	항공·우주	6	35	3.8
	스포츠·레저	27	13	-4.9
	합계(톤)	2,600	5,200	1.5
아시아	토목·산업	75	63	-0.2
	항공·우주	2	4	13.0
	스포츠·레저	23	33	7.7
	합계(톤)	4,600	5,400	-

출처: Carbon fiber overview, SRI consulting, 2005

(3) 일본의 경우⁽⁶⁵⁾

- 일본 Toray사는 유럽의 Airbus사에 차세대 경량화 소재인 탄소섬유를 원료로 한 기체재료를 2011년부터 2025년까지 15년간 납입할 것이라고 발표하였다. 2012년 모델부터 탄소섬유를 채용할 경우의 무게 수주액은 2,000억~3,000억 엔 규모인 것으로 예상된다.
- 일본의 합섬기업인 Teijin사는 2010년 6월에 Airbus사에 자

회사인 Toho Tenax를 통해 탄소섬유 복합소재를 공급한다고 발표하였다. Airbus사는 최신 여객기인 A350WXB에 탄소섬유 소재를 활용할 방침이며 향후 대형 여객기인 A380에도 채용을 검토 중이다. Teijin의 누계 수주액은 2011~2020년 기간에 약 1.3억 유로에 이를 전망이다⁽⁶⁴⁾.

<그림 4-4> Airbus사의 A350XWB 및 Boeing사의 Boeing 787



Air Bus A350XWB

Boeing 787

출처: 에어버스 및 보잉 홈페이지

- 유럽 Airbus사는 차기 주력 기종인 A350XWB의 연비 향상을 위해 주 날개와 동체의 대부분을 탄소섬유 복합재료를 사용할 계획이다. 기체 중량의 50%에 해당하는 약 35톤을 사용할 예정인데 이는 종래의 10%에 비해 크게 증가한 수치이다. 한편, 미국의 Boeing사도 Boeing 787기에 Airbus와 같은 수준의 복합재료를 사용할 계획이다.

다. 국내시장

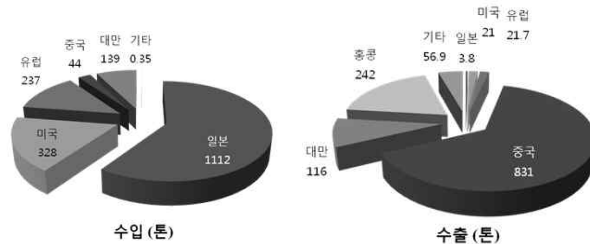
(1) 수요 동향

- 국내 탄소섬유 시장은 대부분이 PAN계 탄소섬유의 프리프

레그 시장으로 구성되어 있다. 낚싯대와 골프용의 두 분야에 각각 35~50만 m^2 (약 50~70톤/월)의 수요가 있다. 프리프레그용 탄소섬유 시장규모는 연간 800여 톤(140~150억 원 규모, 2만원/kg 기준) 정도이며 이는 약 600만 m^2 에 해당한다.

- Pitch계 탄소섬유는 인장강도 등의 물성이 상대적으로 떨어지기 때문에 PAN계에 비해 경쟁력이 낮아 국내에서는 거의 사용되지 않고 있으며 국내 수요 전망을 일본의 Toray사 등에서 수입하고 있는 실정이다. PAN계 탄소섬유 프리프레그는 한국카본, SK Chemical, 선우 등에서 생산하고 있고 생산규모는 35~50만 m^2 (약 50~70톤)/월 정도이다. 탄소섬유 가공제품이나 복합재료 형태로 적은 양을 수출하고 있다.

<그림 4-5> 국내 탄소섬유 수입/수출량의 국가별 비율(2005년)



출처: 서민강 등, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, 고분자과학과 기술, 21(2), 2010

- 국내 탄소소재의 수입규모는 2008년에 약 16만 톤(약 6,821억 원)에 이르고 있으며 탄소섬유 사용량이 세계 6위이고 시장규모와 수요 증가가 선진국 수준을 보이고 있으나 생산

기반을 갖추지 못한 유일한 국가로 남아 있다⁽⁶⁹⁾.

(2) 기술 개발 및 산업 전망

- 탄소섬유와 그 복합재료는 금속재료를 능가하는 고비강도, 비탄성률과 우수한 열전도성 등 특수한 성능을 가지고 있다. 재료의 특징을 살리면서 시장을 확대하기 위해서는 가공법과 재순환을 포함한 전체 비용이 기존에 경쟁관계에 있는 소재들에 비해 우수성을 확보해야 한다.
- 즉, 생산능력의 비교 우위, 가공기술, 원가, 품질, 유통, 고객 등을 포함한 전체적인 질적 향상이 수반되어야만 한다. 이를 통해 제3의 기본소재로 성장할 수 있을 것이다.
- 2011년 8월 11일의 정부 발표에 의하면 우리나라에서도 탄소소재의 조기 산업화를 위한 ‘탄소밸리 구축(탄소소재 기술 집적화)’ 사업이 정부의 예비 타당성 조사를 통과하였으며 항공기, 자동차, 신재생 에너지 등의 핵심소재로 활용하기 위한 국산화 및 산업화를 앞당길 계획이다⁽⁷⁰⁾.
- 특히 정부는 현재 국내의 탄소소재 분야는 선진국과 기술적 격차가 있으나 과거의 실패요인(낮은 경제성, 노하우 부족, 선진국 견제 등)을 개선하여 세계시장진입 가능성이 매우 높다고 평가하고 있다.

- 국내의 탄소소재 국산화(탄소섬유, 탄소섬유 복합체 등)는 자동차, 풍력발전기 등에 소요되는 핵심부품 등 응용기술 개발에 중점을 두고 있으며 Test-bed형 기반구축을 병행하여 추진함으로써 조기에 산업화할 계획이다.

<그림 4-6> 국내 탄소소재의 사용용도



출처: 지식경제부, “꿈의 소재로 부상하는 탄소소재 산업화 시동”, 2011 8월 11일자

(3) 국내 탄소밸리(Carbon Valley) 사업 추진계획⁽⁶⁹⁾

- 한국산업기술평가관리원을 전담기관으로 하고 2011~2015년 (5년간)의 사업기간에, 1) 탄소복합섬유(라지 토우 및 자동차 용 부품 제조기술, Pitch계 탄소섬유 및 단열재 제조기술 등)와 흑연블록 제조기술을 연구개발하고, 2) 관련 분야의 Test-Bed 기반을 구축할 계획이다.

- 이를 위해 지방산업단지로 추진 예정인 전주 친환경 첨단복합단지⁹⁾와 완주 테크노밸리 일대를 탄소밸리 특구⁹⁾로 지정할 계획이며, 또한 타 지역에서 이전하는 기업에 대해서는 세제 혜택, 투자보조금, 고용보조금 등 각종 인센티브를 제공할 계획이다.

9) *전주 친환경 첨단복합단지: 2,049㎡(62만평), 2010~2012년, 사업비 4,391억 원. ** 완주 테크노밸리: 3,198㎡(96만평), 2010~2015년, 사업비 4,200억 원.

제 5 장

결 론

1. 결론

- 그동안 탄소복합섬유는 높은 가격으로 인해 주로 항공우주 및 군사용 목적으로 사용되어 왔으나 1990년대에 세계 냉전체제가 무너진 이후에는 수요 감소로 관련 산업이 침체되었다. 그러나 최근에는 다시 수요가 급증하고 있으며 관련 분야의 기술개발도 큰 활력을 얻고 있다.
- 이는 탄소섬유의 경량, 고강도 특성을 살릴 수 있는 다양한 용도가 개발되어 건축, 콘크리트 구조물, 내진 보강 등의 토목/건축 분야, CNG 탱크, 풍력발전기용 회전날개와 회전자, 플라이휠 등의 대체에너지 분야, 선박 및 차량 등의 고속 운송기기 분야, 해양 개발 및 심해저 유전 채굴 분야, 의료기기 분야, 전기전도 및 초내열 분야 등에서 수요가 크게 확대되고 있기 때문이다.
- 구조재료용으로 사용되는 탄소섬유는 주로 PAN 전구체 섬유로부터 제조되고 있는데 그 인장강도가 현재는 탄소 간 결합의

이론적 값의 10% 수준에 머물러 있다. 따라서 탄소섬유의 활용 분야와 활용도를 높이기 위해서는 물성을 향상시키기 위한 보다 광범위한 연구가 이루어져야 할 것이다.

- 국내의 경우는 항공기 부품 분야에서 탄소복합재료의 연구개발이 진행되고 있으나 나머지 분야에서는 연구개발이 활발하지 못한 실정이다. 탄소복합재료 시장도 경제적인 규모에 이르지 못하여 중간원료를 생산하는 2개 업체가 국내시장의 90% 이상을 점유하고 있고 국내 탄소섬유 수요의 대부분을 일본으로부터의 수입에 의존하고 있는 실정이다.
- 그러나 복합소재로서의 탄소복합재료는 시장 전망이 매우 밝고 경제적, 산업적 파급효과가 매우 큰 분야이며 향후에는 그 적용 분야가 더욱 확대될 것으로 예상되고 있다. 국내의 연구개발 기반 구축과 산업 개발 및 상용화를 위해서는 관련 연구인력 확보와 함께 상용화 및 응용기술 개발을 위한 정부와 학계 및 산업계의 적극적인 지원과 협력체제 구축이 필요하다.

2. 정책제언

- 탄소섬유는 우주항공 산업의 소재로서 뿐만 아니라 자동차, 전자, 광학, 에너지 및 의학 분야 등 거의 모든 산업 분야에 응용할 수 있다. 또한 기존 산업의 고도화뿐만 아니라 차세대 신산

업 분야의 소재로서 그 응용 가능성이 무한하기 때문에 관련 분야에 대한 기술개발이 절실히 요구된다. 따라서 일본처럼 산학연정 협력체계의 구축을 통해 이 분야의 기술 개발에 노력해야 할 것이다.

- 차세대 자동차에 탄소섬유 복합체를 사용하여 경량화를 이루게 되면 자동차의 연료 소모량을 혁신적으로 저감할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 자동차산업에서 탄소섬유를 본격적으로 이용하기 위해서는 자동차산업에 적용하기에 적합한 탄소섬유 물성(인장강도 1.73MPa, 탄성률 172GPa, 신도 1% 이상)을 가져야 하며 탄소섬유의 생산량 증대를 통해 현재 15달러/파운드 수준인 가격을 3~5달러/파운드까지 낮추어야 할 것이다.
- 예를 들면, 미국에서 매년 생산되는 1,300만 대의 자동차와 경트럭에서 1대 당 10~100kg의 탄소섬유를 소비하면 탄소섬유 수요는 5~50배 증가할 것이다. 이와 같은 급속한 수요 확대를 위해서는 탄소섬유의 저가화가 필수적이다. 현재 탄소섬유의 탄화공정에서는 기존 기술대비 20%의 비용 절감이 가능한 신기술이 등장하였으나 탄소섬유 전체의 비용 저감을 위해서는 전체 비용 중 43%를 차지하는 전구체 섬유비용(3.78달러/파운드)의 저가화가 시급하다.
- PAN 섬유가격은 85센트/파운드이고 BP Amoco Chemicals사의 Amlon 수지를 사용한 용융 PAN 섬유는 60~75센트/파운드이다. 셀룰로오스 다음으로 풍부한 신재생 자원인 리그닌은 이들

보다도 훨씬 저렴하다. 이와 같은 저가의 전구체 섬유로부터 적정한 물성을 지닌 탄소섬유의 제조기술을 개발하면 미래 탄소섬유 산업의 전망이 매우 밝을 것으로 기대된다.

- 앞으로 수년 내에 CNT 섬유의 상용제품이 나오려면 CNT 복합체 섬유의 경우와 마찬가지로 연구능력의 개선과 함께 보다 현실적인 생산수단의 개발 및 생산성 향상이 요구된다. CNT 섬유에 대한 정부와 산업계의 많은 투자가 요구되며 학계 및 연구계의 많은 관심과 연구가 필요한 상황이다.
- 한편, 탄소복합섬유 중 겔방사된 PAN/탄소나노튜브(CNT) 섬유는 차세대 탄소섬유 전구체로서 큰 가능성을 보여주고 있다. CNT는 PAN과 우수한 상호작용을 보이며 겔방사공정은 PAN계 섬유에 CNT를 분산 및 박리시키고 고배향성을 부여하는 공정으로 이용되고 있다.
- 섬유의 인장강도는 섬유직경이 작아짐에 따라 증가한다. 현재 탄소섬유의 가장 작은 직경은 약 $5\mu\text{m}$ 이지만 이보다 훨씬 작은 직경($<1\mu\text{m}$)의 탄소섬유가 해도사(islands-in-a-sea) 형태의 이성분 방사를 접목시킨 겔방사기술로 제조할 수 있다. 겔방사와 이성분 섬유방사 공정을 결합하고 작은 직경의 고순도 CNT를 이용하면 탄소섬유의 인장강도와 탄성률을 50% 이상 향상시킬 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 한국섬유산업연합회, “최신 섬유기술 동향”, 정보자료, 2007
2. E. Fitzer, “Carbon Fibers and Their Composites”, Springer, Berlin, 1985
3. S. Kim, Y. Jung, and S. J. Park, “Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314, 2008
4. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, “Novel porous carbons synthesized from polymeric precursors for hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008
5. J. B. Donnet and R. C. Bansal, “Carbon Fibers”, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1990
6. M. M. Schwartz, “Composite Materials Handbook”, McGraw-Hill, New York, 1992
7. S. J. Park, “Carbon Materials”, Daeyoungsa, Seoul, 2006
8. J. B. Donnet and R. C. Bansal, “Carbon Fibers”, Marcel Dekker, New York, 1984
9. 서민강, 박수진, “탄소섬유 제조방법 및 응용분야”, *고분자과학기술*, 21(2), 2010
10. KISTI, “초고온 탄소복합재료”, 2009
11. Z. Wangxi, L. Jie, and W. Gang, “Evolution of structure and

- properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers", *Carbon*, 41, 2003
12. P. Bajaj, "Manufactured Fibre Technology", V. B. Gupta and V. K. Kothari, Eds., Chapman & Hall, New York, p.406, 1997
 13. V. B. Gupta and V. K. Kothari, "Manufactured Fibre Technology", Chapman & Hall, London, 1997
 14. D. D. Edie and R. J. Deifendorf, "Carbon-Carbon Materials and Composites", NASA Reference Publication 1254, Chapter 2, 1992
 15. R. Bacon and T. N. Hoses, "High Performance Polymers, Their Origin and Development", Elsemer, New York, 1986
 16. Y. M. Kim, NanoTechnics, Patent 10-2004-0088578, 2002
 17. N. N. Bui, B. H. Kim, K. S. Yang, M. E. D. Cruz, and J. P. Ferraris, "Activated carbon fibers from electrospinning of polyacrylonitrile/pitch blends", *Carbon*, 47, 2009
 18. B. H. Kim, N. N. Bui, K. S. Yang, et al., "Electrochemical properties of activated polyacrylonitrile/pitch carbon fibers produced using electrospinning", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30, 1967, 2009
 19. B. H. Kim, K. S. Yang, M. E. D. Cruz, and J. P. Ferraris, PCT/KR2009/006454, 2009
 20. Hisashi Tamai et al., "Highly Mesoporous Carbon Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors", *Electrochemical and Solid State Letters*, 6, 2003

21. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, "Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer", *Science*, 313, 2006
22. L. Ji, K.-H. Jung, A. J. Medford, and X. Zhang, "Electrospun polyacrylonitrile fibers with dispersed Si nanoparticles and their electrochemical behaviors after carbonization", *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2009
23. B. H. Kim, K. S. Yang, and H.-G. Woo, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, p.3331, 2010
24. G. Y. Oh, Y. W. Ju, M. Y. Kim, H. R. Jung, H. J. Kim, and W. J. Lee, *Science of the Total Environment*, 393, p.341, 2008
25. J. S. Speck, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, "Structure and intercalation of thin benzene derived carbon fibers", *Journal of Crystal Growth*, 94, p.834, 1989
26. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg, "Graphite fibers and filaments", Springer-Verlag, Berlin, 1988
27. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, "Effect of oxidation inhibitor on the low energy tribological behavior of carbon - carbon composites", *Carbon*, 40, p.835, 2002
28. M. J. Mathews and S. R. Swanson, "Characterization of the interlaminar fracture toughness of a laminated carbon/epoxy composite", *Composites Science and Technology*, 67, p.1489,

2007

29. J. Bijwe and R. Rattan, "Influence of weave of carbon fabric in polyetherimide composites in various wear situations", *Wear*, 263, p.984, 2007
30. X. Zhang, X. Pei, and Q. Wang, "Friction and wear properties of combined surface modified carbon fabric reinforced phenolic composites", *European Polymer Journal*, 44, p.2551, 2008
31. K. Naito, Y. Tanaka, J. M. Yang, and Y. Kagawa, "Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers", *Carbon*, 46, p.189, 2008
32. H. G. Chae, T. V. Sreekumar, T. Uchida, and S. Kumar, "A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber", *Polymer*, 46, p.10925, 2005
33. 채한기, 이성호, 구본철, 박민, 김준경, "탄소복합섬유 개발동향", *고분자과학과 기술*, 21(2), 2010
34. T. Dumitrica, C. M. Landis, and B. I. Yakobson, "Curvature-induced polarization in carbon nanoshells", *Chemical Physics Letters*, 360, p.182, 2002
35. H. G. Chae and S. Kumar, "Making Strong Fibers", *Science*, 319, p.908, 2008
36. H. G. Chae, M. L. Minus, and S. Kumar, "Oriented and

- exfoliated single wall carbon nanotubes in polyacrylonitrile", *Polymer*, 47, p.3494, 2006
37. H. G. Chae, Y. H. Choi, M. L. Minus, and S. Kumar, "Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber", *Composites Science and Technology*, 69, p.406, 2009
 38. H. G. Chae, M. L. Minus, A. Rasheed, et al., "Stabilization and carbonization of gel spun polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite fibers", *Polymer*, 48, p.3781, 2007
 39. Z. Wang, P. Ciselli, and T. Peijs, "The extraordinary reinforcing efficiency of single-walled carbon nanotubes in oriented poly(vinyl alcohol) tapes", *Nanotechnology*, 18, p.455709, 2007
 40. M. L. Minus, H. G. Chae, and S. Kumar, "Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol)", *Polymer*, 47, p.3705, 2006
 41. J. D. Brooks and G. H. Taylor, "The formation of graphitizing carbons from the liquid phase", *Carbon*, 3, p.185, 1965
 42. R. J. Deifendorf and D. M. Riggs, U.S. Patent No. 4, 208, 267, 1980
 43. I. Mochida, S. H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai, K. Yokogawa, "Microstructure of mesophase pitch-based carbon fiber and its control", *Carbon*, 34, p.941, 1996
 44. R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire,

- Y. Chen, J. Chen, and R. C. Haddon, *Applied Physics Letters*, 75, p.1329, 1999
45. W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology*, 69, p.1486, 2009
46. T. Cho, Y. S. Lee, R. Rao, et al., "Structure of carbon fiber obtained from nanotube-reinforced mesophase pitch", *Carbon*, 41, p.1419, 2003
47. G. W. Lee and S. Kumar, "Dispersion of nitric acid treated SWNTs in organic solvents and solvent mixtures", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, p.17128, 2005
48. B. Vigolo, A. Penica, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes", *Science*, 290, p.1331, 2000
49. A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman, *Nature*, 423, p.703, 2003
50. K. Jiang, Q. Li, and S. Fan, "Spinning Continuous Carbon Nanotube Yarns", *Nature*, 419, p.801, 2002
51. Ya-Li Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, "Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapour Deposition Synthesis", *Science*, 304, p.276, 2004

52. Q. Li, Y. Li, X. Zhang, S. B. Chikkannanavar, Y. Zhao, A. M. Dangelewicz, L. Zheng, S. K. Doorn, Q. Jia, D. E. Peterson, P. N. Arendt, and Y. Zhu, "Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers", *Advanced Materials*, 19, p.3358, 2007
53. K. R. Atkinson, S. C. Hawkins, C. Huynh, C. Skourtis, J. Dai, M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, and R. H. Baughman, "Multifunctional carbon nanotube yarns and transparent sheets: Fabrication, properties, and applications", *Physica B*, 394, p.339. 2007
54. <http://www.nanocomptech.com>
55. L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, J. E. Fischer, R. E. Smalley, et al., "Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers", *Science*, 305, p.1447, 2004
56. S. Zhang, K. K. K. Koziol, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, "Macroscopic fibers of well-aligned carbon nanotubes by wet coagulation", *Small*, 4, p.1247, 2008
57. V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, H. Fan, W. W. Adams, R. H. Hauge, J. E. Fischer, Y. Cohen, Y. Talmon, R. E. Smalley, and M. Pasquali, *Nature Nanotechnology*, 4, p.830, 2009

58. K. Liu, Y. Sun, R. Zhou, H. Zhu, J. Wang, et al., "Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method", *Nanotechnology*, 21(4), 045708, 2010
59. H. Peng, D. Chen, J. U. Huang, S. B. Chikkannanavar, J. Hanisch, M. Jain, D. E. Peterson, S. K. Doom, Y. Lu, Y. T. Zhu, and Q. X. Jia, *Physics Review Letter*, 101, 145501, 2008
60. K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cuniff, M. Sennett, and A. Windle, "High-performance carbon nanotube fiber", *Science*, 318, p.1892, 2007
61. <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/34424>
62. K. Mylvaganam and L. C. Zhang, "Ballistic resistance capacity of carbon nanotubes", *Nanotechnology*, 18, 475701, 2007
63. <http://www.nanotech-now.com/UTDallas-release-06112003.htm>
64. 정대형, "日, 자동차에 탄소섬유 부품을 쓸 수 밖에 없는 까닭은", 나고야무역관, 2010년 7월 2일
65. 세계해외한인무역협회, "탄소섬유가 뜰 수밖에 없는 이유", 2010년 5월 13일
66. <http://www.zoltek.com/carbonfiber/future.phd>.
67. 현대경제연구원, "한국을 이끌 9대 부품소재산업", VIP Report, 통권 387호, 2009
68. G. Savage, "Failure prevention in bonded joints on primary load bearing structures", *Engineering Failure Analysis*, 14, p.321, 2007

69. 지식경제부, “꿈의 소재로 부상하는 탄소소재 산업화 시동”, 보도자료, 2011년 8월 11일 자

저자소개

오창섭

- 한양대학교 화학공학과 졸업 공학사
- 미국 일리노이 주립대학교 에너지공학과 M.S.
- 충북대학교 화학공학과 공학박사
- 전 한국에너지기술연구원 책임연구원
- 현, 호서대학교 화학공학과 겸임교수
- 현, 한국과학기술정보연구원 전문연구위원
- 저서 : 재생에너지 개발을 통한 에너지안보 향상전략 등 KISTI
발행 기술동향분석보고서 다수
축매연소기술동향
포트란 프로그램(대학교재)
화학공학의 이해(대학교재)
기초공학개론(대학교재)

김영철

- 서울대학교 공과대학 원자력공학과 졸업 공학사
- 프랑스 ENSIEG/INPG 공학박사, INSTN 기술사
- 전, 한국원자력연구원 책임연구원
- 현, 한국과학기술정보연구원 전문연구위원
- 저서 : 재생에너지, 기후변화대책, 기후변화 적응, 저탄소 에너지
기술, 녹색 성장, 탄소배출권, 탄소시장, CCS, CDM, ETS,
바이오매스에너지, 바이오연료, 풍력 및 태양에너지, 고속
로, 원자력 등 한국과학기술정보연구원 발행 기술동향보고
서 다수

요 약

산업의 발달과 함께 재료 특성의 향상에 대한 요구가 꾸준히 제기되고 있으며 이에 따라 기존 재료보다 가벼우면서도 우수한 강도와 기능적 특성을 가진 신소재 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

탄소복합섬유는 복합재료의 대표적인 사례로서 탄소섬유의 뛰어난 성형성과 고온에서의 높은 강도를 조합하여 목적에 맞게 설계된 고기능성 재료이다. 특히 경량, 고강도의 구조재로서 또한 강화재로서 탄소섬유를 사용하여 우주항공, 군사, 스포츠레저, 건축자재 등 첨단산업의 기능성 핵심소재로 이용되고 있다.

이러한 탄소섬유는 제조공정이 다단계이면서 또한 까다롭기 때문에 미국, 일본, 유럽의 일부 회사 이외에는 아직까지 양산하지 못하고 있으며 또한 이들 선진국은 첨단기술의 유출에 민감하여 외국으로의 수출을 규제하고 있다.

이러한 상황을 고려하면 우리나라도 시장성이 큰 탄소 연속섬유 제조 기술의 개발을 위한 대책을 마련해야 하며 향후 반도체 산업 등에 미치는 영향 등을 조기에 파악하여 대책을 세워야만 한다.

본 연구에서는 탄소섬유의 개요, 탄소섬유 제조기술, 탄소복합섬유 기술개발 현황, 국내외 산업동향 및 시장 전망 등을 포함하여 탄소섬유의 전반적인 기술개발동향을 분석하고 우리의 기술개발방향과 산업 육성전략 및 기업의 미래 대응전략 마련에 참고할 수 있는 자료를 생산하였다.