

PAN계 탄소섬유의 활성화 온도에 따른 표면구조의 변화 및 흡착 특성

박수진[†] · 김기동

한국화학연구소 화학소재연구단

(1998년 8월 5일 접수)

Influence of Activation Temperature on Surface Structure Changes and Adsorption Properties of PAN-based Carbon Fibers

Soo-Jin Park[†] and Ki-Dong Kim

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received August 5, 1998)

요약: 본 연구에서는 산화 처리된 PAN계 탄소섬유를 사용하여 700, 800, 900 및 1000 °C의 온도로 2시간동안 CO₂를 유입 기체로 하여 각각 활성화시켰다. 이렇게 제조된 활성 탄소섬유의 흡착 특성을 활성화 온도에 따라 연구하였다. 활성 탄소섬유의 표면 특성은 N₂ 기체 흡착에 따라 측정하였으며, 그 표면 성질은 pH 및 Boehm의 선택중화법에 따른 표면 산도 및 표면 염기도를 측정하였다. 활성 탄소섬유의 BET 비표면적, 총 기공 부피 및 기공 크기 분포도 등은 활성화 온도에 따라 많은 차이를 나타내었으며, 본 실험의 활성화 조건 중 1000 °C에서 활성화시킨 활성 탄소섬유의 BET 비표면적, 총 기공 부피가 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 활성화 온도는 활성 탄소섬유의 표면 성질에도 많은 영향을 주는데 활성화 온도가 800 °C 이하인 경우 활성 탄소섬유의 표면 성질은 약한 산성을 띠며, 900 °C 이상의 고온에서 활성화된 활성 탄소섬유는 염기성을 나타내었다.

ABSTRACT: In this work, a series of activated carbon fibers have been prepared by CO₂ activation of oxidized PAN-based carbon fibers at 700, 800, 900 and 1000 °C for 2 hrs, respectively. The adsorption properties of the activated carbon fibers (ACFs) were studied as a function of the heat treatment temperature (HTT). The ACFs were characterized by N₂ gas adsorption and pH value and acid-base values of the carbon surfaces. As a result, ACFs showed different BET surface areas, total pore volumes and pore size distributions, depending on activation conditions. Among them, the condition derived from temperature at 1000 °C for 2 hrs gave the highest BET surface area, total pore volume. When the activation temperature was less than 800 °C, the surface of ACFs have been developed in acidic nature, but basic properties have increased in increasing the HTT at higher than 900 °C.

Keywords: carbon fiber, activation, adsorption property, surface property.

서 론

고성능 고분자 복합재료의 강화재로 주로 사용되는 탄소섬유의 고강도, 고탄성률, 경량, 우수한 피로 저항, 마찰 및 마모 저항, 낮은 열팽창과 높은 열 및 전

기 전도성 등은 기존의 금속이나 합금 등의 구조 재료용 대체 물질로 현재 활발히 연구, 개발되고 있다.¹ 이러한 탄소섬유의 개발 및 응용은 최근 환경오염에 대한 관심이 집중되면서 액상 및 기상 오염원에 대한 제거와 그에 맞는 흡착제의 개발로 확대되고 있

다. 일반적으로 사용되고 있는 실리카겔, 알루미늄겔 또는 합성 제올라이트, 이온교환 수지 등은 그 구조 자체가 불포화 결합 형태의 무기질 흡착제로서 흡착 능력의 기준이 되는 기공 구조가 충분히 발달되어 있지 않지만, 포화 결합 형태의 천연 유기질 흡착제로서의 활성 탄소섬유는 그 제조 방법과 조건에 따라 많은 미세기공의 발달과 더불어 흡착 표면적이 급격히 증가하여 흡착제로서의 성능 뿐만 아니라 경제적인 물리, 화학적 재생 공정에 의해 재활용이 가능하다.^{2,3} 일반적으로 활성 탄소에 비해 활성 탄소섬유가 흡착제로서 그 흡착 성능이 우수한데, 이는 활성화 공정을 통해 발달하는 기공 구조가 거의 미세기공으로 이루어져 있어 그 흡착 표면적이 활성 탄소에 비해 훨씬 크고 내부 기공이 모두 외부 표면으로 직접 연결되어 흡착 속도가 대단히 빠르기 때문이라고 사료된다.^{4,5} 흡착제에 의한 흡착은 표면에 발달된 미세기공 채움 현상으로서⁶ 그 흡착량은 흡착제 내부의 미세기공의 모양과 부피에 의존한다고 알려져 있다. 또한, 활성화 온도에 의해 방향족성 평판 구조를 갖는 활성 탄소 표면의 말단 탄소 원자가 활성화 되어 산소, 수소 또는 황과 같은 다른 원자들과 반응하여 여러 가지 표면 관능기를 형성하게 된다.^{7,8} 이러한 표면 관능기에 의한 표면 성질은 그 흡착 성능에도 많은 영향을 주어 극성을 띠는 유·무기 흡착질에 대하여 선택적으로 우수한 흡착 특성을 보여줄 수 있다.⁹⁻¹² 그러나, 이러한 표면 관능기의 생성 메카니즘은 아직 밝혀져 있지 않으며, 본 연구에서는 이러한 활성 탄소섬유의 활성화 온도에 따른 표면구조의 변화 및 표면 성질을 통해 그 흡착 특성을 알아보려고 한다.

실 험

활성 탄소섬유의 제조. 활성 탄소섬유의 제조를 위해 국내 태광 산업에서 제조한 Oxy-PAN섬유를 사용하였다. Oxy-PAN섬유의 탄소 함량을 높이기 위해 먼저 1100 °C, 질소 분위기에서 약 2시간동안 전기로에서 탄화시킨 후 완전히 건조하였다. 탄화된 탄소섬유를 활성화시키기 전 700, 800, 900 및 1000 °C의 활성화 온도에 따라 각각 10 g씩 4개의 시료를 준비하였다. 각 시료에 대한 승온 속도는 5 °C/min으로 2시간동안 활성화시켰으며, CO₂를 활성화 기체로 하

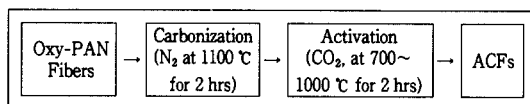


Figure 1. Manufacturing process for activated carbon fibers.

여 70 mL/min의 유입 속도로 일정하게 흘려 주었다. 이렇게 제조된 각각의 활성 탄소섬유를 증류수로 2~3차례 세척한 후 완전히 건조시켜 흡착 특성 실험에 사용하였다. 활성화 온도에 따라 각각 ACF-700, ACF-800, ACF-900 및 ACF-1000으로 표시하였으며, 본 실험에 사용된 활성 탄소섬유의 제조 공정을 Fig. 1에 간단히 도시하였다.

표면 성질.

pH 측정: 서로 다른 활성화 온도에 따라 제조한 활성 탄소섬유의 pH는 ASTM D3838에 따라 측정하였다. 건조시킨 각각의 활성 탄소섬유 약 0.5 g를 100 °C에서 끓인 증류수 20 mL에 첨가한 후 12시간 이상 진탕한 후 각 용액을 여과시켜 그 상등액의 pH를 Hanna Instrument사의 HI 9210 N, pH-meter로 측정하였다.

표면 산도 및 표면 염기도 측정: 활성화 온도에 따라 각각의 활성 탄소섬유의 표면에 형성된 산소 화합물에 의한 표면 산도 및 표면 염기도는 Boehm의 선택 중화법에¹³ 따라 측정하였다. 먼저 표면 산도의 측정에 있어서는 각 시료를 정확히 1.0 g를 취하여 250 mL 삼각 플라스크에 옮긴 후 0.1 N NaOH용액 100 mL를 각각의 플라스크에 첨가하였다. 이후 공기 중의 산소에 의한 자동 산화를 방지하기 위하여 완전히 밀봉한 뒤 48시간 이상 진탕하였다. 진탕액을 membrane filter로 여과하여 그 상등액 20 mL를 0.1 N HCl용액으로 적정하였다. 표면 염기도의 측정도 표면 산도 측정과 같은 과정에 따라 진행하였으며, 다만 시료 첨가 용액은 0.1 N HCl로 적정 용액을 0.1 N NaOH로 하였고, 이때 지시약으로는 페놀프탈레인 표준 용액을 각각 사용하였다.

흡착 비표면적 및 기공 구조: 제조한 활성 탄소섬유의 흡착 비표면적과 기공 크기 분포도 등은 일반적으로 사용되는 BET방법에¹⁴ 따라 분석하였다. 먼저 각 시료들을 573 K에서 시료 내 잔류 압력이 10⁻³ Torr가 될 때까지 약 5~6시간동안 degassing시킨 후,

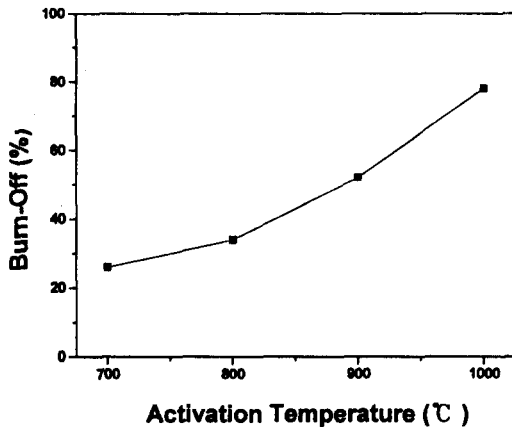


Figure 2. Burn-off as a function of temperature for PAN-based carbon fibers activated by CO_2 at various temperatures.

77K에서 상대 압력 (P/P_0)에 따른 N_2 기체의 흡착량을 측정한 다음 BET식을 이용해 비표면적, 기공 크기, 평균 기공 직경, 총 기공 부피 등을 측정하였으며, BJH¹⁵ 비표면적과 BET 흡착 비표면적의 비에 따른 중기공 분율을 각각 계산하였다.

결과 및 고찰

수율. 고온 활성화에 따른 활성 탄소섬유의 수율은 일반적으로 활성화 온도가 증가할수록 감소하였다. 이것은 Fig. 2의 온도에 따른 Burn-off(%)에서 나타난 바와 같이 1100 °C에서 고온 탄화를 한 후, 비교적 낮은 온도인 700 및 800 °C에서 활성화하였을 경우 26, 34%의 비교적 낮은 Burn-off를 보였으며, 900 및 1000 °C에서는 각각 52%, 78%로 상당히 증가하였다.

pH 및 표면 산도, 표면 염기도. 활성화 온도는 탄소섬유 표면의 성질에도 영향을 주는데, Table 1에서 나타난 바와 같이 800 °C 이하의 온도에서 활성화할 경우 대체로 pH 7에 가까운 약한 산성을 띤 중성의 성질을 가지는데 비해 900 °C 이상의 고온 활성화에서는 pH가 점차 증가한 염기성을 띠게 됨을 알 수 있다. 이것은 활성화 온도가 증가함에 따라 탄소섬유 표면의 탄소-산소 표면 관능기가 점차 안정화되어 약한 전자 받게 공명 탄소 구조 (electron ac-

Table 1. Effect of Temperatures on the Surface Properties of an ACFs

samples	pH	acid values ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	base values ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)
ACF- 700	6.85	121.8	54.5
ACF- 800	6.92	109.5	87.2
ACF- 900	7.75	45.7	184.3
ACF-1000	8.02	28.4	247.8

ceptor resonance carbon structure)가 전자 주체 공명 구조 (electron donor resonance structure)로 전환된다고 사료된다. Bansal 등은¹⁶ 화학적 또는 물리화학적 전 처리에 의해 형성되는 탄소 표면의 염기성 관능기로 chromene 이나 pyrone 등의 구조를 가짐을 제안하였다. 한편, 최근 Leony Leon 등은¹⁷ 본 실험과 같은 고온 활성화의 경우 탄소 원자 자체가 전자쌍 주체에 의한 Lewis 염기성을 띠게 된다고 제안하였다. 두 보고를 종합하여 볼 때, 본 실험을 통한 이러한 탄소섬유 표면의 pH 변화는 극성을 띠는 유·무기 흡착질에 대해 선택적으로 우수한 흡착 특성을 가질 수 있다고 사료된다.

온도의 변화에 따른 활성 탄소섬유의 표면 성질은 표면 산도 및 표면 염기도의 측정을 통해 정확히 알 수 있다. 실험에 사용된 Boehm의 선택 중화법에 의한 표면 산도는 농도가 다른 여러 가지 염기성 용액의 선택적인 중화 성질을 이용하여 탄소 표면의 탄소-산소 화합물의 정성 분석이 가능하다. 일반적으로 탄소체 표면에 형성되는 산성 관능기로는 carboxyl, lactone 및 phenol기 등을 들 수 있으며, 0.1 N NaOH에 의해 중화된 산도 값을 이들 표면 관능기의 산도로 나타낼 수 있다. 표면 염기도 또한 처리 용액을 바꾸어 적정하여 구할 수 있다. Table 1에 나타난 바와 같이 700 °C에서 활성화된 활성 탄소섬유의 표면 산도 값이 가장 크게 나타났으며 온도가 증가할수록 표면 산도는 점차 감소하였다. 이와 반대로 표면 염기도의 경우 1000 °C의 고온 활성화의 경우 가장 크게 나타났으며 pH값에 대해 수치적으로 그 표면 특성 분석이 가능함을 알 수 있었다.

표면구조 분석 및 흡착 특성. 각 시료들의 비표면적과 총 기공 부피, 미세기공 부피, 평균 기공 직경 등은 N_2 기체 흡착에 의한 BET 방법에 따라 측정하

Table 2. Adsorption Characteristics of the CO₂-ACFs from Different Temperatures

samples	burn-off ^a (%)	micropore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	total pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	mean pore diameter (Å)	BET surface area (m ² ·g ⁻¹)	BJH surface area (m ² ·g ⁻¹)	mesopore ratio ^b (%)
ACF-700	26.3	0.02	0.14	140.1	229	175	76.4
ACF-800	33.8	0.18	0.32	49.4	476	198	41.6
ACF-900	51.9	0.54	0.58	17.1	1271	86	6.8
ACF-1000	78.2	0.63	0.66	17.3	1522	69	4.5

^a Loss in weight for each temperatures. ^b Area fraction of BJH surface area/BET surface area × 100(%).

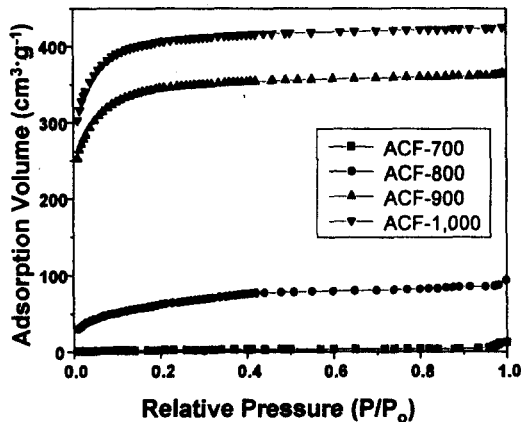


Figure 3. Volume of N₂ adsorbed at 77 K on activated carbon fibers for the relative pressure.

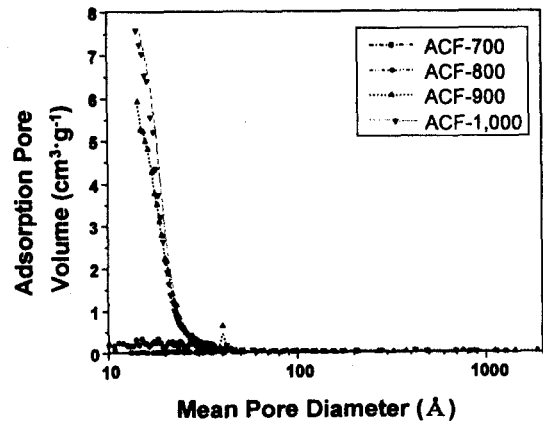


Figure 4. Pore size distribution of activated carbon fibers.

였으며, BJH 식에 의한 흡착 표면적과 중기공 분율 (mesopore ratio) 등을 Table 2에 나타내었다. 800 °C 이하의 온도에서 활성화시킨 활성 탄소섬유 표면에 형성된 기공 크기는 IUPAC 분류 기준에 따라¹⁸ 대체로 50 Å 이상의 중기공 (mesopores)이었으며, 이에 따른 총 기공 부피와 흡착 표면적도 크게 발달하지 못하였으며, 온도가 증가할수록 20 Å 이하의 미세기공 (micropores)이 발달하면서 총 기공 부피와 흡착 표면적도 크게 증가하였다.

Fig. 3의 각 시료에 대한 흡착 등온선에서 상대 압력에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 살펴 보았으며, 활성화 온도 차이에 따른 각 시료의 흡착량의 차이를 확실히 알 수 있다. BET 분류 방법에 따른 각 시료에 대한 흡착 등온선의 형태를 살펴보면, ACF-700의 경우 Type III 형태의 무기공 (nonpores)이나 대기공 (macropores)에서 나타나는 흡착 거동을 보이며, ACF-800은 BET-model로 불리는 중기공이 우세한

Type II의 형태를, ACF-900과 ACF-1000은 미세기공이 발달한 흡착체에서 나타나는 Type I의 흡착 거동을 보임을 알 수 있다. ACF-900 및 ACF-1000에서 나타나는 이러한 흡착 특성은 상대 압력이 0.5 이상에서는 흡착량이 일정하게 유지되어 흡착 평형에 도달하게 되며, 초기의 낮은 상대 압력에서의 흡착은 미세기공 채움 이론에 따른 탄소섬유 표면에 서 일어나는 단분자층 흡착임을 알 수 있다.³

한편, 각 시료의 기공 크기 분포도를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 ACF-700의 경우 기공 구조는 거의 발달하지 않았으며, ACF-800의 경우 대체로 중기공이 우세한 기공 구조를, ACF-900 및 ACF-1000과 같이 고온 활성화의 경우 미세기공의 발달이 우세함을 알 수 있다. 즉, 활성화 온도가 증가함에 따라 무기공에서 중기공으로 다시 900 °C 이상에서는 미세기공의 발달이 우세하며 이로 인한 비표면적의 증가를 확인할 수 있다.

결 론

본 실험에서는 고분자 복합재료의 강화재로 많이 쓰이는 PAN계 탄소섬유를 이용하여 활성 탄소섬유를 제조하였다. 또한, 활성화 온도에 따른 활성 탄소섬유의 표면 성질과 기공 구조의 변화를 pH, 표면 산도, 표면 염기도 및 N₂ 기체 흡착 실험을 통해 알아보았다. CO₂ 기체를 산화제로 하여 700 °C에서 1000 °C의 다양한 온도로 약 2시간동안 활성화시켰다. 이러한 활성화 온도의 변화는 활성 탄소섬유의 표면 구조의 변화뿐만 아니라 표면 성질에도 영향을 주어 흡착제로서 활성 탄소섬유의 고유한 흡착 특성을 부여하게 됨을 알 수 있었다. 즉, 활성화 온도가 높아질수록 흡착 성능의 기준이 되는 기공 구조의 발달이 활발해 지며, 이렇게 형성된 기공의 크기는 대체로 20 Å 이하의 미세기공이 우세함을 알 수 있다. 또한 온도에 따른 표면 성질의 변화에 있어서도, 900 °C 이상의 고온 활성화의 경우 탄소섬유 표면의 탄소-산소의 공명 구조체가 점차 안정화되어 전자쌍 주개 (electron pair donor)에 의한 Lewis 염기성을 띠게 된다. 따라서, 본 실험을 통하여 활성화 온도가 900 °C를 조건으로 전자쌍 주개-받게로의 공명 구조의 변화가 나타남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York, 1990.
2. W. C. Chan, *Die Angew. Makro. Chem.*, **213**, 3724 (1993).
3. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 46 (1998).
4. M. Suzuki, *Carbon*, **32**, 577 (1994).
5. I. N. Ermolenko, I. P. Lyubliner, and N. V. Gulko, "Chemically Modified Carbon Fibers", VCH, Weinheim, 1990.
6. M. M. Dubinin, "Progress in Surface and Membrane Science", Academic Press, New York, 1975.
7. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
8. M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, and A. Dekanski, *Carbon*, **35**, 1047 (1997).
9. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, and A. Swiatkoeski, *Carbon*, **35**, 12 (1997).
10. S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Hallilop, and J. A. F. Macdonald, *Carbon*, **35**, 1361 (1997).
11. C.-C. Leng and N. G. Pinto, *Carbon*, **35**, 1375 (1997).
12. M. Jaroniec and R. Madey, "Physical Adsorption on Heterogeneous Solids", Elsevier, Amsterdam, 1988.
13. H. P. Boehm, W. Heck, and R. Sappok, *Angew. Chem.*, **76**, 742 (1964).
14. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
15. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
16. R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York, 1988.
17. C. A. Leony Leon, J. M. Solar, V. Calemma, and L. R. Radovic, *Carbon*, **30**, 797 (1993).
18. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).