

## 오존으로 처리한 활성탄소섬유의 표면 및 흡착특성

고경열, 김철규\*, 유승곤  
충남대학교 화학공학과, 대전산업대학교 환경공학과\*

### Surface and adsorption characteristics of activated carbon fibers treated with ozone.

K.R.Ko, \*C.G.Kim, S.K.Ryu

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Taejon 305-764, KOREA  
\*Dept. of Environ. Eng., Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, KOREA

#### 서 론

활성탄소섬유는 흡착능력에서 기존의 어떤 흡착제보다도 월등할 뿐만 아니라 섬유로서의 특성을 그대로 보유하고 있어서 얇고 가벼우면서도 투과저항이 적다. 따라서 섬유표면에 적절한 기능성기들을 도입시켜 주름으로서 선택적 흡착능과 이온교환능이 우수한 특수천으로 제조하여 여과 기능을 동시에 부여할 수 있는 등 그 응용이 대단히 넓어 새로운 다기능성 소재로의 개발이 가능하다.

최근까지의 탄소섬유에 대한 오존의 처리는 주로 기상산화에 의해 표면을 개질 할 목적으로 이루어졌다. 일반적으로 기상에서의 반응은 매우 격렬하여 심각한 저등화의 원인이 되며, 탄소표면의 과침윤이 발생한다. 그러나 대개의 액상산화반응은 온화하게 일어나서 과침윤이나 탄소섬유의 저등화가 일어나지 않는다.[1]

본 연구에서는 새로운 방법으로서, 용액상에서 오존을 이용하여 활성탄소섬유를 산화처리함으로써 표면특성과 기공구조의 발달을 효과적으로 얻고자 하는데 목적이 있다.

#### 실 험

피치계 활성탄소섬유 ( A-7, AD,ALL Co. Japan ) 를 110°C에서 24시간 건조시킨 후, 반응개시 30분전에 농도를 조절된 NaOH용액속에서 30분동안 soaking시킨 후, 여러가지 조건으로 오존처리하였다. Fig.1은 오존에 의한 산화장치이다. 처리후의 시료는 산성용액으로 중화처리하고 증류수로 세척한 다음 oven에서 건조시켰다. N<sub>2</sub> 등은 흡착곡선은 77°K에서 부피측정법으로 얻어졌다.(Autosorb-1, Quantachrome) ACF의 표면에 형성된 산소화합물에 의한 표면산도는 Boehm의 선택중화법 (Metrohm titroprocessor Model 602 ) [2]에 의해 얻어졌다. 표면관능기의 관찰은 FT-IR spectrophotometer ( Model IFS88, Burker )에 의해 이루어졌다. TGA/DSC와 SEM분석을 하였고, 요오드 흡착력은 한국공업규

격에 의거하여 0.1N 티오황산나트륨용액으로 적정하여 측정하였다. methylene blue탈색력측정은 30°C에서 실험하여 UV-Vis spectrophotometer ( Perkin Elmer Model 1100B ) 로 665nm파장에서 측정하였다.

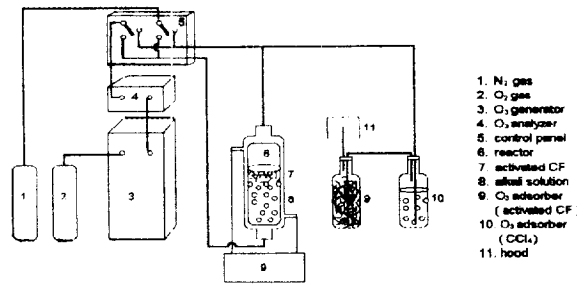


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

**결과 및 토론**

본 연구에서 표면처리한 모든 ACF는 오존처리하지 않은 ACF와 마찬가지로 신속하게 흡착평형에 도달하였으며, type I 등온선을 나타내어 미세공이 발달된 것을 알 수 있다. 그러나 등온선의 knee가 무더짐으로서 micropore가 mesopore와 macropore로 전환됨을 알 수 있다. 비표면적과 total pore volume은 시료무게의 큰 감소없이 처리농도와 처리시간이 증가함에 따라 증가하였다. pore size 분석결과 total pore volume 중 micropore%는 처리시간과 농도가 증가함에 따라 약간의 감소를 보여주었고, 반면에 macropore volume은 최대 7%까지 증가하였다. 평균 pore radius도 약간의 증가를 보였다. 이 결과는 오존과 라디칼의 반응으로부터 생성된 hydroxyl radical이 탄소표면에 대하여 균일하게 반응한다는 것을 의미한다.

또한 이 반응은 표면에 대한 오존의 이차적 산화로 설명된다.[3] 오존분자는 강력한 산화제 ( standard oxidation-reduction potential, E° : +2.07V )로서 불포화결화에 선택성이 높은 반면 포화결합에 대한 반응은 상당히 느린 특징을 갖고 있다. 그러나 알칼리 용액에서 오존은 분해하여 E° : +3.06V인 ·OH을 생성하는데, 이 hydroxyl radical은 반응속도가 빠르고, 선택성이 없으며, 크기가 오존보다 작아 활성탄소섬유의 전 표면을 균일하게 개질하는 것으로 판단된다.

surface acidity 역시 표면처리 시간과 농도의 증가에 따라 현저하게 증가하였다. 따라서 표면처리에 의하여 탄소표면에 상당수의 산성기가 도입된 것을 알 수 있다. 양이온유기물로서 methylene blue는 음이온 산성표면에 잘 흡착됨을 알 수 있다.[4]

FT-IR 분석 결과 alkali용액에서 오존으로 처리한 ACF에는 상당수의 표면 관능기가 존재함을 알 수 있다. 이것은 carboxyl기인 -COO<sup>-</sup>이

hydroxyl라디칼과 반응하여  $-O^-$ 와  $CO_2^-$ 으로 전환되는 것으로 설명할 수 있다.

표면처리한 ACF와 미처리 ACF를  $150^\circ C$ 에서 24시간 건조한 후, TGA/DSC의 분석을 수행한 결과, 탄소섬유 표면에 흡착되었던 수분의 탈착으로 인한 중량감소는 표면처리하지 않은 ACF에서 1.58%, 오존으로 처리한 탄소섬유에서 4.58%, 이들의 탈착온도는 각각  $36.05^\circ C$ 와  $57.4^\circ C$ 이었다. 이런 수분흡착량의 증가와 탈착온도의 상승경향은 표면산도의 증가현상과 일치하고 있어, 극성 관능성기가 탄소섬유표면에 증가함으로서 수분에 대한 친화력이 증가하는 것으로 설명된다.

오존으로 처리한 ACF의 유기물흡착능력을 한국공업규격에 의하여 측정된 결과, 흡착능력의 증가현상을 보였다. 표면처리 시간과 농도가 증가할수록 비표면적과 산도가 증가하는 현상과 동일하게 요오드흡착력과 methylene blue흡착력도 증가하여 용액의 탈색력이 증가하였다.

### 참고문헌

1. J.B.Donnet and R.C.Bansal, Carbon Fibers, Marcel Dekker, Inc., New York (1984)
2. H.P.Boehm, Adv. in Catalysis, 16, 198 (1966)
3. H.Tomiyasu, H.Fukutomi, and G. Gordon, Inorg. Chem. 24, 2962 (1985)
4. S.S.Barton, Carbon, 25, 3, 343 (1987)

Table 1. Textural and Chemical Characteristics of ACFs treated with ozone and AC.

Item		Treated Time (min)					
		0	10	30	50	80	AC
Textural properties	$S_{BET}(m^2/g)$	920	1204	1325	1624	1688	750
	total pore volume (cc/g)	0.233	0.486	0.601	0.731	0.763	0.41
	macropore volume (cc/g)	0.02 (6.82%)	0.06 (12.34%)	0.07 (11.64%)	0.097 (13.26%)	0.088 (11.53%)	0.04 (9.76%)
	micropore volume (cc/g)	0.273 (93.17%)	0.426 (87.65%)	0.531 (88.35%)	0.634 (86.73%)	0.675 (88.46%)	0.37 (90.24%)
	Ave. pore radius (Å)	7.97	8.474	8.599	8.674	8.544	11.1
Chemical property	surface acidity (meq./g)	0.31	0.482	0.601	0.731	0.763	-

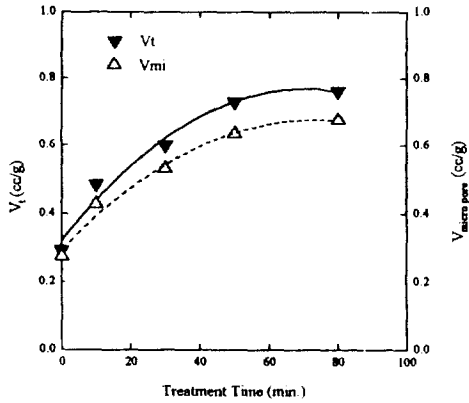


Fig. 2 Development of total pore volume  $V_t$  and micro pore volume  $V_{mi}$  on the activated carbon fiber treated with in 1M NaOH solution.

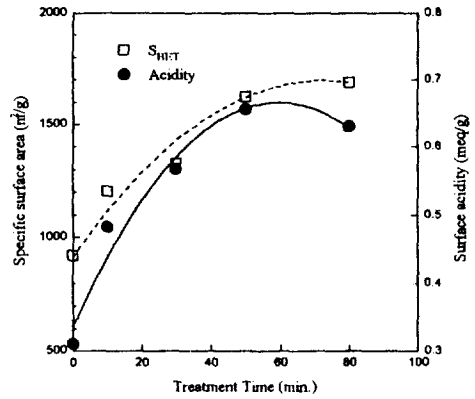


Fig. 3 Development of specific surface area and surface acidity on treatment of activated carbon fiber with ozone in 1M NaOH solution.

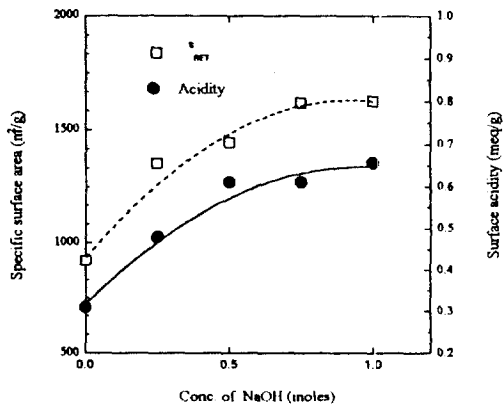


Fig. 4 Development of specific surface area and surface acidity on treatment of activated carbon fiber with ozone in different concentration of NaOH solution.

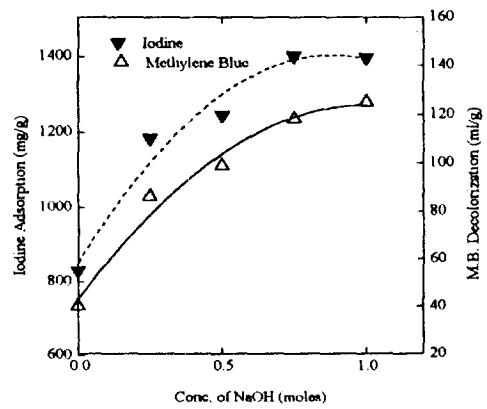


Fig. 5 Iodine adsorption capacity and Decolorization of methylene blue v.s. concentration of NaOH treated on activated carbon fiber.