

인산을 전처리한 활성탄소섬유에 칼륨 처리효과

오원춘* · 배장순¹

한서대학교 신소재공학과

¹단국대학교 공업화학과

(2005. 4. 4 접수, 2005. 7. 20 승인)

Potassium loading effects for activated carbon fiber pre-treated with phosphoric acid

Won-Chun Oh* and Jang-Soon Bae¹

Department of Advanced Materials & Science Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

¹Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received April 4, 2005, Accepted July 20, 2005)

요 약 : 본 연구는 인산의 전처리에 의한 두 종류의 활성탄소섬유의 특성 변화와 여기에 칼륨을 처리하여 표면 특성을 비교하고자 하였다. X-선 회절 패턴은 인산을 전처리에 따라 칼륨종을 포함하는 활성탄소섬유에 대한 금속과 금속염의 존재에 대한 좋은 결과를 나타내었다. 인산을 처리한 후에 표면특성과 비표면적 변화에 차이의 원인을 나타내기 위하여, 동공구조와 표면 모폴로지를 흡착분석과 SEM에 의하여 연구하였다. 인산을 가지고 전처리한 활성탄소섬유의 칼륨 처리효과에 대한 화학적 구성에 대한 원소분석을 위하여 EDX를 사용하였다. 최종적으로, 산소를 포함하는 기능기의 형태와 정성분석은 Boehm에 의하여 제안된 방법으로 부터 결정하였다.

Abstract : The objective of this paper is to compare the surface features of two kinds of activated carbon fiber (ACF) treated with potassium and the variation of their properties by phosphoric acid pre-treatment. X-ray diffraction (XRD) patterns indicate that activated carbon fiber containing potassium species show better performance for metal and metal salts by pre-treatment with phosphoric acid. In order to present the causes of the differences in surface properties and specific surface area after the samples were treated with phosphoric acid, pore structure and surface morphology were investigated by adsorption analysis and SEM. For the chemical composition microanalysis for potassium loading of the activated carbon fibers pre-treated with phosphoric acid, samples were analyzed by EDX. Finally, the type and quality of oxygen groups were determined from the method proposed by Boehm.

Key words : K-ACF, SEM, XRD, EDX, Boehm titration

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1337 Fax : +82-(0)41-688-3352

E-mail: wc_oh@hanseo.ac.kr

1. 서 론

활성탄소섬유는 가공성, 물리적 및 화학적 특성이 우수하여 종래의 분말활성탄이나 입상 활성탄과 같은 여타의 다공성 탄소재료와 비교하여 많이 사용이 증가되고 있는 추세이다. 이들은 높은 비표면적과 고효율에 흡착 특성 뿐만 아니라 기체나 액체에 대한 흡착효율이 상당히 우수하다. 또한 미세 기공이 균일하며, 섬유의 제조 조건이나 전처리 변형에 의하여 이들을 제어 할 수 있다. 활성탄소가 가지는 고유한 낮은 산소함량, 기본적인 물리적 특성 및 높은 소수 특성 등은 여러 가지 기체 분위기를 사용하여 적당한 방법으로 이들을 제어 할 수 있다.^{1,3} 탄소 표면 산화의 주요한 목적은 상대적으로 많은 산소를 포함하는 기능기를 가진 친수성 기능기를 만드는 것이다. 일반적으로 산소를 포함하는 기능기는 이온 교환법과 같은 단단한 방법을 사용하여 도입 할 수 있으며, 이들은 산 혹은 염기로서 작용한다. 이와 같은 방법으로 도입된 기능기는 선택성이 좋은 촉매를 제조하는 방법으로 이용된다. 이는 양이온 금속 촉매를 가지고 탄소 지지체 금속촉매의 제조에 이용할 수 있다. 탄소지지촉매에서 탄소 표면의 변형은 촉매특성의 향상이나 처리 용량을 변화시킬 수 있는 중요한 요소 중의 하나이다.⁴ 탄소표면의 화학적 산화는 종종 합침법에 의한 산이나 염기용액 계에서 이루어진다. 진한 질산이나 황산, 하이포 염소산 나트륨, 과망간산, 중크롬산, 과산화수소, 전이금속 및 오존을 기조로 한 기체 혼합물 등이 여기 해당된다.^{5,7} 산화처리과정에서 강산에 의한 산화는 액상 산화방법에서 전체 산성도를 증가시키기 위하여 광범위하게 사용되는 일반적인 방법이다. 이들 방법은 카르복실기와 같은 표면 산성기를 상당히 증가 시켜서 탄소 표면에 기능기를 증가 시키는 역할을 한다. 그러나 활성탄소섬유에 인산을 사용하여 촉매 특성이나 처리 효과를 증가시키기 위하여 논의된 시도가 거의 없다. 또한 칼륨이 처리된 활성탄 지지체는 오픈수 처리 과정에서 질소함량과 인 함량을 현저히 감소시키는 효과가 있었다.⁸

본 연구의 목적은 인산을 전처리하여 금속의 처리용량을 증가시키고자 하는 것이다. 금속의 적층량은 인산의 농도에 의존하여 나타낼 수 있을 것이며, 이들은 금속처리된 활성 탄소 섬유 지지 촉매 효과에 기여하는 바가 상당히 중요할 것으로 예상된다. 변형된 활성 탄소 섬유의 물리화학적 특성은 BET 비표면적, 전체 산도 및 염기도 산처리 조건에 따른 산성 기능기의 변화 등으로 나타내었다. 활성탄소섬유에 금속의 흡착 용량

은 XRD, SEM 및 EDX 등을 통하여 표면 산성기의 변화와 관련하여 분석하여 나타내었다.

2. 실험

2.1. 출발물질의 제조과정

활성탄소섬유는 823 K에서 1차 가열하였고, 이들 탄소 섬유는 1053~1127 K의 온도 범위에서 30분 동안 실린더형 석영 튜브내에서 질소기체와 함께 수증기를 혼합하여 재활성화 하였다. 이와 같이 개질된 활성 탄소 섬유는 3차 증류수를 사용하여 수 차례 세척하였고, 실온에서 24시간에 걸쳐서 건조 하였다. 또한 활성탄소섬유 표면에 기능기 생성을 위하여 0.05~0.1 M의 묽은 인산을 사용하여 이들 섬유 표면에 외부 손상이 가지 않도록 산화 처리하였다.⁴ 산화처리는 약 1시간 정도 묽은 인산이 끓는 온도 부근에서 실행하였다. 산화된 활성 탄소 섬유는 3차 증류수를 사용하여 수 차례 세척하였으며, 323 K에서 24시간 동안 건조하였다. 금속 처리를 위하여, 활성탄소섬유를 50 mL의 0.1 M 수산화칼륨 및 염화칼륨 수용액에 각각 담그고 실온에서 12시간 동안 저어 주었다.⁴ 그리고 30분 동안 1.33 Pa의 낮은 압력으로 섬유외부 혹은 내부에 존재하는 기포를 제거 하였다. 뿐만 아니라, 기포제거 후에 상층액은 제거하였다. 이와 같이 처리된 시료들은 진공 건조기내부에 368 K의 온도에서 72시간 동안 건조 하였다. 이들에 대한 제조방법과 명명법을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 측정

활성탄소 섬유 표면에 형성된 칼륨염의 성상을 연구하기 위하여 X-선 회절 분석법을 이용하였다. X-선 발

Table 1. Nomenclatures of K-activated carbon fiber pretreated with phosphoric acid

Sample	Nomenclature
0.05 M H ₃ PO ₄ + Activated Carbon Fiber	PA _{0.05} -ACF
0.1 M H ₃ PO ₄ + Activated Carbon Fiber	PA _{0.1} -ACF
0.05 M H ₃ PO ₄ + Activated Carbon Fiber +0.1 KOH	KOH-PA _{0.05} -ACF
0.1 M H ₃ PO ₄ + Activated Carbon Fiber +0.1 KOH	KOH-PA _{0.1} -ACF
0.05 M H ₃ PO ₄ + Activated Carbon Fiber +0.1 KCl	KCl-PA _{0.05} -ACF
0.1 M H ₃ PO ₄ + Activated Carbon Fiber +0.1 KCl	KCl-PA _{0.1} -ACF

생기(Shimatz XD-D1, Japan)의 조사선을 Cu K α 선을 사용하였다. 질소 흡착 등은 곡선은 77 K에서 ASAP 2010(Micromeritics, USA)을 사용하여 측정하였다. 측정 전에 시료들은 10⁻⁵ torr의 일정한 압력하의 고진공에서, 473 K에서 가열 탈기하여 측정에 임하였다. 흡착 등은 곡선은 비표면적, 기공부피, 평균기공직경 등을 계산하기 위한 자료로 사용하였다. 인산의 농도에 의존하여 칼륨이 처리된 활성탄소섬유의 표면상태와 기공구조의 변화를 관찰하기 위하여 전자주사현미경(SEM, JSM-5200 JOEL, Japan)을 사용하였다. 활성탄소섬유 표면에 처리된 금속 성분의 분석을 위하여 Energy Disperse X-ray(EDX)를 사용하였다.

2.3. Boehm 적정

Boehm 적정법⁹은 활성탄소섬유 표면에 산성 표면을 확인하기 위하여 사용하였다. 칼륨이 처리된 전후에 활성탄소섬유 시료 1g을 50 mL의 0.05 M 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 및 염산에 각각 취하였다. 삼각 플라스크를 사용하여 취한 시료를 넣고 봉합한 후에 24시간 동안 흔들어 주었다. 그리고 용액내에 섬유상 물질을 거름종이를 사용하여 제거한 후에 피펫으로 5 mL을 취하여 0.05 M의 염산용액과 수산화나트륨 용액으로 적정하였다. 여러 가지 형태의 산의 자릿수를 계산하기 위하여, 수산화나트륨은 카르복실기, 페놀기, 락톤기를 중화시키며, 탄산 나트륨은 카르복실기와 락톤기를 중화시키며 중탄산 나트륨은 락톤기를 중화 시킨다고 가정하여 각각의 기능기를 계산하였다. 또한 탄소 표면에 존재하는 염기성 자릿수는 염산에 의하여 중화되는 양으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

흡착등온곡선을 분석하여 얻어진 BET 비표면적 값, 미세기공부피, 외부표면적 및 평균동공직경 등에 대한 값들을 Table 2에 나타내었다. BET 비표면적 값은 산처

리 전에 2234 m²/g으로 인산을 처리하였을 경우에 1650, 1532 m²/g를 각각 나타내었다. 산처리 후에 이들 값들은 현저히 감소함을 나타내었다. 이러한 사실은 인산에 의한 활성탄소 섬유가 가지는 고유한 방향족 망평면 구조의 가장자리에 산성 기능기의 존재로 인한 구조적인 변화를 수반한 것으로 예상된다. 이러한 예상을 근거로 하여 두 종류의 동량의 칼륨염을 처리한 결과 이들에 비표면적은 역시 상당량이 감소하였다. 증가된 산성 표면기로 인한 2차적으로 처리된 칼륨염에 의해 칼륨 화합물이 형성된 것으로 여겨진다. 이들은 BET 비표면적 뿐만 아니라, 외부 비표면적을 감소시키는 결과를 초래하였다. 뿐만 아니라, 미세동공부피 역시 감소하는 경향성을 보였으며, 이들은 평균동공반경의 결과와 관련성을 보였다. 선행 연구에 따르면 인산의 농도 증가에 의한 은처리 효과의 연구 과정에서 미세 동공부피와 평균 동공 반경은 크게 달라지지 않았지만 은처리 후에 BET 비표면적은 현저히 감소하였음을 입증하였다.¹⁰

물리적 파라미터의 감소하는 경향성을 인산처리와 인산처리에 의한 칼륨염의 탄소 가장자리에 형성된 결과와 관련하여 볼 때 활성탄소섬유 표면에 형성된 이들을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 인산처리 활성탄소섬유 계에 대한 X-선 회절 변화 패턴에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 인산만을 처리하였을 경우에 회절선은 무정형탄소의 섬유상으로부터 나오는 결과만이 나타났다. 따라서 Fig. 1의 결과에서는 나타내지 않았다. 비교를 위하여 두 종류의 칼륨염을 처리한 경우, 낮은 물 농도로 처리한 KOH-PA_{0.05}-ACF와 KCl-PA_{0.05}-ACF는 회절선의 변화가 미세한 변화를 수반하였으며, 거의 변화가 없음을 나타내었다. 이는 칼륨염의 양이 적게 처리되어 회절선의 감도에 나타나지 않은 것으로 예상된다. 이들에 양에 관련된 내용은 EDX의 결과와 함께 다루어 지겠지만 상대적으로 높은 농도를 처리한 KOH-PA_{0.1}-ACF와 KCl-PA_{0.1}-ACF의 경우 금속 칼륨염의 피크와 칼륨 산화물의 회절선 피크가 주로 나타났다. 첫번째 회절선은 칼륨산화물이며, 두번째 회절선

Table 2. Comparison of physical parameters of K-activated carbon fiber pre-treated with phosphoric acid

Sample	Parameter			
	S _{BET} (m ² /g)	Micropore Volume (mL/g)	External Surface Area (m ² /g)	Average Pore Diameter (Å)
PA _{0.05} -ACF	1650	0.645	854.2	16.45
PA _{0.1} -ACF	1532	0.642	756.3	16.34
KOH-PA _{0.05} -ACF	1245	0.632	634.8	15.86
KOH-PA _{0.1} -ACF	1265	0.631	624.6	15.65
KCl-PA _{0.05} -ACF	1364	0.626	734.5	15.73
KCl-PA _{0.1} -ACF	1245	0.625	654.7	15.21

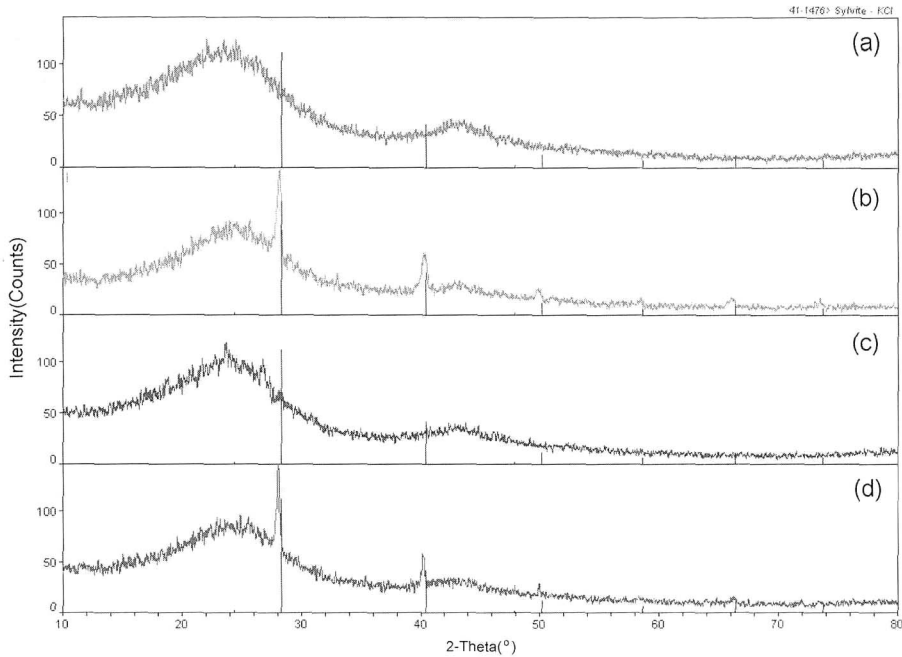


Fig. 1. XRD patterns for PA-ACF series; (a) KOH-PA_{0.05}-ACF, (b) KOH-PA_{0.1}-ACF, (c) KCl-PA_{0.05}-ACF and (d) KCl-PA_{0.1}-ACF.

은 탄소섬유 표면에 존재하는 칼륨으로 여겨진다. 이들 결과로 볼 때 칼륨의 정확한 정량적인 결과는 알 수 없으나 활성탄소 섬유 주변에 존재하는 칼륨염의 정성적인 분석 결과를 나타내었다.

활성탄소섬유 주변에 형성된 칼륨염의 존재는 SEM의 결과로부터 확인할 수 있었다. 이들에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 0.05 M(a)과 0.1 M(b)의 인산을 처리한 경우 비교해 보면 표면 변이 효과는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그러나 이들을 전처리한 활성탄소섬유에 0.1M의 수산화 칼륨을 처리한 경우((c)와 (d)), 인산의 농도가 증가함에 따라 표면에 나타난 칼륨염의 농도는 증가하여 나타났다. 염화 칼륨을 처리한 경우 역시 인산의 농도가 증가함에 따라 증가함을 나타내었다. 그러나 수산화칼륨을 처리한 시료와 염화칼륨을 처리한 시료를 비교해 보면, 수산화 칼륨을 처리한 시료는 탄소섬유 표면에 균일한 분포를 보이고 있다. 그러나 염화 칼륨의 경우, 표면에 생성된 칼륨염이 불균한 분포를 보이고 있다. 그러나 선행 연구에 따르면,¹⁰ 인산을 전처리한 후에 은처리 효과는 다른 산을 처리한 경우와 비교해 볼 때 은염의 균일한 분포를 나타내었다. 본 연구에 나타난 칼륨염의 분포와 은염의 분포를 비교해 볼 때 이들의 분포 특성은 처리 금속원의 특성에 의존하여

나타났음을 입증하였다.

활성탄소섬유 표면에 존재하는 원소들의 정량 및 정성분석을 위하여 EDX를 사용하여 결과값을 얻었다. 이들에 대한 결과를 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 결과에 의하면, (a)와 (b)의 스펙트럼에서 C와 O의 피크 이외에 특징적으로 P의 피크가 크게 나타났음을 보여 주고 있다. 뿐만 아니라, (c)와 (d)의 스펙트럼은 C, O, Cl, P 및 K의 피크가 나타났음을 볼 수 있다. 주요 피크로 C, Cl 및 K를 볼 수 있으며, 이때 나타난 염소 성분은 칼륨의 친염소 이온을 형성하므로 처리과정에서 도입된 불순물로 여겨진다. 이들 결과와 관련하여 처리된 인산의 농도를 증가 시킴에 따라 K의 피크가 증가함을 나타내고 있다. 또한 (e)와 (f)의 스펙트럼은 (c)와 (d)의 스펙트럼과 유사성을 보이고 있으나, 후처리 칼륨염을 염화 칼륨을 처리한 이유로 인하여 염소의 농도가 현저히 증가하고 있음을 보이고 있다. 이들 스펙트럼의 정성분석 결과와 비교하여 정량적으로 분석된 결과를 나타낸 Table 3에 의하면, 단위질량당 시료의 인산의 농도가 증가하면 산소의 양은 감소함을 나타내었다. 그러나 처리한 칼륨원소의 양은 증가함을 나타내고 있다. 이러한 사실은 앞에서 제시한 기능기의 증가로 인한 탄소주변에 형성된 칼륨염의 증가로 볼 수

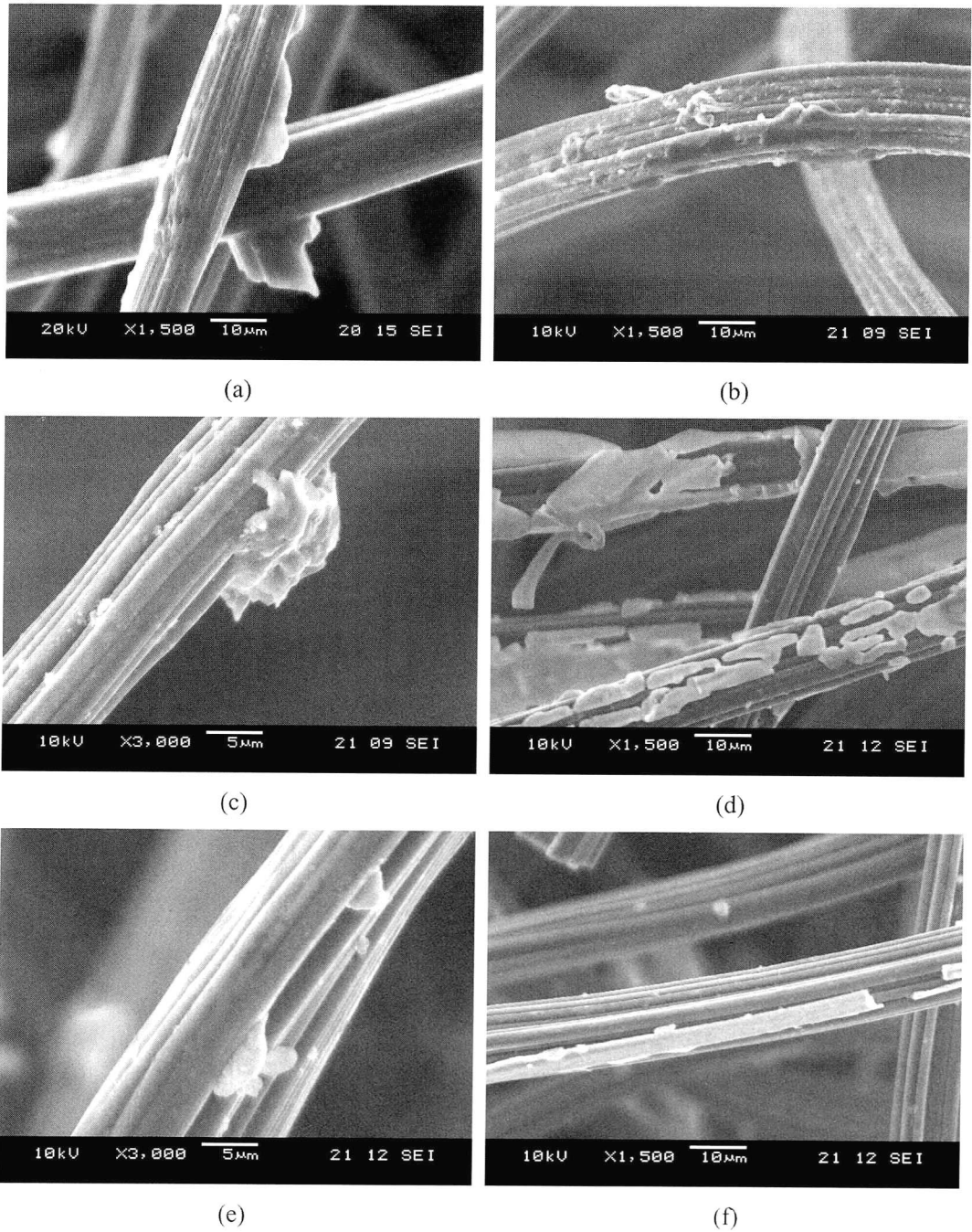


Fig. 2. SEM images obtained from PA-ACF series; (a) PA_{0.05}-ACF, (b) PA_{0.1}-ACF, (c) KOH-PA_{0.05}-ACF, (d) KOH-PA_{0.1}-ACF, (e) KCl-PA_{0.05}-ACF and (f) KCl-PA_{0.1}-ACF.

있다. 수산화 칼륨을 처리한 시료와 염화 칼륨을 처리한 시료를 비교해 보면, 단위 질량당 칼륨의 함량이 수

산화 칼륨을 처리한 시료가 그들 값이 높게 분포하여 나타내었다. 이러한 사실은 상대적으로 염화 칼륨을 처

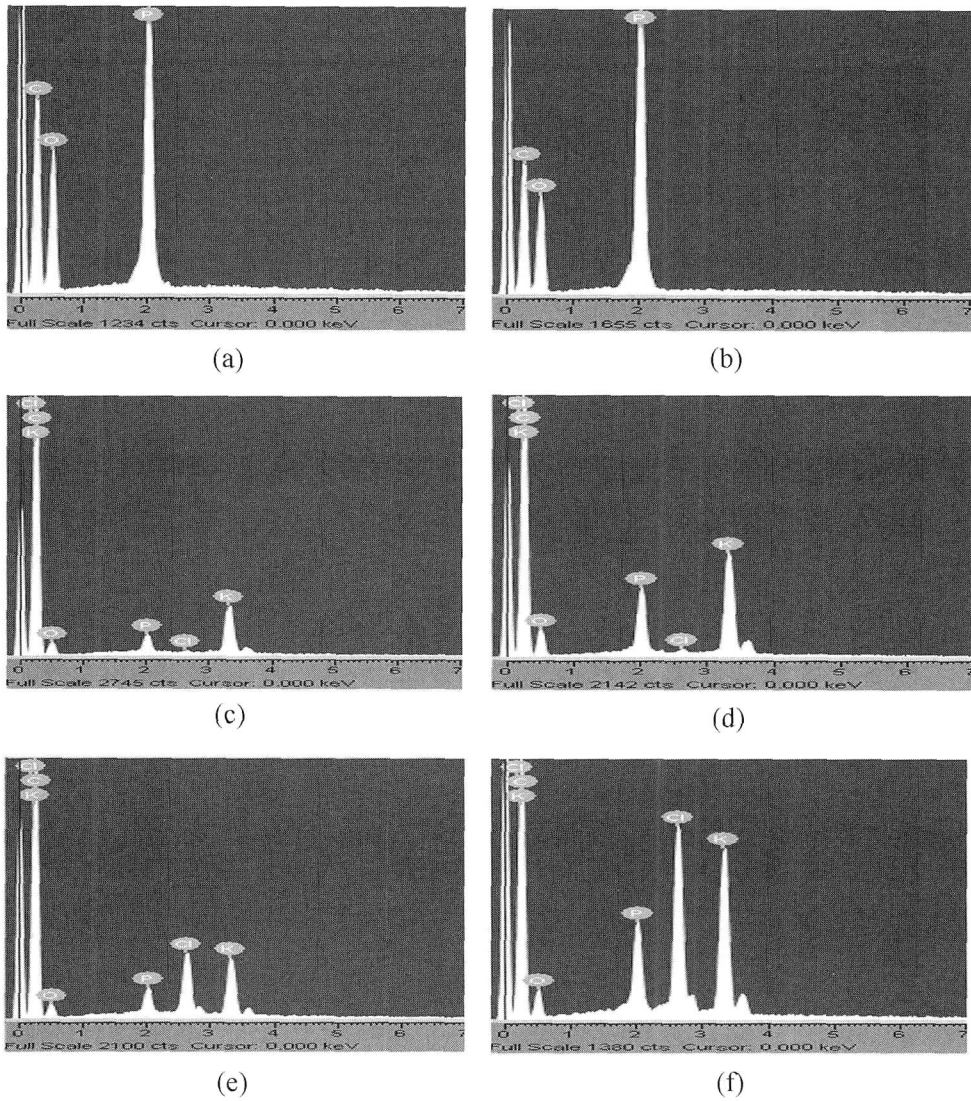


Fig. 3. EDX elemental micro-analysis spectra obtained from PA-ACF series; (a) PA_{0.05}-ACF, (b) PA_{0.1}-ACF, (c) KOH-PA_{0.05}-ACF, (d) KOH-PA_{0.1}-ACF, (e) KCl-PA_{0.05}-ACF and (f) KCl-PA_{0.1}-ACF.

Table 3. EDX elemental microanalysis of K-activated carbon fiber pre-treated with phosphoric acid

Sample	O	P	Cl	K
PA _{0.05} -ACF	62.46	37.54		
PA _{0.1} -ACF	57.52	42.48		
KOH-PA _{0.05} -ACF	49.77	14.77	1.25	34.93
KOH-PA _{0.1} -ACF	44.06	15.60	1.42	38.21
KCl-PA _{0.05} -ACF	37.02	8.43	25.01	29.54
KCl-PA _{0.1} -ACF	30.62	10.53	27.07	31.77

Table 4. Number of surface species (meq/g) obtained from boehm titration

Sample	Functional Group (meq/g)				
	Carboxylic	Lactonic	Phenolic	Acidic	Basic
PA _{0.05} -ACF	0.24	0.26	0.23	0.73	0.36
PA _{0.1} -ACF	0.49	0.37	0.37	1.23	0.31
KOH-PA _{0.05} -ACF	0.82	6.1	5.3	12.2	0.28
KOH-PA _{0.1} -ACF	0.50	6.5	4.8	11.8	0.36
KCl-PA _{0.05} -ACF	1.22	5.4	4.4	11.02	0.20
KCl-PA _{0.1} -ACF	0.86	5.3	4.0	10.16	0.21

리함에 따라 염소의 함량이 증가 하였기 때문에 여겨진다.

산소를 포함하는 산성 기능기의 분포를 알아보기 위하여 Boehm 적정에 의하여 카르복실기, 락톤기 및 페놀기의 농도에 의존하는 산도와 염기도를 측정하였다. 인산 만을 처리한 경우, 각각의 기능기의 농도값은 그다지 높게 나타나지 않았으며 상대적으로 산도와 염기도 역시 낮은 값을 나타내었다. 그러나 칼륨염을 처리한 경우, 탄소 표면에 존재하는 락톤기와 페놀기는 현저히 증가하였으며 이에 따라 이들에 산도는 상당히 증가하였음을 나타내었다. 수산화 칼륨은 염기성 용액이지만 탄소섬유의 표면을 상당부분 개질시켰다. 염화 칼륨을 처리한 경우보다 수산화 칼륨을 처리한 경우에 이들 값은 약간 높게 나타났으며, 산도 역시 약간 높은 값을 나타내었다. 지금까지의 결과로 볼 때 염화 칼륨보다는 수산화 칼륨을 사용한 경우가 처리 효율이 높게 나타난 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

인산을 전처리하여 금속의 처리용량을 증가시키고자 하는데 본 연구의 목적을 두었으며, 금속의 적층량은 인산의 농도에 의존하여 나타내었다. 이들은 금속처리 된 활성 탄소 섬유는 탄소 지지 촉매 물질로 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 이들 시료들은 BET 비표면적, 외부 비표면적, 미세동공부피 역시 감소하는 경향성을 보였으며, 이들은 평균동공반경의 감소의 결과와 관련성을 보였다. 인산처리효과를 입증하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 이들 결과로부터 활성탄소 섬유 주변에 존재하는 칼륨염의 정성적인 분석 결과를 나타내었다. 또한 SEM 결과로부터 수산화칼륨을 처리한 시료는 염화

칼륨을 처리한 시료와 비교해 볼 때 활성탄소섬유 표면에 균일한 분포를 보이고 있었다. 이들 사실과 관련하여 EDX 분석결과, KOH-PA-ACF의 경우, 전처리한 인산의 농도에 의존하여 높은 칼륨 양의 분포를 나타내었다. Boehm 적정의 결과에 의하면 인산의 전처리는 기능기 변화에 의한 활성탄소섬유의 표면변화를 두드러지게 나타내었으며, 칼륨처리 효과에 영향을 주었다.

참고 문헌

1. J. A. Menendez, J. Phillips, B. Xia and L. R. Radovic, *Langmuir*, **12**, 4404(1996).
2. J. A. Menendez, J. Phillips, B. Xia and L. R. Radovic, *Langmuir*, **13**, 3414(1997).
3. R. C. Bansal, F. J. Vastola and P. L. Walker Jr., *Carbon*, **12**, 355(1974).
4. W. C. Oh and M. H. Yum, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**(8), 1189(2004).
5. A. Lisovski, R. Semiat and C. Aharoni, *Carbon*, **35**, 1639(1997).
6. C. U. Pittman Jr., G. R. He, B. Wu and S. D. Gardner, *Carbon*, **35**, 317(1997).
7. I. N. Emolenko, I. P. Lyubliner, N. V. Gulko, In: *Chemically modified carbon fibers and their application*, New York: VCH, 1990 Chapter 6, p 155.
8. W. C. Oh, H. J. Lee and J. S. Bae, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(4), 434(2004).
9. H. P. Boehm, *Advances in catalysis*, Academic press, New York, 1966.
10. W. C. Oh, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 137(2005).