

## 활성탄소섬유 표면의 염산처리효과와 TiO<sub>2</sub> 형성에 관한 분석

오원춘<sup>1\*</sup> · 한상범<sup>1</sup> · 배장순<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한서대학교 신소재공학과, <sup>2</sup>단국대학교 공업화학과  
(2007. 5. 21. 접수. 2007. 7. 11. 승인)

### The analysis for the HCl modification effect and formation of TiO<sub>2</sub> on activated carbon fiber surface

Won-Chun Oh<sup>1\*</sup>, Sang-Bum Han<sup>1</sup> and Jang-Soon Bae<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Advanced Materials & Science Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

<sup>2</sup>Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received May 21, 2007; Accepted July 11, 2007)

**요 약:** 본 연구에서는 염산처리에 의하여 표면 개질된 활성탄소 섬유에 TNB (titanium n-butoxide) 용액을 침투시켜 ACF/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하였다. 염산 처리에 의하여 표면 기능이 증가된 다공성 탄소에 형성된 TiO<sub>2</sub>의 특성화에 연구의 관점을 두었다. TNB가 TiO<sub>2</sub>로 변화되는 산처리 효과는 ACF/TiO<sub>2</sub> 광촉매제조에 상당히 중요한 요소임을 확인하였다. 표면 특성분석 결과로부터, BET 비표면적과 전체 동공 부피는 산처리 양이 증가함에 따라 표면의 이산화티탄 화합물 형성과 함께 감소함을 나타내었다. 염산처리에 의해 형성된 ACF/TiO<sub>2</sub> 계에 대한 X-선 회절 변화로부터, 염산을 처리하지 않은 FT와 0.05, 0.1 M 처리된 FT1, FT2의 3가지 시료의 경우, 주요한 회절선의 피크는 아나타제의 결정상을 나타내었으며, 0.5 M 처리된 FT3의 경우 아나타제와 루타일의 두 가지 형상이 나타났다. SEM 결과로부터, 전처리 하기전과 후에 활성탄소섬유 주변에 형성된 화합물들의 분포가 현저하게 다를 수 있었으며, 이러한 현상은 산처리 효과의 우수성을 설명하고 있다. EDX 결과에 의하면, 모든 시료의 스펙트럼은 C, Ti와 O의 피크가 주요한 특징적 피크로 크게 나타났음을 보여 주고 있다. 마지막으로 MB (methylene blue)의 제거 효율에 근거하여, MB 농도 감소는 활성탄소섬유의 흡착효과와 TiO<sub>2</sub>의 우수한 광분해 효과에 대한 두 가지 복합적인 결과로 설명할 수 있다.

**Abstract:** We have studied a method for the preparation of ACF/TiO<sub>2</sub> composites involving the penetration of titanium n-butoxide (TNB) solution into activated carbon fiber. It was focused on the characterization of TiO<sub>2</sub> formed in porous carbon which increased with surface functional groups by hydrochloric acid treatment. The conversion of TNB to TiO<sub>2</sub> for the acid treatment effect must be important for the preparation of ACF/TiO<sub>2</sub> composites. From the characterization of surface properties, both the BET surface area and the total pore volume decreased as the distribution of TiO<sub>2</sub> on the activated carbon fiber surfaces after acid treatments. The changes in XRD pattern showed the typical anatase type on ACF/TiO<sub>2</sub> composite for the sample named FT, FT1 and FT2 treated with 0.05, 0.1 and 0.5 M, respectively. However, XRD pattern of FT3 treated with

★ Corresponding author

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

E-mail: wc\_oh@hanseo.ac.kr

0.5M showed mixed anatase-rutile structure. According to the results of SEM micrographs, the titanium complex particles were irregularly distributed around carbon. And some large clusters were found when an amount of acid treatment increased. The EDX results of ACF/TiO<sub>2</sub> composites showed the presence of C, O and P with strong Ti peaks. Finally, the excellent photocatalytic activity of the ACF/TiO<sub>2</sub> composites between relative concentration ( $c/c_0$ ) of MB (methylene blue) and UV irradiation time could be attributed to the both effects between photocatalysis of the formation of titania complexes and adsorptivity of the activated carbon fiber.

**Key words:** Activated carbon fiber, TNB, BET, XRD, SEM, EDX, Photocatalytic activity

## 1. 서 론

최근에 탄소물질의 연구에서 금속 혹은 금속산화물과의 결합에 의한 특성 변화에 대한 많은 연구가 새로운 분야로써 진행되고 있다.<sup>1-3</sup> 특히, TiO<sub>2</sub>는 우수한 광촉매 효과로 인하여 지난 10년 동안 환경보호에 유력한 물질로 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>4-6</sup> 지금까지 수많은 페놀이나 방향족 화합물과 같은 폐기물에서 독성 화학물질의 광분해 효율에 대한 연구가 진행되어 왔다. 가장 최근에 탄소재료와 광촉매와의 조합에 의한 복합재료의 연구가 흥미롭게 대두되고 있다. 탄소/TiO<sub>2</sub>의 복합재료의 연구는 다공성 탄소재료의 흡착성과 TiO<sub>2</sub>의 광분해 효과로 이중적인 복합효과를 얻을 수 있다는 차원에서 흥미성이 부각되고 있다. 일반적으로 고려해볼 수 있는 기술에 하나가 피치 혹은 폴리비닐알콜 (PVA)과 같은 탄소 전구체를 TiO<sub>2</sub> 기질에 코팅하는 기술일 것으로 여겨진다.<sup>6,7</sup> 두 번째로 메카니컬 방법에 의거하여 탄소기질과 티타늄 전구물질을 혼합하여 처리과정을 거쳐서 열처리에 의한 탄소/아나타제 복합체를 제조하는 기술일 것으로 여겨진다.<sup>8</sup> 세 번째로 고려되고 있는 기술의 하나는 액상 티타늄 전구물질을 사용하여 졸-겔법에 의한 티타늄 원소를 탄소에 프랜트한 후 가열 처리에 의하여 탄소/TiO<sub>2</sub>를 형성시키는 합성법을 들 수 있다.<sup>2</sup> 최근에 금속 유기물을 촉매 전구물질로 하여 탄소 지지체에 증착하여 티타늄이 지지된 촉매 연구에도 광범위하게 연구되고 있다.<sup>9,10</sup> 한가지 진보된 방법 중에 하나는 탄소 표면에 산처리하여 의해 많은 기능을 형성 시키는 방법을 도입하여 개질한 후 탄소/TiO<sub>2</sub> 복합체를 형성시키는 방법을 고려해볼 수 있다. 활성탄소 섬유의 표면은 화학적으로 안정하나 이들의 표면에 화학적 이질성을 나타내는 이유는 산소, 질소, 수소, 인 및 황과 같은 헤테로 원자들이 외부동공, 내부동공 및 표면에 존재하기 때문이다. 활성탄소섬유에 존재하는 이들 원자들

의 양은 활성화 방법이나 프리커저의 기원에 따라서 많이 달라진다.<sup>11,12</sup> 활성탄소섬유에서 가장 주요한 이원형자는 산소이며, 이는 결정체의 가장자리의 탄소원자 주변에 대부분이 결합되어 있다. 이와 관련되어 형성된 대부분의 기능기들은 카르복실기, 카르보닐기, 페놀기 그리고 락톤기이다. 이들의 상호작용은 브렌스 테드 산-염기 특성의 변화를 줄 것이며, 여기에 산의 처리는 탄소 모체에 이들의 특성을 한층 변화를 시켜 줄 것이다. 이들 기능기들은 탄소표면에 에너지적으로 가장 안정한 자리를 형성하여 주고 이들 자리에 비극성 분자나 금속 이온들의 흡착 및 증착에 상당히 중요한 역할을 할 것이다.

본 연구에서는 산처리에 의하여 활성탄소섬유 표면에 기능기를 생성시키고, 여기에 티타늄 노르말 부톡사이드(titanium n-butoxide, TNB)를 처리하여 활성탄소섬유/TiO<sub>2</sub> (ACF/TiO<sub>2</sub>) 복합재료를 제조하였다. 제조된 ACF/TiO<sub>2</sub> 복합재료는 표면특성 변화, XRD, SEM 및 EDX에 의한 분석을 통하여 특성화하여 나타내었다. 또한 이러한 광촉매들은 Methylene blue (MB C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O) 용액에 분산한 후 UV 빛을 조사하여 분해된 용액에 대하여 UV/VIS 분광기를 사용하여 흡착 특성 및 광분해 특성을 파악하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료물질

활성탄소섬유는 823 K에서 1차 가열 하였고, 이들 탄소 섬유는 1053~1127 K의 온도 범위에서 30 분 동안 실린더형 석영 튜브내에서 질소기체와 함께 수증기를 혼합하여 재활성화 하였다. 이와 같이 개질된 활성탄소섬유는 3차 증류수를 사용하여 수 차례 세척하였고, 실온에서 24 시간에 걸쳐서 건조 하였다. 또한 활성탄소섬유 표면에 기능기 생성을 위하여 0.05~0.5 M의 묽은 염산을 사용하여 이들 섬유 표면에 외부 손

Table 1. Number of Surface Species (meg/g) Obtained from Boehm Titration

Sample	Functional Group (meg/g)				
	Carboxylic	Lactonic	Phenolic	Acidic	Basic
FT	1.12	1.85	1.14	4.11	2.37
FT1	1.21	2.26	1.11	4.58	2.64
FT2	1.24	2.18	1.19	4.61	2.54
FT3	1.29	2.35	1.17	4.81	2.36

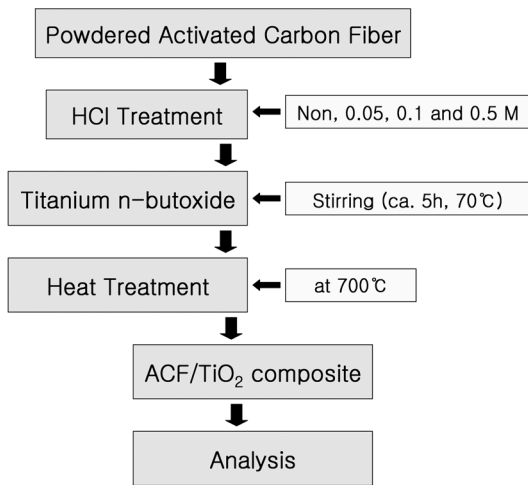


Fig. 1. Preparation procedure of ACF/TiO<sub>2</sub> composite.

상이 가지 않도록 산화 처리하였다.<sup>13</sup> 산화처리는 약 1시간 정도 묽은 염산이 끓는 온도 부근에서 실행하였다. 산화된 활성 탄소 섬유는 3차 증류수를 사용하여 수 차례 세척 하였으며, 323 K에서 24 시간 동안 건조하였다. 건조된 시료는 Bohem 적정법<sup>14</sup>에 의하여 기능기 변화량을 측정하였으며, 결과값을 Table 1에 나타내었다. Titanium n-butoxide (TNB, C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, Acros Organics, USA)는 상업용인 1급 시약을 사용하였다. Methylene blue (MB, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, Duksan Pure Chemical Co., Ltd)는 분석급을 사용하였다. ACF/TiO<sub>2</sub> 복합재료를 제조하기 위하여, 미분의 활성탄소섬유 5g을 200 mL의 TNB 수용액 속에 침적하여

5 시간 동안 333 K에서 마그네틱 바를 사용하여 저어 주었다. 활성탄소섬유와 TNB 혼합용액은 343 K 에서 1 시간 동안 리플렉스 과정을 통하여 용매를 증기화 하였다. 용매 증기화가 끝난 시료는 1 시간 동안 973 K에서 가열 처리하여 ACF/TiO<sub>2</sub> 복합재료를 제조하였다. 이들 시료의 제조과정과 제조된 시료의 명명법을 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다.

2.2. 분석을 통한 특성화

ACF/TiO<sub>2</sub> 시료의 표면 특성을 파악하기 위하여 등은 질소 흡착법에 의거하여 77 K에서 미국 Micromeritics 사 ASAP 2010 BET 장치를 사용하여 시료의 비 표면적을 측정하였다. 측정전에 시료들은 10<sup>-5</sup> torr의 일정한 압력하의 고진공에서, 473 K에서 가열 탈기하여 측정에 임하였다. 흡착 등은 곡선 및 비표면적 값은 기공부피, 평균기공직경 등을 계산하기 위한 자료로 사용하였다. 산처리 양에 따라 제조된 ACF/TiO<sub>2</sub> 시료의 성상을 연구하기 위하여 일본 Shimadzu사 XD-D1 X-선 회절 분석기를 이용하였다. 염산의 농도에 의존하여 제조된 ACF/TiO<sub>2</sub> 시료의 표면상태와 기공구조의 변화를 관찰하기 위하여 일본 JOEL 사 JSM-5200 주사전자 현미경을 사용하였다. 활성탄소섬유 표면에 형성된 티타늄 및 산소 성분의 분석을 위하여 Energy Disperse X-ray Spectrometer (EDX)를 사용하였다.

2.3. MB에 대한 광분해 효과

ACF/TiO<sub>2</sub> 시료의 광분해 효과는 자외선 램프(356 nm, 1.2 mW/cm<sup>2</sup>)에 의한 자외선의 조사에 의해 진행

Table 2. Preparation Conditions and Nomenclatures of ACF/TiO<sub>2</sub> Composites Prepared by Treatment of Ti Source to Activated Carbon Fiber Modified with Different HCl Concentration Ratios

Carbon Source	Ti Source	HCl Ratios (M)		Nomenclatures
		Non		
Activated Carbon Fiber (ACF)	Titanium n-butoxide (TNB)			FT
		0.05		FT1
		0.1		FT2
		0.5		FT3

되었다. MB의 초기 농도는  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L로 하였으며, 이때에 초기농도를  $c_0$ 로 나타내었다. 제조된 ACF/TiO<sub>2</sub> 시료 0.05g을  $1.0 \times 10^{-4}$  M MB 용액속에 넣고 초음파 세척기를 통하여 분산한 후 자외선을 조사하였다. 이때 조사 시간을 30, 90, 150 및 300분으로 하여 MB 분해 효과를 연구하였다. 조사 후에 결정된 MB 농도를  $c$ 로 나타내었으며 이들 값은 일본 Hitachi 사 Genspec III UV/VIS 분광기를 사용하여 660 nm에서의 흡광도를 측정하여 결정하였다.<sup>15</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 흡착등온곡선 분석에 의한 물리적 특성결과

흡착등온곡선을 분석하여 얻어진 BET 비표면적, 미세기공부피, 내부표면적 및 평균동공직경 등에 대한 값들을 Table 3에 나타내었다. 원료 활성탄소섬유의 BET 비표면적 값은 산처리 전에 1989 m<sup>2</sup>/g으로 염산의 농도를 증가하여 처리하였을 경우, 형성된 ACF/TiO<sub>2</sub> 시료에 대한 이들은 987~870 m<sup>2</sup>/g 사이에 분포하였으며, 산처리 후에 이들 값들은 현저히 감소함을 나타내었다. 이러한 사실은 염산에 의한 활성탄소 섬유가 가지는 고유한 방향족 망평면 구조의 가장자리에 산성 기능기의 존재로 인한 구조적인 변화를 수반한 것으로 예상된다.<sup>16-17</sup> 이러한 예상을 근거로 하여 같은 양의 TNB를 처리한 결과 이들에 비표면적은 역시 상당량이 감소하였다. 증가된 산성 표면기로 인한 2차적으로 처리된 티타늄염에 의해 티타늄 화합물이 형성된 것으로 여겨진다. 이들은 BET 비표면적뿐만 아니라, 외부 비표면적을 감소시키는 결과를 초래하였다. 뿐만 아니라, 미세동공부피 역시 감소하는 경향성을 보였으며, 이들은 평균동공반경의 결과와 관련성을 보였다. 이미 연구된 결과에 따르면 산의 농도 증가에 의한 금속염의 형성에 대한 연구 과정에서 미세

동공부피와 평균동공 반경은 크게 달라지지 않았지만 금속처리 후에 표면 특성을 나타내는 몇 가지 요소들이 현저히 감소하였음을 입증하였다.<sup>11-13</sup> 이러한 ACF/TiO<sub>2</sub> 시료들의 표면 특성 변화는 오염물의 광촉매 분해 반응 과정에서 흡착 효과에 상당한 영향을 줄 것으로 예상된다.

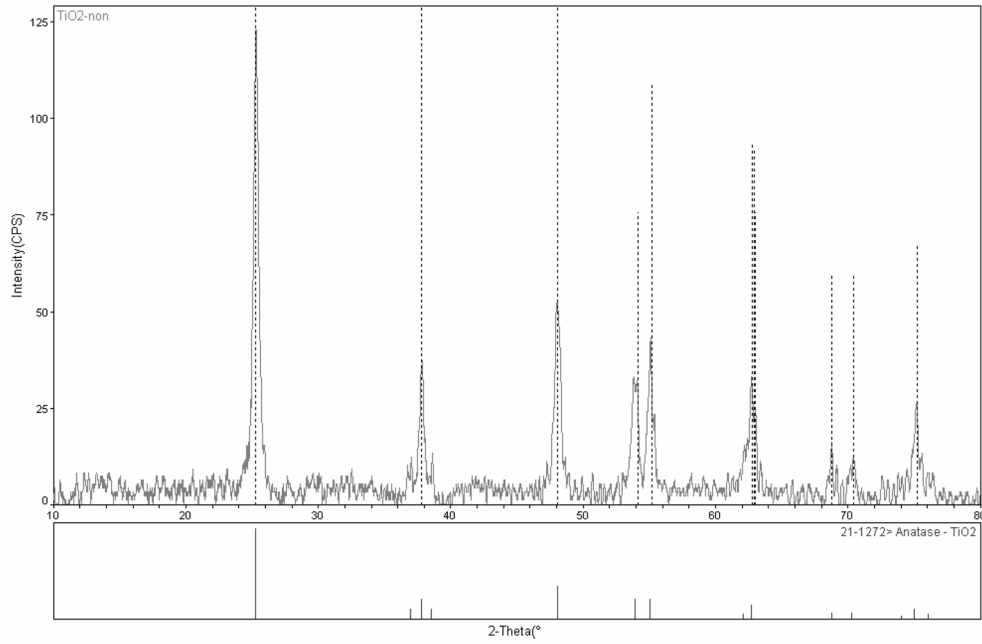
#### 3.2. 물리·화학적 특성 분석

물리적 파라미터의 변화 경향성을 염산처리에 의한 표면 개질된 섬유 표면에 티타늄염의 형성 결과와 관련하여 활성탄소섬유 표면에 형성된 티타늄 복합체를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 염산처리에 의해 형성된 ACF/TiO<sub>2</sub> 계에 대한 X-선 회절 변화에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 염산처리에 의해 형성된 ACF/TiO<sub>2</sub> 계에 대한 X-선 회절 변화의 결과로부터, 염산을 처리하지 않은 FT와 염산을 0.05, 0.1M 처리한 FT1, FT2의 3가지 시료의 경우 주요한 회절선의 피크는 2θ 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.8°, 54.9° 및 62.5°에서 아나타제의 단일 결정상을 나타내는 (101), (004), (200), (105), (211)와 (204)의 면지수를 나타내었다. 이들은 전형적인 아나타제 결정형상을 보였으나, FT3의 경우 아나타제와 루타일의 두 가지 형상이 나타났다. Inagaki 등에 의하면,<sup>18</sup> 이들이 혼합구조를 나타내는 것은 열처리온도가 700 이상인 경우에 이러한 현상이 나타났으며, 이들은 혼합형상 구조에서 광촉매 효과가 우수하다고 결론 지었다.

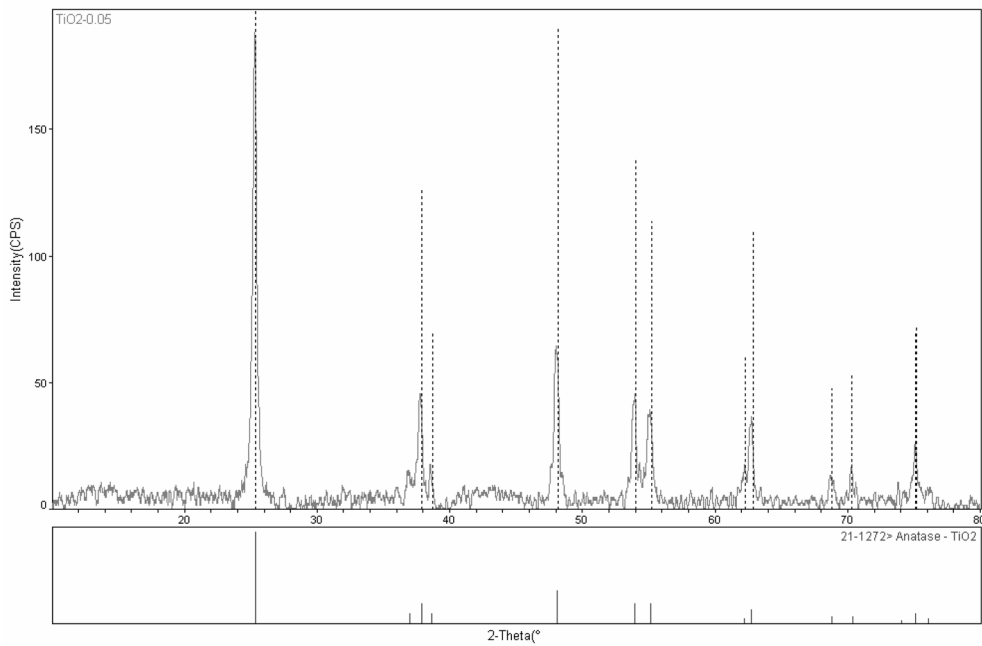
활성탄소섬유 주변에 형성된 티타늄염의 존재는 SEM의 결과로부터 확인할 수 있었으며, 이들에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 처리된 농도 변이에 따라 나타난 결과를 비교해 보면 표면 변이 효과는 현저하게 차이를 나타내고 있다. 또한 이들을 전처리하기 전과 후에 활성탄소섬유 주변에 형성된 화합물들의 분포가 현저하게 다를 수 있다. 이러한 현상은

Table 3. Textural Properties of Pristine Materials and ACF/TiO<sub>2</sub> Composites

Samples	Parameter			
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Micropore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Internal Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Average Pore Diameter (Å)
Raw TiO <sub>2</sub>	125.0	-	87	-
Raw Activated Carbon Fiber	1989	0.443	1645	17.56
FT	987	0.338	794	15.53
FT1	976	0.327	775	15.12
FT2	908	0.312	697	15.01
FT3	870	0.302	674	15.02



(a)

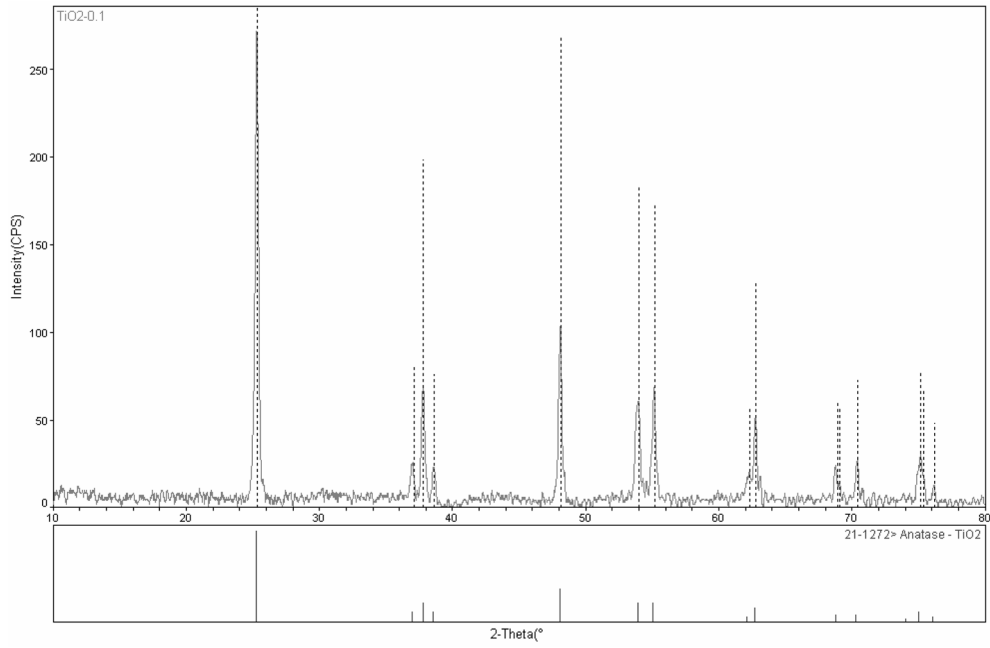


(b)

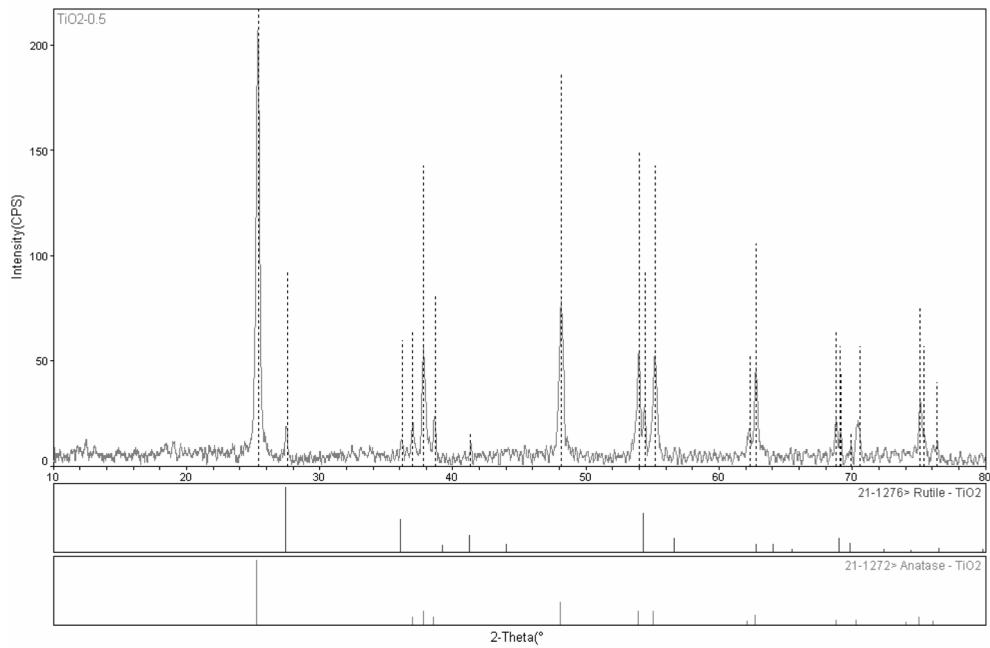
Fig. 2. XRD patterns of ACF/TiO<sub>2</sub> composite prepared with activated carbon fiber modified by hydrochloric acid : (a) FT, (b) FT1, (c) FT2 and (d) FT3.

산처리 효과의 우수성을 설명할 수 있는 근거가 될 것으로 사료된다. TNB를 처리에 의해 얻어진 ACF/

TiO<sub>2</sub> 계의 경우, 역시 염산의 농도가 증가함에 따라 화합물의 분포가 증가하여 나타남을 알 수 있다. 그러



(c)



(d)

Fig. 2. Continued.

나 분포된 화합물들은 탄소섬유의 주변이나 표면에 균일하게 분포하지 않고 있음이 확인되었으며, 특정 자리에 결정이 형성되었음을 보이고 있다. 이러한 현

상은  $\text{TiO}_2$ 의 결정형성 특성과 관련 있음을 나타내는 것이다. 그러나 Oh의 연구에 따르면,<sup>19</sup> 산을 전처리한 후에 은처리 효과는 산을 처리하지 않은 경우와 비교

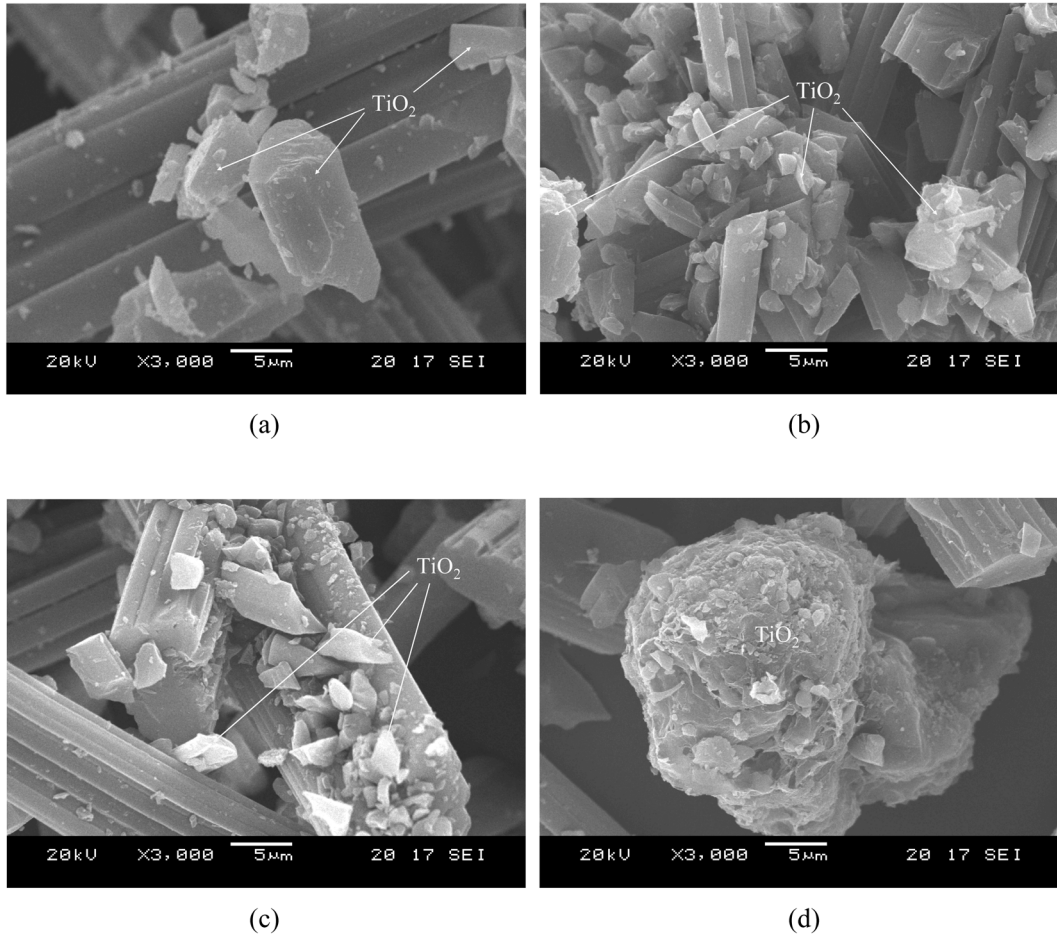


Fig. 3. SEM micrographs of ACF/TiO<sub>2</sub> composite prepared with activated carbon fiber modified by hydrochloric acid; (a) FT (×3000), (b) FT1 (×3000), (c) FT2 (×3000) and (d) FT3 (×3000).

해 볼 때 은염의 균일한 분포를 나타내었다. 본 연구에 나타난 티타늄염의 분포와 은염의 분포를 비교해 볼 때 이들의 분포 특성은 처리 금속 종류의 탄소와 친화성과 같은 특성에 의존하여 나타났음을 입증하고 있다.

염산처리에 의해 형성된 ACF/TiO<sub>2</sub> 계에 존재하는 원소들의 정량 및 정성분석을 위하여 EDX를 사용하여 분석한 결과값을 얻었다. 분석 결과에 의하면, 모든 시료의 스펙트럼은 C, Ti와 O의 피크가 주요한 특징적 피크로 크게 나타났음을 보여 주고 있다. 뿐만 아니라, P의 피크가 미소하게 나타났음을 볼 수 있다. 처리된 염산의 농도를 증가 시킴에 따라 Ti의 피크가 증가함을 나타내고 있다. 또한 네 종류의 스펙트럼은 유사성을 보이고 있으나, 후처리 티타늄염을 처리하는 과정에서 불순물로써 P의 농도가 미소하게 나타나고 있음을 보이고 있다. 정량적으로 분석된 결과를 나타

Table 4. EDX Elemental Microanalysis of ACF/TiO<sub>2</sub> Composites Prepared by Treatment of Ti Source to Activated Carbon Fiber Modified with Different HCl Concentration Ratios

Samples	C (%)	Ti (%)	O (%)	P (%)
FT	68.8	18.1	12.9	0.18
FT1	63.8	18.3	17.5	0.24
FT2	61.0	20.8	18.0	0.34
FT3	60.9	22.1	16.9	0.16

낸 Table 4에 의하면 단위질량당 시료의 염산의 농도가 증가함에 따라 탄소의 양은 감소하고 산소의 양은 증가함을 나타내었다. 그러나 처리한 티탄 원소의 양은 증가함을 나타내고 있다. 이러한 결과는 기능기의 증가로 인한 탄소주변에 형성된 티타늄염의 증가로 볼 수 있다.

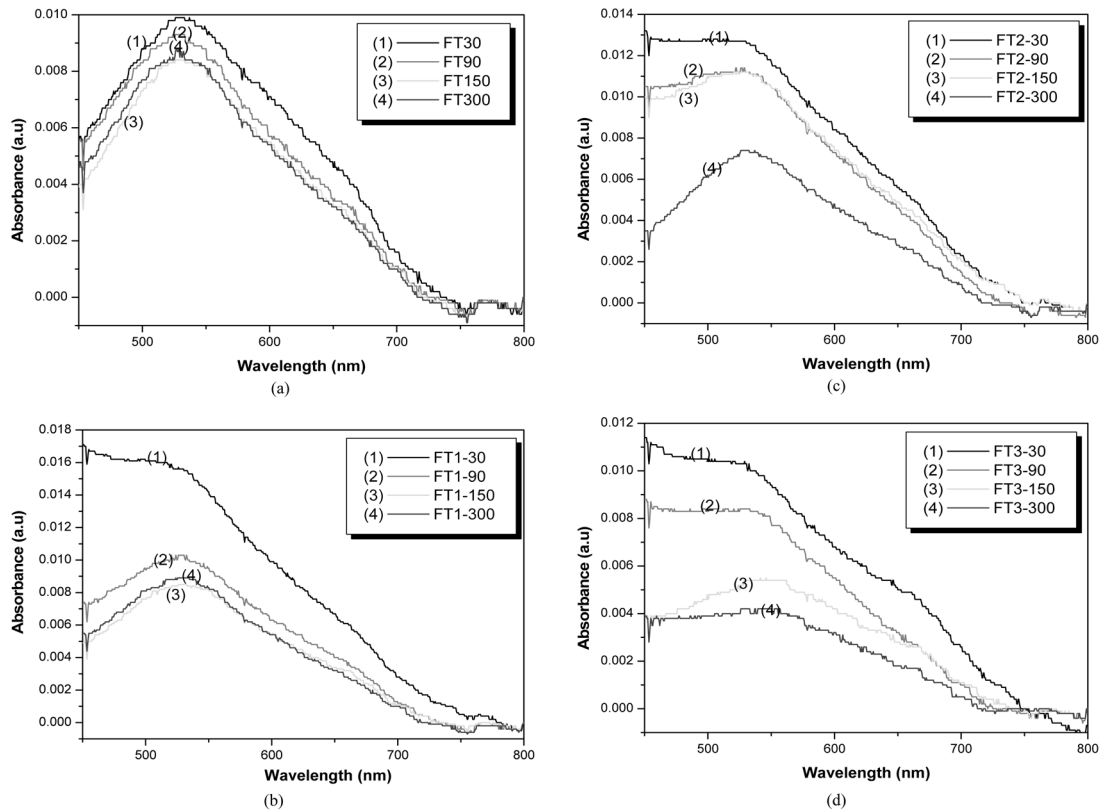


Fig. 4. UV/VIS spectra of MB concentration against the ACF/TiO<sub>2</sub> composite prepared with activated carbon fiber modified by hydrochloric acid; (a) FT, (b) FT1, (c) FT2 and (d) FT3.

### 3.3. MB에 대한 광분해 효과

염산 처리에 의해 표면을 변화시킨 후 제조된 ACF/TiO<sub>2</sub> 계에 있어서  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L의 MB 농도 변이에 대한 UV/VIS 흡수 스펙트럼에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 스펙트럼에 나타난 바에 의하면, 흡광도의 최대값이 UV 조사 시간에 따라 점차 감소하는 경향성을 보이고 있다. 이러한 현상은 ACF/TiO<sub>2</sub> 복합재료의 적외선 조사 하에서 광분해 효과에 의한 MB 농도의 투명도가 증가하고 있음을 나타내고 있다. MB 용액에 ACF/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 분산 시킨 후에 조사 시간에 따라 다른 농도를 결정하기 위하여 광분해 특성을 연구하였다. Fig. 5은 용액에 UV 빛을 조사하여 MB 농도의 시간에 따른 정량적 변이를 보이고 있다. 초기 짧은 시간 동안에 MB 용액은 광촉매하에서 불안정성을 보이고 있고, 이러한 현상은 반응 초기에 속도론적으로 빠른 분해를 나타내고 있음을 보이고 있다. ACF/TiO<sub>2</sub> 광촉매하에서 UV 조사 시간과 MB의 상대농도변이( $c/c_0$ )를 도시하여 나타내었다. 이들 관계

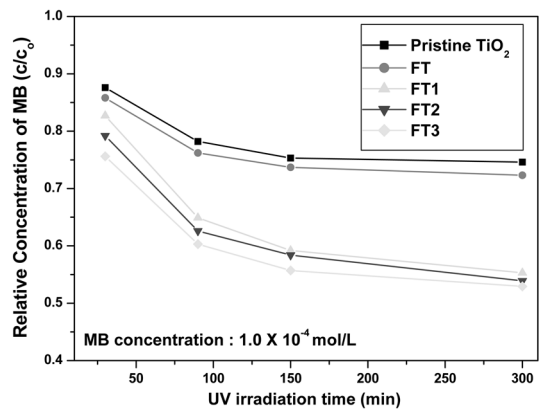


Fig. 5. Variation of relative concentration ( $c/c_0$ ) of MB in the aqueous solution on time of UV irradiation by the ACF/TiO<sub>2</sub> composite prepared with activated carbon fiber modified by hydrochloric acid.

는 완만한 곡선 관계를 보이고 있고, 초기 농도가 낮아짐에 따라 초기 조사시간에 있어서 결과의 급격한 변화를 보이고 있다. 이러한 결과는 Zhang 및 Chen

등의 연구에서도 유사한 특성을 나타내었다.<sup>20,21</sup> ACF/TiO<sub>2</sub> 광촉매의 경우, 활성탄소섬유의 큰 흡착성으로 인하여 수용액에서 MB 농도의 감소는 광촉매의 화학적 분해 효과와 물리적 흡착 효과의 두 가지 현상으로 설명이 가능하다. Schwarzenbach 등은,<sup>5</sup> 탄소입자 위에 흡착된 MB는 용액 내에 입자에 의하여 실질적으로 분해될 수 있다. 이들은 활성탄소섬유의 표면에 흡착된 TiO<sub>2</sub>는 광촉매 반응성을 유지시켜줌을 제시하였다. 이러한 시너지 효과는 이산화티탄과 섬유계의 계면을 통하여 흡착 효과와 광촉매 효과를 보강하여 줄 것으로 설명하고 있다. 본 연구에서 ACF/TiO<sub>2</sub>의 우수한 광촉매 활성은 활성탄소섬유의 우수한 물리흡착성과 외부표면에 티타늄 화합물의 분포도와 관련 있을 것으로 여겨진다. 산 처리에 의한 활성탄소섬유의 표면산화는 산화물에 표면 활성 자리에 루이스 산-염기 특성을 일으킬 것이다. 산화물 표면 활성자리에 루이스 산-염기 특성은 오염물질 분해에 대한 촉매 활성을 결정하는데 직접적인 역할을 할 것으로 여겨진다. 300분 동안에 걸쳐서 용액 내에 MB 제거의 결과로부터, 염산 처리량의 증가에 따른 섬유 주변에 형성된 티타늄염의 증가는 MB의 상대농도 ( $c/c_0$ )를 감소시키는 상당한 분해 효과를 유발시켰다. 활성탄소섬유의 내부 표면에 들어가 있는 이산화티탄은 빛의 회절, 에너지 전이 및 분산효과의 배가로 인하여 쉽게 접근하지 못할 것이다. MB의  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 농도에서 관찰된 UV 조사 시간과  $c/c_0$ 의 관계로부터 얻어진 결과에 의하면, ACF/TiO<sub>2</sub>의 광촉매의 경우, MB의 제거 효율은 원료 TiO<sub>2</sub>보다 우수한 제거 효과가 관찰되었다. 이러한 결과에 근거하여, MB 농도의 감소는 활성탄소섬유의 흡착효과와 TiO<sub>2</sub>의 우수한 광분해 효과의 두 가지 복합적인 효과로 설명할 수 있다.

#### 4. 결 론

염산처리에 의하여 표면 개질된 활성탄소 섬유를 사용하여 ACF/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하였다. 제조된 광촉매는 표면특성, 활성탄소섬유와 TiO<sub>2</sub> 사이에 구조적 결정성, 원소분석 및 광촉매 효과 등에 의하여 분석 및 특성화되어 졌다. 이들에 대한 표면 특성의 결과로부터, BET 비표면적과 전체 동공 부피는 산처리 양이 증가함에 따라서 표면에 이산화티탄 화합물의 형성과 함께 감소하는 특성을 보였다. X-선 회절 변이 결과로부터, 염산을 처리하지 않은 FT와 염산 처리에 의거하여 제조된 FT1, FT2 등의 3가지 시료는 주요한 회

절선의 피크로서 아나타제의 단결정상을 나타내었으며, FT3의 경우 아나타제와 루타일의 두 가지 형상이 나타났다. SEM 결과로부터, 전처리 전과 후에 활성탄소섬유 주변에 형성된 화합물들의 분포가 현저하게 다름을 알 수 있으며, 이들 결과로부터 산처리 효과의 우수성을 알 수 있다. EDX 결과에 따르면, 모든 시료의 스펙트럼은 C, Ti와 O의 피크가 주요한 특징적 피크로 크게 나타났음을 보여 주고 있다. MB의 제거 효율에 근거하여, MB 농도의 감소는 활성탄소섬유의 흡착효과와 TiO<sub>2</sub>의 우수한 광분해 효과의 두 가지 복합적인 결과로 설명할 수 있다.

#### 참고문헌

1. A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonjalez-Elipse, *Applied Catalysis B*, **7**, 49-63 (1995).
2. F. J. Maldonado-Hoder, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Applied Catalysis A: General*, **203**, 151-159 (2000).
3. W. C. Oh, J. S. Bae, M. L. Chen, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **27**(9), 1423-1328 (2006).
4. W. C. Oh, J. S. Bae, M. L. Chen, Y. S. Ko, *Analytical Science & Technology*, **19**(5), 376-382 (2006).
5. R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley and Sons (2002).
6. W. C. Oh, J. S. Bae, M. L. Chen, *Carbon Science*, **7**(4), 259-265 (2006).
7. M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba, M. Toyoda, *Carbon*, **43**, 1652-59 (2005).
8. W. C. Oh, M. L. Chen, Y. S. Ko, *Carbon Science*, **8**(1), 6-11 (2007).
9. A. E. Aksoylu, J. L. Faria, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, P. Serp and J. C. Hierso, et al, *Applied Catalysis A*, **243**, 357-65 (2003).
10. H. P. Chu, L. C. Lei, X. J. Hu, and P. L. Yue, *Energy Fuels*, **12**, 1108-13 (1998).
11. W.C. Oh, Y.S. Ko, *Carbon Science*, **6**(4), 248-254 (2005).
12. W.C. Oh, C.S. Park, J.S. Bae, Y.S. Ko, *Carbon Science*, **7**(1), 34-41 (2006).
13. W. C. Oh, M. H. Yum, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**(8), 1189-1194 (2004).

14. H. P. Boehm, *Advances in catalysis*, Academic press, New York, 1966.
15. X. W. Zhang, M. H. Zhou and L. C. Lei, *Carbon*, **43**, 1700-8 (2005).
16. W. C. Oh, J. S. Bae, *Analytical Science & Technology*, **18**, 355-361 (2005).
17. W. C. Oh, C. S. Lim, *Journal of Ceramic Processing Research*, **6**, 73-80 (2005).
18. M. Inagaki, Y. Hirose, T. Matsunaga, T. Tsumura, M. Toyoda, *Carbon*, **41**, 2619-2624 (2003).
19. W. C. Oh, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 137-144 (2005).
20. X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, *Carbon*, **44**, 325-33 (2006).
21. M. L. Chen, J. S. Bae, W. C. Oh, *Analytical Science & Technology*, **19**(4), 301-308 (2006).