

화상분석에 의한 활성탄소섬유의 미세공 크기분포

이기봉[†] · 박방삼 · 채주승* · 유승곤*

국방과학연구소

*충남대학교 화학공학과

(1994년 11월 28일 접수, 1995년 2월 18일 채택)

Micropore Size Distribution of Activated Carbon Fibers by Image Analysis

Ki Bong Lee[†], Bang Sam Park, Ju Seung Chae* and Seung Kon Ryu*

Agency for Defense Development

*Dept. of Chem. Eng., CNU

(Received 28 November 1994; accepted 18 February 1995)

요 약

화상분석기를 사용하여 활성탄소섬유의 미세공 구조와 크기분포를 연구하였다. 특히, burn-off 특성은 같으나 활성화 조건이 다른 4가지 활성탄소섬유의 단면을 TEM으로 촬영하고 그 사진으로 세공도와 흡착특성을 비교하였다. 그 결과, BET 비표면적이 크고 액상흡착능력이 우수한 ACF일수록 미세한 세공분포 특성을 갖는 점을 확인하였으며, 화상분석법을 적용하여 간접적이거나 세공의 구조, 크기분포, 세공부피분포 및 세공단면의 면적 분율 등을 포함하는 활성탄소섬유의 세공특성을 정량분석할 수 있음을 제시하였다.

Abstract—Micropore structure and size distribution of activated carbon fibers(ACFs) were studied by image analyzer. Especially, TEM photos of cross sectional view of ACFs with the same amount of burn-off(40 %) but different burn-off conditions were prepared for the comparison of microporosity and adsorption characteristics. It is confirmed that the ACF with larger specific surface area in consequence of larger amount of smaller size micropores, shows higher adsorption capacity. Image analysis can be applied for the indirect, yet quantitative analysis of microporosity of ACFs including pore structure, pore size distribution, pore volume distribution and area fraction of cross-section.

1. 서 론

IUPAC[1]의 세공크기 분류법에 의하면 미세공은 2 nm 이하의 폭을 갖는 세공들을 말하며, 이들 미세공들은 마주하고 있는 벽들에 의하여 발생된 흡착력의 포개짐(superposition of adsorption forces) 때문에 내부의 흡착 포텐셜이 훨씬 증가하는 것으로 보고되고 있다[2]. 따라서, 미세공에 의하여 흡착된 흡착질의 양은 중간 세공이나 큰 활성탄소섬유 세공의 화상분석세공에 의하여 흡착된 양보다 월등히 많으므로 우수한 흡착제는

무수히 많은 미세공들과 큰 세공 부피를 가져야 한다.

활성탄소의 특성화에는 세공크기 분포도의 평가, 표면에 노출된 기능그룹의 정량적 분석, 흡착능력, 미세공의 구조적 평가 등이 포함된다. 그러나, 이들의 특성화에 대한 일반화된 방법이 없기 때문에 탄소흡착제마다 서로 다른 특성화가 진행되고 있으며, 미세공의 구조나 크기분포해석은 매우 까다로운 과제이므로 심도있는 연구가 이루어지지 않고 있다.

활성탄소섬유는 최근에 알려진 섬유상 흡착제로서 섬유자체의 직경이 평균 7-15 μm 에 지나지 않으며 여기

에는 대략 평균 10-20 Å 크기의 미세공들이 잘 발달하여 활성탄소보다 훨씬 우수한 흡착특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[3]. 그러나 활성탄소섬유에 대한 연구 역사가 짧으므로 세밀한 제조방법이 알려져 있지 않고 burn-off가 크면 다소 큰 미세공들이 발달한다는 정보 외에 아직까지는 미세공의 크기분포나 구조가 정확하게 알려져 있지 못하다. 본 연구팀은 burn-off%가 다른 경우는 말할 것도 없거니와 똑같은 burn-off의 활성탄소섬유라 할지라도 제조조건이 다르면 서로 다른 흡착력을 보여주는 결과를 보고[4]하면서, 이들 미세공의 크기분포나 구조가 제조조건에 따라 다르게 발달됨을 예상할 수 있었고 동시에 이들의 크기분포나 구조와 흡착력과의 관계를 규명할 필요가 있었다.

이에 따라 본 연구는 활성탄소섬유 단면에서의 세공 발달형상을 TEM으로 관찰, 세공의 크기 및 구조의 촬영을 시도하였으며, 화상분석기로써 이들 TEM 사진을 정량분석하여 흡착능력이 각각 다른 활성탄소섬유의 내부에 발달된 미세공들의 크기분포와 구조의 차이를 밝히는 데 목적을 두고 수행되었다.

화상분석기는 현미경이나 macroviewer로부터 얻어진 광학적 화상을 전자적인 신호로 바꾸어 화상을 해석하는 장치로서 주로 TV camera에 의해 잡힌 화상이 source가 되며, 이외에 SEM, video tape 등이 대체기구로서 사용되기도 한다. TV camera에서는 잡힌 화상을 전자빔에 의해 주사선 단위로 읽어 들이게 되고 각 주사선은 수많은 화상소자(pixel)로 나누어 저서 상의 밝기에 따라 각기 다른 출력신호(흰색의 경우 고전압을, 검정색은 저전압)를 내 보내게 되면 주처리 장치는 이 신호를 수치화하여 화상을 해석, 필요한 정보를 제공한다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용한 활성탄소섬유는 본 연구실에서 만든 등방성 빚치계 탄소섬유를 활성화 조건을 달리하면서 약 40%를 burn-off 시킨 J-1, J-2, J-3, J-4의 4가지로서 Fig. 1은 이들의 제조조건을, Table 1에는 BET 비표면적 측정장치로 측정한 이들의 비표면적과 총 세공부피 및 한국공업시험법에 의한 액상흡착능력을 정리하였으며, 자세한 제조조건이나 흡착특성은 전보[4,5]에 보고한 바 있다.

2-2. 실험방법

활성탄소섬유를 적절한 수지에 embedding한 후, 다이아몬드 칼이 장착된 ultramicrotome을 사용하여 반경방향으로 아주 얇게 썰어낸다. 이 얇은 원판을 탄소

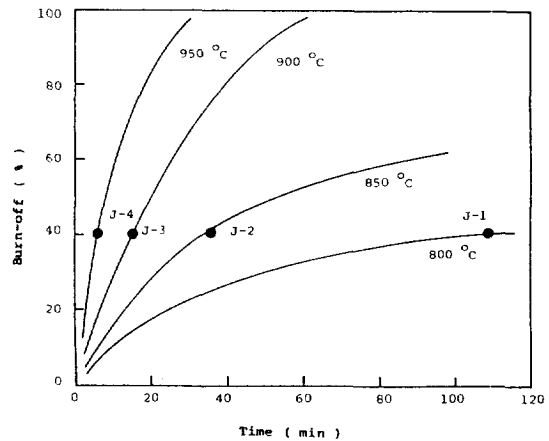


Fig. 1. Burn-off of pitch based carbon fiber with respect to activation time and temperature.

Table 1. Specific surface area and adsorption characteristics of ACFs

| Ref. | Specific surface area(m ² /g) | Iodine adsorption (mg/g) | Methylene blue decolorization (ml/g) | Total micropore volume(cm ³ /g) |
|------|--|--------------------------|--------------------------------------|--|
| J-1 | 700 | 1700 | 110 | 0.33 |
| J-2 | 900 | 1650 | 140 | 0.35 |
| J-3 | 1200 | 2400 | 200 | 0.50 |
| J-4 | 1100 | 2600 | 200 | 0.43 |

필름과 함께 microgrid에 올려놓은 후 탄소를 증발시킨다. 350 KV 가속 전압에서 TEM 관찰[5]을 수행하였고 선택된 부분을 사진촬영하였으며, 이 사진에 나타난 미세공들의 크기분포와 구조를 화상분석기(Cambridge Q520, U.K)로 해석하였다.

사진의 화상분석은 다음과 같이 수행하였다. 즉, Fig. 2와 같은 TEM 관찰사진에서 3-4지역(field)을 임의 선택하고, 선택한 지역 내의 미세공들의 갯수를 정확히 센다. 다음은 개개의 미세공들의 면적, 둘레, 길이, 폭, 형상, 상당직경(equivalent diameter) 등을 구한 후, 미세공들이 차지하는 면적률, anisotropy 등을 계산한다. 다음은 이들 상당직경을 크기별로 9그룹으로 분류하여 각 그룹이 차지하는 미세공들의 갯수와 면적분율, 그리고 이를 응용한 누적부피분율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TEM 관찰

Fig. 2에 약 40%를 burn-off시킨 4가지 활성탄소 섬유들의 단면의 일부를 TEM을 이용하여 촬영한 사진

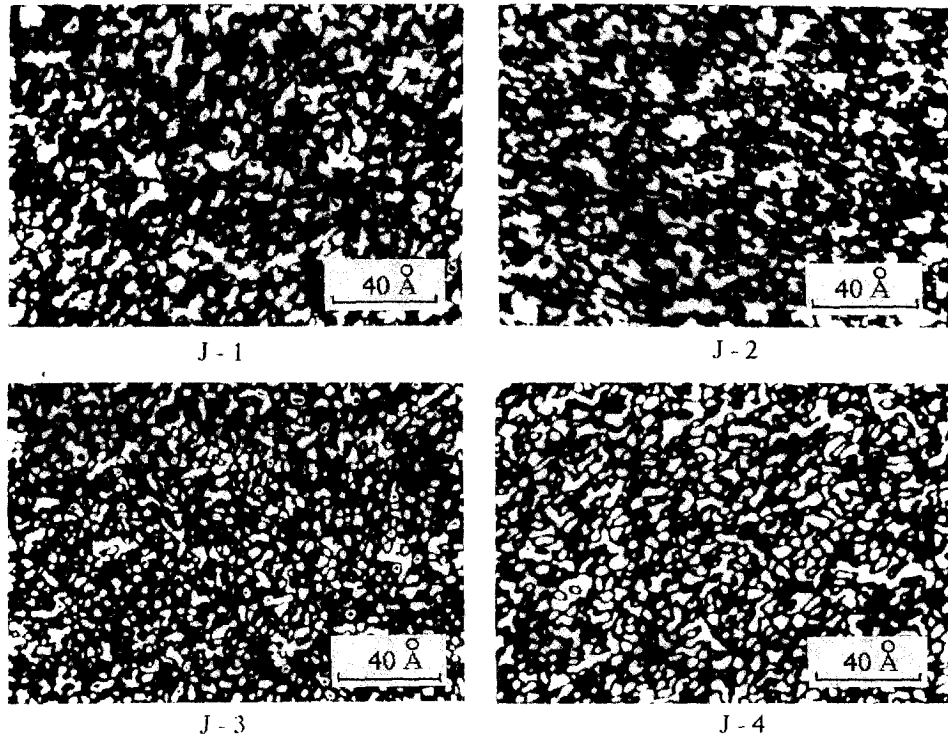


Fig. 2. TEM photos of cross-section of ACFs prepared from same burn-off(40%) but different conditions.

들을 보였다. 사진으로부터 알 수 있듯이 동일한 시료의 경우, 발달된 미세공들의 구조와 크기분포가 전체단면을 통하여 유사하였다. 그러나 비록 탄소섬유의 burn-off %가 같아도 활성화 조건을 달리하면 발달되는 미세공들의 구조와 크기분포가 달라짐을 관찰할 수 있다. 이러한 사실이 Table 1에서 4가지 활성탄소섬유들의 비표면적 값을 다르게 하고 또한 액상이나 기상에서의 흡착질의 흡착능력을 다르게 하고 있다. 실제 Fig. 2에 표시된 4종의 시료외에 활성화 온도 및 시간이 다른 여러 시료들의 TEM 사진을 비교해 본 결과, 대체로 활성화 온도가 낮고 활성화 시간이 짧으면 J-3형의 작고 균일한 미세공들이 많이 발달하고, 활성화 온도는 낮으나 활성화 시간이 길어지면 J-1형의 불균일하고 큰 미세공들이, 활성화 온도가 높고 활성화 시간이 짧으면 J-4처럼 다소 크면서 균일한 미세공들이 발달하지만, 다시 활성화 시간이 길어지면 미세공들이 커지며 불균일하게 발달하는 경향을 나타내었다. 또한 이들 큰 미세공의 형상은 활성화가 진행되면서 다발적으로 생성된 여러 작은 미세공이 합쳐져 이루어진 것임을 쉽게 판단할 수 있었다. 이들을 더욱 자세히 이해하기 위하여 Fig. 2의 미세공들을 화상분석기로 분석한 결과는 다음

과 같다.

3-2. 미세공의 화상분석

활성탄소섬유 4종의 TEM 사진으로 화상분석기를 사용하여 미세공들의 크기, 둘레, 상당직경 등의 특성치를 측정하였다. 이 때 4종 시료사진을 비교, 분석하는 차원에서 모든 측정조건들을 동일하게 하고 각 시료사진 (8 cm×5 cm)에서 비교적 화상 및 세공형상이 뚜렷한 중간부분(6 cm×2 cm)만을 2 cm×2 cm 면적이 되도록 3개 지역으로 분할하여 측정하였다. 이 때, 여러 미세공들이 합쳐진 형태로 발달된 미세공 중 뚜렷히 구분되는 경우에는 화상편집기법으로 분리시켜 측정하였다.

Table 2는 미세공들의 면적, 둘레, 상당직경 등을 계산한 예를 보인 것이다. 즉, Fig. 2에 보인 J-3 활성탄소섬유 TEM 사진의 중간부분을 3개 지역(field)으로 분할하고 각 지역의 미세공들을 하나하나 섀넌 결과 각각 80개, 87개 및 84개 있다. 이 중 Table 2에는 각 지역의 처음 3개와 마지막 미세공의 정보만 제시하였다.

J-3의 경우 상기 251개의 미세공들마다 정보들이 다르지만 분할된 지역의 자료를 통합하고, 마찬가지로 방법으로 J-1, J-2 및 J-4 시료들에 대한 각 미세공의 상세

Table 2. Example calculation of area and equivalent diameter for ACF J-3(unit: Å)

| Field # | Feature | Area | Perimeter | Length | Breadth | Shape | Equi.-dia. |
|---------|---------|-------|-----------|--------|---------|-------|------------|
| Field 1 | 1 | 8.133 | 11.551 | 4.278 | 2.674 | 1.305 | 3.218 |
| | 2 | 4.976 | 9.198 | 3.529 | 2.032 | 1.353 | 2.517 |
| | 3 | 4.518 | 8.235 | 2.781 | 2.246 | 1.194 | 2.399 |
| | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| Field 2 | 80 | 5.010 | 9.305 | 3.529 | 2.353 | 1.375 | 2.526 |
| | 1 | 3.535 | 7.487 | 2.781 | 1.818 | 1.262 | 2.121 |
| | 2 | 6.715 | 10.481 | 3.957 | 2.246 | 1.302 | 2.924 |
| | 3 | 6.234 | 11.337 | 4.599 | 2.032 | 1.641 | 2.817 |
| Field 3 | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | 87 | 6.188 | 11.872 | 3.529 | 1.674 | 1.812 | 2.807 |
| | 1 | 2.825 | 6.524 | 2.139 | 1.711 | 1.199 | 1.897 |
| | 2 | 7.435 | 10.802 | 3.636 | 2.995 | 1.249 | 3.077 |
| | 3 | 6.646 | 9.947 | 3.422 | 2.460 | 1.185 | 2.909 |
| | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | 84 | 7.412 | 11.230 | 4.171 | 2.246 | 1.354 | 3.072 |

Table 3. Calculation of average cross area and area fraction of ACF pores

| ACF | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Item | J-1 | J-2 | J-3 | J-4 |
| Area(Å ²) | 1449 | 1697 | 1512 | 2077 |
| Intercept H | 510 | 497 | 708 | 750 |
| Intercept V | 516 | 603 | 706 | 810 |
| Perimeter | 1716 | 1848 | 2373 | 2605 |
| Count | 130 | 135 | 251 | 199 |
| Area fraction | 0.215 | 0.249 | 0.237 | 0.308 |
| Anisotropy | 0.998 | 0.824 | 1.002 | 0.926 |
| Mean chord | 2.838 | 3.411 | 2.135 | 2.768 |
| Frame area | 6735 | 6810 | 6380 | 6735 |

자료 역시, 시료별로 통합하여 Table 3으로 요약하였다.

Table 3의 결과를 살펴보면, 4종의 ACF가 동일한 burn-off임에도 불구하고 미세공들의 구조 및 특성이 다양하게 나타남을 알 수 있다. 모든 시료의 측정구역면적(frame area)이 거의 비슷한 가운데 미세공의 개수와 평균값(mean chord) 값으로부터 J-3 시료가 가장 미세한 크기로 가장 많은 수의 세공분포를 가지는 반면, J-2 시료는 이와 반대로 굵고 적은 수의 세공구조를 나타냈다. 세공의 형상을 암시하는 anisotropy 값에서도 J-3 시료가 J-1과 함께 1(구형)에 가까운 균일한 세공 구조특성을 보임을 알 수 있다.

한편, Fig. 2의 TEM 사진은 ACF의 임의의 단면 상태를 촬영한 것이므로 4종 시료의 burn-off 값이 40% 수준에서 동일하다면 미세공의 크기 및 분포는 서로 다를지라도 전체 세공의 면적(Area), 즉, 측정구역면적

대비 세공면적의 분율(area fraction)의 값은 모두 같아야 할 것이다. 또한 각 시료의 비표면적은 perimeter 값으로부터 절대값은 구할 수 없지만 시료간의 상대적인 차이를 추정할 수 있다. ACF 내에 발달된 세공의 비표면적은 세공의 둘레에 길이를 곱한 면적으로 가정할 수 있으므로 비표면적 값은 perimeter 값에 직접 비례할 것이다.

그러나 Table 1에 나타난 각 시료의 BET 비표면적 측정치를 비표면적 추정치인 Table 3의 perimeter 값과 비교해 보면, 비표면적이 비교적 낮은 그룹의 J-1, J-2 시료와 높은 그룹의 J-3, J-4의 차이는 재현성을 보였지만 J-3과 J-4시료는 서로 뒤바뀐 결과를 나타내고 있다. 이와 같은 화상분석결과와 BET 측정 결과치와의 괴리는 다음의 3 가지 요인으로 설명할 수 있다.

첫째로, TEM 촬영된 ACF의 단면이 시료 전체의 세공특성을 대표할 수 없는 경우로서 표면으로부터 활성화가 진행되면 활성화 시간/온도에 의해 동일한 파단면이라 하더라도 중심부위와 표면부위의 세공구조에서 차이가 있을 수 있다. 그러나 이전의 결과[4]는 40% burn-off에서는 미세공의 구조가 서로 다를지라도 ACF 전체 단면이 비교적 균일한 형상을 보이고 있을 것으로 판단되었다. 두번째는 본 화상분석의 주요 매체인 TEM 사진의 해상도에 의한 요인으로 장비 및 필름의 해상력 한계로 더 미세한 세공들이 촬영되지 못한 가능성, 그리고 세번째로는 각 사진의 화상분석시 사진 각각의 명암 및 해상도 특성에 적합한 조건이 아닌 동일한 조건으로 처리한 결과, 명암 및 경계가 정확치 않은 미세공들이 누락됐을 가능성을 고려할 수 있다. 즉, J-3과 J-4시료를 비교할 때 J-4는 활성화 온도가 높아

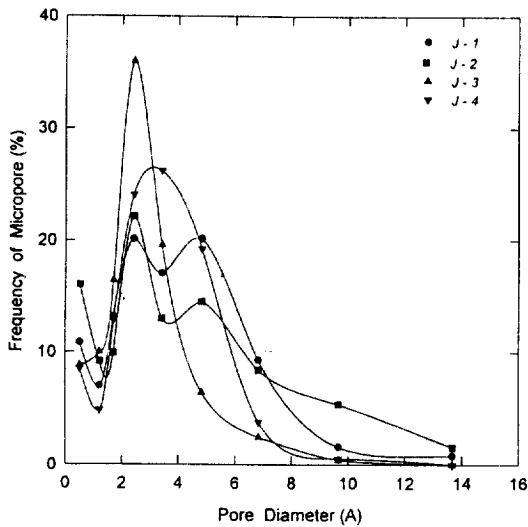


Fig. 3. Comparison of micropore distribution of activated carbon fibers with respect to pore size.

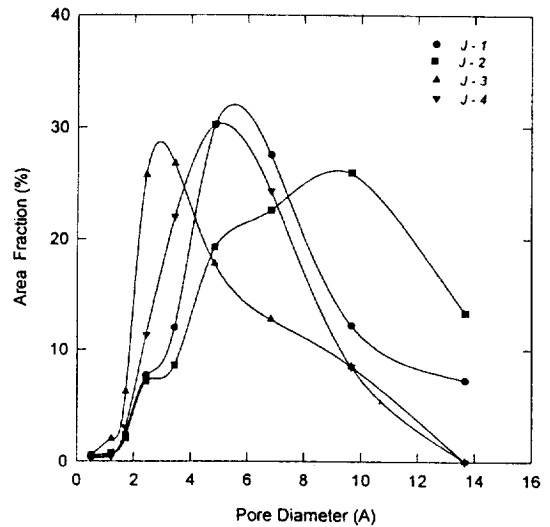


Fig. 4. Cross sectional area fraction of micropore of activated carbon fibers with respect to pore size.

큰 세공으로 발달된 반면, J-3은 Table 3의 결과에서 처럼 다수의 균일한 미세공 분포를 갖는 점으로 볼 때 TEM 촬영시, 혹은 화상분석시 선명치 않게 촬영되었거나 누락될 가능성이 있다. 그러므로 더 분명한 사진 자료와 더 정밀한 화상분석이 뒷받침된다면 미세공의 구조와 크기분포 및 이에 의한 미세공 특성치들이 보다 정량적으로 분석될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2의 각 ACF 시료의 화상분석 측정자료로부터 세공을 크기별로 9개의 구간으로 나누고, Fig. 3에는 각 구간별 세공의 도수분포분율을, Fig. 4에는 각 구간별 세공면적분율을 도식해 보았다. 9개의 세공구간은 먼저 세공의 직경이 1 Å 이하인 구간과 1 Å을 기준, 2세공간의 배수씩 증가시켜 16 Å까지의 총 9개 구간으로 나누고 각 구간의 중간값을 대표값으로 취하였다.

Fig. 3으로부터 Table 3의 결과에서 예시된 바와 같이 J-3 시료가 미세하고 비교적 균일한 세공분포를 보임을 알 수 있으며, J-1, J-2의 경우는 큰 세공부터 작은 세공까지 골고루 존재하는 불균일한 세공분포를 갖는다는 것을 알 수 있다.

상기 특성은 Fig. 4의 결과에서도 동일하게 반영되어 J-3 시료가 작은 미세공이 차지하는 세공단면적분율이 가장 크게 나타나고, 특히 J-2의 경우는 넓은 세공크기 분포 특성 결과에 걸맞게 세공단면적분율도 넓게 나타났다.

한편, ACF의 단면만을 보여주는 TEM 사진으로부터는 각 ACF 세공의 크기분포 외에 세공의 발달상태, 정확한 기하학적 구조를 판단할 수 없으므로 세공부피의

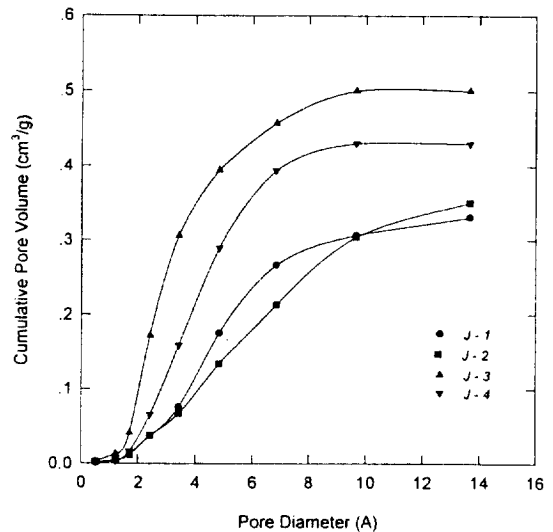


Fig. 5. Cumulative pore volume of activated carbon fibers with respect to pore size.

해석은 불가능하다. 그러나 세공이 현재의 직경으로 무한깊이로 발달한 것으로 가정한다면, 세공의 부피는 화상분석으로 해석된 세공의 단면적에 비례하게 되므로 세공부피의 절대치는 추정할 수는 없겠지만 세공의 크기분포에 따른 세공부피의 분율은 추정이 가능하며 Fig. 4가 곧 그것이 될 수 있다.

따라서, 전보[5]에서 보고한 각 시료의 총 세공부피 (Table 1 참조)를 Fig. 4에서 해석한 세공구간별 부피

분율에 대응시키면 세공구간별 누적세공부피로 나타난 Fig. 5와 같이 세공크기별로 실제 ACF의 세공부피분포를 추정할 수 있다.

4. 결 론

같은 burn-off지만 제조조건이 달라서 비표면적과 세공부피가 각각 다른 활성탄소섬유의 세공크기분포 및 구조를 TEM을 사용하여 관찰하고, 화상분석기를 사용하여 이를 정량화할 수 있다. 대체적으로 활성화 온도가 낮고 활성화 시간이 짧으면 작고 균일한 미세공들이 많이 발달하지만, 그와 조건에서는 세공이 비교적 크거나 불균일한 크기분포 특성을 나타내었다. 특히 활성탄소섬유의 흡착능력이 우수할수록 세공의 크기가 작고 균일한 분포특성을 갖는 점이 화상분석결과에서 정량적으로 확인되었다.

한편, 세공의 발달상태 및 정확한 기하학적 구조를 근거로 하는 세공부피의 해석은 불가능하지만 세공부피가 화상분석으로 해석된 세공의 단면적에 비례한다고 보면 세공의 크기분포에 따른 세공부피의 분율, 그리고 여기에 실제 측정된 총 세공부피 값을 대응시키므로써 세공크기에 따른 세공부피분포를 추정할 수 있게 되었다. 이와 같이 활성탄소섬유의 미세공 특성화 기법으로 화상분석법이 효과적으로 응용될 수 있음을 제시하였으나 이러한 화상분석이 사진의 화상을 매개체로 사용하므로 보다 효율적이고 정밀한 분석을 위해서는 해상도가 좋은 TEM 운용기법 및 화상분석기법의 발전이 수반되어야 할 것이다.

용어해설

area : The total number of detected pixels in the field which fall within the measured frame. This means the total area of detected pores.
 intercept H : Horizontal intercept. The number of intersections of the TV scan line with the trailing edge of image(pore) detail. This is expressed

as number per field and summed within the measured frame.

intercept V : Equivalent to intercept H above but measured in the vertical direction, ie, gives the intersections of columns of pixels with the lower edge of image detail.

perimeter : The total length of the boundary around the detected image(pore).

count : The number of features(pores) per field.

area fraction : The ratio of the total area of detected pores to the area of measured frame.

anisotropy : Defined as the ratio between horizontal and vertical intercept, it may be used to describe the orientation of the field. If $H/V > 1$ then the image is elongated vertically with respect to the image display.

mean chord : Expressed in the horizontal direction only, it is derived from the measured field area and the number of intercepts within the measure frame. The results are expressed in linear units of calibration.

frame area : The area of measure frame.

참고문헌

1. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniowska, T.: *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603(1985).
2. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press, London(1982).
3. Kaneko, K., Ozeki, S. and Inouye, K.: *Atmospheric Environment*, **21**, 2053(1987).
4. Kim, Y. O., Ko, K. Y., Park, B. S. and Endo, M.: "TEM Study of Pitch-based Activated Carbon Fibers", Twentieth Biennial Conference on Carbon, Santa Barbara, USA, June 23-28(1991).
5. Kim, Y. O., Ko, K. Y., Park, Y. T. and Ryu, S. K.: *Hwahak Konghak*, **30**, 347(1992).