

## 오존 처리된 페놀계 활성탄소섬유의 표면 특성

고경열 · 양범호 · 유승곤<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2003년 2월 18일 접수, 2003년 3월 31일 채택)

## Surface Characteristics of Ozone Treated Phenolic Based Activated Carbon Fibers

Kyung-Ryeol Ko, Burm-Ho Yang and Seung-Kon Ryu<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 18 February 2003; accepted 31 March 2003)

## 요 약

액상에서의 오존 산화 반응에 의해 활성탄소섬유 표면 산소의 함량은 17.0 wt%에서 22.4 wt%로 증가하였고, 수소의 함량은 1.9 wt%에서 2.7 wt%로 증가하였다. 오존 산화 개시제를 달리하여 처리하면 활성탄소섬유에 생성되는 관능기들과 총산도 값을 조절할 수 있었다. 오존 처리되지 않은 활성탄소섬유의 총산도값은 0.631 meq./g인데 비하여, 1 M NaOH 수용액을 개시제로 오존 처리된 활성탄소섬유는 0.762 meq./g, 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 개시제로 오존 처리된 활성탄소섬유는 0.824 meq./g로 증가하였고, 특히 phenol그룹이 크게 증가하였다. NaOH로 처리하면 phenol그룹만 증가하였고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리하면 phenol그룹이 많이, carboxyl그룹이 약간 증가하였다.

**Abstract** – The oxygen and the hydrogen contents of activated carbon fibers increased from 17.0 wt% and 1.9 wt% to 22.4 wt% and 2.7 wt% by oxidation with ozone in liquid phase. The amount of functional groups and total acidity could be controlled with initiators of ozone decomposition reactions. The total acidity of ACF ozone treated in NaOH solution and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution increased to 0.762 meq./g and 0.824 meq./g respectively, while that of non-treated ACF was 0.631 meq./g, and particularly the phenolic group increased. The phenolic group only was developed when ACF was treated in NaOH solution, large amount of phenolic group and some carboxylic group were developed when ACF was treated in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution.

Key words: Adsorption, Activated Carbon Fiber, Ozone, AOP

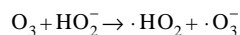
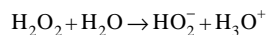
## 1. 서 론

활성탄소의 표면을 산, 염기, 오존 등으로 화학 처리하여 이들의 표면에 작용기를 부여하면 특정 흡착질에 대한 흡착력과 선택성을 증가시킬 수 있다. 활성탄소의 표면처리는 주로 기상반응과 액상반응으로 나뉘는데, 기상반응은 산화성 기체를 직접 반응시켜 활성탄소의 표면을 개질한다. 그러나 수증기, 이산화탄소 그리고 오존과 같은 산화성 기체를 사용한 고온에서의 반응은 매우 격렬하여 열분해의 원인이 되며, 탄소표면의 과침윤을 발생시키기도 한다. 이에 반하여 산을 이용한 액상 산화나 오존의 분해를 이용한 액상에서의 산화반응은 온화하게 반응이 진행되므로 표면의 과침윤이나 탄소의 열분해가 일어나지 않는다[1].

오존을 이용한 액상산화반응은 반응물질에 대한 오존의 이차적 산화로 설명된다[2, 3]. 오존은 강력한 산화제(standard oxidation-reduction potential, E<sub>o</sub>: +2.07 V)로서 불포화 결합에 선택성이 높은 반면 포화결합에 대한 반응은 상당히 느린 특징을 갖고 있다. 그러나 오존을 수용액 상태에서 분해시키면 중간생성물질로 hydroperoxy radical(HOO·)

과 superoxide radical(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 형성한다. 이들은 다시 오존분자와 반응하여 ozonide radical(·O<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 중간경로를 거쳐 hydroxyl radical(·OH)을 형성하게 되는데 이 hydroxyl radical(·OH)은 오존보다 더 강력한 산화력(E<sub>o</sub>: +3.06 V)을 가지며, 유기물과의 반응이 대단히 빠르다. 또한 분자들의 결합상태에 대한 선택성이 없으며 크기에서는 오히려 오존보다 작다. 이 hydroxyl radical(·OH)을 이용하여 액상에 존재하는 유기물이나 기타 여러 가지 물질을 처리하는 공정을 AOP(Advanced Oxidation Process)라고 한다[4]. 오존의 분해속도는 pH에 크게 영향을 받는데, 이것은 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)에 의하여 오존이 스스로 분해 될 수 있는 특성(self-decomposition)을 가지기 때문이다. 이것은 오존이 산성에서는 비교적 안정하나 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라지기 때문이다[5]. Fig. 1에 오존의 자가 이온화 과정을 나타내었다.

오존에 hydrogen peroxide가 더해지는 경우, 아래의 반응식과 같이 hydrogen peroxide의 짝염기(conjugate base)가 electron transfer에 의해 ozone을 분해시키게 된다.



<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: skryu@cuvic.cnu.ac.kr

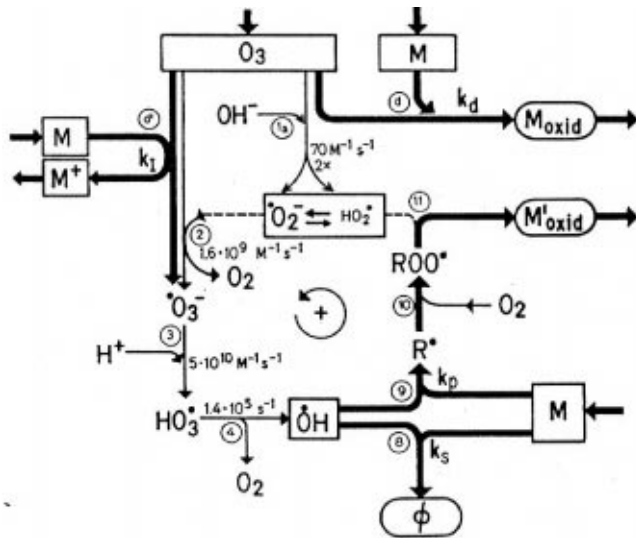


Fig. 1. Decomposition mechanism of ozone[6].

일단  $\cdot O_3$  이 생성되면 위의 경우와 동일한 과정을 거쳐  $\cdot OH$  라디칼을 형성시키게 된다.

본 연구의 목적은 환경기술분야에서 새로운 기술로 부각되고 있는 AOP 관련기술 중 ozone/ $OH^-$ , ozone/hydrogen peroxide( $H_2O_2$ ) 반응을 이용하여 수용액상에서 오존을 분해시킨 후 hydroxyl radical을 발생시키고, 이를 이용하여 최근에 새로운 타입의 탄소 흡착제로 등장한 활성탄소섬유(activated carbon fibers)의 표면을 처리함으로써 활성탄소섬유의 특성 변화를 유도하고 이를 기·액상에서의 흡착공정에 응용하여 유용한 물질의 분리·정제나 각종 유해물질의 제거 등에 사용하기 위한 기능성 흡착제의 개발에 있다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료 및 방법

오존 처리 실험에 사용된 재료는 폐놀계 활성탄소섬유(KF-15, Kuraray Co., JAPAN)이며, 오존 산화처리에 이용된 장치는 Fig. 2와 같다. 오존

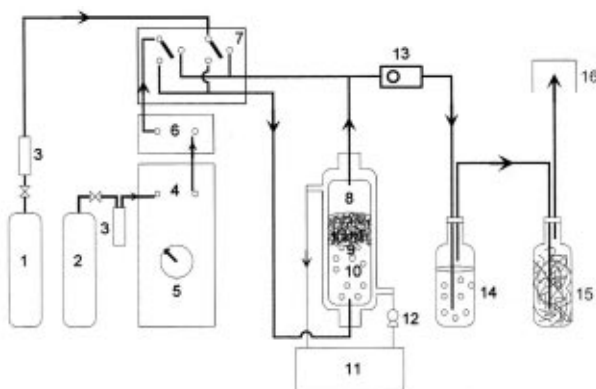


Fig. 2. Schematic view of experimental apparatus.

- |                                |                               |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1. $N_2$ gas                   | 9. Activated CF               |
| 2. $O_2$ gas                   | 10. Solution                  |
| 3. Flowmeter                   | 11. Thermostates              |
| 4. Ozone generator             | 12. Pump                      |
| 5. Ozone generation controller | 13. $CO_2$ analyzer           |
| 6. Ozone analyzer              | 14. Ozone adsorber( $CCl_4$ ) |
| 7. Control panel               | 15. Ozone adsorber(ACFs)      |
| 8. Reactor                     | 16. Hood                      |

발생을 위한 gas는 산소(순도 99.99% 이상)를 사용하였고, 유량계를 이용하여 유입되는 양을 조절하였다. 오존 발생기(MODEL 500, Germany)에서 발생된  $O_3$ 과  $O_2$ 의 혼합기체는 오존 분석기(MODEL H1-S, U.S.A)로 보내지며  $O_3$  농도를  $0.1 g O_3/m_3$  inert  $O_2$  gas까지 측정하였다. 혼합기체는 반응기의 아래쪽으로 유입되며 분산기에 의해 수용액상에 끌려 루 분산된다. 반응기에는 오존의 분해를 위한 개시제(initiator)로 사용되는  $NaOH$ 나  $H_2O_2$  수용액을 섬유와 함께 미리 채워 놓았다. 반응기는 항온조에 의해  $30^\circ C$ 로 유지시켰다. 활성탄소섬유의 표면처리에는 오존의 분해반응에 사용된  $NaOH$ 나  $H_2O_2$ 의 농도를 달리한 수용액에서 1시간 동안 반응시킴으로써 이루어졌다. 액상산화반응 후 발생된 기체는  $CO_2$  분석기(Hoddesdon, Serial No.: SB326-11032, England)를 통과시켜 발생된  $CO_2$ 의 농도를 분석하였다. 반응이 종결된 후 반응기 내부의 잔류 오존은 질소(순도 99% 이상)를 통과시켜 제거하였다. 반응기를 나가는 기체는 활성탄소섬유 흡착조와  $CCl_4$  흡착조의 2단계 오존 흡착조를 거쳐 흡착, 분해시킨 후 hood를 통해 배출시켰다. 오존 산화 처리된 시료는 이차 증류수를 사용하여 수 차례 수세하였으며  $110^\circ C$ 의 건조기에서 24시간 이상 건조시켰다.

### 2-2. 오존 처리된 활성탄소섬유의 특성 분석

여러 가지 조건에서 오존 처리된 활성탄소섬유 및 원료 활성탄소섬유의 구조적 특성을 살펴보기 위해  $77 K$ 에서 질소( $N_2$ ) 기체 흡착에 의한 등온흡·탈착곡선을 비표면적 측정 장치(Micromeritics, model ASAP 2010)를 사용하여 측정하였다. 등온흡착곡선으로부터 비표면적과 총세공부피를 구하였고, 미세공부피는  $\alpha_s$ -방법[7], 평균세공직경은 BJH식[8]을 이용하여 구하였다.

액상산화반응 후, 활성탄소섬유의 표면에 도입된 각 원소의 변화량을 살펴보기 위해 원소분석(elemental analysis)을 수행하였고, 표면 관능기의 변화는 FT-IR을 사용하여 확인하였다. FT-IR spectrum은 약  $0.5\%$ 의 시료를 포함한 KBr 박편을 사용하였으며 이 박편은 측정되기 전에  $393 K$  온도에서 12시간 건조된 후 scan 128회와 resolution  $4 cm^{-1}$ 의 조건에서 측정되었다.

원료 활성탄소섬유와 각각의 조건에서 오존 처리된 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 산소 화합물에 의한 표면산도는 boehm의 염기중화법[9]을 사용하여 측정하였다. 염기중화법은 여러 가지 염기성 용액의 선택 중화 성질을 이용함으로써 탄소체의 표면에 존재하는 산소화합물의 정량분석을 하는 방법이다. 즉, sodium bicarbonate( $NaHCO_3$ )는 강산성 carboxyl기를 중화하며, sodium carbonate( $Na_2CO_3$ ,  $pK_a=10.25$ )는 carboxyl기와 약산성기인 lactone기를 적정하는데 사용할 수 있으며, sodium hydroxide( $NaOH$ ,  $pK_a=15.74$ )는 carboxyl기, lactone기 및 phenol기를 중화 할 수 있다. 또한, sodium ethoxide( $NaOC_2H_5$ )는 상기 세 종류의 산성 관능기 외에 carbonyl기를 중화 할 수 있으므로  $NaOC_2H_5$ 에 의한 염기 중화능이 흡착제 표면에 형성된 총산도를 나타낸다. 그러나 탄소체의 표면에 형성되는 대부분의 산성관능기는 일반적으로 carboxyl기, lactone기 및 phenol기 등으로 알려져 있다. 따라서  $NaOH$ 에 의해 중화된 산도값을 표면 관능기들의 총산도값으로 설정하였으며, 위의 세 가지 염기에 의해 적정된 값의 차이로부터 활성탄소섬유의 표면에 생성된 표면 산소화합물의 양을 결정하였다. 이를 위해 다른 세 종류의  $0.1 N$  염기용액( $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  및  $NaOH$ )을 사용하였으며 앞에서 준비된 시료  $1 g$ 을 염기용액  $100 ml$ 가 채워진  $250 ml$  용기에 첨가하고, 48시간 동안 진탕하여 평형에 도달시켰다. 이때  $O_2$ 의 존재로 인해 염기가 촉매로 작용하여 시료가 자동산화(auto-oxidation)되는 것을 방지하기 위해  $N_2$  gas를 통과시키며 수행하였다. 용액을 정지한 후,  $0.45 \mu m$ 의 기공크기를 갖는 polyethersulfone membrane filter를 사용하여 여과하였으며, 이의 상등액을  $0.1 N HCl$ 을 이용해 적정장치(682 Titroprocessor and 665 Dosimat, Metrohm, Swiss)로 적정하였다.

Table 1. Textural characteristics of non-treated ACFs and ozone treated ACFs

| ACF   | Surface area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] |                  |                 | Pore volume [ $\text{cm}^3/\text{g STP}$ ] |                    | Average pore diameter [ $\text{\AA}$ ] |
|---|--|------------------|-----------------|--|--------------------|--|
|   | $S_{\text{BET}}$                       | $S_{\text{mic}}$ | $S_{\text{Ex}}$ | $V_{\text{mic}}$                           | $V_{\text{total}}$ | $d_{\text{BJH}}$                       |
| Non-treated ACF                                 | 1,516                                  | 1,508            | 8.2             | 0.68                                       | 0.72               | 13.0                                   |
| Ozone treated ACF in 1 M NaOH                   | 1,364                                  | 1,354            | 9.8             | 0.54                                       | 0.60               | 12.7                                   |
| Ozone treated ACF in 1 M $\text{H}_2\text{O}_2$ | 1,652                                  | 1,645            | 7.3             | 0.74                                       | 0.78               | 13.1                                   |
| Ozone treated ACF in 3 M $\text{H}_2\text{O}_2$ | 1,706                                  | 1,697            | 9.6             | 0.76                                       | 0.80               | 13.2                                   |

오존 처리 전·후의 활성탄소섬유의 표면형상 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM S-2350, HITACHI)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 오존 처리된 활성탄소섬유의 구조적 특성

Table 1에 오존 처리하지 않은 활성탄소섬유와 1 M NaOH와 1 M 및 3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  개시제용액에서 각각 1시간씩 오존 처리한 활성탄소섬유의 구조적 특성값을 정리하였다.

실험에 사용된 폐놀계 활성탄소섬유들은 모두 낮은 상대압력에서 질소분자를 신속히 흡착하고 곧이어 평형에 도달되어 전형적인 Type I의 등온흡착곡선의 형태를 나타내었다. 이로부터 실험에 사용된 모든 활성탄소섬유들은 표면에 20  $\text{\AA}$  이하의 미세공이 발달되어 있음을 알 수 있었다. 질소 등온흡착곡선으로부터 B.E.T.식을 이용하여 구한 원료 활성탄소섬유의 비표면적은 1,516  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었으며, 0.72  $\text{cc/g}$ 의 총세공부피와 13.0  $\text{\AA}$ 의 평균세공직경을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 이미 많은 세공이 오존 처리 전에 발달되어 있음을 확인하였다.

원료 활성탄소섬유를 오존 처리한 결과에서는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 개시제로 사용하였을 때, 비표면적의 증가와 더불어 총세공부피가 약간 증가하였다. 이는 Donnet[10]의 결과에서처럼 활성탄소섬유 표면의 탄소원자가  $\cdot\text{OH}$  라디칼과 직접 반응하여 산화됨으로써  $\text{CO}_2$ 로 되거나 수용액에 녹는 분해생성물로 전환되는 것으로 판단되며, 이 분해생성물이 연속적으로 산화되어  $\text{CO}_2$ 가 발생됨으로써 비표면적 및 총세공부피가 증가되는 것으로 판단된다.  $\text{CO}_2$ 의 발생은 Fig. 6에서와 같이 표면의 lactone기가 phenol기로 변하면서 발생하는 것으로 생각되며 Table 3과 같이 phenol기의 증가가 이를 설명해 준다. 한편, 총세공부피의 증가는 대부분 미세공부피의 증가에 의한 것인데, 이것은 오존의 분해에 의해 생성된  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 활성탄소섬유의 표면에 새로이 미세공을 생성하기 때문으로 판단된다. 총세공부피가 증가함에도 평균세공직경이 거의 변화가 없는 것이 이것을 설명해 준다. 결정성 고체의 표면은 격자 결함(lattice defect)의 가장자리로 구조내의 원자 배위와는 다르다고 할 수 있는데 표면의 원자는 다른 원소들이나 화합물과 반응할 수 있는 불포화 결합을 갖기 때문이다. 이로 인해 탄소표면은 불규칙적이며 free valence를 형성하여 반응성이 매우 큰 것으로 알려져 있다[1]. 액상에서의 산화반응에 의해 아직 기공으로 발달하지 못하고 남아 있는 활성점(active site)이 기공으로 발달되는 일련의 과정을 겪고 있음을 알 수 있다.

또한, 1 M과 3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  수용액을 개시제로 사용하였을 때를 비교하면, 3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하였을 때의 비표면적과 총세공부피가 1 M일 때보다 더 크게 나타났고, 평균세공직경이 컸는데, 이것은 3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  수용액에서 오존이 더 격렬하게 반응하고 이때 과량으로 생성된  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 새로이 미세공을 생성하는 것으로 판단된다. 이에 대한 정확한 분석을 위해서는  $10^{-6}$  이상의 상대압력(P/P<sub>0</sub>)에서 측정 한 질소흡착실험으로부터 얻어진 data를 이용하여 미세공(micropore)영역에 대한 좀 더 자세한 기공크기분포를 구해야만 할 것으로 판단된다.

이와는 다르게 1 M NaOH를 반응 개시제로 사용하였을 때는 비표면적이 감소한 것으로 나타났다. 이는 산화 처리 단계에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하였을 때와 같이  $\cdot\text{OH}$  라디칼에 의한 산화과정을 거치게 되지만, 개

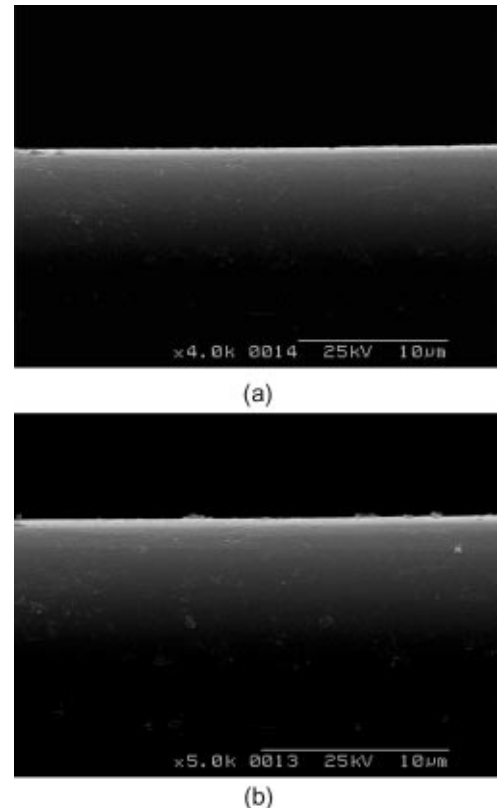


Fig. 3. SEM photographs of surface of phenolic based ACF (a) non-treated, (b) ozone treated in 3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  for 1 hour.

시제로 사용된 NaOH의 sodium ion이 질소( $\text{N}_2$ ) 기체가 실제로 흡착될 수 있는 미세공 입구의 일부를 막음으로써 비표면적의 감소를 초래한 것으로 판단된다. Kutics와 Suzuki[11]는 액상 표면처리에서 도입되는 표면화합물에 의해 미세공 막힘 현상이 발생하여 비표면적이 감소한다고 보고하였다.

Fig. 3과 같이 오존에 의한 표면처리가 폐놀계 활성탄소섬유의 표면형상에 주는 효과를 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. (a)는 표면 처리되지 않은 폐놀계 활성탄소섬유의 표면을 촬영한 것인데 평균세공의 크기가 20  $\text{\AA}$  미만이기 때문에 미세공을 관찰할 수는 없지만 보편적으로 매끈한 표면상태를 볼 수 있다. 오존은 탄소 표면체의 불포화 결합에 대해 직접적인 산화작용으로 표면에 균열현상을 만드는 것으로 보고 되고 있으나,  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액에서 오존으로 처리한 활성탄소섬유의 표면은 (b)와 같이 전체적으로 균일한 모양을 보이고 있으며 약간의 흠이 발견되어 활성탄소섬유가  $\cdot\text{OH}$  라디칼의 균일한 작용을 받았음을 보여주고 있다.

#### 3-2. 오존 처리된 활성탄소섬유의 원소분석(elemental analysis)

Table 2에 오존 처리하지 않은 활성탄소섬유와 개시제를 달리하여 오존 처리한 활성탄소섬유에 대한 원소 분석(elemental analysis)결과를 정

Table 2. Elemental composition of phenolic ACFs before and after ozone treatment

| ACF  | Elemental analysis (wt%) |     |      |     |     |     |
|--|--------------------------|-----|------|-----|-----|-----|
|  | C                        | H   | O    | N   | S   | Ash |
| Non-treated ACF  | 76.4                     | 1.9 | 17.0 | 1.3 | 0.1 | 3.3 |
| Ozone treated ACF in 1 M NaOH                          | 71.1                     | 2.0 | 22.0 | 1.4 | 0.1 | 3.4 |
| Ozone treated ACF in 3 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 69.8                     | 2.7 | 22.4 | 1.2 | 0.1 | 3.8 |

리하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 1 M NaOH를 개시제로 사용 한 경우, 탄소(C)의 함량은 76.4 wt%에서 71.1 wt%로 감소하였다. 이에 반 해서 산소(O)의 함량은 17.0 wt%에서 22.0 wt%로 증가하였다. 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 오존의 분해 개시제로 사용 한 경우에 있어서의 탄소(C)의 함량 변화는 -6.6 wt%인 반면, 산소(O)의 함량변화는 +5.4 wt%로 1 M NaOH를 개시제로 사용 한 경우보다 그 함량변화가 더 컸다. 이런 산소(O)의 함량증가는 탄소체의 표면에 산소원자가 도입됨에 따라 증가되는 것이며, 수소(H)의 함량증가는 물 속에 존재하는 수소가 오존분해과정에서 ·OH라디칼의 형태로 전환되어 산소와 함께 phenol기와 같은 표면 관 능기로 도입되거나 다른 형태로 탄소체 표면에 도입되는 것으로 판단 된다. 또한 탄소(C)의 함량감소는 오존 처리에 의해 활성탄소섬유의 표 면에 있는 탄소 원자가 오존 처리에 의해 CO<sub>2</sub>나 수용액에 녹을 수 있는 중간 분해 생성물로 변환한다는 것을 의미한다.

이들 원소들에 대한 함량변화에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 활성탄소섬유를 처리하였을 때 NaOH를 개시제로 사용했을 때보다 함량변화가 더 크 게 나타나는 것은 이들 개시제들에 의한 오존의 분해반응속도의 차이 에서 일차적인 원인을 찾을 수 있다. Hoigne 등[12, 13]이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 착염 기인 HO<sub>2</sub>가 수산화이온보다 오존을 더 빠르게 분해시키는 initiator로 작용한다고 하였는데, 일정시간동안 활성탄소섬유의 표면을 액상 개질 하였을 때 나타나는 활성탄소섬유의 구성원소에 대한 함량변화는 분해 개시제에 의한 오존 분해 반응속도에 크게 영향을 받는 것으로 판단된다.

### 3.3. 오존 처리된 활성탄소섬유의 FT-IR분석

Fig. 4는 오존 처리되지 않은 활성탄소섬유와 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 오존 분해반응의 개시제로 사용하여 오존 처리된 활성탄소섬유의 FT-IR spectrum이다. 3,450 cm<sup>-1</sup> 부근의 큰 피크는 페놀기의 특성 피크를 나타 내는 것으로서 이와 연관된 phenoxy 구조에서의 hydroxyl 관능기의 꺾 임 운동(bending mode)에 대한 피크가 1,100-1,300 cm<sup>-1</sup>의 부근에서 나 타나고 있는 것으로 판단되며, 이 범위에서의 피크는 이외에도 C-O와 C-C 결합의 신축운동(stretching mode) 그리고 -CH<sub>2</sub>의 꺾임 운동에 대한 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다[14]. 3,300-2,800 cm<sup>-1</sup> 영역의 피

크는 활성탄소섬유의 표면에 존재하고 있는 aromatic 구조와 aliphatic 구조를 이루고 있는 탄소원자가 수소원자(H)와 결합된 형태인 C-H 관 능기의 신축운동이 이곳에 존재하는 O-H 피크와 중첩되어 일어나는 결과 로 판단되며 700-900 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 피크들은 C-H 결합의 out-of-plane 운동으로 인해 나타난 결과로 보여진다[14,15]. 1,700-1,800 cm<sup>-1</sup> 부근의 피 크는 ketone, aldehyde, -COOH의 C=O 관능기의 신축운동에 대한 피크 로 보여지며[14-17] 1,560-1,590 cm<sup>-1</sup> 영역의 피크는 -COO<sup>-</sup>에 대한 피 크로 추측된다.

이와는 다르게 1,600 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 흡수대와 1,100-1,500 cm<sup>-1</sup> 영 역에서의 복잡한 피크들에 대해 열적으로 안정한 carboxylo-carbonate 구조의 존재로 인한 결과로서 보는 견해도 있으며, 이 carboxylo-carbonate의 구조는 다른 참고문헌에 잘 나타나 있다[17].

탄소표면에 있어서의 열적으로 안정한 관능기 구조는 silicars, aluminas, zeolites 그리고 metal oxides 등의 표면에서 CO, CO<sub>2</sub> 그리고 유기 화 합물들의 흡착현상에 대한 연구과정에서도 많은 연구자들에 의해서 관 찰되었다. 이들 구조는 고체 표면과의 결합 상태와 관능기의 구조를 이루 는 원자들간의 결합세기에 따라 monodentate carbonate, bidentate carbonate, organic carbonate, free carbonate ion 등으로 구분되는데 각각 고유한 IR 파장에 따라 신축운동, 대칭 및 비대칭 진동 등을 하게 되며, 이에 따라 1,020 cm<sup>-1</sup>에서 1,780 cm<sup>-1</sup> 사이의 적외선 파장 영역에서 복잡한 흡수 스펙트럼을 나타내게 된다.

이처럼 페놀계 활성탄소섬유와 오존 처리된 페놀계 활성탄소섬유의 표면에 산성관능기가 여러 형태로 존재하고 있지만 크게 carboxyl기, lactone기, phenol기의 세 종류로 분류할 수 있다[18]. 그러므로 이들 세 종류의 관능기들에 대해 boehm의 염기 중화법을 이용한 정량적인 분석 을 수행하였다.

### 3.4. 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 산성관능기의 정량적 분석

Table 3에는 bohemi의 염기중화법에 의한 원료 활성탄소섬유와 오존 처리된 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 산성관능기의 정량적인 량을 나타내었다.

탄소의 물리화학적 성질(wettability, catalysis, electrical · chemical reactivity, surface energy 등)에 영향을 주는 표면의 관능기는 산성관능기를 중심 으로 산성 표면산화물과 염기성 표면산화물로 나눌 수 있다[19, 20]. 산 성 표면산화물은 carboxyls, phenols, lactones, acid anhydrides 등이 있 는데, 이들은 친수성을 갖고 있어 물 속에서 안정된 분산을 한다[21]. 염기성 표면산화물의 개념은 Radovic[22]에 의해서 처음으로 시작되었 는데 루이스 염기사이트(lewis type basic sites)로 인식되고 있다. 카본 표면의 염기성 관능기에 대한 연구는 산성 관능기에 비하여 많이 이루 어지지 않아 최근 이에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. Fig. 5에 활성 탄소섬유의 표면에 발달되는 표면산화물을 나타내었다.

표면 처리되지 않은 활성탄소섬유와 오존 분해 개시제를 달리하여 처 리된 활성탄소섬유의 단위 무게당 중화된 산성관능기의 총산도값은 원 료 활성탄소섬유가 0.631 meq/g, 1 M NaOH를 개시제로 한 것은 0.762 meq/g, 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 개시제로 사용 한 활성탄소섬유에 대한 값은 0.824 meq/g으로, 오존액상산화반응에 의해서 원료 활성탄소섬유보다 총산도 값이 증가한 것으로 나타났다. 한편 각 산성관능기의 종류에 따라 살펴 보면 강산성인 carboxyl기는 처리되지 않은 활성탄소섬유에는 0.104

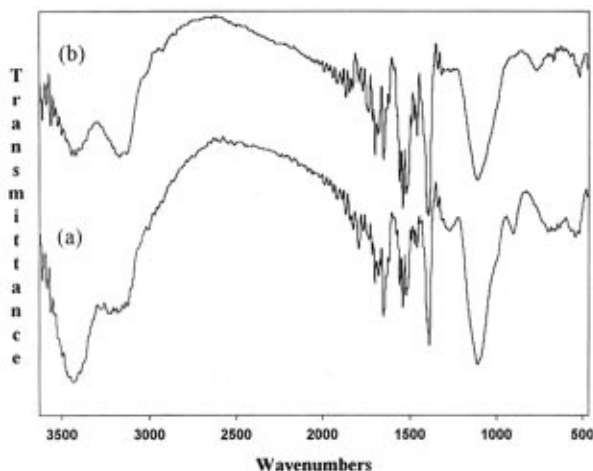


Fig. 4. FT-IR spectra of the ACFs. (a) non-treated phenolic based ACF, (b) ozone treated phenolic based ACF (3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Table 3. Surface acidity of ozone treated phenolic based ACFs

| ACF  | Surface functional groups [meq. g <sup>-1</sup> ] |               |                | Total acidity [meq. g <sup>-1</sup> ] |
|--|---|---------------|----------------|---------------------------------------|
|  | Carboxylic group                                  | Lactone group | Phenolic group |                                       |
| Non-treated ACF  | 0.104   | 0.241         | 0.286          | 0.631                                 |
| Ozone treated ACF in 1 M NaOH                          | 0   | 0.047         | 0.714          | 0.762                                 |
| Ozone treated ACF in 3 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 0.117   | 0.015         | 0.692          | 0.824                                 |

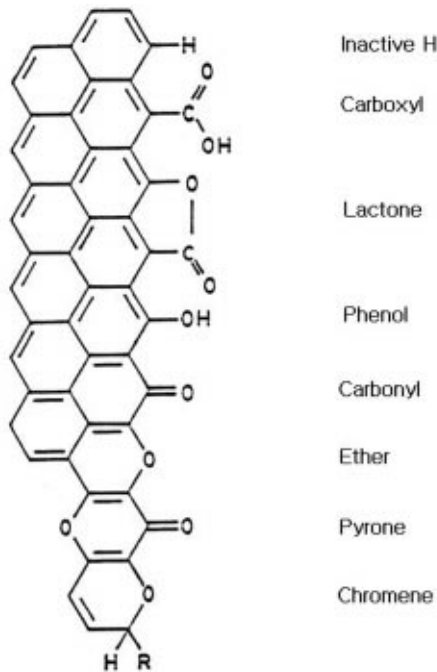


Fig. 5. Surface functional groups of activated carbon fiber.

meq./g 정도 존재하였으나 1 M NaOH에서 처리된 활성탄소섬유에서는 존재하지 않는 것으로 나타났으며, 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리되었을 때는 0.117 meq./g로 증가하였다. 그러나 lactone기의 경우는 활성탄소섬유를 오존 처리함으로써 오히려 그 양이 감소하였는데 1 M NaOH를 이용한 경우 0.047 meq./g, 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 경우에는 0.015 meq./g 이었다. phenol기의 변화를 살펴보면 단위 무게당 원료 활성탄소섬유에는 0.286 meq./g이 존재하는 것으로 나타났으며 이는 총산도의 45%인 것으로 조사되었다. 이것을 1 M NaOH와 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에서 처리하면 각각 총산도의 94%와 84%로 증가하였다. 따라서 염기성인 NaOH를 개시제로 사용하였을 때 오존이 분해되어 발생된 ·OH 라디칼은 lactone과 반응하여 그 양을 감소시킨다. 그러나 이 반응에 의해서 lactone은 감소하고 carboxyl기와 phenol기가 생성되지만 강산성인 carboxyl기는 반응중이나 반응이 끝난 후에 용액내의 sodium ion에 의해서 중화되어 소멸되거나 오존 처리에 의해 다른 산성 관능기로 전환된 것으로 판단되며, 상대적으로 약산성인 phenol(-O<sup>-</sup>)기가 다량으로 형성된 것으로 추측된다. 그러므로 염기성 수용액에서의 오존 처리에 의해 활성탄소섬유의 표면에 주로 발달하는 관능기는 phenol기로 분석되었다. 이에 반하여 산성인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 개시제로 사용하였을 경우에는 염기성인 경우에서와 마찬가지로 발생된 ·OH 라디칼이 lactone과 반응하여 carboxyl기와 phenol기를 생성시키는 것으로 판단된다. 그러나 NaOH를 사용했을 때와는 다르게 산성 분위기의 작용에 의해서 이들 두 관능기들이 안정화됨으로써 결과적으로는 carboxyl기와 phenol기를 발달시킴으로써 총산도의 증가를 가져왔다고 판단된다.

Fig. 6에는 위에서 설명한 ·OH 라디칼과의 반응에 의해서 lactone이 분해되어 phenol기와 carboxyl기가 형성되는 과정을 요약하여 도시하였

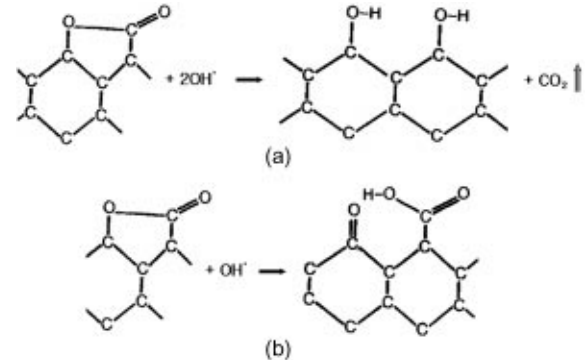
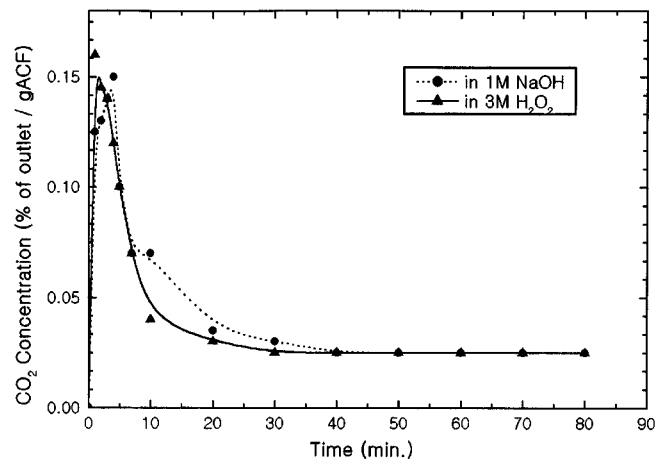


Fig. 6. Deformation of lactone groups by hydroxyl radical (·OH). (a) formation of phenolic groups, (b) formation of carboxylic groups.

Fig. 7. Concentration of CO<sub>2</sub> in effluent gas after ozone treatment.

다. 활성탄소섬유의 오존 처리 과정에서 발생되는 CO<sub>2</sub>는 Table 3의 lactone의 양이 오존 처리 시간에 따라 크게 감소하는 것으로 보아 이것이 ·OH 라디칼과 반응하여 phenol기가 형성되는 과정에서 유출되는 것으로 판단된다. Fig. 7에 처리 시간에 따라 반응기로부터 유출되는 gas 중의 CO<sub>2</sub>양을 %로 나타내었다. 오존 처리시의 첫 번째 단계에서의 급속한 CO<sub>2</sub>의 발생은 탄소체 표면에 존재하는 여러 관능기들 또는 반응성 탄소 중에서 lactone기가 주로 hydroxyl 라디칼(·OH)과 반응하여 CO<sub>2</sub>를 발생하며, CO<sub>2</sub>의 방출이 최고점에 도달하는 시간이 10분 이내인 것으로 보아 lactone기의 소비도 10분 이내에 최고점에 도달하는 것을 알 수 있었다. 10분 이후에 CO<sub>2</sub> 배출량이 급격히 감소하는 것은 반응성이 매우 강한 lactone기와 활성점들의 급격한 소비에 따른 것이다. 이후에는 오존으로부터 생성된 hydroxyl 라디칼과 수용성 분해 생성물이 지속적으로 반응해 양은 적지만 CO<sub>2</sub>가 계속 발생한다고 판단된다.

#### 4. 결 론

활성탄소섬유를 NaOH용액을 개시제로 오존 처리한 결과, 비표면적과 총세공부피는 감소하였고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 개시제로 오존 처리한 결과,

비표면적과 세공부피가 증가하였다. 한편 평균세공크기는 거의 변화가 없었다. 이런 세공부피의 감소와 증가는 모두 미세공부피의 변화에 의한 것으로, NaOH용액에서는 활성탄소섬유의 표면에 발달된 미세공의 일부를 sodium ion이 막은 결과로 생각되고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액에서는 활성탄소섬유의 표면에 새로운 미세공들이 발달했음을 뜻한다. 활성탄소섬유가 오존 분해 반응으로 생성된 hydroxyl radical( $\cdot$ OH)의 균일한 작용을 받았음을 알 수 있다.

활성탄소섬유를 오존 처리한 결과, 활성탄소섬유의 표면에 도입된 산소원자의 비율은 증가하였다. 1 M NaOH 용액을 개시제로 하여 오존 처리된 활성탄소섬유의 총산도값은 처리되지 않은 활성탄소섬유의 총산도값에 비해 21% 증가하였고, 이 중 carboxyl기와 lactone기가 감소한 반면, phenol기는 증가했는데, 오존 처리 중에 생성된 강산성의 carboxyl기가 반응중이나 반응이 끝난 후에 용액내의 sodium ion에 의해서 중화되어 소멸되거나 다른 산성 관능기로 전환된 것으로 판단되며, 상대적으로 약산성인 phenol(-O-)기가 다량으로 형성된 것으로 추측된다. 특히, 미세공 부피변화와 연관할 때, 새로 생긴 phenol기들은 미세공 입구의 탄소의 활성점에 결합하여 발달함을 알 수 있다. 이에 반해서 3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 오존분해반응의 개시제로 사용된 경우에 있어서는 강산성의 carboxyl기가 처리 전보다 약간 증가하였으며 총산도값은 31% 증가하였다. 따라서 활성탄소섬유의 표면에 존재하는 각각의 산성 관능기들은 오존 분해 반응에 사용되는 개시제를 다르게 함으로써 그 양과 강도를 조절할 수 있으며, 원하는 세기의 표면산도를 가진 활성탄소섬유를 얻을 수 있게 되어 금속이온의 흡착이나 화학흡착을 통한 분리·정제 등에 응용할 수 있게 되었다.

### 참고문헌

- Donnet, J. B., Wang, T. K., Rebouillat, S. and Peng, J. C. M., *Carbon Fibers*, 3rd edition, Marcel Dekker, New York(1998).
- Tomiyasu, H., Fukutomi, H. and Gordon, G., "Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution," *Inorg. Chem.*, **24**, 2962-2966(1985).
- Glaze, W. H., "Drinking Water Treatment with Ozone," *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 224-230(1987).
- Glaze, W. H. and Kang, J. W., "AOP Description of Kinetic Model for Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(11), 1573-1580(1989).
- Yuteri, C. and Mirat, D. G., "Ozone Consumption in Natural Water: Effects of Background Organic Matter, pH and Carbonate Species," *Ozone Sci. and Engineering*, **10**, 277-290(1988).
- Hoigne, J. and Staehelin, J., "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solute Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reaction," *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), 1206-1213(1985).
- Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguette, C. and McEnaney, B., "A Standard Adsorption Isotherm for the Characterization of Activated Carbons," *J. Physical Chemistry*, **91**, 515-516(1987).
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. H., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances," *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373-390(1951).
- Boehm, H. P., "Chemical Identification of Surface Groups," *Adv. in Catalysis*, **16**, 189-287(1966).
- Donnet, J. B., "Structure and Reactivity of Carbons," *Carbon*, **20**, 267-282(1982).
- Kutics, K. and Suzuki M., 2nd Korea-Japan Symposium on Sep. Tech., Seoul, 395-402(1990).
- Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **16**(10), 676-681(1982).
- Uuhler, R. E., Staehelin, J. and Hoigne, J., "Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis," *J. phys. chem.*, **88**, 2560-2564(1984).
- Painter, P. C., "Concerning the Application of FT-IR to the Study of Coal," *Applied Spectroscopy*, **35**, 475-482(1981).
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc(1991).
- Castilla, M. C., Marin, C. F., Hodar, M. F. J. and Utrilla, A. J., "Effects of Non-Oxidant and Oxidant Acid Treatments on the Surface Properties of an Activated Carbon with Very Low Ash Content," *Carbon*, **36**, 145-151(1998).
- Zawadzki, J., *Chemistry and Physics of Carbon*, 21, ed. Peter A. Thrower, Marcel Dekker Inc., New York and Basel(1989).
- Ryu, S. K., Shim, J. W. and Park, S. J., "Effect of Modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on Metal Adsorption by Pitch-Based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **39**, 1635-1642(2001).
- Papirer, E., Li, S. and Donnet, J. B., "Contribution to the Study of Basic Surface Groups on Carbons," *Carbon*, **25**, 243-247(1987).
- Park, S. J. and Donnet, J. B., "Evaluation of the Distribution Function of Adsorption Site Energies Based on the FermiDirac's Law in a Monolayer," *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 46-51(1998).
- Donnet, J. B., "The Chemical Reactivity of Carbons," *Carbon*, **6**, 161-176(1968).
- Rodovic, L. R., "Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon," *Carbon*, **30**, 797-811(1992).