

## 티타늄(Ti)함유 피치계 활성탄소섬유 제조

임광순, 엄상용, 유승곤  
충남 대학교 화학공학과

### Preparation of Titanium-containing pitch based ACF

Kwang-Soon Yim, Sang-Yong Eom and Seung-Kon Ryu  
Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University

#### 1. 서 론

활성탄소섬유(ACF)는 주로 미세기공들(<2nm)이 발달하여 비표면적이 대단히 크고 흡착속도가 빠른 장점이 있으나 분자량이 큰 분자들이나 극성물질의 흡착에는 제한이 있을 수 있다. 그리하여 거대 분자들의 흡착 또는 특정 흡착질의 선택적 흡착을 목적으로 ACF의 기공크기를 확대하려는 연구가 활발히 진행 중이다. Oya[1]와 Eom[2] 등은 피치 프리커서에 금속(Ag, Cu, Co)염을 첨가하여 미세기공을 다소 확대시킨 금속함유 ACF를 제조하였고, Hitashi Tamai 등[3-4]은 균질한 프리커서를 생산하기 위하여 연화점이 낮은 피치와 다양한 금속염을 THF나 퀴놀린에 녹여 섞은 후 용매를 증발시키고 용융 방사후 금속함유 활성탄소섬유를 제조하여 수중이나 도양에 다중 존재하는 발암성물질인 humic acid류 및 분자량이 큰 염료를 제거하는 흡착실험을 하였다. 그러나 이러한 연구는 이제 시작단계에 있으며 더 많은 정량적인 연구가 필요하다. 또한, 최근 비 에너지 소모성분해 처리기술의 관심이 높아지면서 광화학 반응에 많은 연구가 진행되고 있다. 생활 및 산업 폐기물에는 많은 유기 화합물 및 금속화합물이 포함되어 있다. 이들이 광에너지를 흡수하게 되면 유기물질에 여러형태의 물리 화학 반응이 발생한다. 이러한 광화학 반응은 반도체물질의 전기화학적 반응에 의하여 촉진된다. 특히, 산화티타늄( $TiO_2$ )은 태양에너지로 광화학 반응을 촉진시킴으로 유기물을 분해한다는 보고가 있다. 그러므로, 티타늄 함유 탄소섬유를 활성화할 경우 활성탄소섬유가 흡착제로는 물론 촉매지지체로 사용되리라 기대된다[5-6]. 따라서, 본 연구는 석유계 납사분해잔사유(NCB)를 개질하고, 개질된 프리커서 피치에 티타늄 금속의 첨가량을 점차로 증가시키면서 탄소섬유를 제조하였다. 제조된 탄소섬유를 혼입가스비율 (Steam/ $N_2$ ) 0.455 에서 활성화 시간, 온도를 달리하여 티타늄 함유 활성탄소섬유를 제조하였으며, 이 표면에 나타난 광 촉매 금속의 입자를 분석하였다.

#### 2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 원료피치는 N.C.B oil(SK Co. Korea) 이며, 첨가용 금속화합물은 Titanium(IV)oxide acetylacetonate ( $[CH_3COCH=C(O-)(CH_3)_2TiO]$  m.p.200°C)이다. 원료피치의 개질은 자체 제작한 반응로에 N.C.B oil을 약 4ℓ 넣고 질소분위기를 유지시켜 주면서 390°C에서 3 시간 및 360°C에서 3시간 2단계 반응시키고 자연 냉각하였다. 그 결과 생성된 피치 프리커서의 연화점 분석결과는 260°C이었으며, 이렇게 하여 생성된 피치 프리커서를 미세하게 분쇄하고 티타늄이 각각 0.1wt%, 0.2wt%, 0.3wt%가 되도록 금속화합물을 첨가하여 방사기에 넣은 후 질소가스를  $6kg_f/cm^2$ 으로 고정하고 270~285°C에서 용융방사한다. 방사속도는 30, 50, 75, 90m/min속도로 권취하였으며, 방사한 피치섬유를

공기 분위기 290°C에서 2시간 산화시킨 후에 자연냉각 시켰다. 산화가 끝난 섬유를 질소 분위기에서 1000°C까지 승온 후 30분 유지시켜 탄소섬유를 만들었다. 이 티타늄함유 탄소섬유를 800°C, 850°C, 900°C로 유지된 활성화로에 넣고 활성화 시간과 온도를 달리하여 활성화하였다. 제조된 티타늄함유 탄소섬유의 열 안정성을 확인하고자 공기분위기 상온조건에서 600°C까지 승온하여 TGA분석을 실행하였으며, 탄소섬유의 표면 및 금속결정상 관찰을 위하여 SEM, TEM, XRD를 분석하였다. 또한 BET를 통하여 티타늄 함유섬유의 공극 및 비표면적을 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

티타늄 함유 피치의 함량을 1wt%로 하여 방사를 해본 결과 섬유의 질사가 잦아 함량을 줄여 0.3wt%, 0.2wt%, 0.1wt%로 방사하였다. 그 결과, 질사현상이 현저하게 줄었다. Fig.1은 900°C에서 시간을 달리하여 활성화했을 때의 Burn off를 보여주고 있다. 그림에서 알수 있듯이 시간이 증가함에 따라 활성화 속도가 증가하고 있으며, 특히 10분에서 20분 사이에 활성화 속도가 두드러지게 증가함을 알 수 있다. 0.3 wt%의 경우 10분에서 20분의 경우 활성화 변화의 차이가 더 크게 나타났다. 스팀 활성화 공정에서의 반응속도 및 촉매금속의 영향을 검토하고자, 활성화 에너지를 구하고 Arrhenius plot을 도시하였다. Fig.2는 활성화시간 10분에서 온도를 달리하였을 때의 Burn off를 통하여 Arrhenius plot을 도시하였다. Table.1에 티타늄 금속함량을 달리한 ACF의 활성화에너지를 계산하였다. 티타늄금속은 활성화에너지가 촉매의 양 증가에 따라서 작아지고 반응속도는 빨라지는 정촉매임을 알 수가 있었다[7]. 따라서, 함량이 증가할수록 반응속도는 빨라지고 활성화에너지는 작아지는 결과를 통하여 활성화에너지와 반응속도는 서로 상관관계에 있다. Fig.3에서 티타늄을 함유하지 않은 활성탄소섬유와 티타늄 함유 활성탄소섬유의 SEM사진을 보였다. 티타늄함유 활성탄소섬유의 경우, 섬유표면에 작은 결정상을 이루고 있는데 이것은 탄화, 활성화 과정에서 Titanium(IV)oxide acetylacetonate 유기물이 분해되면서 티타늄 결정상이 형성된 것으로 본다.[8] 또한, 티타늄함유활성탄소섬유의 TEM관찰에 의하면 산화, 탄화, 활성화까지 티타늄 금속은 균일하게 분포되어 남아 있었다. 여기서, 본 연구를 통하여 활성탄소섬유가 광촉매의 지지체로서 이용될 가능성이 있다고 본다. 특히, 활성탄소섬유의 큰 비표면적을 통하여 광촉매의 유기물 분해 과정에서 반응 활성을 증대시키는 효과를 주리라 본다. Fig.4는 탄소섬유들의 TGA곡선이다. 그림으로부터 모든 CF는 약 1.5~4.5%의 수분을 함유하고 있으며 이들의 증발후 약 400°C까지는 거의 중량감소 없이 안정하였다. TGA는 공기 분위기에서 이루어졌으며, 무함유 탄소섬유의 경우 450°C에서 티타늄 0.3 wt%함유의 경우는 400°C에서 분해가 발생하였다.

### 참고문헌

- [1] Oya, A Yoshida, S, Alcaniz-Monge, J, Linares-Solano A. Carbon 34, 1996, 53-57
- [2] Eom, S.Y. HWAHAK KONGHAK 39, 2001, 54-58
- [3] Hisashi Tamai Chem. Mater. 8, 1996. 454-462
- [4] Takashi Kyotani Carbon 38, 2000, 269-286
- [5] "Potoeffects at semiconductor electrolyte interface", ACS Symposium series 146,209,1981
- [6] Hiromi Yamashita Catalyst Today 63, 2000, 63-69
- [7] Lee, D.W, Master Dissertation, Chungnam National Univ., Daejon, Korea, 1991, 19
- [8] Kim, D.J, Master Dissertation, Hanbat National Univ., Daejon, Korea, 2002, 14

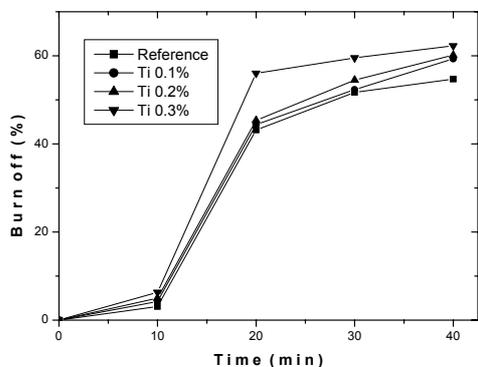


Fig. 1 Burn off of Ti -containing CFs with respect to time at 900°C

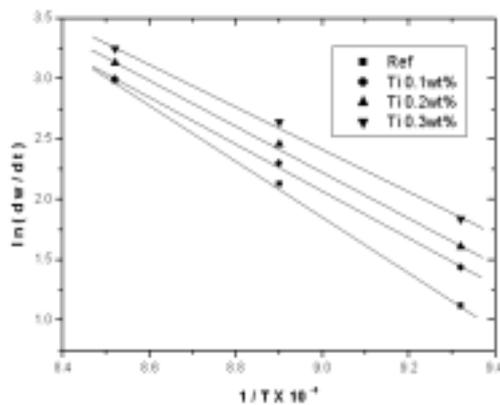
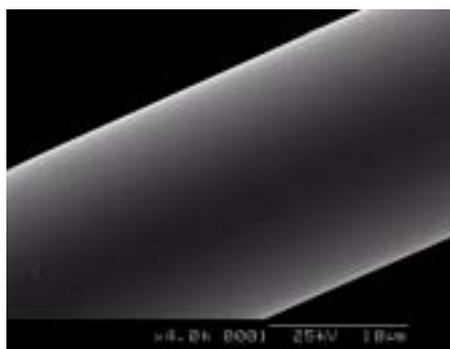


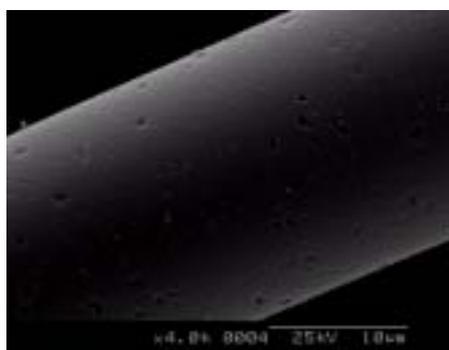
Fig. 2 Arrhenius plots of Ti-containingCFs activation.



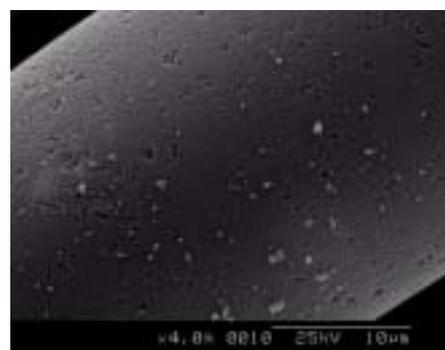
Reference ACF



Ti 0.1wt% ACF



Ti 0.2wt% ACF



Ti 0.3wt% ACF

Fig.3 SEM photos of ACFs

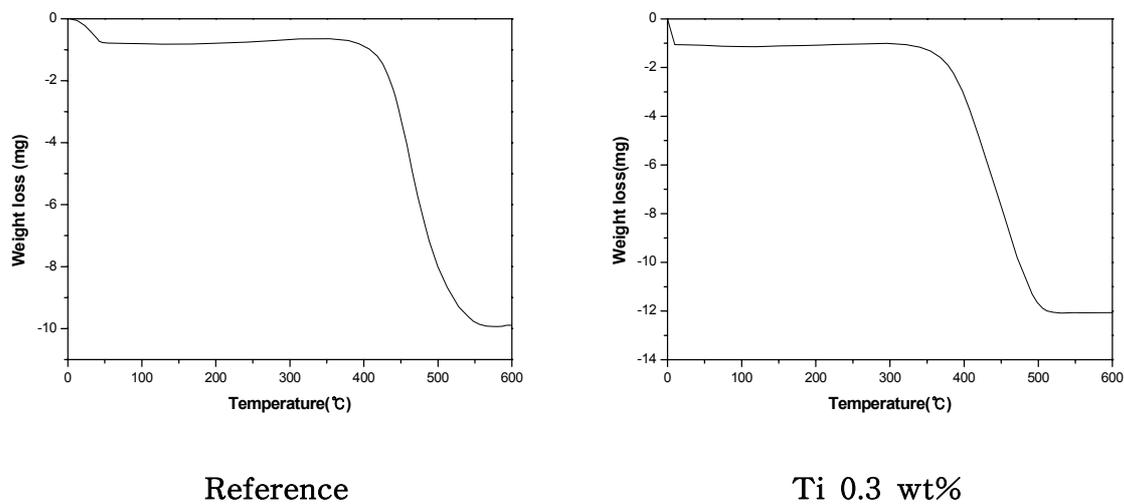


Fig .4 TGA curves of CFs

Table1. Parameter of activation energy.

Sample	1/Temp.(K)	ln(dw/dt)	Temp (°C)	(dw/dt)	Activation energy (kJ/mol)
Reference	$9.32 \times 10^{-4}$	1.12	800	3.06	194
	$8.9 \times 10^{-4}$	2.13	850	8.41	
	$8.52 \times 10^{-4}$	2.99	900	19.95	
Ti 0.1wt%	$9.32 \times 10^{-4}$	1.44	800	4.23	162
	$8.9 \times 10^{-4}$	2.3	850	9.97	
	$8.52 \times 10^{-4}$	3	900	20.15	
Ti 0.2wt%	$9.32 \times 10^{-4}$	1.61	800	5	158
	$8.9 \times 10^{-4}$	2.46	850	11.75	
	$8.52 \times 10^{-4}$	3.13	900	22.8	
Ti 0.3wt%	$9.32 \times 10^{-4}$	1.84	800	6.33	146
	$8.9 \times 10^{-4}$	2.64	850	14.08	
	$8.52 \times 10^{-4}$	3.25	900	25.78	