

이산화탄소를 이용한 등방성 탄소섬유의 활성화과정 중 발생하는 구조변화(II)-TEM을 이용한 분석

노재승[†]

금오공과대학교 신소재공학부

Microstructural Changes during Activation Process of Isotopic Carbon Fibers using CO₂ Gas(II)-TEM Study

J. S. Roh[†]

School of Advanced Materials and Systems Engineering, Kumoh National University of Technology

(2003년 4월 21일 받음, 2003년 10월 22일 최종수정본 받음)

Abstract A development of micropores of CO₂ activated isotropic carbon fibers from TEM was observed. It was observed that the micropores of activated carbon fibers(ACFs) were consisted of slit-shaped pores(SP) and cylinder-shaped pores(CP). The SPs were formed between two parallel-carbon layers, and the CPs were formed at a place which is connected polygonally by more than two carbon layers. It was shown that the CPs of the ACFs were developed at high degree of burn-offs and at high activation temperature. The pore size distribution of the best ACF, which was observed at a highest value of specific surface area(3,495 m²/g), showed a continuous distribution in the range of about 4~15Å, and the median pore size was 6.7Å. The super-high specific surface area of ACFs was found to be due to that the SPs were connected with a maximum size of 7~8Å continuously. It is possible that the SPs should be formed in the ACFs in order to show super-high SSA.

Key words ACF, TEM, micropore, pore structure, isotropic carbon fiber

1. 서론

활성탄소섬유(Active Carbon Fiber, ACF)의 비표면적(Specific Surface Area, SSA)이 매우 큰 이유는 섬유내부에 많은 미세기공이 존재하기 때문이다. 탄소재료를 포함한 다공성 고체의 기공은 그 크기를 기준으로 하여 20 Å 이하의 미세기공(micropore)과 20Å~500Å의 중기공(mesopore), 그리고 500Å 이상의 거대기공(macropore)으로 분류한다.¹⁾ 그러나 활성탄소재료에 발달하는 기공은 대부분 미세기공으로써 그 크기가 너무 작기 때문에 더욱 세분화할 수 있다. 미세기공의 세분화는 기공에 흡착되는 분자의 크기를 기준으로 하여 2~5Å의 크기를 갖는 작은미세공(small micropore)과 5~10Å의 중간미세공(medium micropore), 그리고 10~20Å의 큰미세공(large micropore)으로 분류한다.²⁾ 그 외에도 3.5~5Å 이하의 미세기공을 초미세공(ultramicro-pore or supermicro-pore)으로 분류하기도 한다.³⁻⁵⁾

탄소재료의 이론적인 비표면적은 2,630 m²/g이 한계이지만 3,000 m²/g 이상의 비표면적을 갖는 활성탄소재료가 많은 문헌에서 보고되어 왔다. 이렇게 상상할 수 없을 만큼의 큰 비표면적을 내기 위해서 새로운 기공모델

이 제안되어 왔다. 대부분 초기 연구자들은 다른 크기를 갖는 기체분자의 흡착연구를 통하여 고비표면적에 필요한 slit 기공(slit-shaped pore)의 존재필요성을 논하였는데, 일찍이 Dacey 등과 Walker 등 기체흡착 연구자들은 6~7Å의 slit 기공을 제안했으며, Dubinin에 의해 10~13 Å 정도의 초미세공이 제안되었다.⁶⁾ 이후 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 기술의 발달로 초미세공의 존재여부가 보고되었으며,^{7,8)} Kaneko 등은 무질서하게 적층되어 있는 미세한 흑연결정립층이 미세기공의 벽으로 작용한다면 2,630 m²/g 이상의 높은 비표면적을 나타낼 수 있음을 slit 모델을 이용하여 설명하였다.⁵⁾ 이러한 활성탄소재료의 미세 기공도는 결정립들의 미세조직에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있으며,⁹⁻¹²⁾ 미세조직은 면간 거리 d, 결정립 크기 Lc, 결정립 직경 La, 결정화도 Dc 및 결정립을 구성하는 방향족 적층 수 N 등의 구조인자를 포함한다. 또한 고성능 ACF는 비정질에 가까운 구조를 나타내므로 TEM 영상으로부터 구조인자를 정량화 하는데 어려움이 있어 최근에는 image processing을 이용하여 해석한 보고가 많아졌으나,¹³⁻²⁰⁾ 컴퓨터로 분석된 데이터는 고전적인 분석법인 사람이 직접 사진 위에서 정량화시킨 데이터와 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.²¹⁾

그동안 여러 분석기기를 이용하여 많은 연구가 진행되

[†]E-Mail : saturn34@hanmail.net

있음에도 불구하고 산화반응에 의한 기공발달과정과 기공형상에 대한 직접적인 연구는 없는 것으로 판단되며, 따라서 전반적인 기공발달기구는 아직 충분히 이해되지 못한 것으로 판단된다. 이 연구의 목적은 산화반응 중에 발달하는 ACF의 기공구조를 TEM으로 직접 관찰하고, 이미 XRD로 분석된 ACF의 구조인자 및 비표면적 변화와 비교하여 고비표면적에 영향을 주는 기공발달 과정을 밝히고자 하였다.

2. 실험 방법

이 연구에 이용한 원료섬유 및 산화반응, 그리고 비표면적 데이터는 이전에 보고한 내용과 같으며,^{22,23)} XRD를 이용하여 측정된 d , L_c , L_a 및 D_c 등의 구조인자를 구한 바 있다.²⁴⁾ Table 1은 이 연구에 이용한 ACF의 구조인자를 정리한 표이다. 제조된 ACF의 XRD 분석결과 burn-off가 진행될수록 (002)면간 거리는 4.04~4.76Å의 범위에서 증가하였으며, L_c 는 6.2~6.7Å의 범위에서 증가하였다. 또한 L_a 는 burn-off에 따라 23.6~20.4Å의 범위에서 감소하였으며, 결정화도 D_c 도 감소하는 경향이 일어났다. XRD 분석결과로써 burn-off에 따라 섬유의 구조가 크게 변함을 알 수 있었으며, SSA에 영향을 주는 가장 큰 인자가 L_a 임을 알 수 있고 (002) 면간거리 또한 영향을 주는 것으로 판단되었다. Table 2는 ACF의 SSA 및 미세공 특성을 정리한 표이다. 제조된 ACF는 모두 미세기공이 잘 발달하여 최고 3,495 m²/g의 고비표면적이 얻어졌다.

TEM(JEOL, JEM2000EX) 관찰을 위한 시편준비는 일반적인 섬유시편제조법을 이용하였다. 섬유를 한쪽 방향으로 배열시킨 후 에폭시수지로 함침시켰다. 에폭시수지

가 경화된 후 극미세절단기(ULTRA, Nanotom MT-7000)에 부착된 다이아몬드 칼을 이용하여 25~28 mm/sec 속도로 70~80 nm의 두께로 절단하였다. 절단된 섬유시편을 Cu-grid 위에 올려놓고 200 kV($\lambda = 0.0251\text{Å}$)의 가속전압으로 관찰하였다. (002)면의 격자영상(lattice image)은 기공관찰이 가장 좋은 조건을 찾아 수십 nm~100 nm의 under-focusing으로 25만~50만배의 배율로 얻었다. 따라서 탄소원자 층은 검은 줄로 나타나고 밝은 부분은 기공으로 나타난다.^{6,14,17,18)} TEM 영상 및 회절선 분석은 사진 위에서 직접 구하였다. 사진분석을 위한 특별한 image processing은 실시하지 않고, 디지털 스캐닝(1200×898 pixel, 1 pixel = 0.28Å) 후 밝기(brightness)와 대비(contrast)만을 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원료섬유

Fig. 1은 T-101S 원료섬유의 전자회절상(SAED)과 TEM 영상이다. 투과전자빔에 가장 가까이 나타나는 (002) 회절선은 투과빔의 강한 빛 때문에 관찰하기 곤란하며, (002) 회절선으로부터 원료섬유는 미세 결정립의 크기가 매우 작고 배향성이 아주 나쁜, 비정질에 가까운 구조를 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 이렇게 (002) 회절선의 위치가 분명하지 않기 때문에 실제 TEM 관찰시 격자영상을 얻기가 매우 힘들었다. 또한 (112) 회절선이 뚜렷하게 구별되지 않으므로 원료섬유는 A-B로 적층되어 있는 3차원흑연구조를 이루지 못하고 있다는 것을 알 수

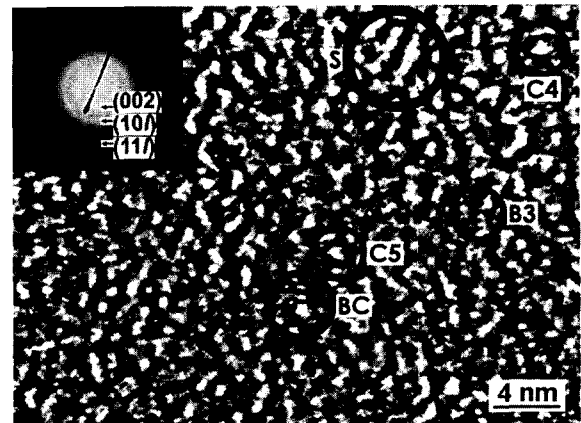


Fig. 1. TEM image and SAED of isotropic carbon fiber.

Table 2. Comparison of specific surface area(SSA) and micropore volume(V_p) of ACFs.

Burn-Off (%)	Activation Temperature (°C)	SSA (m ² /g)	V_p (cc/g)
0	-	-	-
40	1,100	1,712	0.7093
59	900	3,495	1.4590
60	1,100	2,049	0.9806
79	900	3,105	1.4582

Table 1. Structural parameters of isotropic carbon fiber and ACFs.

Burn-Off (%)	Activation Temperature (°C)	d_{002} (Å)	d_{101} (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)	D_c
0	-	4.04	2.10	6.2	23.6	0.51
40	1,100	-	-	-	-	-
59	900	4.29	2.12	6.4	22.7	0.48
60	1,100	-	-	-	-	-
79	900	4.76	2.10	6.7	20.4	0.37

있다.

Fig. 1의 격자영상 사진으로부터 원료섬유는 적층 상태가 나쁘고 각 면들은 평면을 이루지 못하고 있으며 turbostratic구조도 거의 못 이루고 있는 것을 알 수 있다. 또한 원료섬유에는 흑연성 미세결정립이 존재하는 것을 관찰할 수 있으며, 이미 많은 미세기공이 존재하고 있음을 관찰할 수 있다. 흑연성 미세결정립은 사진에서 'B'로 표시된 부분으로써 BSU(Basic Structure Unit)로 판단된다. BSU는 2~3층으로 구성되어 있고, 그 크기는 약 10Å 정도로 보이며 각각의 BSU는 거의 연결되어 있지 않은 것으로 보인다. 또한 원료섬유는 BSU 외에 대부분 비정상적으로 큰 층간거리를 보이고 있는데(사진의 'S') 이렇게 벌어진 층은 그 폭이 대략 4~6Å 정도로 나타나 비표면적에 기여할 수 있는 미세기공으로 충분히 작용될 수 있을 것으로 생각된다. 이렇게 탄소원자의 층간거리가 비정상적으로 멀기 때문에 발생된 기공은 'slit 기공'으로 작용되는 것으로 판단된다.

한편 Fig. 1의 사진에서 slit기공 외에 'C4 및 C5'와 같은 등근 형태의 기공이 관찰된다. 활성화탄소재료에는 slit기공 외에 '원통기공(cylindrical pore)'이나 'warm 기공' 등 다른 형태의 기공이 제안되어 왔으며,^{1,25)} 그 동안 이런 여러 형태의 모델로 제시된 기공들은 분명한 영상으로 확인되지 못한 것으로 판단되는데 Fig. 1의 'C4 및 C5'는 slit기공과 구별되는 형상으로써 '원통기공'으로 판단된다. 사진에서 보이는 원통기공은 약 6~8Å 정도의 크기를 갖는 것으로 나타나 slit기공보다 약간 큰 것을 확인할 수 있다. 원통기공은 slit기공과 구별되는 개념의 기공으로써 결정립 모서리에 존재할 것으로 추측되어 왔으며, 사진에서 'BC 및 B3'로 표시된 미세결정립 주위에 원통기공이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 특히 'BC'는 미세결정립 아래에 형성되어 있는 원통기공으로써 격자 층이 원통기공의 벽으로 작용하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 미세결정립의 격자 층이 원통기공의 벽으로 작용할 수 있다면, 결정립을 이루지 못하는 단일 탄소 층도 원통기공의 벽으로 작용할 수 있을 것으로 기대되며, 'C4 및 C5'는 그 증거라고 보인다. C4 및 C5는 여러 개의 탄소원자 층이 모서리끼리 연결되어 형성된 것으로 관찰된다.

이와 같이 탄소원자 층이 기공벽으로 작용하는 것이 가능하고, 만약 결정화도가 낮아서 탄소원자 단일 층이 존재할 확률이 높아지면 slit기공뿐 아니라 원통기공이 형성되는 것은 용이할 것이라고 판단된다. Fig. 1의 TEM 사진에서도 탄소원자 단일 층으로 형성된 원통기공은 미세결정립 면으로 형성된 원통기공에 비하여 그 크기가 더 큰 것으로 관찰된다. 이러한 slit 또는 원통형태의 기공 발달은 burn-off가 발생한 섬유에서 더욱 명확하게 나타난다.

비표면적 측정시 이용되는 질소기체분자의 크기(직경 3.54Å)¹⁾를 고려할 때 Fig. 1의 사진에서 BSU를 제외한 대부분의 틈은 질소기체분자가 흡착할 수 있는 충분한 공

간이 되므로 섬유외부와 연결되면 모두 미세기공으로 작용될 수 있다고 판단된다.

3.2 산화섬유

Fig. 2는 CO₂ gas를 반응기체로 이용하여 각각 40% (1,100°C), 59% 및 79%(900°C) burn-off된 섬유의 TEM 결과이다. 사진에서 burn-off된 섬유는 Oberlin 등이 보고한 것과 같이 원료섬유에서 관찰되었던 BSU는 관찰되지 않는다.⁸⁾ 그러나 BSU가 관찰되지 않는 이유가 산화반응으로 제거된 것인지, 또는 층간거리가 벌어진 것인지는 분명하지 않다. 한편 burn-off된 ACF의 기공은 원료섬유에 비하여 커진 것을 관찰할 수 있으며, 그

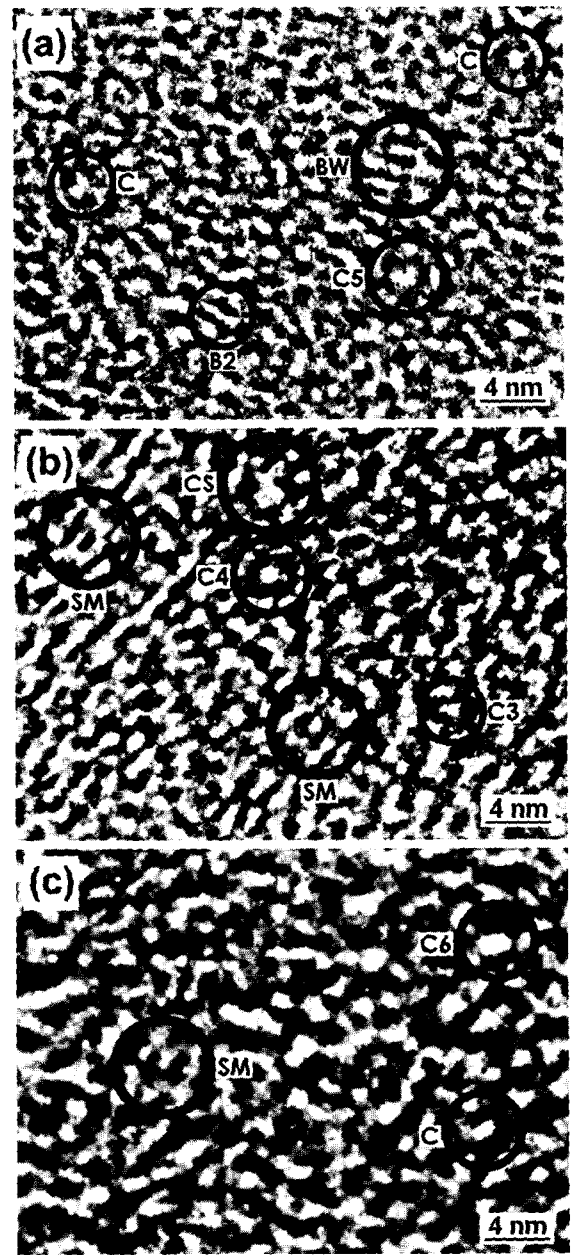


Fig. 2. TEM photographs of ACFs: Burn-off degree of 40% at 1,100°C (a), burn-off degree of 50% at 900°C (b), and burn-off degree of 79% at 900°C (c).

분포는 비교적 균일한 것으로 보인다.

40% 및 59% burn-off된 ACF는 2~4개의 격자 면이 적층된 것을 관찰할 수 있고, 이 때 층간거리는 4~6Å으로 원료섬유보다 더 커지고 있다. 또한 적층을 이루지 못하고 있는 층의 층간거리는 7~8Å으로 넓어지고 층의 길이는 원료섬유에 비하여 감소하였으며, 원통기공은 8~9Å의 큰 것(C5)도 관찰된다.

59% burn-off된 섬유는 49% burn-off된 ACF에 비하여 층간거리가 5~8Å으로 더 증가함을 보이고, 적층을 이루지 못한 곳에서의 slit 기공크기는 9~10Å으로 크게 증가하였다. 원통기공 또한 커져서 20Å 가까이 되는 큰 기공도 관찰된다.

Fig. 2의 40%와 59% burn-off된 ACF에서 관찰되는 적층영역에서 특이한 점을 발견할 수 있다. (a)사진에서 관찰되는 BW에 적층된 결정립 오른쪽 끝에 삼각형 모양의 기공이 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 이웃하는 격자면과의 불일치 때문에 생성된 것으로 보이는데 Kaneko 등이 고안했던 쐐기형(wedge-like) 기공으로 판단된다.⁵⁾ Kaneko 등은 고비표면적 기공모델을 제안하면서 결정립끼리 균일하게 적층되지 못할 경우 쐐기기공이 생성될 것으로 예상하였으며, BW를 보면 Kaneko 등의 제안은 매우 타당했다고 생각된다. BW와 비슷한 형상이 사진 (b)의 'SM'에서도 관찰된다. SM의 격자층 끝에 빈 공간이 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 쐐기기공으로 보이지 않고 slit 기공이 서로 연결되어 미로형 기공을 형성시킨 것으로 보인다.

한편 Fig. 2(b)의 'CS'는 slit 기공과 원통기공이 연결된 것을 보여주고 있다. 이전에 보고한 XRD 분석결과에서 산화반응 시 slit기공 발달을 위해서 통로기공이 필요하다고 가정하였는데 사진 (b)에서 보이는 CS를 관찰해보면 그 가능성은 충분히 있다고 판단된다. 즉, 직경이 큰 원통기공이 slit기공의 확산통로기공으로 작용할 수 있는 것으로 보인다.

79% burn-off된 ACF는 적층된 부분(SM)을 관찰하기 어려웠으며, slit 기공을 형성하는 각 층의 길이는 매우 짧아서 모든 격자층 및 격자 모서리가 흡착가능한 자리로 보인다. 또한 전체적인 기공의 크기는 더욱 증가하였다.

한편 Fig. 3은 60% burn-off된 ACF의 TEM 사진이다. 사진의 해상도가 떨어지기 때문에 정확하게 격자층을 구분할 수는 없지만 전체적으로 slit기공 벽을 구성하는 층 구조는 관찰되지 않았으며 대부분 원통기공이 형성된 것으로 관찰되었다. 원통기공의 크기는 대부분 10Å 이상으로써 20Å 가까이 되는 것도 관찰되었다.

3.3 기공분포 및 기공크기변화

이전에 보고한 논문에서, 기체흡착에 의한 SSA자료에 의하면 burn-off가 증가할수록 기공이 확대되는 것으로 나타났으나 단지 미세기공의 존재여부만 확인하였다.^{22,23)} 또한 XRD를 이용한 구조인자분석에서는 결정립 크기가

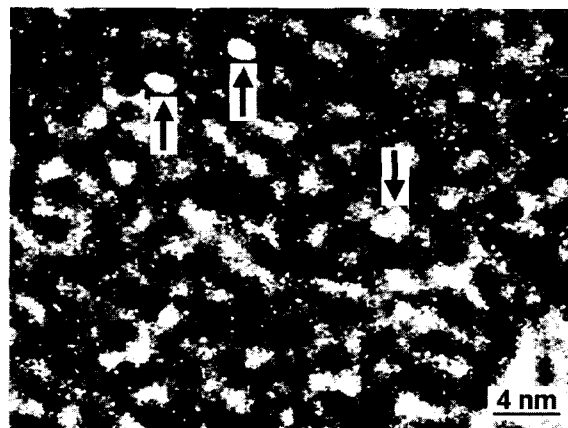


Fig. 3. TEM photograph of ACF activated at 1,100°C to 60% burn-off.

SSA에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으나 (002)면과 관련된 slit 기공만을 고려하였다.²⁵⁾ 따라서 burn-off에 따른 기공크기변화를 정량화하고, 기공크기변화와 기공형상과의 관계를 조사하면 보다 구체적인 기공발달과정을 관찰할 수 있을 것으로 기대되어 TEM 사진분석을 실시하였다.

TEM 사진의 정량분석은 고전적인 직선측정법(linear intercept)을 이용하여 사진 위에서 직접 측정하였다. 측정회수는 각 시편 당 최소 39개에서 최대 84개였고, 각 시편 당 두 군데 이상의 다른 영역에서 촬영된 사진을 이용하여 측정하였으며 기공형상은 고려하지 않고 모두 단축길이(즉, 직경 또는 폭)를 측정하였다.

Fig. 4는 측정된 각 기공의 크기를 빈도수로 표시한 기공분포도이다. (a)는 원료섬유의 기공분포도이고, 그림의 왼쪽은 1,100°C에서 제조된 ACF의 기공분포(b, d)이고, 오른쪽은 900°C에서 제조된 ACF의 기공분포(c, e)이다. 그래프에서 기공크기를 나타내는 X-축의 데이터 단계(step)는 1Å으로 설정하여 작성하였으며, Table 3에 그 결과를 요약하였다. Table 3에서 평균기공크기 W_{TEM} 은 median 평균값이다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 burn-off가 진행될수록 기공은 크기가 더 큰 쪽으로 이동하고 있다. 원료섬유의 평균기공크기는 5.2Å이고 대칭형 분포를 이루고 있다. 40% burn-off된 ACF는 원료섬유보다 세분화된 기공분포를 보이고 있어 평균 4.6Å의 작은 기공에서부터 10Å에 이르는 큰 기공까지 다양한 분포를 나타내고 있다. 59% burn-off된 ACF의 기공분포는 5.7Å의 작은기공부터 11.4Å의 큰 기공이 약간 존재하는 연속분포를 보이고 있으며, 79% ACF는 작은 영역의 기공크기는 커지고 큰 기공(12.5Å)이 더 많이 나타나 있다. 1,100°C에서 60% burn-off된 ACF는 측정된 ACF 중 가장 크고 넓은 분포를 보이고 있다.

Fig. 1과 2의 TEM 관찰결과 두 개의 평행한 격자층은 slit 기공으로 작용되고 평행하지 않은 층 3개 이상이 만나 모서리끼리 연결되면 원통기공으로 작용된다고

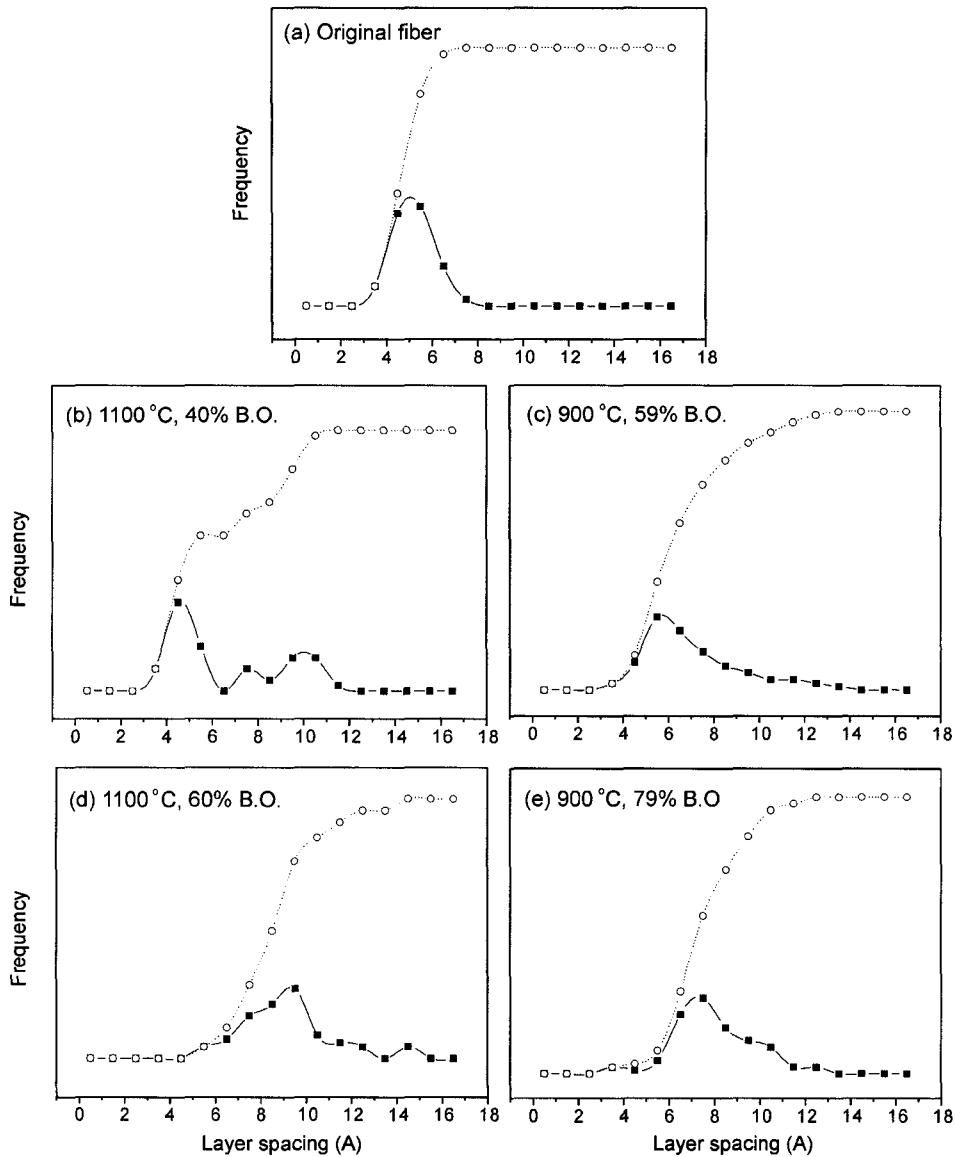


Fig. 4. Changes of pore size distribution as a function of burn-offs.

Table 3. Comparison of W_{TEM} , W_{BET} , and the ratio of W_{TEM} to W_{BET} of the ACFs.

Burn-Off (%)	Temperature (°C)	Peak Position (Å)			W_{TEM} (Å)	W_{BET} (Å)	W_{TEM}/W_{BET}
		1st	2nd	3rd			
0	-	5.2	-	-	5.2	-	-
40	1,100	4.6	7.6	10.0	5.3	8.3	0.64
59	900	5.7	11.4	-	6.7	8.4	0.79
60	1,100	9.3	11.8	14.5	9.7	9.6	1.01
79	900	7.3	10.0	12.5	8.0	9.4	0.85

하였고, 이 기공들은 burn-off 정도에 따라 그 크기 및 분포가 달라지는 것으로 나타나 낮은 burn-off에서는 slit 기공이 발달하고, 높은 burn-off에서 원통기공이 발달하며 그 크기는 더욱 커지는 것으로 판단되었다.

물리흡착이론에서,¹⁾ slit 기공모델의 경우 기공을 형성하는 두 벽간의 거리에 반비례하여 흡착력이 달라진다. 만약 기공의 크기가 흡착분자의 직경과 같으면 가장 큰

흡착에너지가 얻어지고 기공직경이 두 배가되면 반대쪽 벽의 영향은 중요해서 한 분자가 기공에 흡착되면 상대적으로 기공직경을 줄이게 되어 다음 분자는 저절로 채워지게 된다. 따라서 활성탄소재료와 같이 높은 SSA를 나타내는 고체의 slit 형태의 아주 작은 기공에서는 흡착기체(예, 질소)의 단일층흡착이 일어난 후에 기공채움(pore filling)에 의한 다층흡착이 일어난다. 이렇게 기공

크기에 따라 기체의 흡착특성이 달라지므로 기공크기를 분류하여 기공발달과정을 고찰해 보았다.

40% burn-off된 ACF는 3개의 기공분포피크를 갖고 있어 기공크기별로 분류가 가능하다. 흡착이론에 의하면 slit 기공이 가장 작은 기공이고, XRD 결과에서 d_{002} 는 약 4~5Å 정도이므로 Fig. 5(b)에 나타난 평균 4.6Å의 작은 기공은 slit 기공이고, 평균 10.0Å의 기공은 원통기공으로 판단된다. 따라서 작은 기공 및 큰 기공을 slit 기공 및 원통기공으로 구분하여 기공발달과정을 고찰해 보면 다음과 같다.

원료섬유는 대형형 분포의 기공을 나타내고 평균크기는 5.1Å이므로 대부분 slit 기공으로 구성되어 있으며 결정립 주위에 작은 원통기공을 포함하고 있다. 대형형 분포를 보이고 있는 원료섬유에 비하여 40% burn-off된 ACF의 slit 기공 크기는 더 작아지고, 커다란 원통기공이 발달하였다.

이전에 보고한 XRD분석에서 40% 정도의 burn-off가 발생하는 산화 초기단계는 비결정질이 먼저 제거되고, 전체섬유의 결정화도는 증가하는 단계로 판단되었다.²⁴⁾ 또한 초기의 기공발달과정이 섬유외부로부터 안쪽으로 진행되면서 내부기공생성을 위한 통로기공이 필요하다고 고찰하였다. 따라서 작은 slit 기공은 흡착기체의 단일층 흡착이 가능하므로 큰 SSA를 나타내야 하지만 이후의 burn-off된 ACF에 비해 작은 SSA 값을 나타내는 것으로 보아 섬유의 내부산화에 필요한 통로기공이 발달하는 중인 것으로 판단된다.

59% burn-off된 ACF는 slit 기공이 확대(5.7Å)되고 원통기공이 충분히 발달한 연속적인 기공분포를 나타내며, 이 때 SSA는 3,495 m²/g으로 최대 값이 얻어졌다. 이렇게 연속적인 기공분포를 나타낼 때 최대 SSA가 얻어진 것으로 보아 40% burn-off된 ACF의 원통기공과 slit 기공은 기체의 자유로운 이동이 가능할 만큼 충분히 연결되지 못한 것으로 생각되며, 따라서 큰 기공과 작은 기공이 구분되는 기공분포도를 나타낸 것으로 판단된다. 그러므로 59% burn-off된 ACF가 최고의 SSA 값을 나타낸 것은 이전단계에서 통로기공이 이미 확보되었고, 섬유내부의 모든 기공이 기체의 자유로운 이동이 가능할 만큼 확장되고 서로 연결되었기 때문으로 판단된다.

Burn-off가 심해져 79%가 되면 첫 번째 분포피크의 평균크기가 7.3Å으로써 slit 기공이라고 판단하기 곤란할 정도로 확대되었고, 원통기공은 더욱 확대(12.5Å)되었다. 따라서 원통기공의 확대는 다층흡착을 일으켜 SSA가 감소될 것으로 판단되었지만 여전히 높은 SSA(3,105 m²/g)를 나타내었다. 그 이유는 커다랗게 확대된 slit 기공(7.3 Å)에서 질소 흡착기체의 두 원자 층 흡착이 가능하기 때문인 것으로 판단된다.

60% burn-off된 ACF의 SSA와 V_p 는 감소하였다. 그 이유는 기공분포도에서 알 수 있듯이 slit 기공이 사라지고 커다란 원통기공이 발달하였기 때문임을 알 수 있다. 원통기공의 발달이 slit 기공의 우선산화 때문인지, 탄

소원자의 재결합에 의하여 slit 기공이 원통기공으로 변환된 것인지 분명하지 않다. XRD 분석에서, 후기산화반응은 결정립을 구성하는 탄소원자의 제거에 의한 것으로 고찰하였지만 TEM으로 확인할 수 없었다. 그러나 빠른 산화반응이 slit 기공을 감소시키고 원통기공을 발달시켜 SSA를 감소시킨다고 판단된다.

3.4 W_{TEM} 과 W_{BET} 의 상관관계

Burn-off에 따른 활성화재료의 기공크기변화는 BET로 측정된 SSA와 미세공부피(V_p)를 비교하여 알 수 있다. SSA는 기공의 형상과 크기에 따라 큰 영향을 받는 값으로써 좁은 폭의 slit 기공이 형성되었을 때 최고 값을 나타내며, V_p 는 SSA에 비해 기공의 형상과 크기에 큰 영향을 받지 않고 기공부피에 의존하는 값이다. 따라서 burn-off에 따른 SSA와 V_p 의 변화율 차이가 없을수록 slit형 미세기공이 발달된다고 할 수 있다.

ACF의 SSA와 V_p 값을 정리한 Table 2에 나타난바와 같이 900°C에서 산화되어 59% 및 79% burn-off된 ACF의 SSA와 V_p 값을 비교해보면, V_p 는 거의 차이가 없고 SSA는 10% 정도의 차이가 발생하였다. Table 2의 결과로 볼 때 이 실험에 이용된 ACF는 모두 미세기공이 형성되었지만 burn-off가 증가할수록 V_p 와 SSA의 변화율 차이가 커지므로 높은 burn-off에서 제조된 ACF에 더 큰 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 흡착이론으로부터 원통형 기공으로 가정되는 기공크기(W_{BET})는 SSA와 V_p 값으로부터 간단하게 계산될 수 있으므로¹⁾ TEM사진에서 측정된 기공크기(W_{TEM})와 W_{BET} 값을 비교해보면 기공형상변화를 확인할 수 있을 것으로 예상하였다. SSA로부터 계산된 원통기공의 평균크기 W_{BET} ($W_{BET} = 2V_p / SSA_{BET}$)를 Table 3에 함께 나타내었고 마지막 열에 W_{TEM} 과 W_{BET} 의 비를 나타내었다. 산화반응이 고온일수록, 그리고 burn-off가 심할수록 두 값의 차이가 감소하는 것을 알 수 있다. W_{BET} 값은 기공형상이 원통형일 때를 가정한 것이므로 두 값의 차이가 감소하는 것은

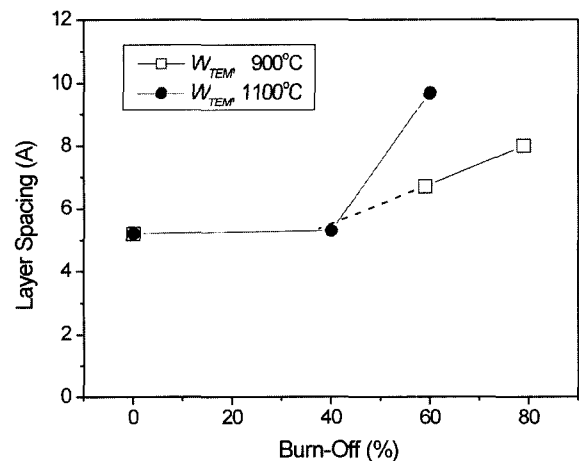


Fig. 5. Change of median pore size(W_{TEM}) as a function of burn-offs.

burn-off가 증가할수록 원통형 기공이 발달했음을 의미한다고 판단된다.

Fig. 5는 burn-off에 따른 W_{TEM} 변화를 보여주는 그래프이다. Fig. 5의 1,100°C에서 60% burn-off된 ACF의 $W_{TEM}(9.7\text{\AA})$ 은 900°C에서 79% burn-off된 ACF의 $W_{TEM}(8.0\text{\AA})$ 보다 큰 값이 얻어졌다. Table 2에서 볼 수 있듯이 1,100°C에서 60% burn-off된 ACF의 SSA는 2,049 m^2/g 로써 900°C에서 79% burn-off된 ACF의 3,105 m^2/g 보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 따라서 고온(1,100°C)에서 제조된 ACF는 빠른 산화속도 때문에 기공이 더 커지고, 결과적으로 낮은 SSA값을 갖는다고 보고한 내용과 일치하였다.²⁴⁾ TEM 사진(Fig. 2와 3)에서 관찰하였듯이 60%와 79% burn-off된 ACF는 주로 원통기공이 발달된 것으로 보아 고온일수록, 그리고 burn-off가 커질수록 원통기공이 발달된다는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 5에서 59% 및 79% burn-off된 ACF의 기공크기변화 연장선은 40% burn-off된 ACF의 기공크기 위에 나타나므로 이때까지 ACF에 형성된 주요기공은 slit 기공이라고 판단된다.

이상의 결과로부터 3,000 m^2/g 이상의 높은 SSA를 나타내기 위해서 ACF의 기공은 slit 기공과 원통기공이 고르게 발달한 연속적인 기공분포를 가져야 함을 알 수 있다. 따라서 고성능 ACF로 제조되기 위해서 탄소원자 층은 slit 기공으로 작용되는 최대 층간거리를 유지할 수 있어야 한다. 79% burn-off된 ACF의 slit 기공 폭은 7.3 \AA 이고, 이것은 60% burn-off된 ACF의 분포와 비교해 볼 때 상대적으로 작은 값이므로 slit 기공으로 작용될 수 있는 층의 최대 폭은 대략적으로 7~8 \AA 일 것으로 판단된다.

5. 결 론

TEM을 이용하여 이산화탄소기체로 활성화된 ACF의 기공을 직접 관찰하였고, XRD로부터 구한 구조 데이터 및 비표면적 데이터와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) ACF의 기공은 slit 기공과 원통기공으로 구성되어 있으며, slit 기공은 평행한 탄소원자 층 사이에 형성되며, 탄소원자 층의 모서리가 만나 원통기공을 형성하는 것으로 관찰되었다.

(2) Burn-off가 증가할수록 기공은 확대되고 원통기공이 발달하는 것으로 나타났으며, 고온(1,100°C)에서 산화된 ACF는 원통기공이 더 발달하였다.

(3) 3,495 m^2/g 의 고비표면적을 나타내는 ACF의 기공 구조는 slit 기공과 원통기공이 고르게 발달한 연속기공 분포를 나타내었으며, 이 때 TEM 사진으로부터 구한 평

균(median)기공크기는 6.7 \AA 이었다.

(4) 최고 SSA를 얻기 위해서는 반드시 slit 기공이 필요하며, 최대 slit 기공은 약 7~8 \AA 인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, 'Adsorption, Surface Area and Porosity', Academic Press, London (1982).
2. P. J. M. Carrot and K. S. W. Sing, 'Characterization of Porous Solid', 77, Ed. by K. K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and H. Kral, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1988).
3. M. C. Mittelmeijer-Hazeleger and J. M. Martin-Martinez, Carbon, **30**, 695 (1992).
4. H. Marsh, Carbon, **25**, 49 (1987).
5. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, Carbon, **30**, 1075 (1992).
6. J. R. Fryer, Carbon, **19**, 431 (1981).
7. H. Marsh, D. Crawford, T. M. O'Grady and A. Wennerberg, Carbon, **20**, 419 (1982).
8. M. Huttepain, A. Oberlin, Carbon, **28**, 103 (1990).
9. S. Lu, C. Blanco and B. Rand, Carbon, **38**, 3 (2000).
10. A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, Carbon, **38**, 1977 (2000).
11. A. K. Kercher and D. C. Nagle, Carbon, **41**, 15 (2003).
12. N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada and M. Zielinska-Blajet, Fuel, **79**, 1461 (2000).
13. K. Oshida, M. Endo, T. Nakajima, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, J. Mater. Res. **8**, 512 (1993).
14. K. Oshida, K. Kogiso, K. Matsubayashi, K. Takeuchi, S. Kobayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, J. Mater. Res., **10**, 2507 (1995).
15. M. G. Dobb, H. Guo, D. J. Johnson and C. R. Park, Carbon, **33**, 1553 (1995).
16. H. S. Shim and R. Hurt, Carbon 97, July 18-23, 438 (1997).
17. N. Yoshizawa, Y. Yamada and M. Shiraishi, Journal of Materials science, **33**, 199 (1998).
18. M. Endo, T. Furuta, F. Minoura and C. Kim, Supramolecular Science, **5**, 261 (1998).
19. D. Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada and S. Kuga, Carbon, **39**, 1051 (2001).
20. K. Oshida, T. Nakazawa, T. Miyazaki and M. Endo, Synthetic Metals, **125**, 223 (2002).
21. A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, Fuel, **78**, 1203 (1999).
22. J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **8**, 114 (1998).
23. J. S. Roh and D. S. Suhr, Korean J. Materials Research, **8**, 120 (1998).
24. J. S. Roh, Korean J. Materials Research, in press (2003).
25. A. W. P. Fung, A. M. Rao, K. Kuriyama, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Endo and N. Shindo, J. Mater. Res., **8**, 489 (1993).