

## 이온 교환을 이용한 메조기공 활성탄의 제조

강채연 · 강민구 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
(2009년 7월 2일 접수 ; 2009년 9월 17일 채택)

### Preparation of mesoporous carbon using ion exchange

Chae-Yoen Kang · Min-Goo Kang · Jong-Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering  
College of Engineering, Chungbuk National University  
Cheongju 361-763, Korea

(Received July 2, 2009 ; Accepted September 17, 2009)

**Abstract** : Recently, much interest on mesoporous carbon has been shown in their use for both hydrogen and methane storage and as an electrode material for electric double layer capacitors. The mesoporous active carbons by ion exchange were prepared and physical properties such as specific surface area and pore structure of active carbon were investigated using BET. In this study, active carbons with mesopore fraction of 60~90% were obtained. The Fe/Ca-exchanged active carbons showed a greater mesoporosity compared with Fe-exchanged carbons. The mean mesopore size in active carbons using Ca- and Fe-exchange was about 5.5~6.0 nm and was approximately 1nm higher than that of the Fe-exchanged active carbon.

**Keywords** : mesoporous carbon, ion exchange, active carbon, Fe, Ca

#### 1. 서론

활성탄은 높은 전기전도도, 열전도성, 낮은 밀도, 내 부식성, 낮은 열팽창률의 특성을 갖고 있어, 촉매 지지체, 전지의 전극, 슈퍼커패시터의 전극, 용액 중에서 불순물질 흡착 등 다양한 분야에 응용성 때문에 널리 연구되어 왔다 [1-3]. 일반적으로 제조된 활성탄은 마이크로 기공이 90% 이상 존재하며 메조기공이나 마크

로 기공은 상대적으로 적은 분포를 갖는 것으로 알려졌다. 최근 수질 중에서 일정한 크기의 불순물을 선택적으로 흡착하는 공정이나 슈퍼커패시터 전극으로 사용될 때 전체 기공 부피 중 일정량 이상의 메조기공의 존재가 흡착 및 에너지 저장능력을 향상시킨다는 연구결과가 보고되었다[4].

최근의 활성탄의 기공구조와 슈퍼커패시터의 성능과의 관계를 조사한 연구 결과를 살펴보면, 비표면적이 일정수준 이상이 되면 더 이상 에너지 저장 용량 향상되지 않으며, 전체 기공 부

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

피 중 일정량 이상의 메조기공이 존재한다면 커패시터의 충전용량이 향상 된다는 보고가 나오고 있다[5, 6]. 이는 높은 비표면적을 갖는 활성탄의 경우엔 마이크로 기공이 발달한 구조를 가지고 있으며, 마이크로 기공은 슈퍼커패시터 전극 반응 시 전하를 흡착할 수 있는 사이트로서의 역할을 하지 못하기 때문이다. 이러한 경향은 유기 전해질을 사용하는 경우 전하를 전달하는 이온의 반경이 크기 때문에 더욱 심화된다고 할 수 있다. 이는 높은 비표면적을 갖는 활성탄의 경우엔 마이크로 기공이 발달되어서, 불순물이나 전하의 크기에 따라서 마이크로 기공 저항이 크기 때문에 전하를 흡착할 수 있는 특성이 저하될 수 있다. 따라서 활용분야에 따라서 활성탄의 메조기공 분율을 제어할 수 있는 연구가 필요하다.

활성탄의 비표면적을 조절하고, 마이크로 기공 또는 메조기공의 크기 또는 분율을 조절하는 방법으로 서로 다른 종류의 고분자를 물리적 또는 화학적으로 혼합하여 고분자 블렌드를 탄화 시키는 고분자 블렌드 탄화법[7], 전이금속 및 희토류 금속을 촉매로 사용하여 고온에서 활성화 시키는 촉매 활성화법[8], Resorcinol과 포름 알데하이드를 혼합할 때 pH를 조절하여 활성탄의 기공과 비표면적을 조절하는 졸-겔 활성화법[9], 실리카 매트릭스를 사용하는 템플레이트 탄화법[10] 등으로 연구되고 있고, 이와 같은 메조카본의 제조 방법 중, 촉매활성화법은 간단한 공정과 경제성 때문에 주로 많이 연구되어 진다.

전이금속을 이온교환 시키기 위한 활성탄 표면 개질에 관한 연구는 산업적 중요성으로 인하여 오래 전부터 많은 관심을 받아왔다. 활성탄의 표면에 많은 산화제를 사용하여 표면처리를 하면 표면에 산성, 염기성, 중성 등의 산소 복합체가 생성된다[11-13]. 이 중에서 산성 산소 복합체를 도입하는 방법은 각종 산화제 수용액으로 활성탄을 처리 하고, 활성탄 표면에 산성 복합체가 도입하여, 활성탄의 친수성 특성을 향상시키고, 영전하점의 pH가 감소하여, 표면 음 전하 밀도가 증가시키는 것이다[11]. 이와 같은 산화제 처리는 활성탄의 화학적 성질뿐만 아니라 표면적과 세공구조 등에도 변화를 가져와 촉매나 흡착제 등으로 사용될 때 큰 영향을 미치게 된다.

Sutherland 등[13]은 카본 블랙의 표면을 오

존으로 산화 처리하여, 표면의 산소 복합체 증가는 카본 블랙 단위 표면적 당 사용된 오존의 양에 비례하며, 이 때 증가된 표면 산소 복합체는 주로  $-COOH$ 라고 하였다. Castilla 등은[4] 활성탄 표면을 산화제로 처리하는 실험을 수행하여 활성탄 표면에 강한 산성 산소 복합체가 형성된다고 보고하였다. Gryglewicz 등[12]은 Ca, Fe 이온을 교환하여 메조기공 활성탄을 제조하였는데 이 때 Ca, Fe 이온은 단일 이온을 사용하였을 때보다, 더 발달된 메조기공 활성탄을 갖는다고 보고하였다.

본 연구에서는 전해질에서 선택적 흡착 공정 및 슈퍼커패시터에서 전극소재 제조공정에서 흡착 및 충전특성을 향상시킬 목적으로, 메조기공이 발달된 활성탄을 제조하고, 표면개질 조건이 활성탄의 비표면적과 기공특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 활성탄의 표면개질, 이온교환, 열처리, 이온제거 등의 실험을 질산농도, 처리 시간, 수세 pH, 교환되는 이온 농도 등에 따른 활성탄의 비표면적, 기공부피, 기공크기와 같은 물리적 특성을 측정하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 메조기공을 가진 활성탄의 제조

본 연구에서는 메조기공을 가진 활성탄을 제조하기 위하여 활성탄 재료는 야자각이 원료인 활성탄(SW3070, 1528  $m^2/g$ )을 사용하였으며, 활성탄의 메조기공을 증가시키기 위하여  $HNO_3$  (60%, 덕산 화학, 대한민국),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%, Aldrich, 미국) 그리고  $HCl$  (35%, 삼전화학, 대한민국)를 사용하였다. 활성탄의 표면에 메조기공을 형성하기 위한 실험방법으로 촉매 활성화법을 통한 철 및 칼슘이온을 교환하였으며 그 제조공정은 표면 질산처리, 이온 교환, 고정화 열처리, 탈 이온 과정이며 Fig. 1에 나타내었다.

활성탄 표면을 개질하기 위하여 삼구 플라스크에 활성탄 20g당 질산용액 500mL의 비율로 넣고 90~100°C에서 여러 시간 동안 교반하면서 표면처리 하였다. 질산처리 후 활성탄 표면의 잔류 질산을 제거하기 위하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 100°C의 오븐에서 12 시간 이상 건조하였다.

Table 1. Pore characteristics of active carbon at various treatment time of HNO<sub>3</sub>.

Active carbon(AC)	Specific surface area S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Micropore volume V <sub>mic</sub> (cc/g)	Mesopore volume V <sub>mes</sub> (cc/g)	Pore volume V <sub>tot</sub> (cc/g)	Mesopore fraction (%)	Mean pore size (nm)
Raw material	1528	0.54	0.11	0.66	16.67	1.83
6 h	937	0.24	0.37	0.61	60.66	2.87
8 h	683	0.14	0.39	0.53	73.58	3.52
10 h	612	0.08	0.53	0.61	86.89	4.41
24 h	331	0.09	0.22	0.31	70.97	4.57

건조된 활성탄을 철 이온의 농도 3%의 질산철 수용액에 넣고 완전히 이온 교환이 되도록 24시간 동안 25°C에서 교반 시킨다. 질산 처리에서와 마찬가지로 잔류 질산철 용액을 제거하기 위하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 100°C의 오븐에서 12시간 이상 건조하였다. 이온 교환된 활성탄을 900°C에서 2시간 동안 아르곤 분위기에서 열처리하였다. 열처리는 튜브 전기로를 사용하였으며, 승온 속도는 질산철이 충분히 분해되도록 5°C/min으로 천천히 증가시켰으며, 활성탄 표면이 환원분위기를 유지하도록 아르곤을 150cc/min으로 흘려주었다. 승온 과정부터 승온 후 한 시간까지 아르곤을 흘려준 후, 다음 한 시간은 아르곤 추가 없이 처리하였다.

열처리한 활성탄을 증류수/염산의 비율이 3/1인 용액에 넣고 350°C에서 30분 동안 가열하여 이온 교환되어 활성탄 내에 고정되었던 철 이온을 제거하였다. 질산처리에서와 마찬가지로 잔류 염산 용액을 제거하기 위하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 100°C의 오븐에서 12시간 이상 건조하였다.

## 2.2. 제조된 메조기공 활성탄의 물성 분석

제조된 메조기공 활성탄의 기공특성을 N<sub>2</sub> 흡착시험을 통해 BET법으로 비표면적, 기공부피, BJH(Barrett-Joyner-Halenda)법으로 평균 기공 크기 분포를 측정하였다. 제조된 활성탄의 표면 형태와 기공크기는 전자주사 현미경(LEO-1530FE SEM, TESCAN, 미국), 에너지 분산 엑스선 분광분석(Sigma MS2, CHEBEX, 미국)을 통하여 관찰하였으며, 탈철과정에서 철 이온이 제거여부는 XPS(ESCALAB 210, VG

Science, 영국)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제조된 메조기공을 활성탄의 물리적 특성 분석

메조기공이 향상된 활성탄을 제조하기 위하여 Fig. 1에 제시된 절차로 실험을 진행하였다. Fig. 2에서는 각 과정에서의 EDS 이미지 그래프로 (a)는 처리 전 활성탄, (b)는 질산처리 후의 활성탄에 대한 것이다. Fig. 2에서 나타나듯이 질산처리 후에는 -COOH가 생성되어 -O피크가 나타나는데(O피크가 더 강해짐), 이는 질산처리로 인한 활성탄이 개질되었음을 알 수 있고, (c)는 Fe 교환 후에는 Fe피크가 나타나 활성탄 표면에 Fe 로딩(load)되었음을 알 수 있고, 열처리하고 철 이온을 제거한 (d)에서는 -O와 Fe 피크가 사라지고 C피크만 나타남을 알 수 있다.

원료 활성탄의 경우 Fig. 3에 나타난 N<sub>2</sub> 흡탈착 등온곡선을 보면 마이크로 기공이 발달한 Type I의 Langmuir형 곡선으로 흡착이 단분자층에서 일어나는 것을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 3에서 질산처리, Fe 이온교환 후 메조기공을 만든 활성탄의 경우는 흡착량 증가에 따른 메조기공의 모세관 응축현상에 의해 상대압력(P/P<sub>0</sub>)이 0.45~0.95 사이에서의 hysteresis loop 상의 급격한 흡착량 변화를 나타낸 메조기공반경을 갖는 전형적인 type IV의 N<sub>2</sub> 등온 흡탈착 등온곡선을 관찰할 수 있었다[14-16]. Fig. 4에서는 BJH식으로 기공크기 분포를 계산한 결과를 나타낸 것으로 원료 활성탄의 경우 2 nm

이하의 마이크로 기공이 발달되어 있음을 알 수 있고, 메조기공을 만들기 위해 질산철을 처리함에 따라 표면개질에 의한 활성점의 증가로 철 이온교환을 충분히 되어 약 4~6 nm의 메조기공이 제조됨을 알 수 있다.

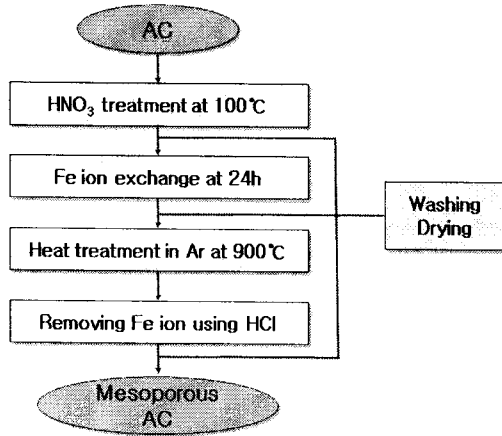


Fig. 1. Manufacturing procedure of mesoporous carbon.

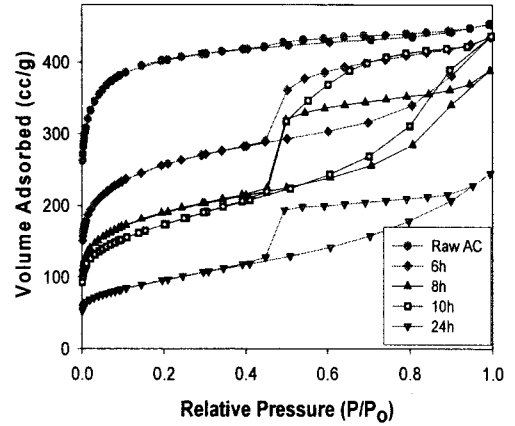


Fig. 3. Isotherm line of active carbon at various treatment time of  $\text{HNO}_3$ .

활성탄을 질산처리 시간에 따라 질산으로 표면개질 한 후 Fe 이온교환, 열처리, 탈철을 한 후 제조된 메조기공 활성탄의 비표면적, 기공부피, 메조기공 부피 분율, 평균 기공 크기분포를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 메조기공을 만들기 위해 질산처리를 하면

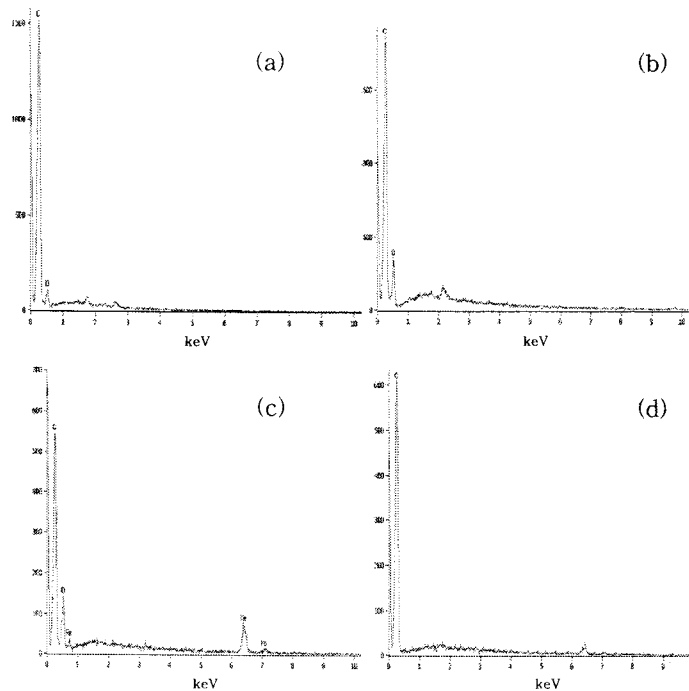


Fig. 2. EDS results of active carbon, (a) Raw material, (b)  $\text{HNO}_3$  treatment, (c) Fe loading, (d) Fe removal.

일반적으로 비표면적이 감소하고 평균기공크기는 증가하는 경향을 보인다. 이는 원료 활성탄과 질산 처리 후 이온교환을 한 메조기공 활성탄은 기공부피에서 많은 차이가 나는 것을 알 수 있는데, 질산처리로 인해 활성탄 표면에 산소 복합체인 -COOH가 많이 생성되어 있기 때문에 포아 블록킹 현상이 발생되고 이온교환 후 열처리한 활성탄 표면에 촉매입자가 고정화되고 촉매활성화가 일어나는 동안 탄소매트릭스 위에서 촉매입자에 의한 pitting작용에 의해 메조기공이 생성되기 때문인 것으로 판단된다 [17]. 질산처리시간에 따라 메조 분율은 증가하다 감소하는 경향을 보이는데 질산 처리시간이 10시간 인 활성탄이 평균기공크기가 4.4 nm이고, 메조기공 분율이 86%로 가장 높게 나타났고, 24시간을 행하는 경우 기공이 무너지는 경향을 보여준다.

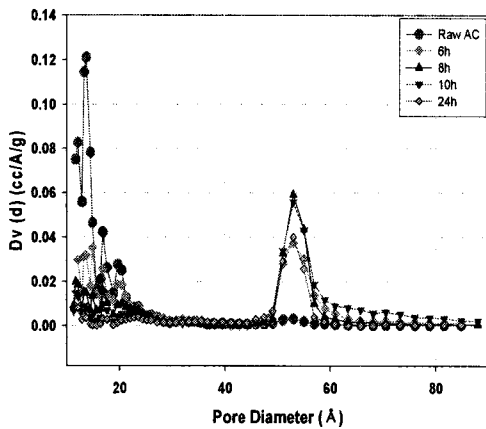


Fig. 4. BJH pore size distributions at various treatment time of HNO<sub>3</sub>.

메조기공 분율과 수세과정의 pH의 영향을 조사하기 위해, 수세 pH에 따른 개질한 활성탄의

비표면적, 기공 부피, 메조기공 분율, 평균 기공 크기 특성실험을 하여 Table 2에 나타내었다. 산으로 탈 철을 하고 pH에 따른 기공특성은 pH가 7.0에 근접할수록 충분히 수세되어 메조 기공 분율과 평균기공크기가 증가하는 경향을 보인다. 이는 활성탄 표면의 잔류 물질에 대한 제거가 효과적으로 되어야만 활성탄의 물리적 특성이 유지될 수 있을 것이라 생각된다.

촉매 이온 교환 시 표면에 질산 처리를 10시간 한 후, 철의 농도를 1, 3, 5 wt%로 변화시키면서 활성탄에 형성된 메조기공 분율을 측정하는 실험을 하였다. 실험에서 나타난 결과 Table 3과 같이 3 wt%의 철의 농도에서 메조 분율이 가장 크게 나타났다.

### 3.2. 철, 칼슘이온교환을 이용한 메조기공 활성탄 특성

활성탄의 비표면적이 1500 m<sup>2</sup>/g인 활성탄을 사용하여 활성탄 표면을 질산으로 개질시킨 후 Fe와 Ca이온 교환을 동시에 시킨 다음 메조기공특성을 조사하였다. Fe(3 wt%) 이온 교환 처리를 한 활성탄을 사용하여, 각각 Fe(3 wt%) 이온 교환 과정만 거친 활성탄(Ca0), 활성탄 질량대비 Ca 이온 농도 10 wt%(Ca10), 20 wt%(Ca20), 30 wt%(Ca30)로 변화하여 실험을 수행하였다. 활성탄의 메조기공 분율은 원료인 활성탄에 비해 70% 이상으로 증가한 것을 볼 수 있다. Fe 이온교환만 하였을 때 보다 Ca(10) 이온교환의 경우 활성탄의 메조기공 분율이 86%에서 90%로 더 높아진 것을 볼 수 있다. 하지만 Ca이온의 농도가 20 wt% 이상일 경우에는 메조기공 분율이 다시 낮아지는데, 이는 과도한 Fe, Ca 이온농도가 이온교환 과정에서 충분한 이온교환이 일어나지 않아 메조기공 분율에 영향을 미치고, 활성탄의 비표면적도 크게 감소하지 않은 것으로 생각된다. Table 4와 같

Table 2. Pore characteristics of active carbon at various pH values.

Active carbon(AC)	Specific surface area S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Micropore volume V <sub>mic</sub> (cc/g)	Mesopore volume V <sub>mes</sub> (cc/g)	Pore volume V <sub>tot</sub> (cc/g)	Mesopore fraction (%)	Mean pore size (nm)
pH 6.0	1310	0.27	0.41	0.68	60.29	2.32
pH 6.3	764	0.15	0.44	0.59	74.58	3.37
pH 7.0	612	0.08	0.53	0.61	86.89	4.41

Table 3. Pore characteristics of active carbon with various Fe ion concentrations.

Active carbon(AC)	Specific surface area $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mesopore fraction (%)	Mean pore size (nm)
1 wt%	824	63.52	2.76
3 wt%	612	86.89	4.41
5 wt%	763	75.82	3.18

Table 4. Pore structure parameters of active carbons with various calcium and iron contents.

Active carbon(AC)	Specific surface area $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mesopore fraction (%)	Mean pore size (nm)
Ca0	612	86.89	4.41
Ca10,	384	90.59	5.46
Ca20	715	74.92	5.69
Ca30,	532	79.68	5.76

이 Ca이온 교환 과정 없이 Fe이온 교환만 하였을 경우 4.41 nm의 기공 크기를 갖는 반면 Ca와 Fe 이온 교환 과정을 거친 활성탄 Ca10, Ca20, Ca30의 경우의 기공 크기는 주로 5.5~6.0 nm의 기공의 분포를 보여줌을 알 수 있었다. Fe 이온 교환 보다 Fe와 Ca 이온 교환을 한 실험의 기공 크기가 약 1 nm 정도 더 크게 생성되는 것으로 보여 진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 활성탄 표면을 질산처리 표면 개질, 이온교환, 열처리, 이온제거 등의 실험을 통하여 메조기공이 발달된 활성탄을 제조하고, 질산 처리 시간, 수세 pH, 교환되는 이온 농도 등에 따른 활성탄의 비표면적, 기공부피, 기공 크기와 같은 물리적 특성을 측정하여 조사하였다. 질산 처리 시간에 따라 활성탄의 메조기공 특성이 많은 차이를 나타냄을 알 수 있고, 질산 처리시간이 10시간 일 때 메조기공특성이 가장 크게 나타났다. 또한 3 wt%의 철 이온 농도에서 메조분율이 좋았으며, 철과 칼슘이온을 동시에 사용하여 이온교환을 하였을 경우, 칼슘이온이 10 wt%로 하였을 경우 메조분율이 90%로

가장 높았으며, 평균메조기공은 약 5.5~6.0 nm의 크기로 철 이온교환 보다 약 1 nm 정도 크을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **38**(2), 269 (2000).
2. F. Rodríguez-reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, **36**(3), 159 (1998).
3. J. S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon and G. Chai, Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(32), 9382 (2002).
4. C. Morenocastilla, M. A. Ferrogarcia, J. P. Joly, I. Bautistatoledo, F. Carrascomarin

- and J. Riverautila, Activated carbon surface modifications by nitric-acid, hydrogen-peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments, *Langmuir*, **11**(11), 4386 (1995).
5. G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota and E. Frackowiak, Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochimica Acta*, **50**(5), 1197 (2005).
  6. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog and R. Kötz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon*, **43**(6), 1303 (2005).
  7. J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida and T. Iizuka, Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend, *Carbon*, **35**(7), 1031 (1997).
  8. Z. Liu, L. Ling, W. Qiao and L. Liu, Effect of hydrogen on the mesopore development of pitch-based spherical activated carbon containing iron during activation by steam, *Carbon*, **37**(12), 2063 (1999).
  9. C. Lin and J. A. Ritter, Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon*, **35**(9), 1271 (1997).
  10. L. Li, H. Song and X. Chen, Ordered mesoporous carbons from the carbonization of sulfuric-acid-treated silica/triblock copolymer/sucrose composites, *Microporous and Mesoporous Materials*, **94**(1-3), 9 (2006).
  11. K. Kinoshita, Carbon : Electrochemical and physicochemical properties, *Wiley*, 465 (1988).
  12. E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz and S. Gryglewicz, Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, **76**(1-3), 193 (2004).
  13. I. Sutherland, E. Sheng, R. H. Bradley and P. K. Freakley, Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces, *J. Mater. Sci.*, **31**(21), 5651 (1996).
  14. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chem.*, **54**(11), 2201 (1982).
  15. H. Li, H. Xi, S. Zhu, Z. Wen and R. Wang, Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon, *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**(1-3), 357 (2006).
  16. P. Karandikar, K. R. Patil, A. Mitra, B. Kakade and A. J. Chandwadkar, Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as template, *Microporous and Mesoporous Materials*, **98**(1-3), 189 (2007).
  17. A. Tomita, Y. Yuhki, K. Higashiyama, T. Takarada and Y. Tamai, *Nenryo Kyokaiishi(J. Fuel Soc. Jpn.)*, **64**, 402 (1985).