

# 구형 활성탄소의 합성 및 응용

김 홍 경\*

한국교통대학교 나노고분자공학과

## Synthesis and Applications of Spherical Active Carbon Materials

Hongkyeong Kim\*

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(Received 2013. 03. 25 / Accepted 2013. 05. 02)

**Abstract** : Spherical active carbon materials have been used for the removal of pollutants in the area of food processing, water treatment, air purification, oral administration. Moreover, they are now expected to make an epoch in the areas of electronics, life science, environmental technology, and so on due to their superior physical properties. Carbon particles should be requested for the edgeless spherical shapes in order to minimize the loss due to the abrasion during the process and/or practical use, but the carbon particles manufactured from petroleum-based pitch do not meet these needs. Nowadays, thus, the spherical active carbon particles carbonized from various spherical polymer beads are studied with thermoplastic and/or thermosetting polymers. In this paper, the synthesis of spherical phenolic beads and furan beads, which are thermosetting polymers, and their carbonization techniques are examined.

**Key words** : spherical active carbon, phenol resin, furan resin, furfuryl alcohol, microsphere

### 1. 서 론

우리민족은 이미 오래전부터 탄소물질을 식품 제조에 활용해 왔다. 숯은 조상의 지혜로운 안목에 의해 개발된 일종의 활성탄소 물질이다. 숯은 콩에서 번식하는 곰팡이 *Aspergillus flavus*에 의해 생성되는 치명적 독소인 aflatoxin을 된장의 발효 과정에서 완전히 제거하는데 필요한 필수 핵심요소 중 하나로 알려져 왔다. 활성 탄소는 내부에 메조 다공성 구조를 지니게 되는데 이 메조기공이 여러 가지 유해 물질을 흡착하여 걸러주는 역할을 하게 된다. 따라서 수처리, 반도체 제조 공정 중 생기는 유해 가스의 제거용 필터, 화학 침투보호 장구 및 방독면, 체내의 독성 물질 제거를 위한 경구 투여용 원료 등 여러 분야에서 연구 및 활용되고 있는 실정이다.

또한 활성 탄소는 전기 이중층 캐패시터 (electron double layer capacitor : EDLC) 등의 전극 재료로도 사

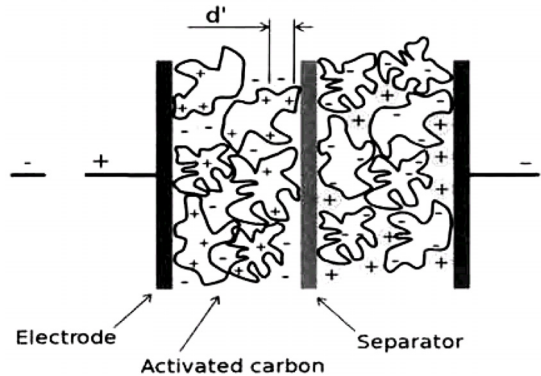


Fig. 1 EDLC (electron double layer capacitor)의 개념도

용된다. EDLC는 전극 활물질이 화학적으로 반응하지 않아 사이클 수명이 매우 길고, 전하를 띤 입자의 이동 및 흡·탈착의 물리적 과정을 통해 전기에너지를 저장·방출하므로 출력 밀도가 높은 재래식 캐패시터와 에너지 밀도가 높은 2차 전지의 중간 특성을 지닌 에

\*Corresponding author, E-mail: kim0226@ut.ac.kr.

너지 저장장치이다. ELDC는 현재 상업화 슈퍼커패시터 시장의 80% 이상을 차지하고 있다. EDLC의 성능 향상을 위한 핵심요소는 분극성 전극 물질로 탄소 기반소재를 사용하고 있다. 그 중 활성탄소가 대표적인 재료인데, 이는 활성 탄소가 기공구조로 인해 비표면적이 매우 높고, 전기전도도가 크며, 전기화학적으로 안정하기 때문이다. 따라서 활성탄소의 물성이 EDLC에 적합하도록 제조하는 것은 매우 중요한 일이며, 이를 위한 다양한 방안들이 모색되어 오고 있다.

이상의 활성 탄소의 주된 응용분야 두 가지에서 공통점은 넓은 비표면적을 형성해야 한다는 점으로 주로 탄소 입자 내부에 메조기공을 형성시키는 연구가 많이 진행되어 왔다. 다만 독성제거용 필터의 용도로 사용되는 활성 탄소는 EDLC 등의 전극재료로 쓰이는 경우에 비해 입자가 매우 작는데, 보통 전자는 수 백 마이크로미터의 비교적 큰 입자가 사용되는데 반해 후자는 수 백 나노미터 내지는 수 마이크로미터 내외의 입자로 구성된다.

이러한 활성 탄소의 원료로는 종래에는 피치계의 원료를 기반으로 탄화한 활성탄을 주로 사용하였는데, 판상의 형태 또는 임의의 형태로 탄화 시킨 후 이를 원하는 입자 크기에 맞도록 분쇄하여 제조하였으나, 제조 공정상 입자는 부정형을 갖는 경우가 많고 또한 표면이 각이 진 형태가 일반적이다. 특히 흡착 필터용으로 사용되는 경우 지속적인 사용에 의해 입자간의 마모로 인한 탄소입자의 손실이 발생하여 종래에는 탄소입자의 효율이 감소하는 결과가 나타나기도 한다. 따라서 최근 피치계의 원료 사용에서 벗어나 고분자 수지로부터 탄화시켜 얻어내는 방법이 연구되어지고 있다. 고분자 수지는 중합 과정에서 구상의 입자를 형성하는데 비교적 용이하며, 요구 입자크기에 따라 중합방법을 유화중합 내지는 분산중합에서 현탁중합 등의 다양한 방법을 사용한다. 유화 및 분산중합은 수 마이크로미터 이내의 입자를 형성하는데 이용할 수 있고, 현탁중합은 수백 마이크로미터 이내의 입자의 제조에 사용된다. 다만 이러한 고분자 중합 방법들은 대개 용제로 물을 사용하는 경우가 많아 고온에서의 반응은 불가능하다. 사용 가능한 고분자수지로는 탄화 수율이 비교적 높은 페놀수지, 퓨란수지 등의 열경화성 수지를 비롯하여, 흔히 탄소 섬유 제조에 주로 이용되는 polyacrylonitrile (PAN) 수지 및 이온교환수지로 잘 알려진 가교 PS 수지 등의 열가소성 수지 등이 쓰일 수 있으나, 열경화성 수지의 경우가 탄화수율이 상대적으로 뛰어난 것으로 알려져 있다.

## 2. 페놀 수지

페놀 수지 또는 페놀-포름알데히드(PF) 수지는 100여 년 전 베이클라이트(Bakelite<sup>TM</sup>)라는 상품명으로 상업화된 최초의 열경화성 고분자수지로서 지금까지 목재 접착제 또는 바인더, 각종 열경화성 부품소재 및 강화플라스틱의 매트릭스 수지로서 범용, 산업용 및 첨단 분야에서 오래 동안 다양하고 널리 사용되어 왔으며 특히 반응 메커니즘 중 페놀수지와 다른 물질의 합성에 대한 치열한 연구가 진행되어 왔다. 페놀 수지는 페놀과 포름알데히드에 산성 또는 알칼리성 촉매를 가하여 가열하면 일련의 부가와 축합반응에 의하여 얻어진다. 알칼리성 촉매에 의해서는 부가반응이 일어나기 쉬워 열경화가 가능한 액체 형태의 레졸이 얻어지며, 산성촉매에 의해서는 축합 반응이 쉽게 일어나서 가교제에 의해 경화가 진행되는 분말 형태의 노블락이 얻어진다.

레졸은 페놀과 과량의 포름알데히드로 염기성 촉매 하에서 중합된 반응성 올리고머를 치칭하며 열만 가해 주어도 중합 반응이 진행되며 쉽게 불용 불용의 겔화가 일어남으로 반응을 조절하기가 매우 어렵기 때문에 새로운 형태의 레졸을 합성하기 위한 많은 연구가 발표되고 있다. 즉, 유화제를 도입한 레졸의 유화 중합법, spray-dry시킨 레졸수지나 hydroxyalkylated gum을 이용한 분산 중합법 등 여러 가지 방법이 발표되어 있지만, 생성된 레졸의 입자가 서로 완전히 독립적으로 존재하기 보다는 서로 엉키어있는 형태로 합성되는 경우가 많다.

레졸형 페놀수지의 합성은 Fig. 2와 같다. 여기서 최종 탈수 가교되는 반응은 Fig. 3과 같이 대개 150°C~200°C 내외에서 가장 활발히 진행되는데, 구형 입자의 제조를 위한 현탁, 유화중합 등의 중합법은 용제로 물을 사용하는 한계로 인하여 100°C 미만의 온도에서 진행해야 한다는 문제점이 있다. 일반적으로 화학 반응 속도는 상온 부근에서 10°C 증가시킴에 따라 약 두배의 속도를 나타내는 것이 알려져 있으며, 따라서 이 반응을 100°C 미만의 온도에서 진행시키는 데는 상당히 오랜 시간을 필요로 할 것으로 예상된다. 또한 충분히 반응을 시킨 이후에도 여전히 미경화된 부분이 존재할 여지가 있으며, 이를 해결하기 위하여 후경화 공정이 필요할 수도 있으며(Fig. 4), 이 후경화 공정이 탄화과정에서의 최종 수율을 결정하기도 한다.

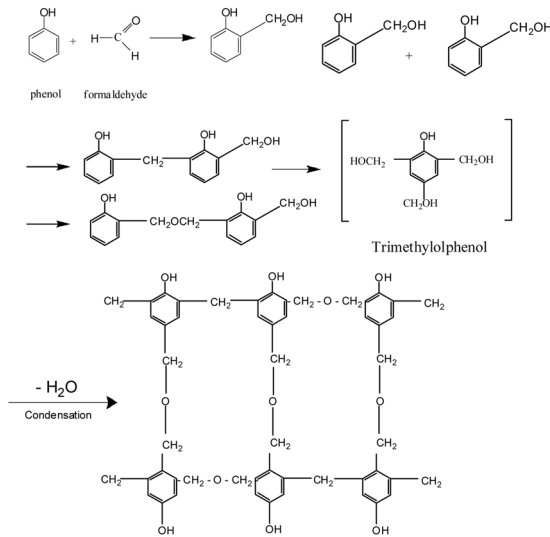


Fig. 2 Synthesis of resol-type phenol resin.

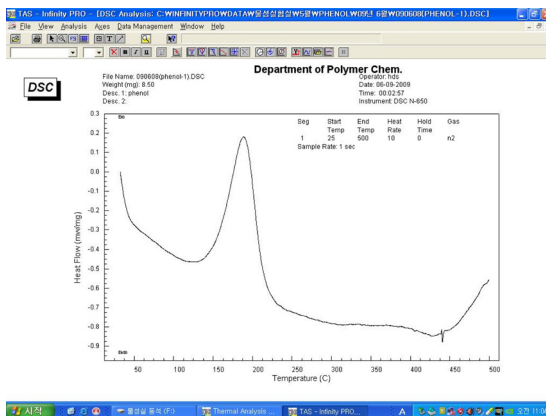


Fig. 3 Curing exotherm of resol oligomer.

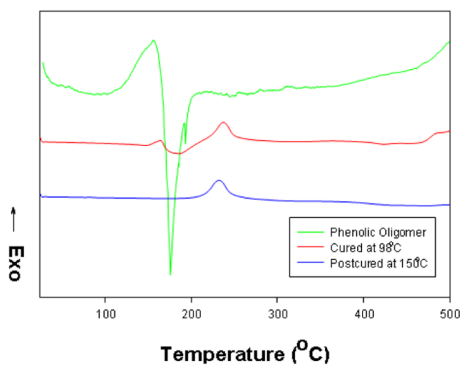


Fig. 4 Exotherms of phenolic oligomer (green line), phenolic beads sufficiently cured at 98°C (red line), and phenolic beads after postcured at 150°C (blue line).

### 3. 퓨란 수지

Furfural 또는 furfuryl alcohol 등과 같은 퓨란 고리를 함유한 열 경화성 수지를 총칭하여 퓨란 수지라 하는데, 주로 제조되는 것은 furfuryl alcohol 수지이다. furfuryl alcohol을 적은 양의 산을 함유한 수용액으로 만들어 가열한 다음, 수분을 제거하여 prepolymer를 얻으며, 이를 열을 이용하여 경화시키는데, prepolymer가 액상이므로 흔히 수지 시멘트로서 흑연, 석고제품, 목재 등의 함침용으로 많이 사용되어 왔다.

furfuryl alcohol의 반응은 Fig. 5의 형태로 제안된다. 이 그림에서 furfuryl alcohol (I)은 5번 위치의 methylol

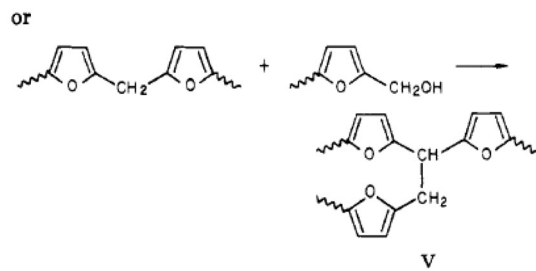
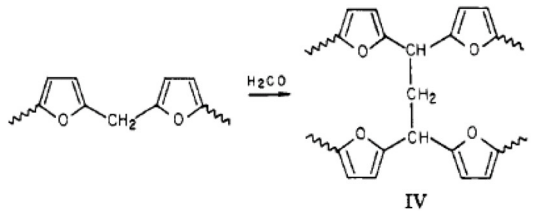
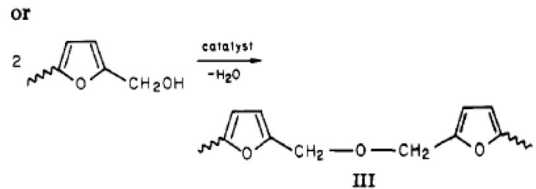
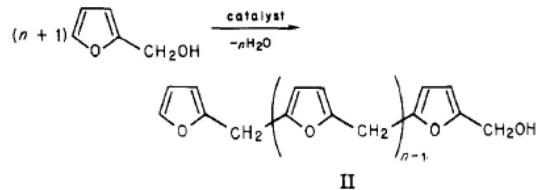
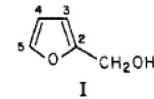


Fig. 5 Synthesis of resol-type phenol resin.

group이 다른 퓨란 고리와 축합 반응하여 methylene-bridge를 형성하게 되거나 (II), 두 alcohol기가 반응하여 dimethylene ether link를 형성하기도 한다(III). 이렇게 형성된 prepolymer는 분자량 500 내외의 oligomer 상태로 액상이며, formaldehyde를 첨가하여 가열하거나 단순히 가열만으로도 IV 또는 V와 같은 가교된 열경화성 수지를 얻게 된다.

현재 퓨란 수지를 이용하여 구형 입자를 형성하고자 하는 연구가 다양하게 진행되고 있으며, 페놀 수지와 마찬가지로의 방법으로 요구 입경에 따라 현탁중합 또는 유화중합 내지는 분산중합등이 다양하게 사용된다. 다만 퓨란수지의 경우 위의 반응메카니즘에서의 산촉매의 역할이 매우 중요하며, 산촉매의 pKa에 따라 입자의 형성 여부가 결정된다는 보고도 있다. 또한 중합 과정에서 형성된 입자의 응집을 막기 위하여

surfactant의 사용이 요구되는데, 이때 안정제의 종류에 따라 형성되는 입자의 구형 여부 또는 입자 표면의 roughness 등이 크게 영향을 받는 것이 보고 되고 있다. (Fig. 6)

#### 4. 결 론

1) 입자간의 마모에 의한 손실 등을 최소화하기 위하여 탄소입자는 모서리가 없는 구형의 형태를 요구하게 되는데 종래의 석유계 피치를 이용한 제조 방법은 이를 충족하지 못하며, 따라서 최근에는 다양한 고분자 수지를 이용한 구형 입자의 합성 및 이의 탄화를 통한 구형 활성탄소의 제조 방법 등이 연구되고 있다.

2) 페놀수지를 이용한 구형 입자 제조는 현탁 또는 유화중합등과 같이 물을 용제로 사용하게 되는데, 이에 따라 공정상의 제약이 존재하며, 또한 후경화 공정 등이 별도로 필요하게 된다.

3) 퓨란계 수지는 페놀수지에 비해 원료물질의 독성에서 비교적 자유로우나, 합성과정에서 촉매 및 surfactant의 종류 및 양에 따라 그 결과가 크게 좌우되며 따라서 세심한 공정조건의 설정이 필요하다.

4) 현재 사용되고 있는 석유계 피치를 기반으로 하는 활성탄소를 완전히 대체하기 위해서는 공정이 비교적 단순하면서도 높은 탄화수율을 얻을 수 있는 합성 기술의 개발이 시급하다.

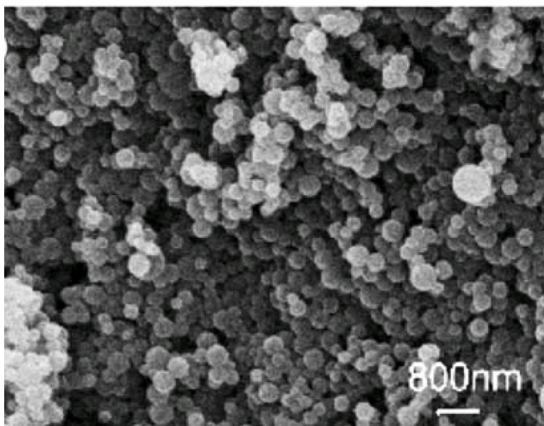
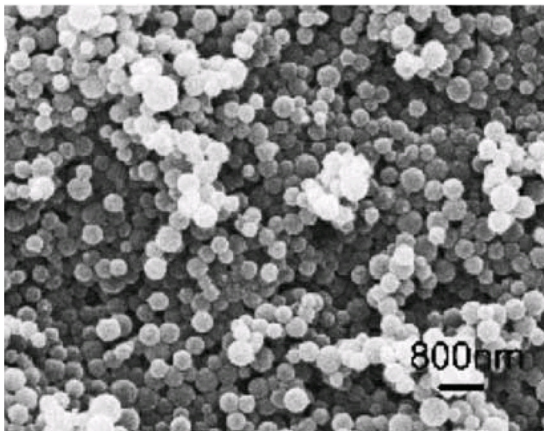


Fig. 6 SEM images of poly furfuryl alcohol spheres with different surfactants

#### References

- 1) Knop, A. and Pilato, L. A., Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 2) Weyl, H., Ed. Handbuch der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffie. 4th de., vols. 14/1 and 14/2 Thieme: Stuttgart (1961).
- 3) Nylen, P. and Sunderland, E., Modern Surface Coatings, Wiley London (1965).
- 4) Bechmann, A. and Miiler, K., Phenoplaste VEB, Verlag, Leipzig (1973).
- 5) Hultzsch, K., Chemie der Phenolrarze, Springer, Berlin (1950).
- 6) Carswell, T.S., High Polymer, Vol. 3: Phenoplasts, Their Structure, Properties and Chemical Technology, Inter Science, New York (1947).
- 7) Martin, R.W., The Chemistry of Phenolic Resins: the Formation, Structure and Reactions of Phenolic Resins Related Products, Wiley, Mew York (1956).
- 8) Hesse, W., In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Che-

- mistry, Vol. A19, VCH: Weinheim, p371 (1991)
- 9) Othmer, K., ed., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 17: Phenolic Resins, Wiley, New York (1983).
  - 10) Geimer, R.L. and Christiansen, A.W., "Critical variables in the rapid cure and bonding of phenolic resins," Forest Prod. J., 46, 67 (1996).
  - 11) Strong, A.B., Plastics: Materials and Processing, 3rd Ed., Chapter 9, Prentice Hall, New Jersey (2006).
  - 12) Mark, H., Bikales, N., Overberger, C., and Menges, G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 11, p. 45, John Wiley Sons, New York (1988).
  - 13) Mark, H., Othmer, D., Overberger, C., and Seaborg, G., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., vol. 17, p. 384, John Wiley & Sons, New York (1982).
  - 14) Knop, A. and Scheib, W., Chemistry and Application of Phenolic Resin, Springer-Verlag, New York (1979).
  - 15) Brode, G.L., Phenolic Resins, in Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Ed., vol. 17, John Wiley, New York (1982).
  - 16) Kopf, P.W., Phenolic Resin, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed. by Mark, Bikales, Overberger, and Menges, vol. 11, John Wiley, New York (1988).
  - 17) Anderson, G.J., Ingram, W.H., and Hampden, I.I., "Phenolic Resin Emulsions Comprising a Resol Resin and a Soluble Protein", U.S. Patent No 3, 862, 060(1975).
  - 18) Udvardy, Otto, G., Titus, Patricia, E., Navratil, and Martin, "Powdered phenol-formaldehyde resin", U.S. Patent No 4, 424, 300(1983).
  - 19) McCarthy, Jr. and Justin N., "Aqueous phenolic resole dispersion containing certain hydroxyalkylated gums as interfacial agents", U.S. Patent No 4, 039, 525(1977).
  - 20) Kim, S., Woo, S., and Han, I., "Novel Phenol Resin Carbonizing Method for Carbon Interlayer Coating between Reinforcing Fiber and Matrix in Fiber Reinforced Ceramic Composite," Journal of the Korean Ceramic Society, 46, 301-305 (2009).
  - 21) Wan, P., Barker, B., Diao, L., Fischer, M., Shi, Y., and Yang, C., "1995 Merck Frosst Award Lecture Quinone methides: relevant intermediates in organic chemistry," J. Chem. 24, 465-475 (1996).
  - 22) Chiang, Y., Kresge, A.J., and Zhu, Y., "Flash photolytic generation and study of 5-methoxy-o-quinone  $\alpha$ -phenylethide in aqueous solution: comparison of cis and trans isomer reactivity," Photochem. Photobiol. Sci., 1, 67-70 (2002).
  - 23) Edward, S., Industrial Polymers Handbook, vol 2. p 1139, Wiley-vch (2001).