

탄소재료의 소수성 향상 방법 및 측정 방법에 대한 고찰

강유진^a, 김유진^b, 장민혁^a, 조형근^a, 윤성진^a, 한경재^a, 조혜령^b, 서동진^b, 박주일[†]

Reviews on an Improvement and Measurement of the Hydrophobicity for Carbon Materials

Yu-Jin Kang^a, Yu-Jin Kim^b, Min-Hyeok Jang^a, Hyung-Kun Jo^a, Seong-Jin Yoon^a,
Gyoung-Jae Han^a, Hye-Ryeong Cho^b, Dong-Jin Seo^b, Joo-Il Park[†]

(Received: Oct. 19, 2022 / Accepted: Nov. 2, 2022)

ABSTRACT: Recently, research on carbon adsorbents has been active as an interest in improving the environment such as indoor and outdoor air quality. Considering that causative substances deteriorate the air quality are basically volatile organic compounds, it is important to improve the hydrophobicity of the carbon materials for better removal efficiency. This study presents a method for improving hydrophobicity of carbon and a measurement of the hydrophobicity. Generally, methods of improving the hydrophobicity of carbon materials are heat treatment, acid/alkali treatment, coating and immersion with hydrophobic materials. However, it collapses the pore structure and reduces the adsorption capacity. Therefore, this study briefly introduce not only the general method for improving carbon materials' hydrophobicity but also the method for converting the precursor of the material is briefly introduced. Futhermore, this study introduces a analytical technique used to determine hydrophobic modification or not, and aims to enhance the understanding of carbon materials.

Keywords: Carbon, Carbon materials, Hydrophobicity, Measurement method, Improved hydrophobicity

초 록: 최근 실 내·외 공기 질 등 환경 개선에 대한 관심으로 탄소흡착제의 연구가 활발하다. 기본적으로 공기질을 악화시키는 원인 물질이 대부분 휘발성유기화합물인 것을 감안한다면, 탄소재료의 소수성을 개선하여 더 우수한 제거 효율을 확보하는 것이 중요하다. 본 논고는 탄소의 소수성 향상 방법과 소수성 측정 방법을 고찰하고자 한다. 일반적으로, 탄소재료의 소수성을 향상시키는 방법으로 열처리, 산 및 알카리 처리, 소수성 물질들을 이용한 코팅 및 침지 등이 알려져있다. 이러한 방법들을 통해 탄소재료의 소수성 향상은 가능하나, 탄소재료(특히 활성탄)의 기공 구조를 붕괴시키거나 흡착능력을 감소시키는 등의 한계점이 있다. 따라서, 본 논고에서는 일반적으로 사용되는 탄소재료의 소수성 향상방법에 더하여 재료의 전구체 변환 방법에 대해서도 간단히 소개하고자 한다. 더불어, 소수성개질의 여부를 판단하기위해 사용하고 있는 분석 기법들을 본 논고에 소개하며, 탄소재료에 대한 이해를 높이고자 한다.

주제어: 탄소, 탄소재료, 소수성, 측정방법, 소수성 향상

^a 한밭대학교 화학생명공학과 석사과정(Graduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^b 한밭대학교 화학생명공학과 학사과정(Undergraduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^c 한밭대학교 화학생명공학과 부교수(Associate Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

† Corresponding author(e-mail: jipark94@hanbat.ac.kr)

1. 서론

휘발성 유기 화합물(VOCs : Volatile organic compounds)은 다양한 대기 오염을 유발하고 인체의 건강에 문제를 일으킨다. 따라서 현재 VOCs에 대한 엄격한 규제가 실내·외를 기준으로 시행되고 있으며 이를 제거를 위한 효과적인 기술을 필요로 한다. VOC는 촉매 작용, 열 산화, 흡착 또는 흡수 및 응축과 같은 다양한 기술을 통해 제거할 수 있다.¹⁾ 그중 흡착 공정은 운영 비용이 낮고 제어가 용이하며 부산물이 없기 때문에 가장 경제적이고 환경친화적인 기술로 평가된다.²⁾

현재 상업적으로 가장 널리 사용되는 VOC 흡착제는 활성탄이다. 이러한 활성탄은 목재, 하수슬러지, 커피 찌꺼기, 나무, 코코넛 껍질과 같은 바이오매스로부터 제조된다.³⁾

일상생활에서 노출되고 있는 VOC의 경우 수증기를 필수적으로 포함한다. 수증기는 활성탄의 표면 산소기 및 금속 불순물과 같은 친수성 부위에 흡착될 수 있으며, 이 흡착된 물은 활성탄의 기공을 차단하고 흡착 공정의 성능을 저하시킨다.^{4,5)} 활성탄의 흡착 능력은 50%까지 떨어지기도 하며 이러한 활성탄의 흡착 능력 감소 문제는 아직까지 명확하게 해결되지 않았다.⁶⁾ 따라서, 다습한 환경에서 높은 흡착 능력을 가진 활성탄 제조 기술이 필수적으로 요구된다.

본 논문은 활성탄의 원료인 탄소의 소수성을 높이는 방법과 측정방법을 알아보고자 한다. 다양한 탄소재료의 소수성 향상 방법을 알아보고, 활성탄의 소수성을 향상시킬 수 있는 새로운 방법들을 제시하고자 한다.

2. 탄소재료의 소수성 향상 방법

2.1. 알킬기에 의한 소수성 향상

탄소재료의 표면에 알킬기를 붙여주면 소수성 카본블랙(aCB)를 만들 수 있다.^{7,8)}

Li et al.⁷⁾는 옥타데실 아이소시아네이트를 이용하여 기존의 카본블랙을 알킬기가 함유된 소수성

카본블랙으로 만들어 보고하였다.

표면개질과정은 카본블랙의 표면이 황산에 의해 산화되어 카르복실기 및 수산기와 같은 산소기가 생성된다. 산화된 카본블랙은 도파민 첨가에 의해 극성 높은 친수성 층을 생성하게 된다. 이러한 카본블랙 표면의 친수성 층은 옥타데실 아이소시아네이트 첨가에 의해 알킬 사슬로 대체되어 소수성을 띤 카본블랙으로 변형된다.

옥타데실 아이소시아네이트의 첨가는 -CH₂, -CH₃ 결합을 형성시키며 이는 소수성 특성의 원인이 된다. 카본블랙 표면에 있는 라멜라(lamella) 층은 산소 작용기를 포함하고 있어 친수성을 띠는 경향이 있다. 이 라멜라 층이 알킬 사슬에 의해 거리가 멀어지면서 카본블랙 표면은 소수성을 띠게 된다. 이러한 알킬 사슬의 형성으로 인해 카본블랙의 입자크기 또한 아무런 처리를 하지 않은 카본블랙에 비해 5.27% 정도 커진다.⁷⁾

2.2. 열처리에 의한 소수성 향상

Tazibet et al.⁹⁾은 단순 열처리를 통해 활성탄의 하이드록실 기와 카복실산 작용기를 선택적으로 제거하여 소수성 특성을 향상시키는 방법을 확인하였다.

시료의 열처리 확인 결과 500°C에서 처리한 활성탄이 기존 활성탄에 비해 카복실산 작용기가 46.2% 제거되어 가장 큰 소수성을 띠게 된다. 500°C보다 높은 온도에서는 활성탄 표면의 카복실산 작용기가 선택적으로 잘 제거되지 않았으며, 700°C 이상에서 열처리된 활성탄은 높은 작동 온도로 인해 활성탄의 기공 구조가 붕괴되어 오히려 소수성이 감소하는 볼 수 있었다.^{9,10)}

카복실산 작용기의 제거율이 500°C에서 46.2%로 가장 높게 나타난 것을 보았을 때, 열처리만으로는 활성탄의 카복실산 작용기를 완전히 제거할 수 없으며 소수성을 향상시키는데 한계가 있음을 알 수 있다.

따라서, 활성탄의 소수성을 효과적으로 향상시키는 방법으로 단순히 열처리만 가하는 것이 아닌 산, 알칼리 또는 실리카 등을 같이 처리하여 시너지 효과를 일으켜 소수성을 향상시키는 방법에 대한 연구가 필요로 하다.

2.3. 증착에 의한 소수성 향상

2.3.1. 물리 기상 증착법에 의한 소수성 향상

물리 기상 증착법 중 하나인 마그네트론 스퍼터링으로 탄소 필름에 소수성 특성을 갖는 실리콘을 증착시켜 탄소 필름의 소수성 특성을 Zhou et al.¹¹⁾가 연구하여 보고하였다.

탄소 필름은 실리콘 코팅으로 인해 소수성을 띠게 된다. 물 접촉각 측정 결과는 가해주는 열의 온도가 높아질수록 높은 소수성을 가지는 경향을 보인다. 450°C에서 가장 큰 소수성을 나타냈으며 탄소 필름의 물 접촉각이 42°인 친수성에서 152°인 초소수성으로 바뀌게 된다.

따라서, 증착 온도가 탄소 필름의 소수성을 제어하는데 중요한 역할을 한다는 사실을 알 수 있다.

2.3.2. 화학 기상 증착법에 의한 소수성 향상

Cassell et al.¹²⁾은 화학 기상 증착법으로 탄소 재료의 소수성을 향상시킨다고 보고하였다.

또한 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE)을 화학 기상 증착법을 통해 탄소 나노 튜브에 얇은 층으로 코팅하여 소수성을 향상시키는 방법을 Dumeet et al.¹³⁾가 고안하였다. 이 방법은 평균 기공 크기와 공극율을 크게 변형시키지 않으면서 탄소 나노 튜브의 소수성 특성을 효과적으로 증가시켜준다. 기공 크기 변화율을 보면 탄소 나노 튜브에 코팅 후 공극율이 약 2% 정도만 하락한다. 그에 반해 물 접촉각은 118°에서 PTFE 코팅 후에는 155°로 약 31% 증가된다.

2.3.3. 열 화학 증착법에 의한 소수성 향상

Xiuquan et al.⁶⁾은 열 화학 증착법을 사용하여 폴리디메틸실록(PDMS)을 활성탄에 코팅시켜 활성탄(AC)의 소수성을 향상시키는 방법을 고안하였다.

PDMS 코팅으로 인해 활성탄의 Si와 O 원자의 함량이 많아지고, 이는 표면에 Si-O-Si 그룹으로 새롭게 나타나 소수성을 띠게 한다. 또한 다른 증착법과 동일하게 증착시킬 때 작동 온도가 높을수록 소수성이 높아지는 경향을 보인다.

2.3.4. 빗각 증착법에 의한 소수성 향상

Lintymer et al.¹⁴⁾는 빗각 증착법 기술을 이용하여 소수성을 향상시켰다. 빗각 증착법은 증기의 플렉스 각도를 제어하여 기판에 증기를 증착시키는 기술로, 각도가 증가함에 따라 탄소 필름의 다공성이 증가하여 표면 거칠기 또한 증가하게 된다.

Moghadam et al.¹⁵⁾는 메테인 기반 빗각 증착법으로 다이아몬드와 유사한 탄소 필름의 소수성을 향상시킨다고 보고하였다.

빗각 증착법을 이용하여 다이아몬드와 유사한 탄소 필름의 표면에 메테인을 0°, 45°, 75°, 85°각도로 증착시킨 뒤 소수성 정도를 확인하면 85°각도에서 가장 큰 소수성을 띠는 것을 확인할 수 있으며 빗각 증착법은 각을 증가시킬수록 소수성도 함께 향상된다는 사실을 알 수 있다.¹⁵⁾

앞서 설명한 시료 이외에도 다양한 시료가 증착법을 통해 탄소재료에 증착된다. Table 1은 여러 가지 시료와 증착법을 이용하여 탄소재료의 소수성을 향상시킨 연구 내용이다.

2.4. 침지에 의한 소수성 향상

2.4.1. 산에 의한 소수성 향상

산 또는 염기로 활성탄을 처리하는 것은 보편적이며 경제적인 방법이다.

다양한 산 또는 염기에 활성탄을 침지시켜 활성탄 표면의 산소기를 제거하는 소수성 개선 방법을 Li et al.¹⁶⁾와 Park et al.¹⁷⁾이 연구하여 보고하였다.

산 및 열처리한 활성탄의 소수성이 향상되었으며 VOC에 대한 Breakthrough time과 흡착량이 기존 활성탄에 비해 증가된 것을 볼 수 있다.¹⁷⁾ 다만, 활성탄에 오직 산 처리만을 가했을 때 활성탄의 표면에 산소를 포함한 작용기가 생성되면서 친수성이 향상되게 된다.¹⁶⁾ 따라서, 활성탄에 산처리를 한 후 표면에 붙어있는 산소기를 제거하기 위해 열처리가 필수적으로 판단된다.

소수성 향상에 쓰이는 산 용액으로는 대표적으로 질산, 황산, 인산, 염산, 아세트산 등이 쓰인다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 이중 VOC에 대한 흡착력이 가장 좋은 산은 인산으로 꼽힌다.¹⁸⁾

Table 2는 다양한 산을 이용하여 탄소 재료의 소수성을 향상시킨 연구 내용이다.

2.4.2. 염기에 의한 소수성 향상

Li et al.¹⁶⁾와 Mohammed et al.²⁵⁾는 활성탄에 염기 처리를 할 경우, 표면적과 기공 부피가 증가되고, 산소를 포함하는 작용기 감소된다 보고하였다. 그 결과 활성탄의 소수성 물성이 향상되는 것을 확인할 수

있었다.

암모니아수 처리를 한 활성탄이 기존 활성탄보다 10% 더 높은 소수성을 띠었고 VOC 흡착력 또한 훨씬 더 높았다.²⁵⁾ 수산화나트륨 처리를 한 활성탄도 기존 활성탄보다 더 높은 소수성과 VOC 흡착력을 보였지만 암모니아수 처리 활성탄에 미치지 못했다.^{16,25)}

소수성 향상을 위해 쓰이는 염 용액은 대표적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수 등이 있

Table 1. Study of Deposition Method

Author	Carbon materials	Study summary	Ref.
Xiuquan, L.	Activated carbon	- Activated carbon was synthesized through depositing PDMS ³⁾ using thermal evaporation vapor deposition method - Hydrophobicity is improved by Si-O-Si functional groups	[6]
Zhou, Y.	Carbon films	- Carbon films with nanostructured surface were deposited on silicon through a magnetron sputtering technique	[11]
Dumee, L.	CNT	- CNT surface were coated with a thin layer of PTFE ²⁾ by chemical vapor deposition - It does not significantly change the average pore size and porosity	[13]
Moghadam, R.	Diamond like carbon films (DLC)	- DLC films were manufactured using glancing angle deposition method by methane gas at different incident flux angles - Increasing the deposition angle also improves the hydrophobic properties of the carbon material	[15]
Yao, Z.	DLC films	- Fluorine-doped diamond-like carbon films with different fluorine content were fabricated using PIII-D ⁴⁾ by changing the CF ₄ flux	[19]
Asl, A. M.	DLC films	- DLC films were deposited by pulsed laser deposition on Si-(100) substrates	[20]
Banerjee, D.	Carbon films	- Carbon films were synthesized on Si substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition at various pressure using acetylene gas	[21]
Lau, K. K. S.	CNT	- PTFE is coated on the surface of the CNT by chemical vapor deposition techniques to give it superhydrophobic properties	[22]

1) Carbon nanotube

2) Poly(tetrafluoroethylene)

3) Polydimethylsiloxane

4) Plasma immersion ion implantation and deposition

Table 2. Study of Acid Treatment

Author	Carbon materials	Study summary	Ref.
Li, L.	Activated Carbon	- Activated carbon is treated with nitric acid, sulfuric acid, phosphoric acid to improve hydrophobic properties	[16]
Park, S. H.	Activated Carbon	- Activated Carbon is treated with sulfuric acid to improve hydrophobic properties	[17]
Fahmi, M. Z.	Carbon nanodot	- Hydrophobic Carbon nanodots have been synthesized by carbonization of tataric acid-L-tyrosine	[23]
Sinclair, L.	Carbon nanoparticle	- Fluorescent carbon nanoparticles are synthesized by prolysis and reaction of citric acid and ethanolamine	[24]

다. 대부분의 VOC 중에 대한 흡착력은 수산화칼륨이 수산화나트륨에 비해 더 높은 흡착력을 보여주며¹⁸⁾, 암모니아수 또한 수산화나트륨에 비해 더 높은 소수성과 VOC 흡착력을 나타낸다.²⁵⁾

2.4.3. 규소에 의한 소수성 향상

규소가 포함된 Si-O-Si 등의 결합물질을 표면에 코팅하여 탄소재료의 소수성을 향상 연구를 Ye et al.²⁶⁾가 보고하였다. 규소를 포함하는 실란, 실리카, TEOS 등을 코팅재료의 예로 들 수 있다.

Yang et al.²⁷⁾은 활성탄을 클로로트리메틸실란에 침지시킨 소수성을 향상을 보고하였다.

클로로트리메틸실란에 코팅된 활성탄은 코팅 함량이 0.15%까지는 높아질수록 소수성이 향상되고 물에 대한 흡수율이 낮아지는 경향을 보인다. 하지만 코팅 함량이 0.15%를 넘어갈 때에는 오히려 친수성이 향상되는 모습을 보여준다.

클로로트리메틸실란 외에도 실록산, 실란, 등 규소를 포함하는 소수성 물질을 탄소 재료에 코팅시키는 방법이 있다.²⁶⁻²⁸⁾ 그러나 코팅 물질로 인해 탄소 재료의 기공이 차단되어 흡착 능력이 감소되는 한계점도 있다.¹⁾ Table 3은 규소가 포함된 다양한 물

질을 이용하여 탄소 재료의 소수성을 향상시킨 연구를 정리한 내용이다.

2.5. 활성탄 전구체 변환에 의한 소수성 향상

열처리와 침지 및 증착의 경우 각각의 한계점이 존재한다. 따라서 Oh et al.¹⁾와 You et al.³⁵⁾는 기공 구조와 흡착 능력에 영향을 주지 않는 활성탄의 전구체를 소개한 바 있다.

Oh et al.¹⁾는 활성탄의 전구체를 폴리스티렌과 디비닐벤젠으로 구성된 강력한 양이온 교환 수지로 변환시켜 활성탄의 소수성을 향상시켜 수증기 저항성을 높이는 결과를 보고하였다.

활성탄의 전구체 변환 결과 기존 활성탄에 있던 금속 불순물이 사라지고, 표면에 약 20% 더 적은 산소기를 가지게 된다. 이로 인해 변환된 활성탄이 높은 소수성을 띠게 된다.

활성탄의 공극률에 따라 습한 환경에 대한 저항성이 달라지므로 습한 환경에 대한 높은 저항성을 가진 공극률을 찾는 연구가 더욱더 필요할 것으로 보여진다.

Table 3. Study of Si Treatment

Author	Carbon materials	Study summary	Ref.
Xiuquan, L.	Activated Carbon	- Activated carbon was modified with PDMS ²⁾ to improve hydrophobicity	[6]
Ye, Y.	Carbon steel	- Carbon steel was modified with silica coating (E-M-SiO ₂)	[26]
Yang, J.	Activated Carbon	- Activated carbon was modified with dimethyl dichlorosilane to improve hydrophobic properties	[27]
Harb, S. V.	CNT	- PMMA ³⁾ -Siloxane-Silica is coated on the surface of CNT	[28]
Wang, Z.	CNT	- TEOS and KH570 ¹⁾ were coated on the CNT surface to improve hydrophobicity	[29]
Bhandavat, R.	CNT	- Poly silazane and pyrolysis were used to coat CNTs to improve hydrophobicity	[30]
Han, J. T.	CNT	- CNT was modified with PDMS-polyethylene glycol copolymer to improve hydrophobicity	[31]
Shi, S.	Carbon steel	- SiO ₂ @PANI were coated on Q235 carbon steel	[32]
Dimov, N.	Carbon	- Carbon was modified with silicon powder - Carbon has been synthesized by thermal vapor deposition method	[33]
Kern, F.	Carbon fiber	- SiCN, SiCO were coated on carbon fiber	[34]

1) 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane

2) polydimethylsiloxane

3) poly(methyl methacrylate)

3. 탄소재료의 친소수성 측정 방법

3.1. 물 접촉각 측정

탄소재료의 친·소수성 정도를 측정하는 방법 중 하나로 물 접촉각 측정법이 있다. 물 접촉각 측정은 가장 일반적으로 물질의 습윤성을 결정하는 방법이다. 바늘로 물방울을 떨어트려 마이크로 크기의 액체를 측정 물질의 표면에 올려 접촉각을 측정한다.³⁶⁾

Fig. 1과 같이 고체 표면과 액체 방울이 표면을 이루는 각을 접촉각이라 한다. 표면이 액체에 의해 젖을수록 접촉각이 작고, 표면이 액체에 잘 젖지 않고 흘러내리지 않을수록 접촉각이 크다. 따라서 접촉각 측정을 통해 습윤성을 수치화할 수 있으며, 이외에도 접착, 코팅, 표면처리 연구 등에 활용할 수 있다.^{36,37)}

물 접촉각은 보통 90° 이상을 소수성, 90° 이하를 친수성으로 본다. 따라서, 탄소 재료는 물 접촉각 측정을 통해 친·소수성 정도를 판단할 수 있다.³⁸⁾

3.2. EDX 과 FT-IR 스펙트럼

3.2.1. EDX 스펙트럼

FT-IR과 EDX 스펙트럼을 함께 비교하여 탄소 재료의 친·소수성 향상을 예측하고 그 원인을 파악할 수 있다.

그 중 EDX 스펙트럼은 화학분석을 통해 물질의 원소 분석을 확인할 수 있다.^{6,7,39)} EDX를 통해 기존 물질과 변형된 물질을 비교하면 새롭게 생겨난 원자 및 함량이 증가된 원자를 확인할 수 있다.

활성탄 표면의 폴리다이메틸실록산(PDMS) 코팅 전후의 EDX 스펙트럼 비교에서 코팅 후 규소와 산소의 함량이 많아지고 탄소의 함량이 줄어든 것을

Xiuquan et al.⁶⁾은 보고하였다. PDMS 코팅 후 산소와 규소 원자의 증가 원인은 FT-IR 스펙트럼을 통해 알 수 있다.

3.2.2. FT-IR 스펙트럼

EDX 스펙트럼을 통해 확인한 물질의 원소 함량 변화는 FT-IR 스펙트럼을 통해 원인을 찾을 수 있다. Li et al.⁷⁾와 Karnati et al.³⁹⁾는 FT-IR 스펙트럼으로는 물질의 화학 구조를 분석하여 보고하였다. 따라서, FT-IR 스펙트럼에 나타나는 작용기와 EDS 스펙트럼의 원소 함량 증가를 비교하면, 코팅 후 어떤 작용기가 새롭게 생겨나고 증가했는지 알 수 있다.

Xiuquan et al.⁶⁾은 FT-IR 스펙트럼에서 PDMS 코팅 후 활성탄에 Si-O-Si 작용기가 새롭게 생겨난 결과를 보였다. Si-O-Si 작용기의 생성 때문에 EDX 스펙트럼에서 규소와 산소의 원소 함량이 증가되었음을 알 수 있다. 또한 Si-O-Si 작용기가 PDMS 코팅된 활성탄의 소수성 향상 원인임을 알 수 있다.

FT-IR 스펙트럼을 통해 발견된 새로운 작용기와 EDX에서 확인된 새로운 원자 또는 함량이 증가된 원자를 대조하여 소수성 향상 원인을 파악 및 예측할 수 있다.

3.3. 벤젠과 물의 흡착등온선

3.3.1. 물의 흡착 등온선

벤젠과 물의 흡착등온선을 통해 흡착 및 탈착 정도, breakthrough time, 흡착량을 통해 탄소재료의 소수성 정도를 알 수 있다.^{1,10,40)}

물의 흡착등온선을 통해 다습한 환경에서 물에 대한 탄소재료의 저항성 정도를 파악할 수 있다. Oh et al.¹⁾의 연구에 따르면 산 처리한 활성탄의 breakthrough time이 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 산 처리에 의해 활성탄 표면의 산소기가 많아져 물에 대한 흡수능력이 증가하였기 때문이다. 따라서, 산 처리를 하지 않은 활성탄의 물에 대한 저항성이 크다는 걸 알 수 있다.¹⁾

Bai et al.⁴⁰⁾의 연구에 따르면 물에 대한 흡착 등온선을 보면 페놀 수지 기반 탄소섬유가 폴리아크릴로 나이트릴 기반 탄소섬유보다 훨씬 더 긴 breakthrough

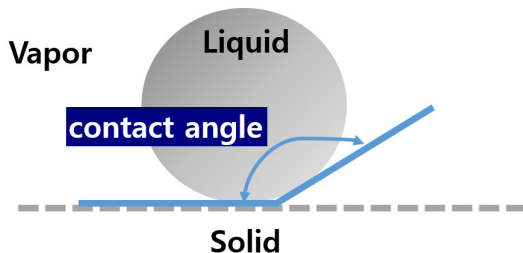


Fig. 1. Contact angle.

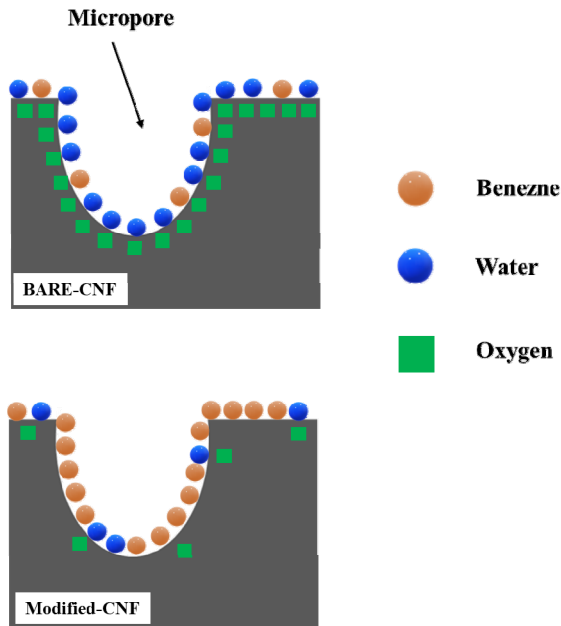


Fig. 2. Illustration of water and benzene competitive adsorption on BARE-CNF and Modified-CNF.

time을 갖는 걸 확인할 수 있었다. 이를 통해 폐놀 수지 기반 탄소섬유가 물에 대한 저항성이 더 크다는 사실을 확인할 수 있다.

폐놀 수지 기반 탄소섬유의 표면 원소 함량을 조사해본 결과 산소 함량이 폴리아크릴로나이트릴 기반 탄소섬유보다 훨씬 더 적었다.⁴⁰⁾ 탄소섬유 표면의 성분에 따른 흡착 성분 비교를 Fig. 2에 그림으로 나타냈다.

3.3.2. 벤젠의 흡착 등온선

Bai et al.⁴⁰⁾의 연구와 동일한 샘플을 가지고 벤젠에 대한 흡착 등온선을 나타낸 결과를 보면 산소 함량이 더 적어 소수성을 띠는 탄소섬유의 벤젠 흡수 함량이 더 많은 것을 확인할 수 있었다.

또한 물에 대한 흡착과 벤젠에 대한 흡착은 서로 반비례한 결과를 가져온다는 것을 확인할 수 있다. 탄소섬유의 비표면적과 기공부피가 클수록 더 많은 양의 벤젠을 흡수하였다.⁴⁰⁾

하지만, 비표면적 및 기공 부피가 큰 탄소재료일수록 물질에 대한 흡수량이 많다고 일반화 할 수는 없다. 왜냐하면 탄소재료 마다 기공특성과 성질이 다르기 때문에 비표면적이 크더라도 흡수량은 적게

나오는 결과가 보고되기도 하였다.^{16,41)}

활성탄에 알칼리 및 산을 처리한 Li et al.¹⁶⁾의 연구를 보면 질산 처리한 활성탄이 암모니아 처리한 활성탄보다 총 흡착량이 더 높지만 VOC에 대한 흡수 능력은 암모니아 처리한 활성탄이 훨씬 큰 결과를 확인할 수 있었다.

따라서, 탄소재료 마다 기공특성과 성질이 다르기 때문에 총 흡착량에 상관없이 물질마다 흡착하는 정도가 다르므로 탄소재료의 비표면적이 크다고 흡착량 또한 더 높을 것이라 일반화할 순 없다고 사료된다.

4. 고찰 및 결론

본 논고는 탄소 재료의 소수성을 향상시키기 위한 다양한 연구 방법을 고찰하였다. 열처리의 경우 방법이 매우 간단하다는 장점이 있지만 표면에 있는 카복실산 작용기 및 산소기를 완전히 제거하지 못한 결과를 보였다.^{1,9,10)} 또한 700°C가 넘는 높은 작동 온도에서는 활성탄의 기공 구조가 붕괴 된다는 단점이 있다.⁹⁾

반면 증착 및 침지 방법을 이용한 소수성 향상 방법은 활성탄의 기공 구조를 붕괴시키지 않는 결과가 보고되었다.

증착 방법으로는 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법, 열 화학 증착법 등이 있다. 또한 침지에 사용되는 물질로는 크게 산, 염기, 규소를 포함한 물질 등이 있으며 탄소재료의 소수성을 향상시키는데 효과적인 결과를 보인다.

하지만 코팅 재료로 사용되는 실록산, 실란, 스티로폼, 산, 알킬기 물질 등은 활성탄의 기공을 차단하고 흡착 능력을 감소시킬 수 있다는 한계점이 보고되었다.^{1,7,42-44)}

이러한 한계점을 극복하기 위한 해결안으로 열처리나 코팅과 같은 후처리 방법을 사용하지 않고 활성탄의 전구체를 변환시키는 방법도 있으며, 이는 효과적으로 활성탄의 수증기 저항성을 개선해 준다.¹⁾

또한, 탄소재료의 소수성 개질 여부는 물 접촉각 측정, EDX, FT-IR 그리고 벤젠과 물의 흡착등온선을 통해 확인할 수 있다.

사 사

이 연구는 2022년도 한국환경산업기술원(KEITI)의 녹색혁신기업 성장지원 프로그램 연구비 지원을 받아 수행하였습니다(과제번호 2020003160004).

References

- Oh, J. Y., You, Y. W., Park, J., Hong, J. S., Heo, I., Lee, C. H. and Suh, J. K., "Adsorption characteristics of benzene on resin-based activated carbon under humid conditions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, pp. 242~249. (2019).
- Rodenas, M. L., Amoros, D. C. and Solano, A. L., "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations", *Carbon*, 43(8), pp. 1758~1767. (2005).
- Mohammed, D. and Ahmad, T., "A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, pp. 1~21. (2018).
- Alswat, A. A., Ahmad, M. B. and Saleh, T. A., "Zeolite modified with copper oxide and iron oxide for lead and arsenic adsorption from aqueous solutions", *Journal of Water Supply : Research and Technology-Aqua*, 65(6), pp. 465~479. (2016).
- Sani, H. A., Amnad, M. B. and Saleh, T. A., "Synthesis of zinc oxide/talc nanocomposite for enhanced lead adsorption from aqueous solutions", *RSC Advances*, 6(110), pp. 108819~108827. (2016).
- Xiuquan, L., Zhang, L., Yang, Z., He, Z., Wang, P., Yan, Y. and Ran, J., "Hydrophobic modified activated carbon using PDMS for the adsorption of VOCs in humid condition", *Separation and Purification Technology*, 239, p. 116517. (2020).
- Li, Y., Zhang, W., Zhao, J., Li, W., Wang, B., Yang, Y., Sun, J., Fang, X., Xia, R., Liu, Y. and Guo, H., "A route of alkylated carbon black with hydrophobicity, high dispersibility and efficient thermal conductivity", *Applied Surface Science*, 538, p. 147858. (2021).
- Wang, M., Wang, X. L. and Gao, G. Q., "Research on the Regeneration of Modified Activated Carbon Containing 2, 4, 6-TCD by Microwave Irradiation", *Advanced Materials Reserach*, 1033, pp. 1358~1361. (2014).
- Tazibet, S., Boucheffa, Y. and Lodewyckx, P., "Heat treatment effect on the textural, hydrophobic and adsorptive properties of activated carbons obtained from olive waste", *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, pp. 293~298. (2013).
- Concalves, M., Sabio, M. M. and Reinos, F. R., "Modification of activated carbon hydrophobicity by pyrolysis of propene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), pp. 17~21. (2010).
- Zhou, Y., Wang, B., Song, X., Li, E., Li, G., Zhao, S. and Yan, H., "Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity", *Applied Surface Science*, 253(5), pp. 2690~2694. (2006).
- Cassell, A. M., Raymarkers, J. A., Kong, J. and Dail, H., "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(31), pp. 6484~6492. (1999).
- Dumee, L., Campbell, J. L., Sears, K., Schutz, J., Finn, N., Duke, M. and Gray, S., "The impact of hydrophobic coating on the performance of carbon nanotube bucky-paper membranes in membrane distillation", *Desalination*, 283, pp. 64~67. (2011).
- Lintymer, J., Martin, N., Chapper, J. M., Delobelle, P. and Takadou, J., "Influence of zigzag microstructure on mechanical and electrical properties of chromium multilayered thin films", *Surface and Coating Technology*, 180, pp. 26~32. (2004).
- Moghadam, R. Z., Ehsani, M. H., Dizaji, H. R.,

- Kameli, P. and Jannesari, M., "Modification of hydrophobicity properties of diamond like carbon films using glancing angle deposition method", *Materials Letters*, 220, pp. 301~304. (2018).
16. Li, L., Liu, S. and Liu, J., "Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal", *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), pp. 683~690. (2011).
17. Park, S. H., Jeon, M. J. and Jeon, Y. W., "Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, pp. 195~200. (2016).
18. Kim, K. J. and Bae, C. S., "Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons", *Catalysis Today*, 111(3-4), pp. 223~228. (2005).
19. Yao, Z. Q., Yang, P., Huang, N., Sun, H. and Wang, J., "Structural, mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII-D)", *Applied Surface Science*, 230(1-4), pp. 172~178. (2004).
20. Asl, A. M., Kameli, P., Ranjbar, M., Salamati, H. and Jannesari, M., "Correlations between microstructure and hydrophobicity properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films", *Superlattices and Microstructures*, 81, pp. 64~79. (2015).
21. Banerjee, D., Mukherjee, S. and Chattopadhyay, K. K., "Controlling the surface topology and hence the hydrophobicity of amorphous carbon thin films", *Carbon*, 48(4), pp. 1025~1031. (2010).
22. Lau, K. K. S., Bico, J., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., McKinley, G. H. and Gleason, K. K., "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests", *Nano Letters*, 3(1), pp. 1701~1705. (2003).
23. Fahmi, M. Z., Wibowo, D. L. N., Sakti, S. C. W. and Lee, H. V., "Human serum albumin capsulated hydrophobic carbon nanodots as staining agent on HeLa tumor cell", *Materials Chemistry and Physics*, 239, p. 122266. (2020).
24. Sinclair, L., Brown, J., Salim, M. G., May, D., Guilvaiee, B., Hawkins, A. and Cathles, L., "Optimization of fluorescence and surface adsorption of citric acid/ethanolamine carbon nanoparticles for subsurface tracers", *Carbon*, 169, pp. 395~402. (2020).
25. Mohammed, J., Nasri, N. S., Zaini, M. A. A., Hamza, U. D. and Ani, F. N., "Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH_3 ", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, pp. 245~255. (2015).
26. Ye, Y., Liu, Z., Liu, W., Zhang, D., Zhao, H., Wang, L. and Li, X., "Superhydrophobic oligoaniline-containing electroactive silica coating as pre-process coating for corrosion protection of carbon steel", *Chemical Engineering Journal*, 348, pp. 940~951. (2018).
27. Yang, J., Cao, L., Guo, R. and Jia, J., "Permeable reactive barrier of surface hydrophobic granular activated carbon coupled with elemental iron for the removal of 2,4-dichlorophenol in water", *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), pp. 782~787. (2010).
28. Harb, S. V., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Knowles, K. M. and Hammer, P., "A Comparative Study on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Reinforcement of PMMA-Siloxane-Silica Anticorrosive Coatings", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(25), pp. 16339~16350. (2016).
29. Wang, Z., Yuan, L., Liang, G. and Gu, A., "Mechanically durable and self-healing superhydrophobic coating with hierarchically structured KH570 modified SiO_2 -decorated aligned carbon nanotube bundles", *Chemical Engineering Journal*, 408, p. 127263. (2021).
30. Bhandavat, R. and Singh, G., "Synthesis, Characterization, and High Temperature Stability of Si(B)CN-Coated Carbon Nanotubes Using a Boron-Modified Poly(ureamethylvinyl) Silazane Chemistry", *The American*

- Ceramic Society, 95(5), pp. 1536~1543. (2012).
31. Han, J. T., Kim, B. K., Woo, J. S., Jang, J. I., Cho, J. Y., Jeong, H. J., Jeong, S. Y., Seo, H. S. and Lee, G. W., "Bioinspired Multifunctional Superhydrophobic Surfaces with Carbon-Nanotube-Based Conducting Pastes by Facile and Scalable Printing", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, pp. 7780~7786. (2017).
32. Shi, S., Zhao, Y., Zhang, Z. and Yu, L., "Corrosion protection of a novel SiO₂@PANI coating for Q235 carbon steel", *Progress in Organic Coatings*, 132, pp. 227~234. (2019).
33. Dimov, N., Fukuda, K., Umeno, T., Kugino, S. and Yoshio, M., "Characterization of carbon-coated silicon Structural evolution and possible limitations", *Journal of Power Sources*, 114(1), pp. 88~95. (2003).
34. Kern, F. and Gadov, R., "Deposition of ceramic layers on carbon fibers by continuous liquid phase coating", *Surface and Coatings Technology*, 180, pp. 533~537. (2004).
35. You, Y. W., Moon, E. H., Heo, I., Park, H., Hong, J. S. and Shu, J. K., "Preparation and characterization of porous carbons from ion-exchange resins with different degree of cross-linking for hydrogen storage", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, pp. 164~170. (2017).
36. Taylor, M., Urquhart, A. J., Zelzer, M., Davies, M. C. and Alexander, M. R., "Picoliter Water Contact Angle Measurement on Polymers", *Langmuir*, 23(13), pp. 6875~6878. (2007).
37. Suzer, S., Argun, A., Vatansever, O. and Aral, O., "XPS and water contact angle measurements on anged and corona-treated PP", *Applied Polymer*, 74(7), pp. 1846~1850. (1999).
38. Ethington, E. F., "Interfacial contact angle measurements of water, mercury, and 20 organic liquids on quartz, calcite, biotite, and Ca-montmorillonite substrates", *Open-File Report*, pp. 90~409. (1990).
39. Karnati, S. R., Hogsaa, B., Zhang, L. and Fini, E. H., "Developing carbon nanoparticles with tunable morphology and surface chemistry for use in construction", *Construction and Building Materials*, 262, p. 120780. (2020).
40. Bai, Y., Huang, Z. H. and Kang, F., "Electrospun preparation of microporous carbon ultrafine fibers with tuned diameter, pore structure and hydrophobicity from phenolic resin", *Carobn*, 66, pp. 705~712. (2014).
41. Kim, Y. I. and Bae, B. U., "Effect on Particle Size of Activated Carbons for Coagulation and Adsorption", *Journal of the Korea Society of Water and Wastewater*, 20(5), pp. 719~726. (2006).
42. Baig, N., Alghunaimi, F. I. and Saleh, T. A., "Hydrophobic and oleophilic carbon nanofiber impregnated styrofoam for oil and water separation : A green technology", *Chemical Engineering Journal*, 360(15), pp. 1613~1622. (2019).
43. Wang, Z., Yuan, L., Liang, G. and Gu, A., "Mechanically durable and self-healing super-hydrophobic coating with hierarchically structured KH570 modified SiO₂-decorated aligned carbon nanotube bundles", *Chemical Engineering Journal*, 408, p. 127263. (2020).
44. Cheng, Y., He, Ge., Barras, A., Coffinier, Y., Lu, S., Xu, W., Szunerits, S. and Boukherroub, R., "One-step immersion for fabrication of superhydrophobic/superoleophilic carbon felts with fire resistance: Fast separation and removal of oil from water", *Chemical Engineering Journal*, 331, pp. 372~382. (2018).