

# 나노기공을 갖는 세라믹섬유

송현종, 이봉수, 장진식, 이재춘  
명지대학교 무기재료공학과

## 1. 서 론

실리카, 탄화규소, 유리는 대표적인 세라믹 재료로써 내열성, 내산화성, 내부식성, 내화학성, 고온 기계적 강도 등이 요구되는 부품의 소재로 널리 활용된다.<sup>1)</sup> 특히 이러한 세라믹 소재로 만든 섬유는 높은 인장강도 및 탄성계수, 내열성을 바탕으로 스포츠 기구와 같은 일상 생활용품으로부터 우주왕복선 제작에 필요한 섬유복합체의 소재로 사용되고 있다. 이러한 고강도 세라믹섬유에 나노기공을 형성시켜 고온 또는 부식성 환경에서 흡착 및 분리, 촉매 담체 용도로 활용이 모색되고 있다. 본 고에서는 나노기공을 갖는 대표적인 섬유인 활성탄소섬유를 비롯하여 나노기공을 갖는 탄화규소섬유와 유리섬유의 제조 및 물성에 대해 기술하였다.

## 2. 활성탄소섬유

### 2-1. 개요

활성탄소(activated carbon)는 크기가 2 nm 이하인 미세기공을 많이 가지고 있어 지금까지 알려진 다공질 재료중에서 비표면적이 가장 크며 유기물질 흡착능이 우수하다. 활성탄소는 분말형, 입상형, 섬유형이 있으며 섬유형은 보통 섬유직경이 6 ~ 10  $\mu\text{m}$  이어서 이러한 크기보다도 상대적으로 큰, 분말 또는 입상에 비해 흡착 속도가 빠르며 또한 섬유 구조 특성에 기인하여 흡착 용량이 상대적으로 크다. 또한 활성탄소 분말은 미세기공으로 이루어진 구조특성으로 인해 기계적 강도가 취약하

여 세라믹 결합체와 혼합되어 입상형으로 제조되기도 하나 일반적으로 내마모성이 약하여 사용도중 미세한 탄소 먼지에 의한 환경오염이 일어날 수 있다. 그러나 섬유형은 이러한 문제점이 상대적으로 완화되며 또한 섬유의 특성상 다양한 형태로의 가공이 용이하다. 따라서 가격은 입상에 비해 섬유상이 고가이나 앞에 기술한 우수한 흡착성능, 마모에 의한 먼지 비산 문제의 완화, 다양한 제품으로 성형이 용이하므로 활성탄소섬유 사용이 증대되고 있다.

### 2-2. 원료 및 제조

현재 생산되고 있는 탄소섬유의 주원료는 레이온, PAN(polyacrylonitrile), 피치 또는 페놀수지 등을 사용한다. 제조된 탄소섬유는 수증기 또는 다른 산화성 가스에 의해 비표면적이 매우 크고 흡착력이 뛰어난 활성탄소 섬유로 전환된다.<sup>2-4)</sup> 탄소섬유의 원료로써의 경제성은 최종제품에 도달되는 수율과 제조후의 성능으로 평가한다. PAN계 원료는 레이온계보다 고가이지만 두 배 이상의 수율을 얻을 수 있어, 역시 수율이 높은 피치계, 페놀수지계와 함께 경제적인 원료로써 주목되고 있다.

탄소섬유와 활성탄소섬유 제조시 고온처리 조건에서 섬유의 본래 형태를 유지하고 섬유의 강도를 증가시키기 위해서 안정화과정, 즉 불용화 처리를 한다. 이 과정에서 일어나는 PAN섬유의 구조 변화는 고리화, 탈수소화 및 산화반응이 동시에 진행되어 불용성 구조인 사다리(ladder) 구조로 전환된다.<sup>5-6)</sup> 이 과정은 산화성 분위기에서 200 ~ 300°C의 온도범위에서 진행된다. 한편, 안

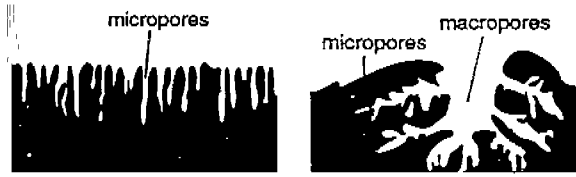
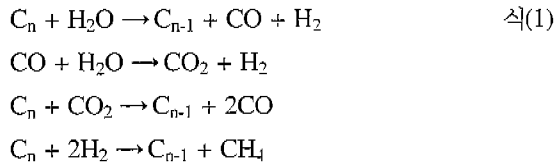


Fig. 1. Pore structures of (a) activated carbon fiber and (b) granular activated carbon.

정화 및 탄화반응에 의해 얻어진 탄소섬유는 탄소와 수증기, CO<sub>2</sub>와 같은 산화성 기체와 600~900°C에서 아래와 같은 반응에 따라 탄소원자가 제거된 자리가 기공이 되면서 나노기공을 갖는 활성탄소섬유로 전환된다.



### 2-3. 물성

식 (1)에 나타난 대로 탄소섬유가 산화성 기체로 활성화시키면, 불안정한 위치에 있는 탄소원자가 일산화탄소 또는 이산화탄소 분자로 전환되면서 탄소섬유로부터 방출되며, 방출되어 생성된 빈 자리는 카르복실기(-COOH) 또는 카르보닐기(=C=O)와 같은 산성(acidic)을 띠는 관능성 화합물을 형성한다. 이러한 산성기는 대표적인 배기가스 성분의 하나인 산성 산화물인 SO<sub>2</sub> 흡착능을 어렵게 하기 때문에 암모니아 가스로 탄소표면을 염기성으로 개질하여 SO<sub>2</sub> 흡착능을 개선시킨다. 즉 추가적인 표면처리 공정에 의해 탄소표면의 염기도(basicity)와 산도(acidity)를 조절하는 것이다.<sup>7-10)</sup>

활성탄소는 미세공의 발달과 높은 비표면적을 갖기 때문에 탈색, 탈취, 촉매의 담체, 용제 회수, 정수, 공기정화 등의 매우 다양한 곳에서 사용되며, 최근에는 SO<sub>x</sub>, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC) 제거공정 등에 적용되고 있다.<sup>11)</sup> 군사용 독성가스 흡착 및 원자력 발전소 핵오염물질 제거를 위해 활성탄소의 흡착기능에 Ag, Pt, Cu와 같은 금속을 침착시켜 촉매기능을 갖는 침착활성탄(Impregnated Activated Carbon)을 사용한다.<sup>12)</sup> 일반적으로 비표면적은 900 ~ 1200 m<sup>2</sup>/g에 달하며 2 nm

이하의 미세기공(micropore)이 발달된 활성탄을 이용한다.

활성탄소섬유는 동질의 입상 활성탄에 비해 Table 1에 나타난 바와 같이 보다 다양한 장점을 갖고 있다. 일반적으로 활성탄소섬유는 입상 활성탄이 나타내는 비표면적 900 ~ 1200 m<sup>2</sup>/g 보다 큰 1000 ~ 2500 m<sup>2</sup>/g 범위의 비표면적을 나타낸다. 또한 외표면적도 0.2 ~ 0.7 m<sup>2</sup>/g로 입상 활성탄(0.001 m<sup>2</sup>/g 미만)보다 매우 크다. 이것은 Fig. 1에 나타난 구조 특징에서 알 수 있다. 즉 입상 활성탄의 경우에는 입경이 수 mm이며, 표면의 기공은 거대 기공(macropore)에서 미세기공(micropore)이 가지쳐 있으며, 상당히 긴 경로를 가지고 있다. 그러나, 활성탄소섬유는 섬유 자체가 직경이 6 ~ 10 μm이고 대부분의 기공이 반경 2 nm 이하인 미세기공으로 섬유표면에서부터 위치하고 있다. 따라서 활성탄소섬유는 비표면적 및 외표면적 값이 모두 입상 활성탄보다 크다. 또한 기공의 경로가 짧기 때문에 물질이동저항이 작아 흡착율, 흡착속도, 재생속도가 입상 활성탄에 비해 매우 크다. 또한 제품의 운전시 섬유상이기 때문에 분진발생이 없어 재오염이나 마모 등이 없다는 장점이 있다.

제조된 활성탄소섬유는 토우, 펠트, 종이, 히니컴 등의 형상으로 성형되어 사용되고 있으나 대부분의 성형방법이 직조에 의존하기 때문에 섬유상의 길이(종적인 연속성)와 섬유 자체 강도에 제한이 있다. 이상과 같은 활성탄소섬유의 장점을 더욱 강화하고 성형방법의 개선을 위하여, 경제성이 좋은 PAN섬유를 전구체로 하여 먼저 구조물 형태로 제조한 후 활성화를 시켜 여과와 흡착기능을 동시에 충족시킬 수 있는 단일구조물 형태의 활성탄소섬유복합체(Activated Carbon Fiber Composites)가 개발되고 있다.<sup>13-14)</sup> 이외에도 활성탄소섬유는 나노기공

Table 1. Comparison of activated carbons.

	Activated carbon fiber	Granular activated carbon
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	1000 ~ 2500	900 ~ 1200
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	0.2 ~ 0.7	~ 0.001
Pore radius (nm)	~ 2	5 ~
Adsorption (%: Benzene)	45 ~ 50	30 ~ 35

을 갖는 탄화규소섬유복합체(Silicon Carbide Fiber Composites)제조를 위한 전구체로도 활용된다.

### 3. 나노기공을 갖는 탄화규소섬유

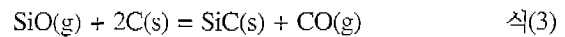
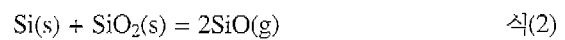
#### 3-1. 개요

보헤마이트(Bohemite, AlOOH) 또는 감마알루미나( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 같은 비표면적이 큰 내열성 금속산화물 담체(metal oxide support)가 갖는 나노기공 내에 Pt, Cu 등의 금속 촉매(catalyst) 또는 CuO, MnO 등의 금속산화물 촉매가 담지되어 비균일 촉매로써 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 금속산화물 촉매담체(catalyst support)는 사용도중 피독물질(poison) 또는 촉매와 반응하여 활성(activity)이 낮아지거나, 산화물 담체와 귀금속 촉매간의 반응이 있는 경우, 고가의 귀금속 촉매의 회수를 어렵게 한다. 또한, 촉매반응 중에 탄소가 생성되는 경우, 탄소입자는 촉매담체 표면에 부착되어 촉매의 활성을 감소시킨다. 이런 경우, 탄소를 산화반응에 의해 연소시켜 제거한다. 그러나 촉매를 재생하는 경우에 금속산화물 촉매담체의 경우 열전도도가 낮아 발열반응에 의해서 국부적으로 촉매, 또는 담체의 소결이 일어나, 촉매활성을 감소시킨다고 알려져 있다. 따라서 산 또는 알칼리 용액에 의한 귀금속 촉매회수가 용이하면서 열전도도가 높은 재료로 나노기공을 갖는 입상 탄화규소담체에 대한 연구가 시작되었다.<sup>15-16)</sup> 최근에는 섬유의 특징을 이용함으로써 입상 탄화규소 담체보다 촉매반응

에서 더 큰 장점을 가질 것으로 기대되는 활성탄화규소섬유(activated silicon carbide fiber) 담체 제조와 물성규명에 관한 연구가 이루어지고 있다.<sup>17-19)</sup>

#### 3-2. 원료 및 제조

약 1200°C 이상의 온도와 진공분위기에서 일산화규소 가스를 발생시키고, 이 가스를 탄소섬유와 반응하면, 나노기공을 갖는 탄화규소섬유가 제조된다. 관계되는 반응식은 다음과 같다.



위 반응식에 따르면 이론적으로 1몰의 일산화규소 가스에 의해 2몰의 탄소가 1몰의 탄화규소로 전환되고 1몰의 탄소는 1몰의 CO 가스 형태로 탄소로부터 제거된다. 따라서, 반응물인 탄소섬유는 탄소섬유 형상을 그대로 유지하면서 탄소원자가 제거된 빈자리는 나노기공이 되는 활성탄화규소섬유로 전환된다.

#### 3-3. 물성

탄소가 탄화규소로 전환됨에 따라 나노기공을 갖는 탄화규소가 생성되므로 반응되는 탄소섬유의 비표면적이 클수록 탄화규소로의 전환율이 증가된다. 또한 나노기공을 갖는 탄화규소섬유의 비표면적도 증가된다. Fig. 2, 3은 반응시간과 활성탄화규소섬유 제조를 위한 출발

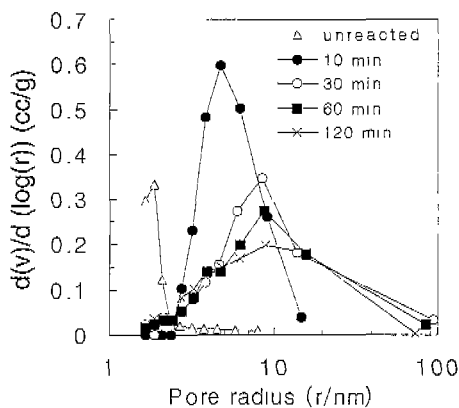


Fig. 2. Pore structure development of converted ACFCs at different hold times.<sup>17)</sup>

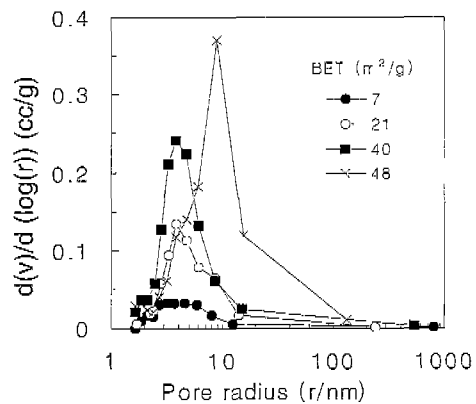


Fig. 3. Pore structure development of converted carbon fiber composites at different level of specific surface area.<sup>18)</sup>

원료인 탄소섬유 비표면적이 생성물인 탄화규소섬유의 기공형성에 미치는 영향을 각각 보여주고 있다. 일반적으로 촉매담체로 사용하기 위해서는 비표면적은 최소  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이상이고  $2 \text{ nm}$  이하의 미세기공은 가급적 적은 것이 요구된다. 일산화규소가스와 탄소섬유와의 반응에 의해 얻어진 탄화규소섬유의 비표면적은 약  $15 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 기공크기는  $4 \sim 20 \text{ nm}$ 로 촉매담체로 사용할 수 있다. 그러나 탄화규소는 고온 산화분위기에서 실리카로 산화되므로 촉매담체로는 산화분위기에서는  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 사용해야 되는 제약점이 있다.<sup>20)</sup>

## 4. 나노기공을 갖는 유리 섬유

### 4-1. 개요

유리는 고분자 재료처럼 성형이 용이하면서도 내열성과 유기용매에 대한 안정성은 고분자 재료에 비해 상대적으로 우수하다. 따라서 나노기공을 갖는 유리는 흡착 및 분리 등의 목적을 위해서 구형과 섬유형으로 각각 개발되어 왔다. 특히 분리공정 적용하기 위해 중공사 유리 섬유(hollow glass fiber)가 연구, 개발되고 있으며, 최근에는 유리섬유보다 내열성이 큰 알루미노실리케이트 세라믹 섬유에 나노기공을 형성시켜 촉매담체로 활용하려는 연구도 시도되고 있다.

### 4-2. 원료 및 제조

유리는 특정 조성에서 용융 상태 또는 고체 상태에서 마이크로론에서 나노크기 수준의 미세한 상분리(phase separation)가 발생된다.<sup>21)</sup> 대표적인 예가  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  조성계를 갖는 붕규산 유리(borosilicate glass)이다. 급냉된 붕규산 유리 또는, 상분리 유도 및 분리의 크기 증대를 위한 재가열 공정에 의해  $\text{SiO}_2$  상(phase)과  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  상이 유리내에서 연속상이 되도록 분리한다. 상분리된 유리를 불산(HF)을 제외한 무기산(mineral acid) 처리를 하면 산에 의해  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  영역은 용출되어 유리로부터 제거되어 나노기공을 형성하고 산에 의해 용해되지 않은  $\text{SiO}_2$  영역은 유리구조 내에 그대로 잔존하게 된다(Fig. 4). 이러한 나노기공을 갖는 유리의

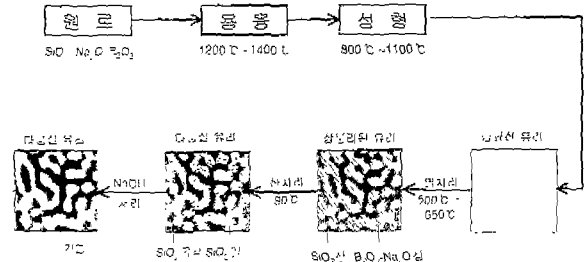


Fig. 4. Procedure for preparation of porous glasses.

제조원리는 고분자수지 여과막(membrane) 제조에 이용되는 상분리 현상과 동일하다. 이러한 용출기구에 의한 다공질 유리 제조는 이미 60년 전의 특허에도 나타나 있다.<sup>22-23)</sup> 각종 분리공정 적용을 위한 마이크로론 또는 나노크기 수준의 연속된 기공을 갖는 유리섬유 제조에 관한 연구가 꾸준히 이어지고 있다. 예로, 기공크기가  $1 \text{ nm}$  이하인 초미세 기공을 갖도록 하여 수소가스 분리를 위한 분자체(molecular sieve) 기능의 유리섬유는 상분리 영역크기를 나노메타 수준으로 유지하여 제조된다.<sup>24-25)</sup>

한편, 붕규산 유리섬유보다 내열성이 커서 주로 단일 재료 많이 사용되는 알루미노실리케이트 세라믹섬유로부터 미세기공을 형성시키는 방법이 연구되고 있다.<sup>26)</sup> 이 섬유는 주 구성 성분이 실리카와 알루미나로서 붕규산유리 섬유가 갖는  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 함유하지 않는다. 세라믹섬유는 용도에 따라 조성이 변화되나 대략 무게 비로 1:1의 비율을 가지며 고온에서 급냉됨에 따라 유리상을 갖는다. 이러한 세라믹 섬유의 경우 알루미늄, 실리콘, 산소원자간의 결합구조나 분포에 대해서 뚜렷하게 알려진 바 없다. 그러나 용융, 급냉시 상분리에 의해 알루미나 영역과 실리카 영역으로 분리되고 각각 연속상으로 존재하면 불산에 의해 순수 실리카 상은 사블화 실리콘( $\text{SiF}_4$ )으로 제거되면서 나노기공을 형성할 것으로 추측된다.

### 4-3. 물성

나노기공을 갖는 유리섬유는 나노기공을 갖는 고분자 멤브레인 제조원리와 동일하게 앞에 기술한 바와 같은 상분리 현상에 기반을 두고 있다. 따라서 유리의 조성, 유리 용융후 급냉조건, 상분리를 위한 열처리, 용출상

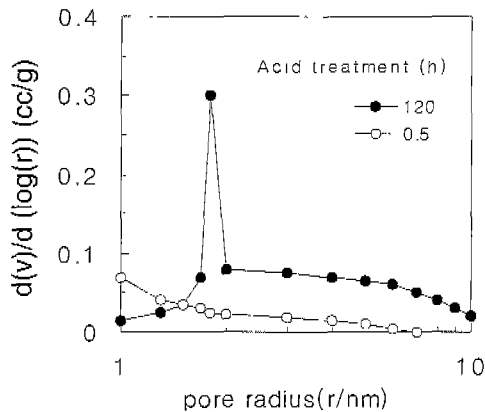


Fig. 5. Size distribution of mesopores determined by the BJH method. Treated with 4 mol/l HCl for 0.5 and 120 h at 95°C<sup>28)</sup>

제거를 위한 무기산 처리, 용출상 제거후 침적된 실리카 겔 제거를 위한 후처리, 그리고 미세기공이 생성된 섬유 의 제거열에 따른 점성소결 등의 제 공정조건은 유리섬 유의 비표면적과 나노기공 구조를 결정짓는다. Table 2 는 붕규산 유리인 E-glass 유리섬유를 550°C에서 5분간 유지한 후 질산농도와 유지시간에 따른 비표면적 변화 의 예를 나타낸다.<sup>27)</sup> 이 자료에 따르면 비표면적이 최대 값을 나타내는 산농도와 처리시간이 존재하는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 5는 HCl 용액으로 붕규산 유리섬 유를 처리시간이 길어짐에 따라 크기가 1 nm 이하인 미세 기공이 4 nm 크기의 중기공으로 전환되는 모습을 나타 내고 있다.<sup>28)</sup>

### 5. 맺음 말

섬유상 세라믹 제품은 입자상 세라믹 제품이 가질 수 없는 여러 기능을 가질 수 있다. 즉 섬유제품의 유연성, 높은 기공률과 표면적 등을 활용함으로써 입자상 제품

Table 2. Surface area of E-glass tape as a function of leaching time and normality.<sup>27)</sup>

Acid strength	Surface area (m <sup>2</sup> /g)		
	1h	4 h	24h
0.5	150	281	372
1	265	387	358
3	351	373	263
6	368	329	100

에 비해 다양한 기능이 부여 될 수 있다. 이러한 섬유에 나노기공을 추가로 부여함으로써, 촉매담지 기능 또는 흡착 및 분리기능이 추가로 부여된 고기능성 제품 개발 이 가능할 것으로 사료된다. 활성탄소섬유는 입상 활성 탄소체에 비해 여러 장점을 갖고 있으나 그 자체로는 강 도가 낮고 또한 가격은 상대적으로 고가이므로 그 활용 이 제한 받고 있다. 따라서 활성탄소섬유의 고성능 흡착 기능을 가지면서 고강도 세라믹섬유의 기능을 동시에 갖는 소재개발이 필요하다. 나노기공을 갖는 활성탄화 규소섬유는 활성탄소섬유에 비해 내열성이 우수하나 비 표면적은 활성탄소섬유에 비해 상대적으로 낮으므로 비 표면적을 증대할 수 있는 기술과 산화를 억제할 수 있는 코팅기술 개발이 요구된다. 나노기공을 갖는 중공사 유 리섬유는 고분자 중공사 소재에 비해 고온에서 사용할 수 있다는 장점이 있으나 유리의 취성과파괴 현상을 완화 시키면서 균질한 크기의 나노기공을 형성시킬 수 있는 기술로 발전시켜야 될 것으로 사료된다.

### REFERENCES

1. T.F. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 2959 (1991).
2. M. Suzuki, *Carbon*, **32**(4), 577 (1994).
3. A.B. Fuertes, G. Marban and J. Munniz, *Carbon*, **34**, 223 (1996).
4. R. Fu, Y. Lu, H. Lu and H. Zeng, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **344**, 83 (1994).
5. Z. Bashir, *Carbon*, **29**(8), 1081 (1991).
6. 박종래, 강석주, 윤창훈, *고분자과학과 기술*, **7**(2), 130 (1996).
7. J. Economy, K.L. Foster and A.G. Andreopoulos, *J. Jung, CHEMTECH*, **22**(10), 597 (1992).
8. 정애영, 조득희, 이시훈, 김동표, *요업학회지*, **36**(7), 756 (1999).
9. C.L. Mangun, K.R. Benak, J. Economy and K.L. Foster, *Carbon*, **39**, 1809 (2001).
10. C.L. Mangun, J.A. DeBarr and J. Economy, *Carbon*, **39**, 1689 (2001).
11. P. Navarri, D. Marchal and A. Ginestet, *Filtration & Separation*, **1-2**, 34 (2001).
12. J.M. Lee, *Carbon Science*, **1**(3-4), 178 (2001).
13. J.C. Lee et al. *Carbon*, **37**, 1479 (1997).
14. S.J. Park and K.D. Kim, *Carbon*, **39**, 1741 (2001).
15. M.A. Vannice, Y.L. Chao and R.M. Friedman, *App. Catalysis*, **20**, 91 (1986).
16. M.J. Ledoux, S. Hantzer, C.P. Huu and M.P.

Desaneaux, *J. Catal.*, **114**, 176 (1998).  
 17. J.C. Lee and M.J. Park, *Carbon*, **37**, 1075 (1999).  
 18. M.J. Park and J.C. Lee, *Korean J. Ceram.*, **4**(3), 245 (1998).  
 19. N. Keller, C. P. Huu, M.J. Ledoux. C. Estournes and G. Ehrct, *App. Catal. A: General*, **187**, 255 (1999).  
 20. R. Moene, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A:General*, **167**, 321 (1998).  
 21. O.V. Mazurin and E.A. Porai-Koshits, *Phase Separation in Glass*, Elsevier, Amsterdam, (1984).  
 22. US patent 2106744 (1938)

23. US patent 2494259 (1950)  
 24. K. Kuraoka, R. Amakawa, K. Matsumoto and T. Yazawa, *J. Membr. Sci.*, **175**, 215 (2000).  
 25. A.B. Shelekhim, A.G. Dixon and Y.H. Ma, *J. Membr. Sci.*, **75**, 233 (1992).  
 26. J.C. Lee, H.J. Song, M.J. Park and H.I. Shin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **187-188**, 399 (2001).  
 27. T.H. Elmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), 778 (1984).  
 28. H. Tanaka, K. Kuraoka, H. Yamanaka and T. Yazawa, *J. Non-Cryt. Solids* **215**, 262 (1997).



송현중

- 2000년 명지대학교 무기재료공학과 공학사
- 2000~현재 명지대학교 무기재료공학과 석사과정



이봉수

- 2000년 명지대학교 무기재료공학과 공학사
- 2000~현재 명지대학교 무기재료공학과 석사과정



장진식

- 2000년 명지대학교 무기재료공학과 공학사
- 2000~현재 명지대학교 무기재료공학과 석사과정



이재춘

- 1977년 서울대학교 재료공학(공학사)
- 1982년 미국 IOWA 주립대(공학석사)
- 1986년 미국 IOWA 주립대(공학박사)
- 1986-1990년 한국원자력연구소 선임연구원
- 1990-현재 명지대학교 세라믹화학공학부 교수