

## PAN계 활성탄소 섬유 제조의 세공발달 특성( II ) — 활성화 —

박 종 학 · 조 병 린\*

(주)삼천리 기술연구소

\*인하대학교 화학공학과

(1992년 9월 30일 접수, 1992년 11월 14일 채택)

### Characteristics of Pore Development for Activated Carbon Fiber from Polyacrylonitrile(II) — Activation —

Jong-Hak Park and Byung-Rin Cho\*

Samchully Technical Research Institute, Cheonan 333-810, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received September 30, 1992, Accepted November 14, 1992)

**요 약 :** Polyacrylonitrile계 섬유를 전구체로 하여 비등온 과정에 의한 활성화를 승온속도를 달리한 TGA(thermogravimetric analysis) 방법으로 연구하였다. 탄소섬유  $\text{H}_2\text{O}(30\%) - \text{N}_2$ 계 비등온 활성화 과정에서 유도된 속도식  $f=1 - \exp(-a \Delta T)^b$ 는 실험값과 잘 일치하였다. 전환율에 따른 세공 용적은 pore volume model에 의한 이론값과 비교적 잘 일치하였고, 이때의 세공 구조는 승온속도, 활성화 온도와 내부 및 외부 전환율과의 복합적인 작용에 의하여 결정되었다.

**Abstract:** Thermogravimetric analysis of copolymer of acrylonitrile(95%) and methyl acrylate(5%) have been carried out to investigate the activation under  $\text{H}_2\text{O}(30\%) - \text{N}_2$ atmosphere at various heating rates. The kinetic equation [ $f = 1 - \exp(-a \Delta T)^b$ ] which was derived on the basis of the nonisothermal activation process of carbon fiber in the  $\text{H}_2\text{O}(30\%) - \text{N}_2$ system showed good agreement with experimental results. The pore volume upon conversion was in good agreement with the model of theoretical pore volume. The pore structures of the activated carbon fiber were influenced by the heating rate, activation temperature and internal-external conversions.

#### 1. 서 론

활성탄산섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)의 제조원료는 cellulose계, phenol계, polyacrylonitrile(PAN)계 및 pitch계 등이 사용되며, 제조방법은 전보[1]에 밝힌 안정화, 탄화과정을 거친후 활성화를 행한다.

활성화 방법[2]에는 여러 가지가 있으나, 수증기, 이산화탄소 또는 산소와 같은 산화성 기체를 활성화

제로 사용하는 기체 활성화법이 공업적으로 가장 많이 이용된다[3].

활성탄산섬유의 제조에 대하여 발표된 문헌은 얼마간 있으나, 제법에 관한 특허[4, 5]는 일부의 나라에서 독점적으로 등록되어 있을 뿐이다.

탄소섬유의 활성화 과정은 형태와 전구체가 다른 뿐 기체-고체계 가스화반응이라는 관점에서 활성탄의 활성화 과정과 동일한 mechanism이다.

탄소물질을 전구체로 하는 활성화과정은 전형적인

기체-고체계 반응으로서 흡착제의 특성인 넓은 비표면적에 균일한 세공용적을 형성하는 중요한 과정이며, 탄소계 흡착제의 흡착특성은 탄화 및 활성화하는 동안에 반응조건에 따른 내부 표면적 및 세공분포등과 같은 세공 특성에 의하여 결정된다.

본 연구에서는 전보에 계속되는 활성화 과정을 실제 공정에 적용될 수 있도록 비등온과정으로 수행하여 활성화 과정의 승온속도와 반응속도만으로 전환율의 예측이 가능한 반응속도식을 유도하였다.

또한, pore model 중에서 간편하고 활성화반응결과와 비교적 잘 맞는 pore volume model을 섬유상 흡착제인 활성탄소섬유의 특성에 맞도록 수정 유도하고, 활성탄소섬유의 세공 형성을 제어하는 인자를 밝혀서 이로써 반응속도식에서 구해지는 전환율과 pore volume model을 적용하여 전환율에 따른 세공 형성 과정을 예측할 수 있도록 하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 비등온 kinetic model

비등온 조작에서 일정한 승온속도,  $\phi$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )로 온도가 상승하면 어느 시점에서 온도  $T$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T = T_0 + \phi t \quad (1)$$

여기서,  $T_0$ 는 어떤 반응조건에서의 반응 개시 온도로서 각각 다른 승온속도에서의 시간에 따른 온도 변화에  $T_0$ 를 도입하여  $\Delta T$ 로 나타내었다. 그러므로 (1)식의 미분형은

$$d\Delta T = \phi dt, (\Delta T = T - T_0) \quad (2)$$

가 되고 (2)의 관계를 수증기에 의한 탄소섬유의 가스화(활성화) 반응속도

$$-\frac{dW}{dt} = KW^n \quad (3)$$

에 대입하고  $n=1$ 임을 고려하면 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{dW}{dt} = \phi \frac{dW}{d\Delta T} = -KW \quad (4)$$

전환율이 다음 식으로 표현될 때

$$f = 1 - W/W_0 \quad (5)$$

(4)식은 반응개시온도에서 초기 무게를  $W_0$ 로 하고, 임의의 온도  $T$ 에서의 무게를  $W$ 로 하여 적분한 후,

(5)식에 적용하면, 다음 식이 얻어진다.

$$f = 1 - \exp\left(-k \frac{\Delta T}{\phi}\right) \quad (6)$$

그러나, 실제 공정에서 PAN계 탄소섬유-기체계 가스화(활성화) 반응의 모든 경우가 엄밀한 1차 반응에 속하지는 않을 것이므로, (6)식을 parameter  $a$ ,  $b$ 가 포함되는 반경험적인 식으로 나타내면,

$$f = 1 - \exp(-a\Delta T^b) \quad (7)$$

와 같은 식이 되고,  $K$ 에 관해서는 (6)식에 (4)식을 적용하면 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$K = -\frac{\phi}{W} \frac{dW}{d\Delta T} = \frac{\phi}{1-f} \frac{df}{d\Delta T} \quad (8)$$

동시에 비등온 과정의 온도  $T$ 에 대한 속도상수  $K$ 는 (7)과 (8)식으로부터 얻어지는 다음 (9)식에 의해서 parameter  $a$ ,  $b$ 로부터 구해진다.

$$K = \phi a (\Delta T)^{b-1} \quad (9)$$

전술한 가정이 성립하는 반응이라면  $K$ 는 Arrhenius 형태의 식으로 나타낼 수 있다.

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (10)$$

### 2.2. Pore volume model

Cylinder 형의 탄소섬유 반경( $R$ )과 전환율과의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{R}{R_0} = \left[\frac{1-f}{\rho/\rho_0}\right]^{1/2} \quad (11)$$

$R_0$ : initial radius of carbon fiber

$R$ : radius of carbon fiber

$\rho_0$ : initial bulk density of carbon fiber

$\rho$ : bulk density of carbon fiber

탄소섬유의 표면에서 가스화반응으로 하여 소비되는 탄소섬유의 외부전환율( $f_{out}$ , external conversion)은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} f_{out} &= \frac{(\pi R_0^2 \cdot 1 - \pi R^2) \rho_0}{\pi R_0^2 \rho} = 1 - (R/R_0)^2 \\ &= 1 - (1-f)/(\rho/\rho_0) \end{aligned} \quad (12)$$

그리고, 가스화제인  $\text{CO}_2$ 나  $\text{H}_2\text{O}$ 가 탄소섬유 내부로

확산하여 탄소섬유 내부의 세공표면에서 일어나는 가스화반응에 의하여 소비되는 탄소섬유의 내부전환율(fin, internal conversion)은

$$fin = f - fout = (1-f) (\rho_0/\rho - 1) \quad (13)$$

로 나타내진다.

가스화반응 후의 활성탄소섬유의 세공 용적( $V_{cm^3/g-s \cdot m}$ )은 초기 세공 용적( $V_0$ )과 가스화반응에 의하여 생성된 세공용적의 합이므로 탄소의 밀도를  $\rho$ 라 하면

$$V = V_0(R/R_0)^2 + fin/\rho = V_0\{(1-f)/(\rho/\rho_0)\} + fin/\rho \quad (14)$$

로 주어진다. 실험적으로 구한  $V_0$ ,  $\rho_0$ ,  $\rho$  및  $\rho$ 를 윗식에 대입하면 전환율( $f$ )에 따른 세공용적을 구할 수 있다. 그러나, (14)식으로 세공용적을 얻기 위해서는  $\rho$ 를 계속 측정해야만 가능하다.

만일, 가스화반응에 따른 전환율과 밀도  $\rho$ 와의 관계가

$$\rho/\rho_0 = 1 - \alpha f \quad (15)$$

$\alpha$ : value of slope of relation  $\rho/\rho_0$  vs.  $f$

(16)식과 같이 나타낼 수 있다면, (11)식에 (15)식을 적용하면, 탄소섬유 반경과 전환율의 관계식은

$$(R/R_0) = \frac{1-f}{1-\alpha f} \quad (16)$$

$\alpha$ 가 도입된 (16)식으로 표현되어 외부전환율(fout)은 (12)식과 (16)식으로부터

$$fout = 1 - \left(\frac{1-f}{1-\alpha f}\right) = \frac{(1-\alpha)f}{1-\alpha f} \quad (17)$$

로 나타낼 수 있으며, (13)식과 (17)식에 의해서 내부전환율(fin)도

$$fin = \alpha f \frac{1-f}{1-\alpha f} \quad (18)$$

로 주어진다. 또한 세공용적( $V$ )은 (14)식과 (16)식으로부터

$$V = V_0 \left(\frac{1-f}{1-\alpha f}\right) + \frac{fin}{\rho} = \left(\frac{1-f}{1-\alpha f}\right) \left(V_0 + \frac{\alpha}{\rho} f\right) \quad (19)$$

와 같이 나타낼 수 있어서  $V_0$ ,  $\rho$ 는 이미 정해진 값이고,  $\alpha$ 는 전환율이 다른 두 지점의  $\rho$ 만 알아도 (15)식에 의하여 결정할 수 있으므로 간단하게 전환율( $f$ )에 따른 세공용적( $V$ )을 예측할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3.1. 시 료

시료는 acrylonitrile 95wt%와 methyl acrylate 5wt%의 비율로 공중합된 2.8denier의 Toraya(일본)사의 탄소섬유 제조용 PAN계 섬유를 전구체로 하여 전보에 밝힌 실험장치에서 안정화, 탄화반응을 통해 얻은 탄소섬유를 사용하였다.

#### 3.2. 활성화과정

##### 3.2.1. 탄소섬유-수증기계 비등온 활성화반응

안정화와 탄화 과정을 통하여 얻은 최적 조건의 시료를 전보의 장치에서 탄화반응에서와 같은 방법으로 장착하였다. 불활성 분위기에서 반응기 내부 온도가 700°C에 도달하면  $H_2O-N_2$ 혼합가스(각각 수증기의 물비로 0%, 20%, 30%, 40%, 50%로 조절한 가스)를 4-way valve를 조작하여 표준상태의 부피로 300  $cm^3/min$ 의 유속으로 유입시켜 수증기 비율에 따른 TGA곡선을 얻고, 같은 조건에서 전환율 0.5인 시료를 얻어 이들로부터 수증기 비율에 따른 반응속도와 활성탄소섬유의 표면에 미치는 영향을 조사하여 최적 수증기비율을 결정하였다.

최적수증기 비율을 결정한 다음, 예비실험을 통하여 편차가 거의 없고 충분히 TGA곡선이 달라지는 승온속도를 1°C/min, 2°C/min, 3°C/min로 달리하여서 중량감소가 일어나지 않는 온도까지 승온하여 각각의 승온속도에 따른 TGA곡선을 얻었다.

##### 3.2.2. 탄소섬유-수증기계 등온 활성화반응

최적 수증기 비율에서 반응온도를 850°C, 900°C로 달리하여 등온과정의 TGA곡선을 얻고, 이를 바탕으로 반응속도식의 반응 차수를 결정하고 비등온과정과 등온과정에서의 속도상수를 비교 검토하였다.

#### 3.3. 활성탄소섬유 제조

수증기를 가스화제로 사용하여 승온온도 1°C/min, 2°C/min, 3°C/min으로 행한 비등온 TGA방법으로 가스화시켜 전환율 0.5까지 활성화한 PAN계 활성탄소섬유를 제조하였으며, 또한 전환율 0.2~0.8 범위의 활성탄소섬유 12종을 제조하여 이들에 대한 밀도, 세공구조 및 비표면적을 조사하고, 전환율에 따른 세공구조 변화를 pore volume model에 적용하여 model

의 타당성 검토에 사용하였다.

### 3.4. 분석

각 시료에 대하여 활성화 반응을 통해서 세공발달에 의한 시료의 밀도변화를 밀도측정기(Toyoseiki, Densimeter)로 측정하였다. 또한, 활성화반응 과정에서 활성화제(수증기)의 농도가 활성탄소섬유의 표면에 주는 영향을 확인하는 방법으로, scanning electron microscope(Akashi, Alpha-10)을 사용하여 시료의 표면을  $\times 1,500$ 의 배율로 관찰하고, 승온속도  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 제조된 활성탄소섬유의 전환율에 따른 표면세공 구조 발달과정을  $\times 30,000$ 의 배율로 조사하였다.

$100\text{ \AA}$  이하의 micro pore volume 분포는 전보와 같은 흡착장치를 사용하여, 액체 질소온도( $-195.6^{\circ}\text{C}$ )에서  $\text{N}_2$ 가스의 흡착등온선을 구하고, 흡착측 등온선으로부터 Kelvin식[6]에 기초한 Dollimore와 Heal법[7]으로 계산하였고,  $10^2 \sim 10^5\text{ \AA}$ 까지의 macro pore volume은 mercury porosimeter(Aminco-Winslow, 15,000psi)를 사용하여 세공분포 및 세공용적을 측정하였다. 각 단계의 조건에 따라 제조된 시료의 표면적은 BET법[8]을 사용하는 비표면적 측정장치(Quanta Chrome, MS-8)로 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 수증기 농도의 영향

Fig. 1에서 수증기 농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하고 있으나, 가스화제의 농도가 적정범위 이상일 때는 바람직하지 않은 탄소손실의 요인이 될 수 있다. 그래서, 수증기 농도가 가스화반응의 속도에 미치는 영향 뿐만 아니라 활성탄소섬유의 손상여부를 확인해 보기 위해서, scanning electro microscope( $\times 1,500$ 배율)의 관찰을 병행해 본 결과(Fig. 2), 수증

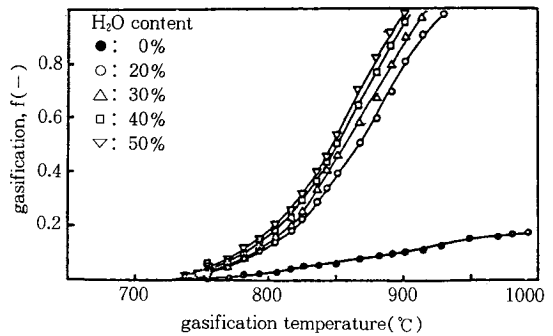
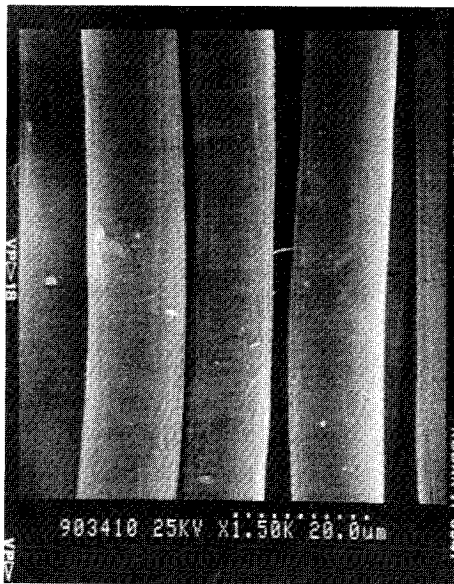
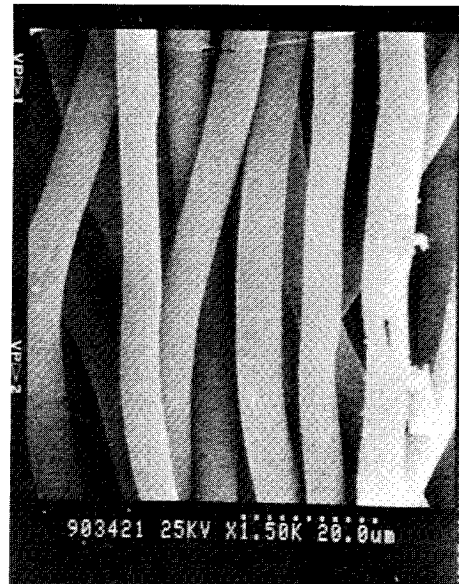


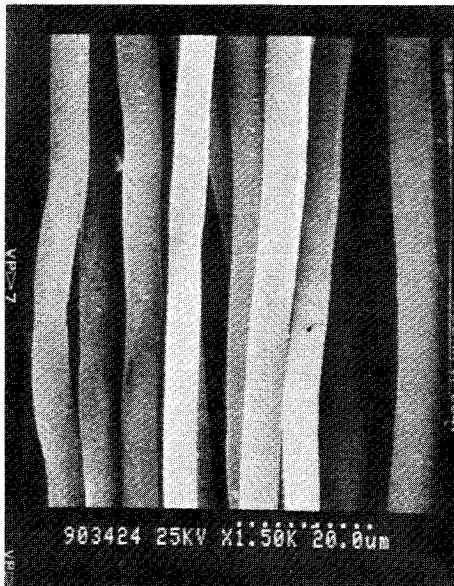
Fig. 1. TGA thermogravimetric analysis for various content of H<sub>2</sub>O at nonisothermal gasification( $\phi=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).



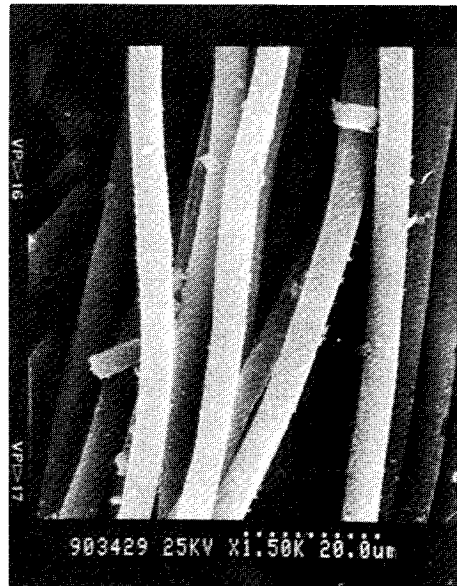
(a) PAN Fiber



(b) H<sub>2</sub>O content=20%



(c) H<sub>2</sub>O content=30%



(d) H<sub>2</sub>O content=40%

Fig. 2. Surface of activated carbon fiber with various content of H<sub>2</sub>O, heating rate :  $\phi=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $f=0.5$ .

기의 농도가 40%(mol%)가 되면, 표면에서의 과도한 반응으로 활성탄소섬유의 표면 손상 및 불필요한 탄소손실이 일어남이 확인되어, 본 실험의 가스화(활성화) 과정은 수증기농도를 30%(mol%)로 고정하여 실행하였다.

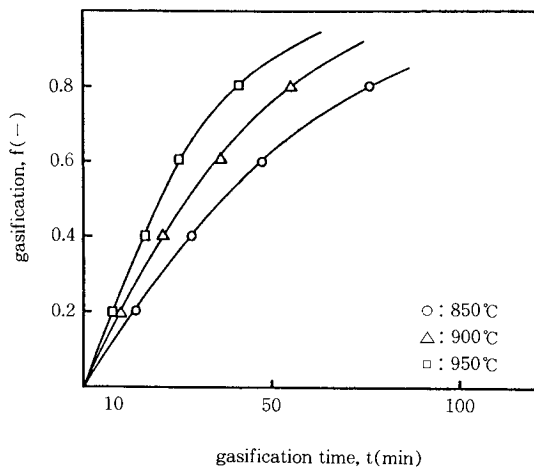


Fig. 3. TGA thermograms of isothermal gasification in 30% H<sub>2</sub>O content.

#### 4. 2. 비등온 kinetic model의 타당성

##### 4. 2. 1. Parameter a, b의 검토

Fig. 3과 4는 가스화제인 수증기 농도를 30%(mol%)로 고정한 후, 비등온과 등온과정으로 각각 활성화시킨 TGA곡선이다. 이 자료를 (7)식으로 표현되는 비등온 kinetic model을 적용하여, 최소 자승법으로 parameter a, b를 구하였으며, 이 결과를 실험치와 비교하여 Fig. 5와 같이 나타내었다. 또한, Kasaoka[9]

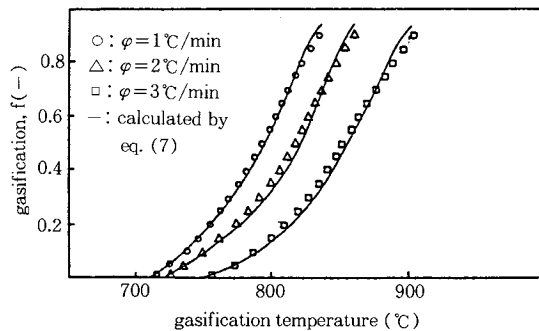


Fig. 4. Comparison of the TGA thermograms obtained from between calculation using "Trial and error and least square method" and experimentals

등이 석탄-H<sub>2</sub>O와 석탄-CO<sub>2</sub>계 비등은 활성화반응에서 유도한 식  $f=1-\exp\{-a(T-c)\}^b$ 와 본 연구에서 유도한 식  $f=1-\exp(-a\Delta T)^b$ 를 비교하여 볼 때  $\Delta T=(\text{반응온도}-\text{반응개시온도})$ 이므로, 실험에 의해서 결정해야 하는 parameter가 세개에서 두 개로 줄어들어 좀 더 간편하게 사용할 수 있다.

위에서 결정된 parameter a, b를 이용하여 구한 이론값과 실험값을 도시한 Fig. 4를 보면 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다.

4. 2. 2. 반응속도상수와 활성화 에너지

Parameter a, b값을 사용하여 각각의 승온속도에 대한 가스화반응 온도 T<sub>i</sub>에서의 비등은 반응에서의 속도상수 K는 (9)식을 이용하여 쉽게 구해진다. 이와 같이 얻어진 K를 (10)식에 적용하여 Fig. 5와 같은 Arrhenius plots으로부터 활성화 에너지 E가 구해지며, 등온반응에서의 속도상수 K<sub>i</sub>는 Fig. 4의 자료로부터 구하여 Fig. 5에 함께 나타내었다.

Fig. 5를 보면, 비등은 kinetic model의 parameter a, b로부터 계산한 K의 Arrhenius plots과 등온과정으로부터 구한 K<sub>i</sub>의 Arrhenius plots이 같은 범위안에 있다. 그리고, 비등은 Kinetic model의 parameter a, b 및 승온속도  $\phi$ 와 (9)식에 의해 계산한 속도상수 K를 적용하여 구한 비등온과정에서의 활성화 에너지는 95KJ/mol( $\phi=1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 104KJ/mol( $\phi=2^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 127KJ/mol( $\phi=3^\circ\text{C}/\text{min}$ )이고, 등온과정으로부터 구한 활성화 에너지는 101KJ/mol로, 이들은 거의 비슷한 값을 갖는다.

위의 결과로부터 비등온과정에 대하여 유도한 kinetic model의 식인  $f=1-\exp(-a\Delta T)^b$ 는 비등온과정 실험과 잘 일치한다. 또한 자료(E, A와 K)들을 구할 때 등온조작으로는 각기 다른 반응온도에서 반복 실험을 통해서 구하지만 비등온조작으로는 적절한 승온속도에서 단 한번의 실험으로 간단히 결정할 수 있다.

4. 3. 비표면적과 세공용적의 발달

비등온가스화(활성화) 과정에서 PAN계 탄소섬유-수증기계의 활성화반응에서 각 승온속도에서 전환율에 따른 비표면적과 세공용적의 발달과정을 살펴본 것이 Fig. 6과 Fig. 7이다. 이 두 개의 곡선군을 보면 비표면적과 세공용적의 발달과정이 거의 비슷하게 진행됨을 볼 수 있는데 활성화탄속섬유는 활성화탄과는

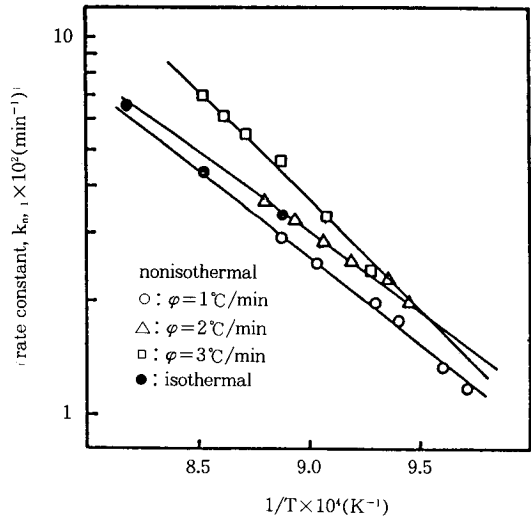


Fig. 5. Arrhenius plots for gasification of carbon fiber.

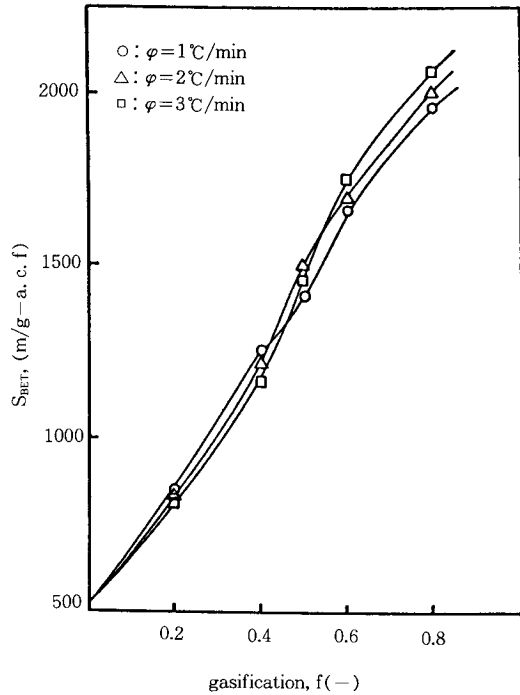


Fig. 6. Specific surface area vs. gasification.

달리 세공이 micro pore로만 되어있기 때문에 활성화탄소섬유에 있어서 비표면적과 세공용적의 발달과정은 유사하게 진행될 것이다. 또한 전환율 0.5부근에서 변곡점이 형성되고 있는데 이는 비등온과정에서 전환

율과 함께 반응온도도 높아지고, 그에 따라 반응속도도 변하게 되는데, 그와 같은 현상은 Fig. 4의 TGA

곡선에서 쉽게 관찰된다.

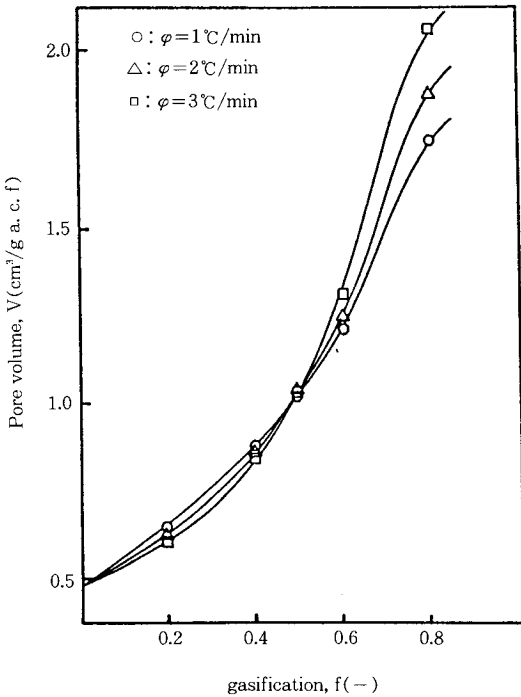


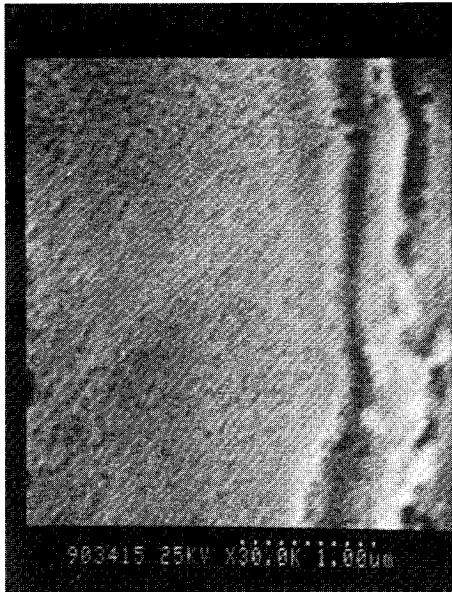
Fig. 7. Pore volume vs. gasification.

4. 4. 활성탄소섬유의 세공특성

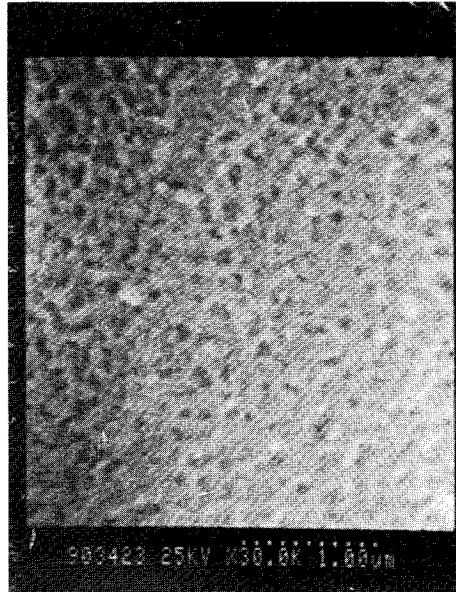
비등은 활성화 과정을 통하여 활성화한 활성탄소섬유가 표면에서 어떤 모양으로 세공이 형성 되어가는지를 알아보기 위해서 scanning electron microscope (×30,000배율)로 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타냈다.

활성화 전에는 섬유의 표면에 거의 나타나지 않던 세공들이 활성화반응이 진행됨에 따라 점점 크게 발달하는 것이 쉽게 확인된다. 전환율 0.5정도에서는 세공들이 균일하게 잘 발달되어 있는 것을 볼 수 있으며, 전환율이 0.8정도에 이르면 세공크기가 불규칙해지고 일부는 파괴되는 것이 관찰된다. 이것은 높은 전환율영역에서는 과도한 표면반응이 진행되어 세공들이 파괴되는 것으로 생각되며, 균일한 세공분포를 갖는 우수한 활성탄소섬유는 전환율 0.5정도가 적절할 것으로 예상된다. 전환율을 0.5로 정하고 각기 다른 승온속도(1, 2, 3°C/min)에서 얻어진 활성탄소섬유의 반경에 따른 세공용적분포( $\Delta V/\Delta r$  대 r)를 Fig. 9에 나타내었다.

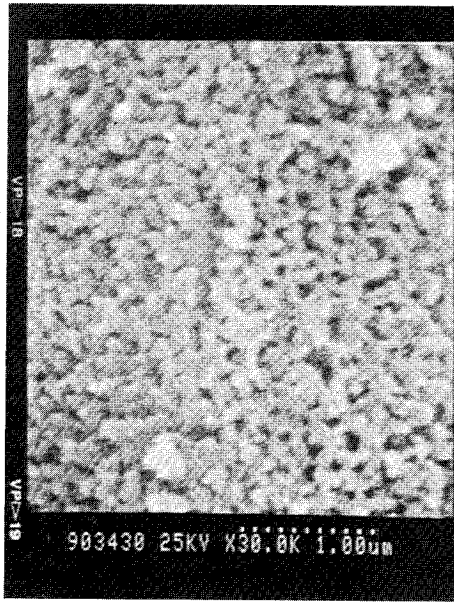
비등온가스화(활성화) 과정을 통하여 제조된 활성탄소섬유의 세공분포를 살펴보면 대체적으로 승온속



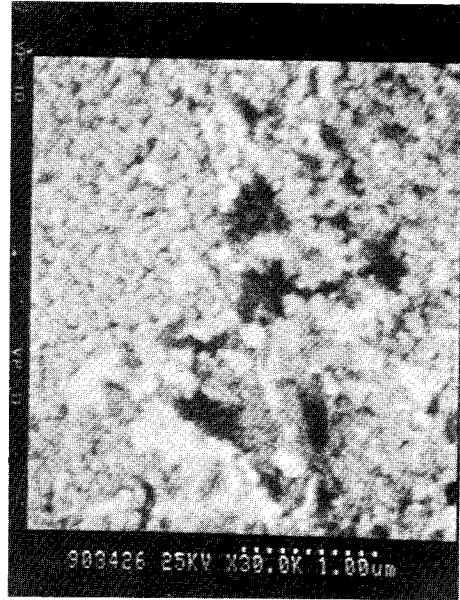
(a) f=0



(b) f=0.2



(c)  $f=0.5$



(d)  $f=0.8$

Fig. 8. Surface of activated carbon fiber with various gasification, heating rate:  $\phi=2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  content: 30%.

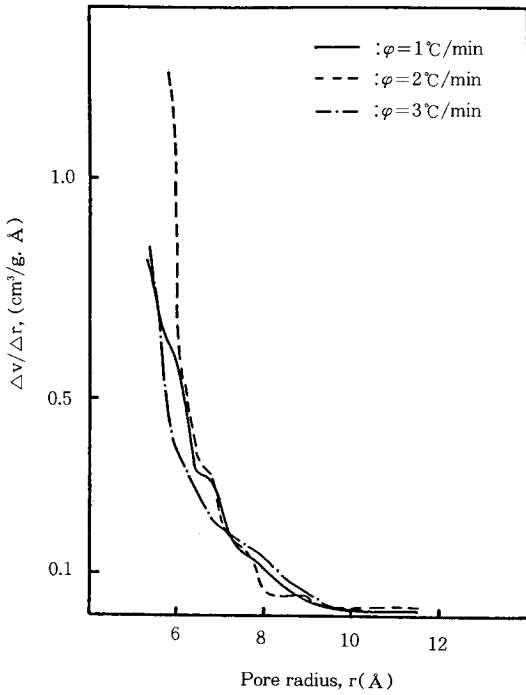


Fig. 9. Pore volume distribution of ACF at gasification  $f=0.5$ .

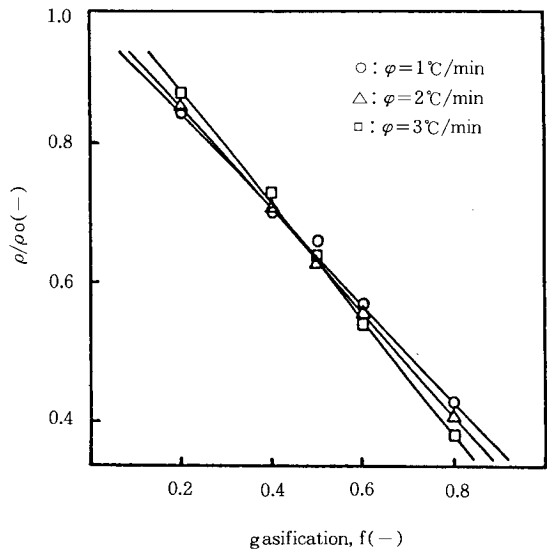


Fig. 10. Density vs. gasification at nonisothermal activation.

도나 전환율에 관계없이 5.5 Å에서 12 Å 사이의 반경을 갖는 세공이 형성되며 대부분의 세공은 세공 반경 6 Å 부근에 집중되어 있음을 알 수 있다.



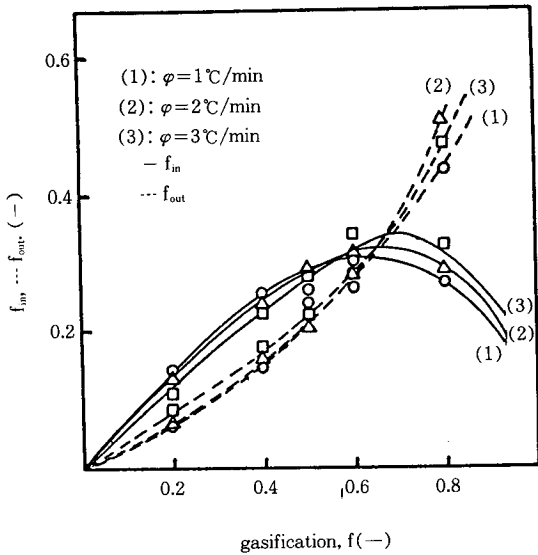


Fig. 11. Internal gasification( $f_{in}$ ) and external gasification( $f_{out}$ ) vs. gasification at nonisothermal activation.

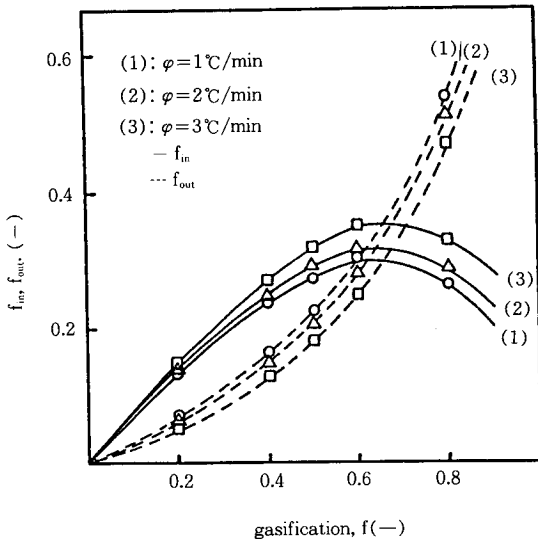


Fig. 12. Internal gasification( $f_{in}$ ) and external gasification( $f_{out}$ ) obtained by equation(14) vs. gasification at nonisothermal activation.

4. 5. Pore volume model의 검토

4. 5. 1. 내부 전환율( $f_{in}$ )과 외부 전환율( $f_{out}$ )

전환율에 따른 밀도( $\rho/\rho_0$ ) 변화를 승온속도별로 구하여 Fig. 10에 도시하였고, Fig. 10에서 직선의 기울

기는 각각의 승온속도에서 이론의 (15)식에서의  $\alpha$ 에 해당하는 값이다. 최소자승법으로 구한  $\alpha$ 값은  $\alpha_1=0.71$ ,  $\alpha_2=0.74$ 와  $\alpha_3=0.78$ (하첨자 1, 2, 3= $\phi$ )이 얻어졌으며, 이 값을 이론의 (17), (18)식에 대입하면, 승온속도에 따른 내부와 외부 전환율이 구해진다. Fig. 12는 (12), (13)식에 근거한 전환율에 따른 내부 및 외부 전환율을 나타낸 것이고, Fig. 13은 (17), (18)식에 근거하여 내부와 외부 전환율을 보인 것이다.

Fig. 11은 Fig. 10의 각 점의 실험값을 그대로 사용한 것이므로 내부 및 외부 전환율의 변화가 서서히 나타나고, 반면에 Fig. 12는 앞에서 이야기된 바와 같이 전환율과 밀도( $\rho/\rho_0$ )의 관계를 직선으로 나타낸 Fig. 10의 직선의 기울기( $\alpha$ )값을 적용하여 내부 및 외부 전환율을 구한 것이므로, 자세한 변화는 나타낼 수 없었을 것으로 판단되나, 경향성이 잘 일치함을 알 수 있다.

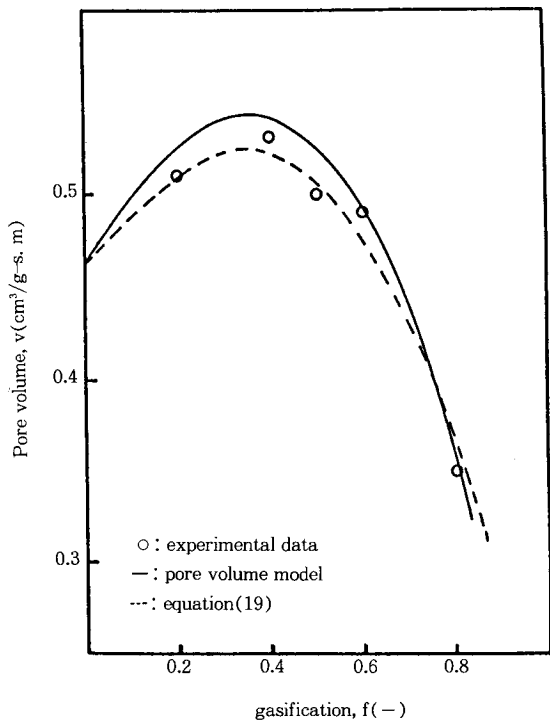


Fig. 13. The comparison of the pore volume obtained between calculated and experimentally at  $\phi=1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

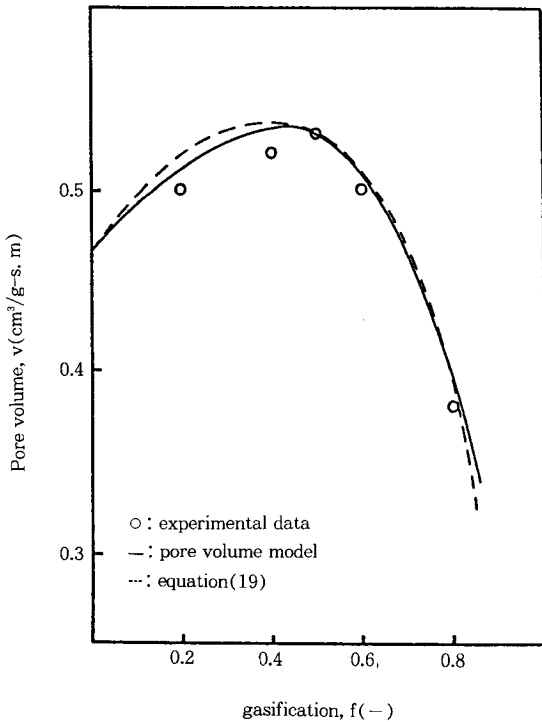


Fig. 14. The comparison of the pore volume obtained between calculated and experimentally at  $\phi=2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

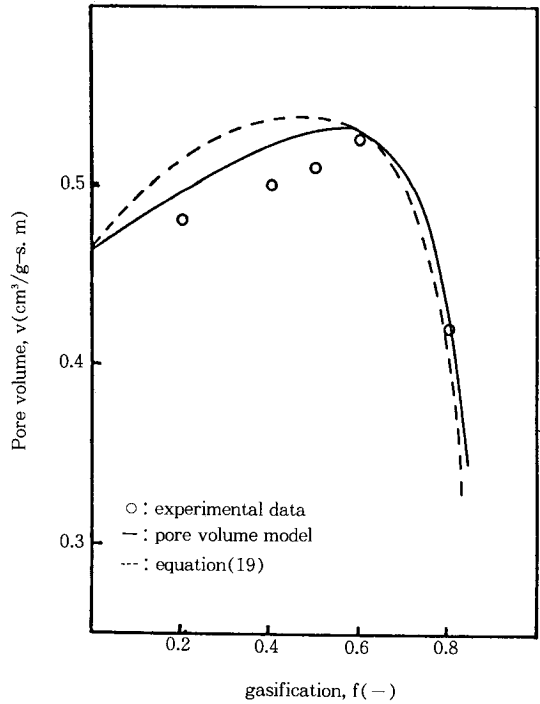


Fig. 15. The comparison of the pore volume obtained between calculated and experimentally at  $\phi=3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

4. 5. 2. Model에 의한 세공용적 예측

Fig. 13~15는 활성화 전의 탄소섬유를 기준으로 하여서 전환율에 따른 세공용적 변화를 실험값, pore volume model인 (14)식의 값, 그리고 pore volume model에  $\alpha$ 값을 적용하여 나타낸 (19)식으로 구한 결과를 승온속도별로 비교 도시한 것이다.

Fig. 13~15를 살펴보면, 승온속도  $\phi=3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 낮은 전환율 부분을 제외하고는 이 두개의 이론식은 비교적 실험값과 잘 맞고 있음을 볼 수 있다. 이것은 탄소섬유의 형태가 cylinder 형으로 일정하여 활성화탄과 같은 불균일성이 배제되어 이론의 유도과정에서 가정한 형태와 잘 일치하기 때문일 것이다.

4. 6. 비표면적( $S_{\text{BET}}$ )

Table 1의 자료로부터, 각각의 승온속도에서 전환율에 따른 비표면적( $S_{\text{BET}}$ )의 변화를 활성화전의 탄소섬유 기준으로 나타낸 것이 Fig. 16이다. 앞에서도

언급되었지만, 흡착제의 비표면적은 미세공 용적에 의존하는 값으로, 전환율에 따른 비표면적의 변화경향은 Fig. 13~15에 나타낸 세공용적 변화와 같은 경향을 보이고 있다.

그리고, 활성화탄소섬유의 비표면적은 전환율에 비례하여 증가하지만, 탄소 수지를 고려하면, Fig. 16에서와 같이 활성화반응전의 탄소섬유를 기준으로 하여, 비표면적이 최대가 되는 전환율 0.4~0.5 범위에서 PAN계 활성화탄소섬유를 제조하는 것이 바람직하다고 판단된다.

5. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 활성화탄소-H<sub>2</sub>O(30%) - N<sub>2</sub>계 비등은 활성화과정을 1차 반응으로 가정하여 유도한 Kinetic model  $f$

Table 1. Experimental Results of Activated Carbon Fiber

Temp. property f	$\varphi=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$				$\varphi=2^{\circ}\text{C}/\text{min}$				$\varphi=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$			
	V	S	$\rho$	$\rho/\rho_0$	V	S	$\rho$	$\rho/\rho_0$	V	S	$\rho$	$\rho/\rho_0$
0	0.47 (0.47)	530 (530)	1.20	1	0.47 (0.47)	530 (530)	1.20	1	0.47 (0.47)	530 (530)	1.20	1
0.2	0.51 (0.64)	682 (853)	1.20	0.85	0.50 (0.62)	665 (831)	1.03	0.86	0.48 (0.60)	654 (818)	1.06	0.88
0.4	0.53 (0.88)	750 (1250)	0.84	0.70	0.52 (0.87)	732 (1220)	0.85	0.71	0.50 (0.83)	699 (1165)	0.88	0.73
0.5	0.50 (1.02)	705 (1410)	0.79	0.66	0.53 (1.05)	750 (1501)	0.76	0.63	0.51 (1.03)	730 (1460)	0.77	0.64
0.6	0.49 (1.22)	658 (1644)	0.68	0.57	0.50 (1.25)	678 (1695)	0.67	0.56	0.53 (1.32)	702 (1756)	0.65	0.54
0.8	0.35 (1.74)	389 (1947)	0.52	0.43	0.38 (1.88)	401 (2005)	0.49	0.41	0.42 (2.07)	414 (2071)	0.46	0.38

V : pore volume,  $\text{cm}^3/\text{g-s.m}$  ( $\text{cm}^3/\text{g-a.c.f}$ )  
 S : BET Surface area,  $\text{m}^2/\text{g-s.m}$  ( $\text{m}^2/\text{g-a.c.f}$ )  
 $\rho$  : density,  $\text{g}/\text{cm}^3$   
 $\rho_0$  : initial density,  $\text{g}/\text{cm}^3$   
 unbarcked number : s.m basis

f : conversion  
 a.c.f : activated carbon fiber  
 s.m : starting material  
 bracketed number : a.c.f basis

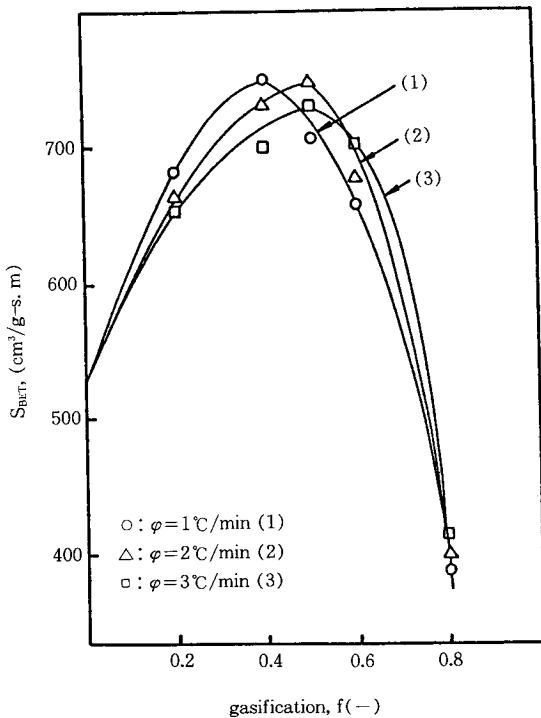


Fig. 16. Surface area( $S_{\text{BET}}$ ) vs. gasification (f) at nonisothermal activation.

$=1 - \exp(-a \cdot \Delta T)^b$ 는 실험값과 잘 일치하였고, 비등은 Kinetic model에서 유도한  $K = \phi \cdot a \cdot \Delta T^{(b-1)}$ 를 적용하여 이들의 Arrhenius plots로부터 구한 겉보기 활성화 에너지는 95~127KJ/mol이었다.

2. 활성화전환율에 따른 내부 전환율과 외부 전환율의 변화는 승온속도에 따라 다르며 내부 전환율은 세공용적 발달에 중요한 요소임을 알았다.

3. Pore volume model로부터 구한 세공용적의 이론값은 실험값과 비교적 잘 일치하였으며 승온속도가 증가할수록 높은 전환율에서 최대 세공용적 및 비표면적이 얻어졌다.

4. 수증기에 의한 비등은 활성화로 얻은 활성탄소 섬유의 세공은 5.5~12Å 이내의 세공반경을 가지며 대부분의 세공은 6Å 전후에서 발달하였다. 또한 탄소수지를 고려한 최적 전환율은 0.4~0.6정도임이 확인되었다.

참고문헌

1. 박종학, 조병린, 공업화학, 2, 2, 150(1991).
2. D. W. Herbert, Activated Carbon, Ferdinand Pub., 5(1962).

3. 柳井 弘, 活性炭 讀本, 日刊工業, 112-113(1976).
4. 일본특허 50-20030
5. 일본특허 51-137694
6. 柳井 弘, 吸着工學 概論, 共立出版(株), 112(1977).
7. D. Dollimore, C.T. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
8. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
9. S. Kasaoka, Y. Sakata, M. Shimada, *J. Chem. Eng. Jap.*, **18**, 426(1985).