

물리적 활성화에 의한 PAN계 활성탄소섬유의 제조

임연수 · 김기원 · 정승훈 · 김기덕 · 정윤중

명지대학교 세라믹·화학공학부
(1999년 4월 16일 접수)

Preparation of PAN-based Activated Carbon Fibers by Physical Activation

Yun Soo Lim, Ki Won Kim, Seung Hoon Jung, Gi Duk Kim
and Yoon Jung Chung

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University
Kyunggi-Do 449-728, Korea
(Received April 16, 1999)

초 록

활성탄소섬유는 입상 활성탄에 비해 빠른 흡·탈착 속도와 높은 흡착량을 갖기 때문에 흡착제, 촉매, 분자체와 같은 환경 신소재로서 큰 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 안정화 PAN계 탄소섬유를 수증기와 CO₂를 이용한 물리적 활성화에 의해 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였고, 비표면적, 요오드 흡착량, 세공구조 등을 측정하였다. 수증기 활성화에서 77%의 burn-off에서 비표면적이 1019 m²/g을 나타내었고, 반면에 CO₂ 활성화에서는 52%의 burn-off에서 7168 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄소섬유가 제조되었다. 그러나, 비슷한 burn-off에서는 CO₂로 활성화한 경우에서 세공용적이 0.37 cc/g이고, 요오드 흡착량이 1589 mg/g으로서 수증기 활성화보다 더 큰 세공용적과 요오드 흡착량을 나타내었다. 또한 제조된 활성탄소섬유의 질소 흡착등온선들은 Brunauer-Deming-Deming-Teller의 분류에 따르면 모두 type I으로 주로 미세공들로 이루어져 있음을 알 수가 있었다.

ABSTRACT

In this study, activated carbon fibers were prepared from PAN-based carbon fibers by physical activation with steam or carbon dioxide. The variations in specific surface area, amount of iodine adsorption and pore size distribution of the activated carbon fibers after the activation process were discussed. In steam activation, BET surface area of about 1019 m²/g was obtained after 77% burn-off, while carbon dioxide activation produced ACF with 694 m²/g of BET surface area after 52% burn-off. However, carbon dioxide activation produced, at a similar degree of activation, higher micropore volume(0.37 cc/g) and amount of iodine adsorption(1589 mg/g) than steam activation. Nitrogen adsorption isotherms for PAN based activated carbon fibers that prepared by physical activation were of type I in the Brunauer-Deming-Deming-Teller classification

Key words : PAN-based activated carbon fiber, Specific surface area, Iodine adsorption, Pore size distribution

1. 서 론

새로운 세기의 전개를 눈앞에 두고 있는 지금, 에너지 문제와 더불어 환경문제가 초미의 관심사가 되고 있다. 최근에 이르러서 기능성의 환경소재를 이용한 청정기술 분야에 대한 관심이 증대되고 있으며, 각종 대기오염물질의 정화기능과 폐수처리와 같은 수질오염물질의 정수작용을 하는 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴

산업용의 입상활성탄소(Granular Activated Carbon, GAC)는 석탄이나 석유, 펫트, 야자각 등과 같은 물질로부터 제조되었다. 활성탄의 높은 흡착능은 그들 내부의

기공과 기공부피 및 기공분포도에 큰 영향을 받는다. 실제로 기공의 형태는 채택된 원료의 종류와 활성화 방법등에 따라 크게 변한다.¹⁾

현재까지 여러 분야에서 분리나 정제를 위하여 GAC가 많이 이용되어 왔으나, GAC는 흡착설비의 대형화, 장치운전시의 편류(channeling) 현상과 압력손실의 큰 단점이 있다. 또한 활성탄소의 내부로 갈수록 세공이 작아져 이 미세공까지 도달하는데 긴 시간이 걸리기 때문에 흡착속도가 느리고, 세공크기의 분포가 광범위해서 미량 물질의 흡착분리나 다성분 혼합물의 선택적 흡착에 한계를 보이고 있다. 따라서 흡착능력이 월등히 우수하고 사

용하기 편리하며 재생성이 우수한 새로운 흡착제가 요구되기 시작하였다. 최근에는 이러한 요구를 충족시켜주며 흡착성능과 가공성에 있어서 뛰어난 흡착제로 섬유상 활성탄인 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)가 주목받고 있다.¹⁾

활성탄소섬유는 입상이나 분말 활성탄에 비하여 비표면적이 월등히 크며, 여러 가지 독특한 특성을 가지고 있어 매우 우수한 새로운 타입의 흡착제라고 알려지자 여러 가지 섬유 프리커서로부터 제조되었는데, 셀룰로오스계 섬유를 원료로 해서 제품화된 것이 최초이며 그 후 페놀계 섬유, PAN계 섬유 및 피치계 섬유로부터의 활성탄소섬유 제조에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 프리커서에 따라 활성화한 후 발달된 미세기공의 구조나 크기분포, 비표면적이 다르고 흡착능력도 다르다. 또한 같은 프리커서라도 활성화가스의 종류 및 유량 변화에 따라 발달되는 미세기공의 구조와 크기분포가 달라지므로 섬유의 활성화에 따른 표면의 변화, 미세기공의 구조와 크기분포가 관심 있는 연구대상이 되고 있으며, 동시에 제조조건에 따른 흡착력의 차이도 미세기공의 구조나 크기와 관련되어 조사되고 있는 중이다.^{2,3)} 특히 PAN계 활성탄소섬유는 높은 질소함량을 갖고 있어서 이를 이용한 각종 배기가스의 탈황축매로서 주목을 받고 있으며 이에 대한 연구 결과도 발표되고 있다.^{2,4)}

본 연구에서는 이 점을 중시하여 안정화 PAN 섬유를 탄화하여 이를 수증기와 CO₂ 가스로 활성화하여 활성화제에 따른 ACF의 비표면적 변화와 요오드 흡착력 및 세공분포에 관하여 조사하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 활성탄소섬유의 제조

본 실험에 사용된 원료는 태광산업(주)에서 제조된 안정화 PAN 섬유를 시료로 사용하였다. 안정화 섬유 5g을 900°C에서 1시간 동안 탄화를 하였으며, 탄화로의 승온 속도는 5°C/min이고 불활성 분위기를 유지하기 위하여 질소가스를 500 ml/min으로 흘리면서 수행하였다. 이렇게 제조된 탄소섬유를 900°C에서 수증기와 CO₂ 가스로 1시간동안 활성화하였다. 여러 등급의 활성탄소섬유를 얻기 위하여 활성화가스의 양을 변화시켜 그에 따른 결과를 관찰하였다.

수증기 활성화의 경우 활성화로의 승온 속도는 10°C/min이고 활성화 온도인 900°C까지는 탄소섬유의 산화방지를 위해 불활성 분위기를 유지하다가, 900°C에서 carrier gas인 질소가스를 150 ml/min으로 고정시킨 후 제조된 수증기와 함께 활성화로 안으로 투입하여 활성화하였다. 활성화 가스인 수증기는 증류수를 미량펌프를 이

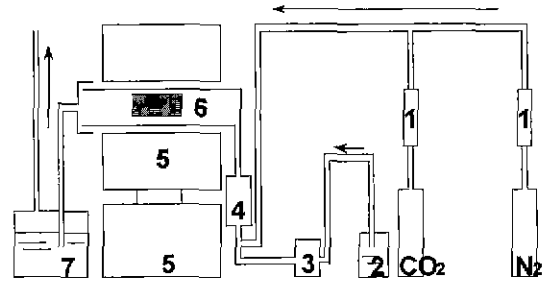


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus, 1. Flow meter, 2. H₂O, 3. Peristaltic pump, 4. Gas mixing and preheating mantle, 5. Activation furnace, 6. Sample pot and 7. Absorber.

용하여 스텐레스 스틸로 제작된 히팅 맨틀에 투입하여, 이곳에서 전량 수증기로 만들어지게 하였다. 1시간 동안의 활성화가 끝나면 산화방지를 위하여 질소가스를 사용하여 완전히 냉각될 때까지 계속 불활성 분위기를 유지하였다

CO₂ 활성화의 경우 최초 탄소섬유의 산화를 막기 위해 활성화 온도인 900°C까지는 순수한 질소가스를 150 ml/min으로 투입하였고, 활성화온도인 900°C에서 1시간 동안 CO₂ 가스를 100~210 ml/min 투입하여 활성화를 수행하였다. 1시간 동안의 활성화를 끝내고 나면 다시 순수한 질소가스를 150 ml/min 투입하여 상온까지 냉각하였다. Fig. 1에 본 실험에 사용된 활성화장치의 개략도를 나타내었다.

2.2. 물성측정⁵⁾

제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착곡선은 surface area and pore size analyzer(Autosorb-I, Quantachrome Corporation, U.S.A.)를 이용하여 77K에서 N₂를 흡착시킨 후 구하였으며. 비표면적은 다중점 BET법에 의하여 측정하였으며, 세공 직경(pore diameter)과 미세공용적(micropore volume)은 Dubinin-Radushkevich(DR) 식과 Dubinin-Astakhov(DA) 식 및 Horvath-Kawazoe(HK) 식을 이용하여 얻었으며, 미세공분포(pore size distribution)는 Dubinin-Astakhov(DA) 식과 Horvath-Kawazoe(HK) 식을 이용하여 구하였다. 요오드 흡착력은 한국공업규격 KS-1802에 의거하여 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비표면적의 변화

Table 1에 다중점 BET법에 의한 비표면적과 de Boer의 t-plot⁶⁾에 의한 총비표면적을 내부표면적(internal surface area) 및 외부표면적(external surface area)으로 분리하여

Table 1. Specific Surface Area(S_{BET}), Burn-off, External Surface Area(S_{EXT}) and Internal Surface Area (S_{INT}) of ACFs Measured by BET and t-Method

| Sample | H ₂ O (m/ht) | Burn-off (%) | S_{BET} (m ² /g) | S_{EXT} (m ² /g) | S_{INT} (m ² /g) |
|--------|--------------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| H-1 | 0.7 | 37 | 371.3 | 125.6 | 245.7 |
| H-2 | 1.2 | 41 | 496.8 | 207.4 | 289.4 |
| H-3 | 1.6 | 51 | 751 | 240.1 | 510.9 |
| H-4 | 2.0 | 61 | 931.1 | 372.2 | 558.9 |
| H-5 | 2.4 | 77 | 1019 | 537.6 | 481.4 |
| Sample | CO ₂ (ml/min) | Burn-off (%) | S_{BET} (m ² /g) | S_{EXT} (m ² /g) | S_{INT} (m ² /g) |
| C-1 | 100 | 27 | 396.7 | 99.46 | 297.24 |
| C-2 | 120 | 32 | 556.8 | 161.4 | 395.4 |
| C-3 | 150 | 40 | 580.6 | 202.1 | 378.5 |
| C-4 | 170 | 52 | 716.8 | 238.5 | 455.5 |
| C-5 | 190 | 33 | 378.4 | 87.06 | 291.34 |
| C-6 | 210 | 25 | 371.6 | 86.47 | 285.13 |

정량화하였다. 일반적으로 t-plot에서 얻어지는 내부표면적과 외부표면적의 합은 BET법으로 구한 비표면적보다 큰 것이 보통이나 분석기의 특성상 보정이 되어 같은 값으로 표시되었다.

먼저 H₂O를 활성화가스로 하여 제조된 활성탄소섬유의 경우를 보면(H-1~H-5), H₂O의 양이 증가할수록 burn-off의 증가와 함께 비표면적도 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 질소(150 ml/min으로 일정)에 대한 수증기의 함량(활성화가스의 농도)이 클수록 비표면적이 증가함을 알 수 있었다. 또한, 내부 비표면적과 외부 비표면적의 변화를 보면 활성화 가스의 양이 많아질수록 외부 비표면적은 점차 증가하는 경향을 나타내지만 내부 비표면적은 H-4에서 최대값을 나타내고 이후 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 지나친 활성화가스의 농도로 인하여 세공벽들의 파괴가 일어나서 미세공들이 급격하게 감소하였고 주로 표면 burn-off가 일어났기 때문이라고 판단된다.⁹⁾

다음 CO₂를 활성화가스로 하여 제조된 활성탄소섬유의 경우를 보면(C-1~C-6), CO₂의 양이 증가할수록 burn-off의 증가와 함께 그 비표면적은 커지나 C-4 시편부터는 burn-off가 다시 감소하고 비표면적도 낮아지는 경향을 나타내었다. C-4 시편부터 산화반응이 지연되는 것은 반응물(CO₂)과 생성물(CO)의 상대분압으로 설명될 수 있다. 산화반응이 일어나기 위해서는 섬유표면에 반응기체의 흡착이 우선되어야 하는데 기체의 유량이 크면 높은 반응기체의 분압(P_{CO₂}) 때문에 흡착속도가 커지므로 반응

초기의 섬유 산화속도는 빨라진다. 그러나 반응초기에 생성된 pore site에서 계속되는 산화반응으로 인하여 반응생성물의 분압(P_{CO})이 높아지게 되고 기공으로부터 빠져 나오지 못한 반응생성물이 반응기체의 흡착을 방해하기 때문에 후기 산화반응이 지연되어 위와 같은 결과가 나왔다고 판단되며 일반적으로 600°C 이하에서는 반응생성물이 주로 CO₂이고 그 이상의 고온에서는 CO가 주생성물로 알려져 있다.¹⁰⁻¹¹⁾ 내부 비표면적과 외부 비표면적의 변화를 보면, H₂O 활성화와는 달리 비표면적이 최대인 점에서 내부 비표면적 또한 최대값을 나타내었고 비표면적의 감소와 함께 내부 비표면적 또한 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 H₂O 활성화가 미세공을 넓혀주는데 비하여 CO₂는 주로 새로운 미세공들을 형성시키는 특성에 기인하는 것이라 할 수 있다.¹²⁾ 일반적으로 H₂O 활성화는 주로 섬유 바깥쪽에서 진행되고 CO₂ 활성화는 주로 안에서 진행되는 것으로 알려져 있는데, 이는 미세공에서의 확산계수(diffusion coefficient)가 CO₂가 H₂O보다 훨씬 크기 때문이다.¹³⁾

섬유의 burn-off량이 50% 이하인 경우 CO₂ 활성화가 더욱 효과적인 가능성이 Table 1에서 보여지고 있는데 특히 H₂O의 양이 1.2 m/hr 이하이며, CO₂ 가스의 양이 150 ml/min 이하인 경우이다. 그러나, H₂O 활성화와 CO₂ 활성화의 결과를 비교해 보면 burn-off가 충분히 일어난 50% 이상인 경우 H₂O 활성화가 더욱 높은 비표면적값을 나타내었는데, 이는 J. Alcaiz 등에⁵⁾ 의하여 발표된 H₂O가 CO₂보다 약 두 배 빠른 반응속도(gasification rate)를 가지며, CO₂ 기체분자의 크기가 19.5 nm²로 H₂O의 10.8 nm²보다 훨씬 크기 때문에 CO₂ 기체분자가 기공속으로 확산해 가는 속도가 느리고 미세기공까지 접근하기 어렵기 때문에 H₂O보다 저하된 산화속도를 갖게 되기 때문이다.^{10-12,14)} 또한 H₂O와 CO₂ 활성화시 활성화 반응생성물인 H₂와 CO는 활성화 반응을 방해하는 역할을 하게 되는데 CO 가스가 더욱 반응을 억제하기 때문에 위와 같은 결과가 나왔다고 판단된다.^{15,16)} 수증기 활성화 반응에서 생성된 수소와 CO 가스의 경우에서 수소가스는 탄소와 결합하여 CH₄로 존재하게 되어 활성화를 방해하지만 생성된 일산화탄소는 수증기와 반응하여 이산화탄소를 발생하여 활성화를 돕는다. 그러나, 이산화탄소 활성화의 경우 발생된 CO 가스는 탄소표면에 결합상태로 남아 있게되어 활성화 반응을 저해한다. 그러므로 수증기에 의한 활성화가 이산화탄소에 의한 활성화보다 용이하게 되는 것이다.

3.2. 요오드 흡착력

Fig. 2에 활성화가스의 종류에 따른 비표면적 증가에 대한 요오드 흡착량을 나타내었다. Fig. 2에 나타난 것처럼

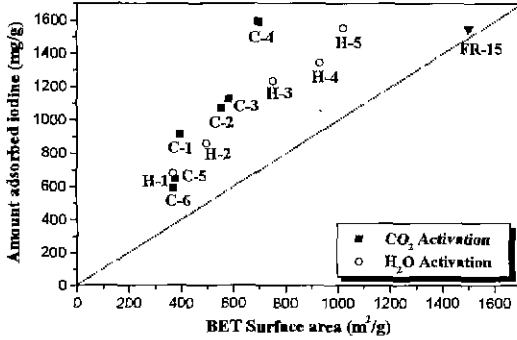


Fig. 2. Plot of amount of iodine adsorption against BET surface area.

림 대부분의 경우에서 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 또한 그림에 폐쇄수지계 탄소섬유를 활성화한 일본 Kuraray Chemical 사의 활성탄소섬유(Kuractive, FR-15)의 비표면적값과 요오드 흡착량을 함께 도시하여 비교하였다.

Kurative(FR-15)의 경우 비표면적과 요오드 흡착량이 거의 일치하는 관계를 나타내지만, 본 연구에서 제조된 시료의 경우 대체적으로 조금 더 높은 흡착량을 나타내었으며, CO₂로 활성화한 C-4 시편의 경우 가장 높은 흡착량을 나타내었다 이렇게 CO₂ 활성화에 있어서 낮은 비표면적값(694 m²/g)에도 불구하고 높은 요오드 흡착량(1589 mg/g)을 나타내는 이유는 CO₂ 활성화 특성에 따라 활성탄소섬유 내부에 새로운 미세공들이 형성되고 이것들이 서로 연결되어 요오드 흡착이 잘 이루어질 수 있기 때문으로 판단된다. 수증기 활성화와 달리 CO₂ 활성화에서는 존재하던 미세공의 증가는 새로운 작은 기공(pores)의 창조에서부터 시작되는데 이것은 탄소섬유 표면에 존재하던 산소표면기(oxygen surface groups)의 형성과 분해에 의해 일어나기 때문이다.¹⁷⁻¹⁸⁾

이렇듯, 활성탄소섬유의 미세공들은 활성탄소와 달리 모두 섬유의 표면에 노출되어 있기 때문에 흡착질의 확산 저항을 무시할 수 있으며 다만 미세공 체적채움(micropore volume filling)⁸⁾에 의하여 신속하게 흡착된다. 이렇게 때문에, 활성화가스의 종류나 농도 등의 활성화 조건을 잘 조절하면 미세공의 크기분포와 총세공부피가 다른 여러 등급의 흡착능력을 갖거나 혹은 혼합물의 선택적 분리 기능을 가진 활성탄소섬유를 제조할 수 있으리라 생각되어진다.

3.3. 등온 흡착 곡선 및 세공 구조

흡착의 정량적 표현으로 일정한 온도에서 기체압력에 대해 그 때의 흡착량을 나타낸 것을 흡착등온선이라고 하며 일반적으로 흡착제의 미세공도(degree of micropore)

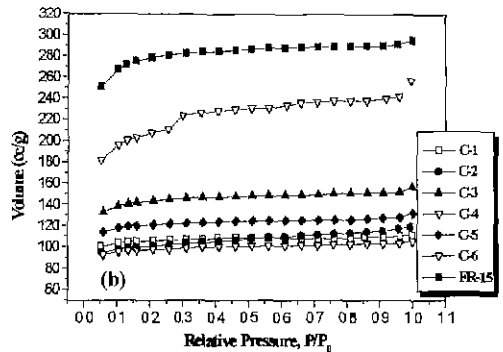
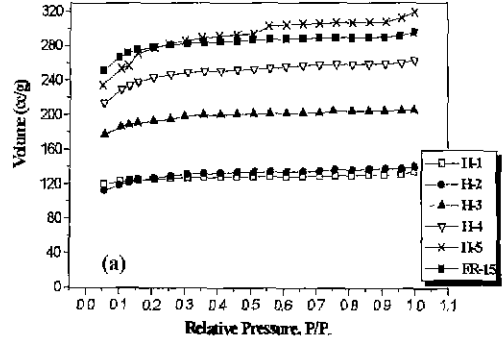


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherm of ACFs at 77K; (a) H₂O activation and (b) CO₂ activation.

를 알기 위해서는 기체의 흡착량을 추정하게 된다 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유들의 흡착등온선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 나타나듯이 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온선들은 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)의⁸⁾ 분류에 따르면 모두가 type I로 나타나고 있다. Type I의 흡착등온선들은 미세공들을 많이 가지고 있고 상대적으로 아주 적은 외부 비표면적을 소유하고 있음을 나타내는 것으로 이는 흡착에 사용되는 대부분의 세공부피가 미세공에 의한 것이기 때문이다. 또한 그림에서 type I 곡선의 앞부분은 미세공 체적채움(micropore volume filling) 이론⁸⁾에 의한 것이고, 시료의 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분의 기울기는 미세공이 아닌 표면(mesopore나 macropore 및 외부 표면을 다 포함)에서의 다층 흡착에 기인하는 것이다.

Fig. 4와 Fig. 5에 Dubinin-Astakhov(DA) 식⁹⁾과 Horvath-Kawazoe(HK) 식¹⁰⁾에 의한 미세공 분포를 나타내었다.

Fig. 4를 보면, burn-off가 증가함에 따라 기공크기와 세공부피 그리고 기공분포의 폭도 증가하는 것으로 보아 미세공뿐만 아니라 중세공들도 발달하게 됨을 알 수 있으며, Horvath-Kawazoe(HK) 식에 의한 미세공 분포를 나타낸 Fig. 5를 보아도 burn-off의 증가에 따라 활성화가 많이 진행되어 세공부피도 증가하며, 특히 H₂O를 활

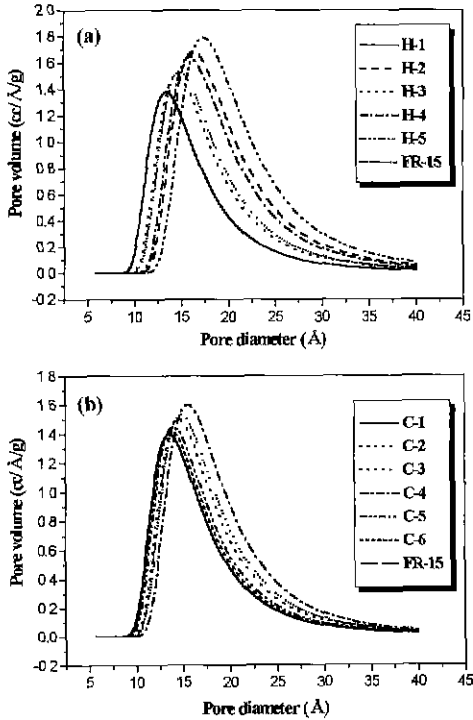


Fig. 4. Pore size distribution of ACFs (DA method); (a) H₂O activation and (b) CO₂ activation.

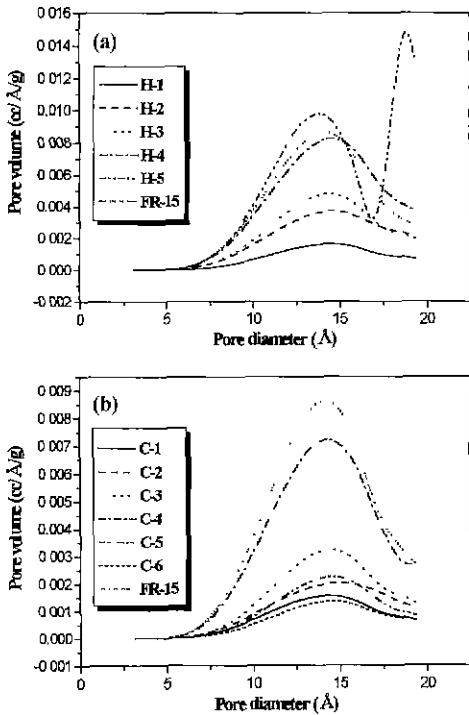


Fig. 5. Pore size distribution of ACFs (HK method); (a) H₂O activation and (b) CO₂ activation

Table 2. Characteristics of Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers. (D : pore size, V : pore volume)

| Sample | Dubinin-Radushkevich | | Dubinin-Astakhov | Horvath-Kawazoc |
|--------|----------------------|---------|------------------|-----------------|
| | D(Å) | V(cc/g) | D(Å) | V(cc/g) |
| H-1 | 26.04 | 0.2019 | 13.4 | 0.1929 |
| H-2 | 29.66 | 0.2125 | 13.6 | 0.1918 |
| H-3 | 33.24 | 0.3160 | 14.6 | 0.2949 |
| H-4 | 38.22 | 0.4006 | 16 | 0.3681 |
| H-5 | 45.58 | 0.4751 | 17.4 | 0.4168 |
| Sample | Dubinin-Radushkevich | | Dubinin-Astakhov | Horvath-Kawazoc |
| | D(Å) | V(cc/g) | D(Å) | V(cc/g) |
| C-1 | 23.99 | 0.17 | 13.6 | 0.1632 |
| C-2 | 26.74 | 0.1967 | 14.5 | 0.1676 |
| C-3 | 31.94 | 0.2341 | 14.6 | 0.2195 |
| C-4 | 46.72 | 0.3682 | 15.6 | 0.314 |
| C-5 | 31.1 | 0.1962 | 14 | 0.186 |
| C-6 | 29.46 | 0.1593 | 13.8 | 0.1501 |

성화 가스로 하여 77%의 burn-off에서 제조된 H-5의 경우 약 13.5 Å 부근과 18.5 Å 부근에서 두 개의 높은 세공부피를 갖는 것으로 보아 미세공과 함께 중세공들이 많이 분포되어 있음을 알 수가 있다. 이는 수증기 활성화는 CO₂ 활성화와 달리 새로운 미세공의 발달보다는 존재하던 미세공 내부에서부터 활성화가 일어나 그들의 평균 크기와 부피가 늘어나기 때문이다. 그러므로 수증기 활성화의 경우 미세공의 개수가 줄어들고 중세공들의 개수가 늘어나는 그런 현상을 나타낸다.¹⁷⁾

Table 2에 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유들의 세공 크기 및 세공부피를 나타내었다. 약 50% 정도의 비슷한 burn-off에서 제조된 활성탄소섬유(H-3, C-4)의 세공크기와 세공부피를 보면, CO₂로 활성화한 C-4의 경우 세공크기가 46.72 Å이고 세공부피가 0.37 cc/g(DR method)으로 H₂O로 활성화한 H-3시편에(33.24 Å, 0.32 cc/g) 비해 월등히 높아 CO₂로 활성화할 경우 활성탄소섬유 내부에 새로운 미세공들이 형성되며 요오드 흡착이 충분히 이루어질 수 있는 세공들이 형성되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 안정화 PAN계 탄소섬유를 수증기와 CO₂를 이용한 물리적인 활성화법에 의해 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였고, 비표면적과 요오드 흡착력을

측정하고 세공구조의 분석을 통하여 그 특성을 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. H₂O 활성화와 CO₂ 활성화의 결과를 비교해 보면 H₂O 활성화가 더욱 높은 비표면적값을 나타내었는데, 이는 CO₂ 기체분자의 크기가 19.5 nm²로 H₂O의 10.8 nm² 보다 훨씬 크기 때문에 CO₂ 기체분자가 기공 속으로 확산해 가는 속도가 느리고 미세공까지 접근하기 어렵기 때문에 H₂O보다 저하된 산화속도를 갖게 되기 때문이며, H₂O와 CO₂ 활성화시 반응생성물인 H₂와 CO는 활성화 반응을 방해하는 역할을 하게 되는데 CO gas가 더욱 반응을 억제하게(inhibition) 되기 때문이라 할 수 있다. 섬유유의 burn-off량이 50% 이하인 경우 CO₂ 활성화가 더욱 효과적인 가능성이 보여지고 있는데 특히 H₂O의 양이 1.2 ml/hr 이하며, CO₂ 가스의 양이 150 ml/min 이하인 경우이다. 그러나, H₂O 활성화와 CO₂ 활성화의 결과를 비교해 보면 burn-off가 충분히 일어난 50% 이상인 경우 H₂O 활성화가 더욱 높은 비표면적값을 나타내었다.

2. 섬유의 강도를 유지할 수 있는 약 50%의 burn-off에서 제조된 활성탄소섬유의 특성을 비교해보면, CO₂를 활성화가스로 하여 제조된 활성탄소섬유가 가장 높은 요오드 흡착량을 나타내었으며 이는 CO₂로 활성화할 경우 섬유의 내부(internal part)에 많은 미세공들이 발달하게 되어 요오드 흡착이 충분히 이루어질 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. S. Motoyuki, "Activated Carbon Fiber: Fundamentals and Application," *Carbon*, **32**(4), 577-586 (1994).
2. S. Kishimori, K. Kuroda, S. Kawano, I. Mochida, Y. Matsumura and M. Yoshikawa, "Oxidative Removal of SO₂ and Recovery of H₂SO₄ over Polyacrylonitrile-based Active Carbon Fiber," *Energy and Fuel*, **8**(6), 1337-1340 (1994).
3. M. A. Daley, C. L. Mangun, J. A. Debarr, S. Raha, A. A. Lizzio, G. L. Donnals and J. Economy, "Adsorption of SO₂ onto Oxidized and Heat-treated Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **35**(3), 411-417 (1997).
4. I. Mochida, "SO₂ Removal Activity and its Regeneration of Polyacrylonitrile-based Active Carbon Fiber," *The Chem. Soc. of Japan*, **12**, 1429-1434 (1992).
5. J. Alcañiz-Mongc, D. Cazorla-Amorós, A. Inares-Solano, S. Yoshida and A. Oya, "Effect of the Activating Gas on Tensile Strength and Pore Structure of Pitch-based Carbon Fibers," *Carbon*, **32**(7), 1277-1283 (1994).
6. T. H. Ko, P. Chuanaradul, C. K. Lu and C. H. Lin, "The Effects of Activation by Carbon Dioxide on the Mechanical Properties and Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **30**(4), 647-655 (1992).
7. Z. Ryu, J. Zheng and M. Wang, "Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **36**(4), 427-432 (1998).
8. S. Lowell, J. E. Shields, Part I. Theoretical in Powder Surface Area and Porosity, pp 3-150, Chapman & Hall, London, 1991.
9. I. Martin-Gullon, M. Jagtoyen, G. Kimber and F. Derbyshire, "Activated Carbon Fibers from PAN. I: Steam and KOH activation," *Extended Abstracts Carbon* **97**, 120-121, (1997).
10. 노재승, 서동수, "탄소섬유의 산화반응," *요업기술*, **12**(3), 192-197 (1997).
11. 노재승, 서동수, "CO₂ gas 및 공기중에서 피치계 탄소섬유의 산화거동," *한국재료학회지* **7**(2), 121-128 (1997)
12. F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and M. T. González "The Use of Steam and CO₂ as Activating Agents in the Preparation of Activated Carbon," *Carbon*, **33**(1), 15-23 (1995).
13. P. L. Walker, Jr., L. G. Austin and N. P. Nandi, "Activated Diffusion of Gases in Molecular-Sieve Materials," pp. 257-361 in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 2, Edited by P. L. Walker, Jr., Dekker, New York, 1966.
14. H. J. Muhlen, K. H. Heek and H. Jungten, "Kinetic Studies of Steam Gasification of Char in the Presence of H₂, CO₂ and CO," *Fuel*, **64**(7), 944-949 (1985).
15. P. L. Walker, Jr., R. L. Taylor and J. M. Ranish, "An Update on the Carbon-Oxygen Reaction," *Carbon*, **29**(3), 411-421 (1991).
16. K. J. Hutinger, "Mechanism of Water Vapor Gasification of Carbon-A new model," *Carbon*, **24**(6), 705-713 (1986).
17. A. Bagreev and J. Lahaye, "Development of Microporosity in Synthetic Active Carbons by Activation of Steam and Carbon Dioxide," *Carbon '97, 23rd Biennial Conference on Carbon*, The Am. Carbon Society, Vol. I. Penn. St. University, pp. 86-87 (1997).
18. M.T. Gonzalez, A. Sepulveda-Escribano, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, "Micropore Size Distribution of Activated Carbons Prepared with Carbon Dioxide and Steam," *Carbon '95, 22nd Biennial Conference on Carbon*, The Am. Carbon Society, Univ. of Cal. at San Diego, pp 406-407 (1995)