

Chemical Activation Characteristics of Pitch-Based Carbon Fibers by KOH

Jeen-Seok Jang*[◆], Young-Seak Lee, In-Ki Kim** and Going Yim*

Dept. of Material Eng., Paichai University, Taejon 302-735, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea

**Dept. of Material Eng., Hanseo University, Chungnam 356-820, Korea

◆e-mail: jsjang@digital.smba.go.kr

(Received April 29, 2000; accepted June 22, 2000)

Abstract

Naphtha cracking bottom oil was reformed with heat treatment and then spun at 310°C. These pitch-based carbon fibers were carbonized at 1000°C after oxidation at 280°C, for 90 min. These fibers were chemically activated with molar ratio of KOH/CF (1 : 1) at different temperatures (250~900°C) for 1 hr. The process of activation was characterized with DTA, TGA, BET surface area and pore size distribution. The activation of fibers by KOH was performed by several process. One is the reduction process that carbon fiber was reacted with K₂O produced from dehydration process above 400°C. The other is the process that K₂CO₃ was directly reacted with carbon fiber. At 800°C, the activation was performed by catalyzed mechanism that K₂O was obtained from the reaction of metal potassium with CO₂, then was changed to K₂CO₃. At 870°C, the activation was also observed that activation mechanism was promoted by metal catalyst with CO₂ from decomposition of K₂CO₃. The specific surface area of prepared activated carbon fibers was dependent on the activation mechanism. The specific surface area was in the range of 1519~2000 cm²/g and was the largest prepared at 870°C. The pores developed were mostly micropores which was very narrow and uniform. The total pore volume was 0.58~0.77 cm³/g.

Keywords : Chemical Activation, Carbon Fibers, KOH.

1. 서 론

대기오염 물질 중 황화합물, 질소화합물 그리고 휘발성 유기화합물은 배출량이 많을 뿐만 아니라 인체와 지구환경 및 생태계에 미치는 영향이 커서 전 세계적으로 효과적인 제거가 요구된다. 특히 방향족 탄화수소류인 VOC 물질을 제거할 수 있는 여러 가지 방법 중 활성탄을 이용한 흡착처리기술은 가장 현실적인 방법이며 더욱 개선된 활성탄 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1~3].

최근에는 KOH, K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃, AlCl₃, ZnCl₂, MgCl₂, H₃PO₄ 등을 이용한 화학적 활성화법(chemical activation)에 많은 연구가 진행되고 있다[4-12]. Jagtoyen 등[13]은 야자각에 인산을 함침시키고 탄화과정과 활성화과정을 동시에 시행하여 활성탄을 제조하면 인산농도가 85%, 열처리온도 450°C 일 때 비표면적 2000 m²/g로 최고치를 나타냈으며 이때 세공 크기는 6Å 이하로 대부분 미세공이 형성되었음을 보고하였다. Otowa 등[14]은 3~6 mesh 야자각을 중량비로 수배의 KOH와 혼합한 후 질소분위기, 400°C에서 탈수화 반응을 시키고 500~900°C까지 변화시키면서 활성화하였다. 이때 KOH 중량비가 4, 활성화온도 800°C일 때 비표면적이 3000 m²/g으로 최대치를 나타내었으며 활성화온도 900°C에서 오히려 2000 m²/g 감소한다고 보고하였다. 그 후, Hu 등[15]은 호도껍질을

KOH(25~100 wt%)에 혼합하여 300°C에서 3시간 탈수소화 반응시키고 500~900°C에서 활성화하였을 때 800°C에서는 969 m²/g, 900°C에서 1346 m²/g으로 오히려 증가한다고 하였다. Otowa와 Hu는 금속 K가 용융되어 증발되면서 활성화를 진행하는 이론은 일치하는데 최적 활성화온도는 서로 다르게 보고가 되었다. 또한 Do[16]는 bituminous coal을 KOH로 활성화할 경우 최대 활성화온도는 800°C이었고 비표면적은 약 900 m²/g이었으며 KOH 중량비에 따라서 세공 크기는 거의 변화가 없음을 보고하였다.

최근에는 탄소섬유를 이용하여 많은 활성화연구[17-20]가 이루어지고 있다. Mochida 등[21]은 chopped fiber에 KOH를 혼합하고 600~900°C에서 유지시간을 1~7시간 변화시키면서 활성화 한 결과 KOH/CF 4 : 1(CF : Carbon fiber), 유지시간 1시간, 800°C에서 비표면적이 2255 m²/g으로 가장 좋게 나타났다고 보고하였다. 그러나 KOH가 활성화에 미치는 영향에 대한 메커니즘을 밝히지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 국산 납사 잔사유(Naphtha cracking bottom oil)를 이용하여 탄소섬유를 제조한 다음, KOH로 활성화하여 활성탄소섬유를 만드는 동안 DTA와 TGA를 통하여 활성화 과정 및 BET 비표면적과 기공크기와 분포를 조사하여 KOH가 활성화에 대한 메커니즘과 활성화 최적조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 탄소섬유 제조

(주)SK의 납사잔사유로부터 개질반응을 통하여 등방성 프리커서 핏치(연화점 260°C)를 제조하고, 이를 일반적인 제조 공정 즉, 용융방사 후 산화, 탄소화 과정을 거쳐 범용 탄소섬유 제조하였으며, 그 순서는 다음과 같다[22]. 등방성 프리커서 핏치를 실린더에 30 g 넣고 질소 분위기를 유지한 상태에서 정해진 방사 온도까지 가열하였다. 방사기 온도는 10°C/min 이하로 서서히 증가시켰으며 연화점보다 약 50°C 높은 온도인 310°C를 유지하면서 2~5 kg/cm²의 질소압을 이용하여 방사하였다. 섬유상으로 방사되어진 핏치섬유는 권취기를 이용하여 2 m/sec의 권취속도로 감는다. 사용된 spinneret의 capillary 직경은 0.5 mm이고, capillary의 장경비는(L/D)는 2였다. 권취가 끝난 후 섬유를 7~8 cm 길이로 잘라 stainless steel 망 위에 펼쳐 산화로에 넣고 280°C, 공기 분위기에서 60분 안정화하였다. 산화로의 승온은 1°C/min로 시행하였으며, 산화된 섬유를 1000°C에서 30분 동안 질소분위기에서 탄화하여 탄소섬유를 제조하였고, 이를 활성화 실험의 재료로 사용하였다.

2.2. 탄소섬유의 활성화

KOH는 시약급(일본, Junsei chemical Co., Ltd)을 사용하였다. 탄소섬유를 활성화하기 위하여는 각각을 탄소섬유 3 g씩 취하여 알루미늄 보트에 넣는다. 제조한 탄소섬유는 KOH와의 물비가 1 : 1이 되도록 취하여 50 ml의 증류수와 함께 알루미늄 보트에 넣고, 24시간 동안 침지한 후 꺼내어 100°C의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시켰다. 건조된 시료는 데시케이터에서 보관하였다가 약 1 g을 취한 다음, Fig. 1과 같은 석영 관상로에 넣고 질소가스를 180 ml/min으로 흘려주면서 승온속도 5°C/min로 250, 400, 750, 800, 830, 845, 870, 900°C까지 승온한 후 60분 동안 활성화시켰다. 활성화된 탄소섬유는 표면에 붙어있는 K성분을 제거하기 위하여 여액의 pH가 중성에 도달할 때까지 증류수로 충분히 세척하였다. 세척이 이루어진 활성화탄소섬유는 100°C의 건조기에서 완전히 건조한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.3. 분석 방법

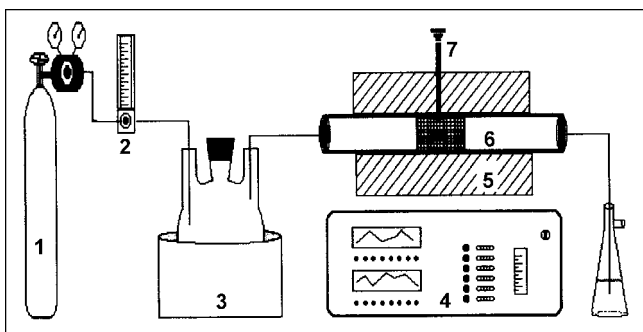


Fig. 1. Schematic diagram of carbon and graphite fibers activation apparatus. 1. N₂ gas bomb, 2. Flowmeter, 3. Dehumideter, 4. Temperature controller, 5. Furnace, 6. Quartz tube, 7. Thermocouple

열분석: KOH로약품 활성화한 활성화탄소섬유의 탄소수율, 공기산화 시험 및 활성화시 온도에 따른 변화가 열분석기 (General V2.2A DuPont Model 9000, USA)를 사용하여 분석되었다. 탄소수율은 질소 분위기로 상온에서 1100°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열했을 때의 분해개시 온도 및 무게감소율을 측정하여 계산하였다. 공기산화 시험은 상온에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 공기를 50 ml/min 주입하면서 산화개시온도와 무게감량 등을 측정하여 수행하였다. 또 활성화 온도에 따른 열적거동은 상온에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하면서 검토하였다.

BET측정: 등온흡착곡선은 BET 비표면적 측정장치 (Autosorb-1, model As-1, Quantachrome, USA)를 이용하여 질소를 흡착하여 구하였다. 활성화하여 얻은 활성화탄소섬유를 197°C에서 15시간 이상 고진공 상태(10⁻³ atm)에서 시료의 세공에 들어있는 모든 물질들을 제거한 후 -196°C에서 질소를 소량씩 주입하고 각 상대압력에서 30분 이상의 흡착시간을 주어 충분히 평형상태가 되도록 하여 질소의 등온흡착곡선의 비표면적, 세공용적, 기공 크기 등을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KOH의 열분석

본 연구에서 활성화제로 사용한 KOH의 열처리온도에 따른 특성을 알아보기 위하여 질소분위기에서 1000°C까지 DTA와 TGA 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. KOH는 비교적 간단한 화합물임에도 불구하고 복잡한 열분석 결과가 얻어졌다. 즉, 200°C 부근에서 350°C까지 중량감소가 비교적 크게 일어났다가 400°C 부근까지는 완만하게 중량감소를 일으키고 있다. 이후 600°C까지는 오히려 중량이 약간 증가하다가 650°C 부근을 지나면서 중량감소가 급격히 일어나는 것을 볼 수 있다. DTA곡선에 따르면 250°C 부근에서 강한 발열반응이 시작되는데 이는 전형적인 KOH의 탈수에 의한 결과이다[14]. DTA 곡선에서 400°C까지 발열피크를 형성하였고 TG 분석결과에서 이 온도까지 중량감소가 일어났던 점을 비추어 볼 때 KOH는 비교적 넓은 범위의 온도에 걸쳐서 탈수반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다.

한편 500°C를 지나서 600°C 이상이 되면 DTA분석 결과에

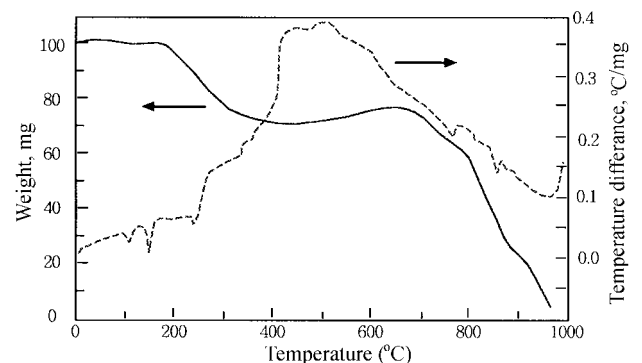


Fig. 2. DTA and TG curves of the KOH.

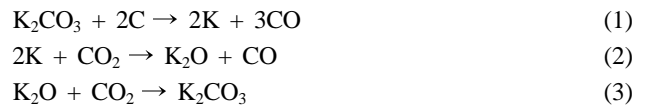
서는 열흐름이 눈에 띄게 감소하는데 이는 탈수반응에 의해 형성된 산화칼륨이 다시 금속칼륨과 산소로 분해하는 과정 ($K_2O \rightarrow 2K + 1/2O_2$)으로 판단된다[16]. TG 곡선에서도 650°C에서부터 중량감소가 크게 일어나기 시작하여 이를 확인할 수 있었다. 760°C에 이르렀을 때 작은 흡열피크가 나타났는데 이는 금속 K의 용점 760°C과 일치한다[14]. K_2O 의 환원에 의해 생성된 금속칼륨이 용해과정을 거치고 있었음을 알 수 있었다. 850°C에 이르면 날카로운 흡열피크가 다시 나타나는데 이는 K_2CO_3 의 분해반응 결과로 판단된다[14]. KOH는 CO_2 와 강한 반응성을 보이는데 열분석이 이루어지기 전 일부의 KOH가 CO_2 와 반응하여 안정한 K_2CO_3 를 생성하였다가 850°C 부근에서 분해하기 때문에 나타난 것으로 생각된다.

3.2. KOH에 의한 탄소섬유 활성화과정의 열분석

Fig. 3은 본 연구에서 제조된 탄소섬유와 KOH를 1:1 mol 비로 혼합한 시료에 대하여 질소 분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 올리면서 행한 DTA, TG 분석 결과이다. 100°C 부근에서의 피크는 탄소섬유 표면에 부착된 자유수가 증발하면서 나타난 흡열 피크이다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 300°C 부근에서의 피크는 KOH가 탈수반응을 일으켜 H_2O 와 K_2O 로 분해되는 발열피크이다. TG곡선에서도 H_2O 의 이탈에 따른 중량감소가 나타나고 있는 것을 볼 수 있었다. 700°C까지 H_2O 이외에 CO나 CO_2 가 방출되고 있다고 판단된다. Bansal[23] 등에 따르면 탄소섬유 자체를 열처리할 때 저온에서는 주로 CO_2 가 고온영역에서는 CO가 방출된다고 하였고 Figueiredo[24]의 연구결과에서도 유사한 보고를 찾아볼 수 있다. 공기 중에서 산화 처리된 탄소섬유를 진공 중에서 열처리하면 800°C까지도 CO_2 가 방출되었으며 CO는 300°C부터 방출을 시작하여 700°C를 정점으로 많은 양의 CO를 방출하는 것을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서 700°C까지 중량감소가 일어나는 것은 탈수 이외에 이러한 탄소산화물의 방출이 그 원인이라고 볼 수 있겠다. 그렇지만 탄소산화물의 방출에도 불구하고 TG분석에서 중량감소가 크게 나타나지 않은 것은 방출되는 CO_2 의 일부가 KOH의 탈수에 의해 형성된 K_2O 와 반응하여 K_2CO_3 를 형성했기 때문으로 판단된다. 탈수에 의해 형성되었으나 CO_2 와는 반응하지 않고 남아있는 K_2O 는 700°C 이상의 온도에 도달하면 분해과정을 거쳐 금속 K와 산소를 분해하는 것으로 알려져 있는데[16] Fig. 2에서 얻어진 결과처럼 이 온도

구간에서 상당한 중량감소를 보일 것으로 생각되지만 실제 중량감소율은 매우 작게 나타났다. 즉, Fig. 2에 나타난 바와 같이 순수 KOH인 경우 650°C부터 발열반응이 일어나기 직전의 온도인 780°C까지의 중량감소율은 16.8% 이었는데, Fig. 3에서 알 수 있듯이 KOH와 탄소섬유의 혼합물의 중량 감소율은 1.2%로 었다. 물론 KOH와 탄소섬유 혼합물이므로 KOH가 차지하는 비율이 상대적으로 작은 이유도 있겠으나 KOH와 탄소섬유 혼합물의 몰비가 1:1이었다는 것을 고려해 보면 중량 감소율이 작게 나타났다는 것을 알 수 있었다. 즉 K_2O 의 환원 과정에 의해서 중량감소가 크게 일어나지 않는다는 것을 의미하는데 이는 순수 KOH에서처럼 환원과정에 의해서 발생하는 모든 산소가 가스형태($O_2(g)$)로 방출되지 않다는 것을 시사하고 있다. K_2O 의 환원에 의해 생성된 일부의 산소는 탄소섬유로부터 벗어나지 않고 탄소섬유표면에 작용기 상태로 존재하거나 CO_2 를 형성한 뒤 아직 환원되지 않은 K_2O 와 반응하여 K_2CO_3 를 생성할 것으로 생각된다. 이러한 과정은 탄소섬유를 구성하고 있던 탄소원자들이 산소와 결합하여 뜯겨져 나오는 과정이 될 것이므로 활성화과정이라고 볼 수 있다. 즉 활성화 과정은 K_2O 의 환원에 의해 시작된다고 볼 수 있으며 750°C 이하의 온도에서는 활성화과정에 의해 부산물로 K와 K_2CO_3 가 생성되는 것으로 보여진다.

활성화과정에 대해서 McKee 등[25]은 다음과 같은 활성화 기구를 제안하고 있다. K_2O 가 CO_2 와 반응하여 K_2CO_3 를 형성한 후 K_2CO_3 는 탄소섬유와 반응하여 금속칼륨과 일산화탄소를 생성하고 금속K는 CO_2 와 반응하여 K_2O 와 CO를 생성한다. 이어서 생성된 K_2O 와 CO_2 가 반응하여 K_2CO_3 를 다시 생성, K_2CO_3 의 촉매기능이 순환하면서 활성화된다고 주장하였다.



750°C 이전까지 이러한 기구에 의하여 활성화가 진행된다면 탄소섬유로부터 상당량의 탄소가 활성화하여 상당한 중량감소를 나타낼 것으로 예상되나 중량감소가 작게 나타난 것으로 보아 750°C 이하의 온도에서 이러한 반응에 의한 활성화는 그다지 활발하지 않은 것 같다.

환원에 의하여 생성된 금속칼륨은 비등점이 760°C이어서 이 온도 부근에서 이와 관련된 열분석 피크나 상당한 중량감소가 보일 것으로 예상했으나 Fig. 3의 TG곡선에 따르면 큰 중량감소가 일어나고 있지 않다. 탄소섬유 내에 존재하는 금속칼륨은 순수한 금속칼륨만이 존재하는 환경과는 달리 주위의 탄소와 상호작용을 하고 있어 760°C에서 뚜렷한 비등성질을 나타내지 않아 이와 관련된 DTA 피크가 얻어지지 않은 것으로 생각된다.

활성화온도가 800°C에 이르면 급격한 발열반응이 나타나기 시작하는데 이 온도에 이르렀을 때 존재할 수 있는 것은 K_2CO_3 , K, CO_2 , 그리고 K_2O 가 미반응 상태로 남아 있을 수 있다. 따라서 이들에 의해 활성화가 진행될 경우 가능한 반응은 다음과 같다.

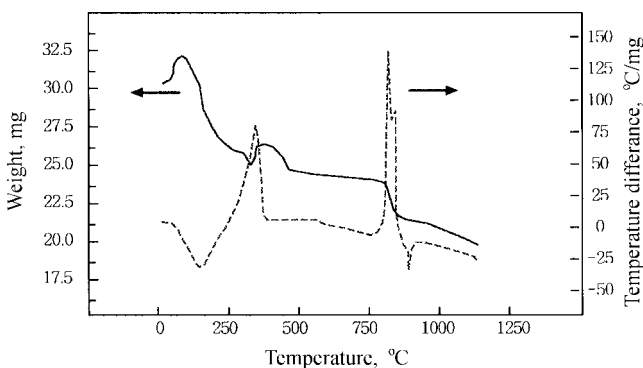


Fig. 3. TG and DTA curves of the KOH treated carbon fibers.



McKee 등[25]에 따르면 K_2CO_3 가 탄소와 반응하는 과정인 반응식(4)은 촉매반응으로 800°C 이하에서부터 이미 이루어지고 있고 이와 관련된 DTA 피크는 800°C에서의 피크와 다르기 때문에 이 온도에서 나타난 급격한 발열피크와는 관계가 없는 것으로 보아야 한다.

나머지 세 가지의 반응 중 하나가 이 온도에서의 급격한 발열피크와 관계가 있는 것으로 생각할 수 있는데 이에 대해서는 열역학적으로 고찰할 필요가 있다. 온도변화에 따른 반응의 엔탈피변화를 다음 Kirchhoff식에 따라 계산하였다[26].

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (8)$$

우선 반응식 (5)의 반응에서 표준엔탈피는 1.035 kcal/mol이고 반응식 (6)의 반응에서는 -79 kcal/mol이다. 227°C부터 827°C까지 반응엔탈피 변화를 그려보면 Fig. 4와 같다. Fig. 4(a)는 반응식 (5)에 따른 엔탈피 변화를 보여주고 있는데 700°C

부근까지 0에 가까운 값을 나타내다가 700°C가 넘으면 반응엔탈피가 급격히 증가하는 흡열과정을 알 수 있었다. Fig. 4(b)는 반응 (6)에 대한 반응엔탈피 변화인데 저온에서는 흡열반응을 나타내다가 온도가 상승하여 550°C를 지나면서 발열반응으로 전환되고 있다. 800°C에 이르면 발열량은 약 0.6 kcal/mol로 발열량이 크지 않았다. 한편 반응식 (7)의 과정에 대한 반응엔탈피 변화는 Fig. 4(c)에서 보여주고 있는데 700°C 부근까지 0에 가까운 값을 보이다가 이후의 온도에서는 반응엔탈피가 급격히 감소, 800°C에서의 발열량은 약 30 kcal/mol로 반응식 (6)에 비해 매우 큰 값이 얻어졌다. 800°C에서의 강한 발열반응피크는 반응식 (7) 과정, 즉 탄소섬유 내에 남아있던 금속칼륨이 이산화탄소와 반응하여 산화칼륨을 형성하는 과정에 기인한다는 것을 알 수 있었다. 이 과정은 탄소섬유의 탄소원자와의 직접적인 반응이 포함되어 있지 않아 800°C까지의 TG결과에서 중량감소가 많지 않았던 것으로 생각된다. 온도가 상승하면 반응식 (7)은 활발하게 진행되어 McKee[25]가 제시한 촉매순환기구를 돕는 K_2CO_3 를 생성하게 되어 활성화가 촉진될 것으로 생각된다.

한편 활성화온도가 870°C 부근에 이르면 DTA곡선상에 흡열피크가 나타나고 있는데 이는 전형적인 K_2CO_3 의 분해반응이다.



이 반응은 McKee 등[25]이 주장하고 있는 반응식 (11)~(13)의 촉매작용기구를 촉진하는 CO_2 를 제공하게 되므로 이 반응에 의해 활성화 과정이 매우 활발하게 진행될 것으로 생각되었다. Laine 등[6]에 따르면 K가 관련된 활성화 과정에서 CO_2 의 도입은 활성화를 촉진한다고 한다. 이처럼 금속촉매가 사용되는 활성화과정에서 CO_2 의 역할은 매우 중요한 것으로 알려져 있다.

3.3. 흡착등온선

여러 흡착질에 대한 활성탄소섬유의 흡착특성은 활성탄소섬유의 기공구조, 특히 미세공도(microporosity)에 큰 영향을 받으며 흡착질의 출입이 자유로운 통로를 제공하는 구조적 형상도 매우 중요하다. 활성탄소섬유가 가지는 미세공의 특성을 파악하기 위해서는 비표면적, 총세공부피, 세공의 크기와 분포 등을 분석해야 한다. 이들 특성치들은 등온흡착곡선으로부터 여러 가지 계산식에 의하여 얻어진다. Fig. 5는 750°C~900°C 범위에서 활성화하여 얻은 활성탄소섬유들을 -196°C에서 질소를 흡착시킨 후 얻은 등온흡착곡선이다. 등온흡착곡선들 모두 낮은 상대압에서 상당량의 흡착량을 나타내고 있는데, 이는 전형적인 Type I에 해당되어 활성탄소섬유에 생성된 기공은 활성화온도에 관계없이 대부분 미세공임을 알 수 있다.

Rodriguez-Reinoso 등[27]은 등온흡착곡선의 Knee로부터 Type I의 흡착등온선을 a, b, c형으로 나누고 있는데, a형은 상대압의 변화에 따라 매우 급격히 흡착량이 증가한 것이므로 흡착포텐셜이 강화되는 매우 좁은 크기의 미세공만으로 이루어졌다고 보고 있다. Fig. 5에서는 750°C, 800°C, 830°C에서 활성화된 탄소섬유들은 낮은 상대압에서 매우 급격한 기울기를 갖고 Knee를 지난 후에는 상대압축과 거의 평행한 흡착등

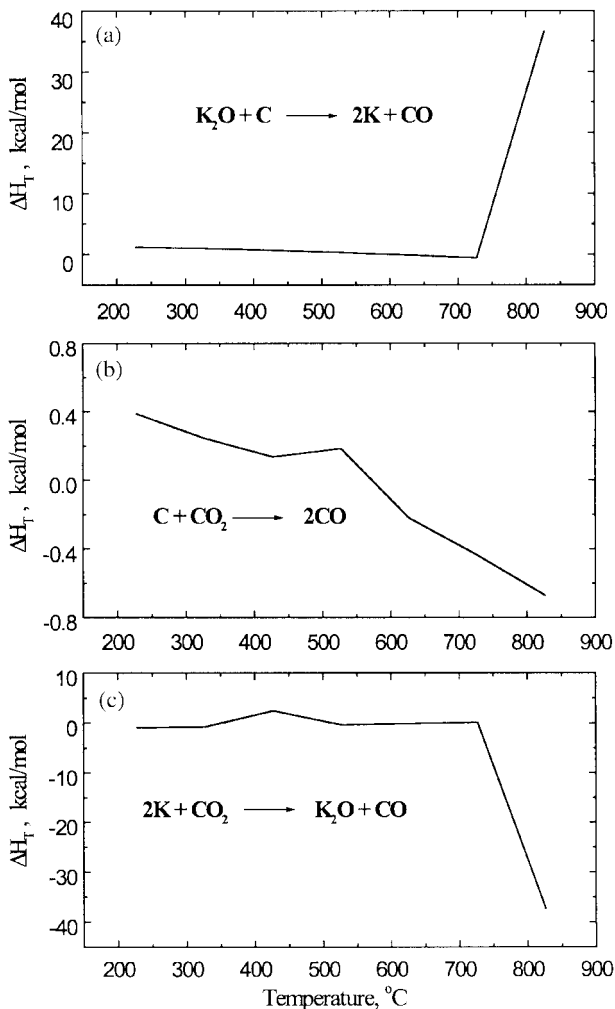


Fig. 4. Enthalpy change for three reaction with temperature.

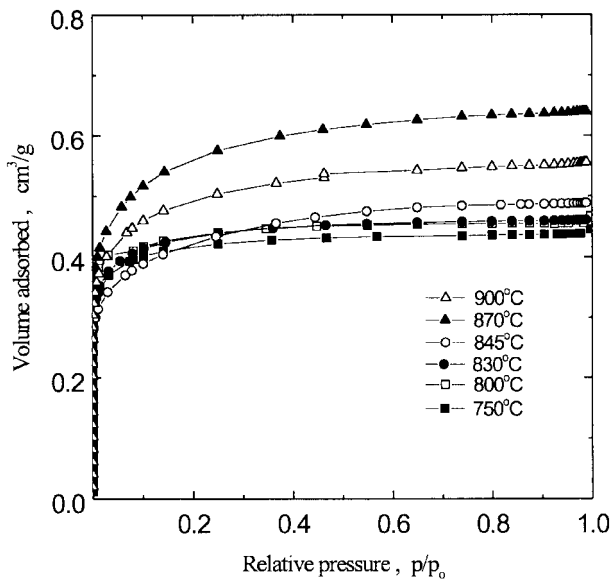


Fig. 5. Nitrogen adsorption isotherms of ACFs.

온선을 보이고 있으므로 Type I의 a형에 해당된다. 이와 같이 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보인 것은 미세공 사이의 포텐셜영역이 중첩되어 미세공 벽과 질소분자 사이의 상호작용 에너지가 크게 증가되기 때문인 것으로 알려져 있다. Fig. 5에서 845°C, 870°C, 900°C의 활성탄소섬유들은 변곡점에서 완만한 기울기를 보이다가 고압부에 이르면 거의 일정해지는 경향을 보이고 있어 Type I의 b형에 해당한다는 것을 알 수 있다. Fig. 5에서 흡착등온선의 유형은 활성화 온도가 750°C, 800°C, 830°C에서의 시료들과 845°C, 870°C, 900°C인 시료들로 나뉘고 있지만 이 정도의 차이는 미세기공 특성간에 큰 차이를 주지 못할 것으로 생각된다.

3.4. 비표면적과 총기공용적 및 평균기공크기와의 비교

Table 1과 Fig. 6에 750°C, 800°C, 830°C, 845°C, 870°C, 900°C에서 활성화한 탄소섬유의 비표면적, 총기공용적, 평균기공크기(직경)를 나타내었다. 여기서 얻어진 비표면적 값은 BET식에 의하여 얻어진 것이다. Table 1에 따르면 750°C에서 활성화한 탄소섬유의 BET 비표면적은 1585 m²/g 이었다. 활성화온도가 800°C에 이르면 1641 m²/g로 약간 증가하였고 830°C에서는 1622 m²/g로 약간 감소하였다. 845°C에 도달하면 오히려 크게 감소하여 1519 m²/g로 낮아졌다. 이후 870°C에서 비표면적은 크게 증가하여 2009 m²/g의 높은 값이 측정되었다. 활성화온도 900°C에 이르면 BET 비표면적은 1797 m²/g로 다

Table 1. Adsorption characteristics of ACFs obtained from carbon fibers at various temperatures

	750 °C	800 °C	830 °C	845 °C	870 °C	900 °C
BET surface area, [m²/g]	1585	1641	1622	1519	2009	1797
Pore volume, [cc/g]	0.61	0.63	0.63	0.58	0.77	0.69
Average pore diameter, [Å]	6.7	6.5	6.2	6.3	6.6	6.5

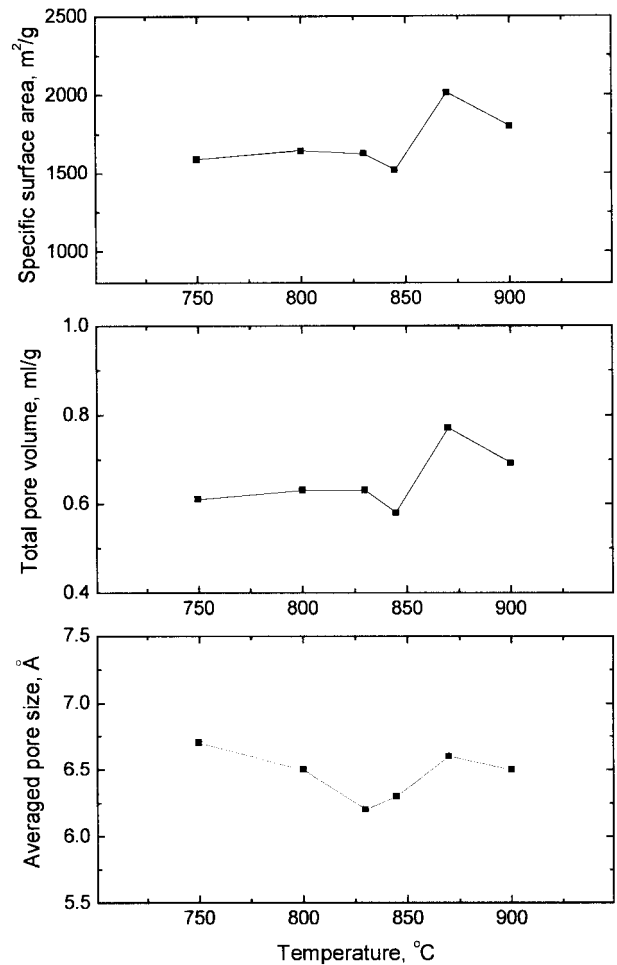


Fig. 6. Adsorption characteristics of ACFs from carbon fibers.

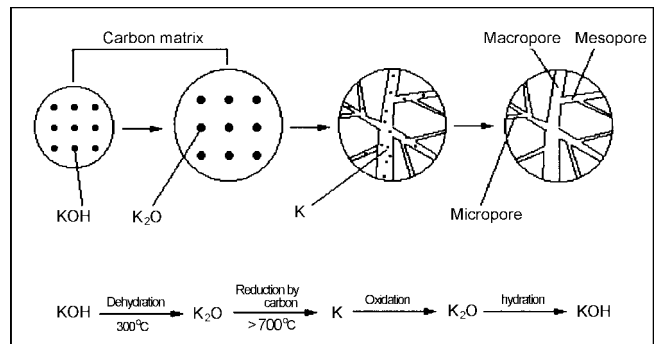


Fig. 7. Carbon activation mechanism by KOH.

시 감소하였다. 이처럼 KOH에 의해 비표면적이 크고 다양하게 얻어지는 것에 대하여 Otowa[14]와 Do[16]는 Fig. 7과 같은 도식적인 기구로 설명하고 있다. 이 기구에 따르면 KOH 용액에 침지한 시료는 KOH와 K⁺이온이 탄소섬유에 삽입 (intercalation)되며 약 250°C에서 탈수 후 탄소 섬유층은 KOH의 탈수과정을 거치면서 생성된 K₂O에 의해 팽창된다. 활성화온도가 약 700°C 이상이 되면 K₂O가 활발하게 환원되어 금속 K로 남게 된다. 따라서 K₂O가 환원된 만큼 탄소가 소모되므로 탄소내에 기공을 형성한다고 하였다. 그러나 본 연구의

열분석 결과에서는 이 기구에서 설명하는 것처럼 K_2O 의 환원 과정에 의하여 활성화가 진행되지만, 중량감소나 환원과 관련된 반응피크가 예상보다 뚜렷하지 않아 $750^\circ C$ 에서 비표면적이 $1585 m^2/g$ 로 크게 얻어졌다. 이는 이 온도구간에서의 활성화는 K_2O 의 환원과정만으로 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 한편 Otowa 등[14]은 $800^\circ C$ 에서 비표면적이 가장 큰 값을 얻은 것은 금속칼륨이 $800^\circ C$ 에서 증기화 되어 활성화가 활발하게 진행되기 때문이라고 설명하고 있다. Table 1과 Fig. 6에 나타낸 것처럼, 본 연구에서는 $800^\circ C$ 에서 비표면적이 $1641 m^2/g$ 로 큰 값이 얻었는데, 그 이유는 금속칼륨의 증기화 때문은 아님을 알 수 있다. 만일 칼륨의 증기화에 영향을 받았다면 칼륨의 비등점 $760^\circ C$ 부근에서 DTA피크와 그에 따른 중량감소가 DTA와 TG 분석결과에서 나타나야 하기 때문이다. $800^\circ C$ 에서 비표면적이 크게 얻어진 것은 이미 생성되어 있던 금속칼륨이 CO_2 와 반응하기 시작하여 K_2O 를 생성하기 때문이라는 것이 열역학적 고찰에 의해 얻어졌다. $800^\circ C$ 의 열처리온도에 이르면서 많은 양의 K_2O 가 환원되어 미반응 K_2O 의 양이 줄어들어서 촉매반응기구에 의한 활성화가 그다지 활발하지 못하였다가 $800^\circ C$ 에서 금속칼륨과 CO_2 의 반응으로 K_2O 가 공급되면서 다시 촉매활성화기구가 촉진되어 비표면적이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 3의 열분석 결과에 의하면 $800^\circ C$ 와 $830^\circ C$ 에서 발열반응이 일어남을 볼 수 있는데 이 두 피크는 상당히 겹쳐있다. 이들 발열반응이 진행되는 동안 비표면적은 각각 $1641 m^2/g$, $1622 m^2/g$ 의 값이 얻어졌다. 두 발열피크는 열역학적 고찰에 따르면 금속칼륨이 CO_2 와의 반응과 관계가 있긴 하지만 왜 두 개의 발열 반응으로 나타나는지에 대해서는 아직 밝혀지고 있지 않고 있다. $845^\circ C$ 에서의 비표면적은 $1519 m^2/g$ 가 얻어져 $830^\circ C$ 에서 나타나는 발열반응은 미세구조 특성을 저하시키는 과정이라는 것을 알 수 있었다. 활성화온도가 $870^\circ C$ 에 이르러 비표면적은 $2209 m^2/g$ 로 가장 크게 나타났는데 이는 앞서 열분석에서도 설명되었듯이 K_2CO_3 의 분해반응에 의해 다량의 CO_2 가 공급되어 이 온도에서 활성화가 급격히 진행되어 큰 값의 비표면적이 얻어진 것이다. Ogawa[22]는 K_2CO_3 로 활성화할 때 CO_2 를 공급하지 않으면 비표면적이 $100 m^2/g$ 정도로 매우 작게 나타남을 보고하였다. 반면 Laine 등[16]은 CO_2 를 공급하면서 활성화를 하였는데 비표면적이 $1450 m^2/g$ 로 크게 나타나 활성화시 CO_2 가 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보고 하였다. 열분석 고찰에서 논의한 것처럼 CO_2 가 공급되면 촉매활성화기구가 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 즉 $870^\circ C$ 에서 비표면적이 크게 얻어진 것은 K_2CO_3 의 분해로부터 CO_2 가 공급되기 시작하여 반응식 (6)처럼 CO_2 가 K와 반응하여 활성화에 직접적으로 영향을 주는 K(O)를 풍부하게 생성시키기 때문으로 생각된다. 활성화온도 $900^\circ C$ 에서는 비표면적이 $1797 m^2/g$ 로 감소하였다. 일반적으로 탄소섬유를 활성화할 때 활성화온도가 높아지면 특정온도를 정점으로 비표면적이 감소하기 시작하는데 이는 탄소섬유의 수축과 관계가 깊은 관계가 있는 것으로 보고되고 있다[28]. 탄소섬유는 열처리온도가 높아지면 구조가 정렬되면서 내부에 존재하고 있던 미세기공이 합체되거나 소멸되는 과정을 거치기 때문이다. 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유도 $800^\circ C$ 이후 같은 과정을 겪으나 $870^\circ C$ 에

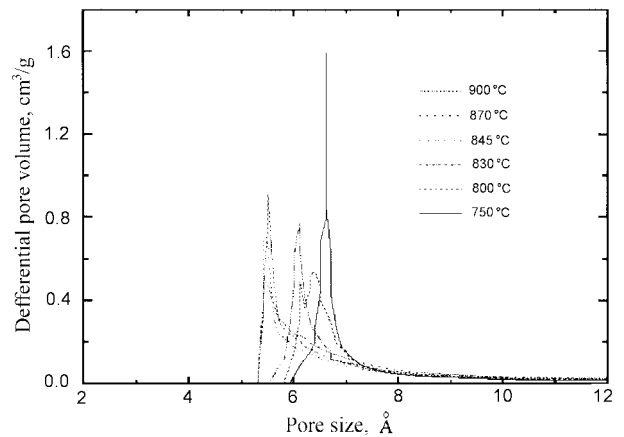


Fig. 8. Pore size distribution of ACFs prepared at various temperature.

서는 CO_2 의 공급으로 인해 오히려 비표면적이 증가하게 되었다. 그리고 $900^\circ C$ 에서는 구조의 정렬에 따른 미세기공의 합체 또는 소멸과정을 거치는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 활성화온도에 따른 평균 기공크기 분포를 나타낸 그림이다. 전체적으로 기공크기는 큰 차이가 없이 그 분포가 매우 좁은 것을 볼 수 있다. 비교적 저온인 $750^\circ C$ 와 $800^\circ C$ 의 활성화온도에서 측정된 평균 기공크기는 비교적 크게 나타났으며 평균 기공크기 분포가 고온에 비하여 비교적 좁았다. $830^\circ C$ 와 $870^\circ C$ 범위의 활성화구간에서는 평균기공크기 분포가 비슷하게 나타났다. 비표면적 결과에 따르면 $845^\circ C$ 에서 비표면적이 가장 작게 나타났었다. $830^\circ C$ 까지는 기공크기가 감소하면서 세공용적의 증가와 함께 비표면적이 증가했던 점을 고려하면 이 온도에서의 활성화는 이미 생성하였던 기공은 그 구조가 변하지 않고 남아있으면서 보다 미세한 미세기공들이 계속 생성되어 가는 과정임을 알 수 있다. 한편 $845^\circ C$ 를 지나면 평균 기공크기는 크게 변화를 보이지 않았다. 이는 이 온도에서 평균 기공크기가 작아짐에도 불구하고 총세공 용적과 비표면적이 감소하였던 점을 미루어볼 때 $830^\circ C$ 를 지나 $845^\circ C$ 온도부근에서 이미 생성되어 있었던 기공들이 넓어지기 시작하여 세공크기의 증가와 함께 비표면적이 감소한 것으로 생각된다. $900^\circ C$ 에 도달하면 평균 기공크기 분포가 오른쪽으로 이동한 것이 뚜렷하게 보이고 있다. Table 1에서 얻어진 결과를 보면 평균 기공크기는 $870^\circ C$ 에 비해 크게 달라지는 않았으나 비표면적과 총세공 용적이 감소한 점으로 볼 때 흡착에 기여하는 미세기공들이 상당히 많이 소멸된 것으로 판단된다.

4. 결 론

납사잔사유로부터 얻어진 탄소섬유를 KOH로 활성화하여 활성탄소섬유를 제조하고 화학적 활성화 기구와 최적 활성화 조건을 조사하였다. 그 결과, KOH에 의한 활성화기구는 크게 3단계로 진행되었다. $400^\circ C$ 이상 $600^\circ C$ 에서는 탈수과정으로 K_2O 가 탄소섬유와 반응하여 환원되고 K_2CO_3 가 탄소섬유와 직접 반응하여 활성화가 진행된다. $800^\circ C$ 에서는 금속칼륨이

CO₂와 반응하여 K₂O를 만들고 이 K₂O가 K₂CO₃로 순환되는 촉매 활성화 기구를 통해 활성화시키며, 870°C는 K₂CO₃가 분해되면서 풍부한 CO₂를 제공하여 금속촉매에 의한 활성화 기구를 촉진하였다. 또한, 제조된 활성탄소섬유는 모두 Type I의 등온흡착곡선을 보여 생성된 기공들은 대부분 미세기공임을 알 수 있었다. 활성화온도 750~900°C 범위에서의 비표면적은 대략 1519~2009 m²/g이며, 총기공용적은 0.58~0.77 cm³/g이고, 870°C일 때 비표면적이 가장 우수하였으며 평균기공크기는 6.2~6.7Å으로 대체로 균일한 분포를 가지고 있어 분자체로서의 가능성을 보여주었다.

참고문헌

- [1] Francisco, R. R.; Angel, L. S. "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 21, ed. P.L. Walker, Jr., Marcel Dekker, New York, 1986, 2.
- [2] Garrid, J. *Carbon* **1989**, 27, 23.
- [3] Martin, J. M. *Carbon* **1992**, 30, 695.
- [4] Marsh, M.; Yan, D. S. *Carbon* **1984**, 22, 603.
- [5] Ehrburger, P.; Addoun, A.; Addoun, F. *Fuel* **1986**, 65, 1447.
- [6] Laine, J.; Colafa, A. *Carbon* **1991**, 29, 949.
- [7] Kandiyoti, R.; Lazarridis, T. I. *Fuel* **1984**, 63, 1583.
- [8] Kedlec, O.; Varhannikova, A. *Carbon* **1970**, 8, 321.
- [9] Jolly, R.; Charcosset, H. *Fuel Process. Tech.* **1988**, 20, 51.
- [10] Rodriguez-Reinoso, F.; Molina Sabio, M. *European Patent*. **1989**, 0,329,251.
- [11] Ibbar, J. V.; Moliner, R. *Carbon* **1991**, 29, 999.
- [12] Yanik, J.; Salglam, M. *Feul* **1992**, 71, 712.
- [13] Jagtoyen, M.; Thwates, M. *Carbon* **1992**, 30, 106.
- [14] Otowa, T.; Yamada, M. 64th CATST Abstracts, Vol.31, 1989, 401.
- [15] Hu, Z. H.; Vansant, E. *Micropore Mater.* **1995**, 3, 603.
- [16] Do, D. D. *Carbon* **1996**, 34, 471.
- [17] Abbott, W. F. *U.S Patent* **1962**, 30,547,759.
- [18] Bailey, A.; Arthur, F. *U.S patent* **1972**, 1,301,101.
- [19] Arons, N. G. *Text. Res.* **1973**, 43, 539.
- [20] Adams, L. B.; Boucher, E. A. *Carbon* **1978**, 16, 75.
- [21] Ogawa, Y.; Korai, Y.; Mochida, I. Extended Abstracts 24th Biennial Conference on Carbon, Vol. 2, California Santa Barbara, U.S.A., 1999, 430.
- [22] Lee, Y. S.; Kim, J. P.; Rhee, B. S. *J. Korean Soc. Com. Mat.* **1997**, 10, 64.
- [23] Bansal, R. C.; Chhabra, P. *Indian J. Chem.* **1981**, 20, 449.
- [24] Figueirredo, J. L.; Bre Bernardo, C. A. *Math. and Pys. Sci.* **1991**, 77, 151.
- [25] McKee, D. W.; Chatterji, D. *Carbon* **1974**, 12, 453.
- [26] Pankratz, L. B. Thermodynamic properties of elements and oxide, **1996**, 86.
- [27] Rodriguez-Ramos, I.; Rodriguez-Reinoso, F. *Carbon* **1988**, 26, 905.
- [28] Donnet, J. B.; Ehrburger, P. *Carbon* **1973**, 15, 143.