

저가 탄소섬유를 이용한 악취제거 기술 개발

임연수[†] · 유기상 · 김희석 · 정윤중

명지대학교 세라믹공학과

(2001년 7월 2일 접수; 2001년 10월 4일 승인)

The Preparation of Low Cost Activated Carbon Fibers for Removal of Volatile Organic Chemicals and Odor

Yun-Soo Lim[†], Ki-Sang Yoo, Hee-Seok Kim and Yun-Joong Chung

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Kyunggi-do 449-728, Korea

(Received July 2, 2001; Accepted October 4, 2001)

초 록

본 연구에서는 PAN계 안정화섬유를 원료로 하여 수증기를 이용한 물리적 활성화에 의해 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하고, 비표면적, 요오드 흡착량, 미세구조, 세공구조 등을 측정하여 제조조건에 따른 그 특성변화를 고찰하였다. 수증기를 이용한 물리적 활성화에서 기존의 탄화과정과 활성화과정의 2단계를 이용한 공정과, 탄화공정과 활성화 공정을 동시에 수행하는 1단계 활성화공정을 비교함으로써 저가로 활성탄소섬유를 제조할 수 있는 제조방법을 연구하였다. 2단계 법에서는 안정화 섬유를 900°C에서 탄화한 후 이를 다시 900°C에서 활성화하는 방법으로 1019 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄소섬유를 얻었으나, 1단계 방법에서는 990°C에서 1636 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄소섬유를 제조하였다. 이들 활성탄소섬유 사이에는 비표면적, 요오드 흡착력, 기공분포 등이 서로 차이가 있음에도 불구하고, Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)에 의한 분류에서는 제 I형을 나타내는 공통점도 가지고 있었다.

ABSTRACT

In this study, two kinds of activated carbon fibers were prepared from PAN-based stabilized fibers by physical activation with steam. 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. The activated carbon fibers were prepared by two different methods, namely a 1- and 2-step method. For the 2-step method, carbonization of fibers in N₂ atmosphere was carried out to make carbon fibers and then activated by steam. In normal two step steam activation, BET surface area of about 1019 m²/g was obtained in the study. In the 1-step steam activation process, the carbonization and activation were simultaneously carried out. In the one step steam activation, BET surface area of 1636 m²/g was obtained after heat-treatment at 990°C. However, nitrogen adsorption isotherms for oxidized PAN based activated carbon fibers that were prepared by both methods were type I in the Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) classification even though they have different BET surface areas, amounts of iodine adsorption and pore size distributions.

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

1. 서 론

새로운 세기를 맞이하면서 급속하게 발달하는 과학기술과 인구의 증가, 도시화, 산업 활동의 확대는 대기오염, 수질오염, 소음, 진동 등의 환경오염 문제를 발생시켰으며 이로 인해 환경문제에 대한 관심이 크게 고조되고 있다. 특히 환경을 고려하지 않은 화학물질의 남용은 폐수에 의한 수질의 중금속 오염을 가져왔으며, 프레온 물질로 인한 오존층의 파괴 및 지구의 온난화 등으로 인간에게 직접적인 피해를 야기하고 있다. 따라서 지구환경의 보존과 함께 화학공업 관

련분야의 생존을 위해서는 더 깨끗하고, 안전하며, 더욱 효율적인 재료 및 공정개발이라는 새로운 환경 친화적인 패러다임이 요구되어 진다.

최근에 이르러서 환경 기능성 소재를 이용한 청정기술분야에 대한 관심이 증대되고 있으며, 각종 대기오염물질의 정화기능과 폐수처리와 같은 수질오염물질의 정화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지 유기화합물의 흡착제거는 입상활성탄소(Granular a Activated Carbon, GAC)가 많이 사용되었으나, 최근에 흡착성능과 가공성에 있어서 뛰어난 흡착제로 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)가 주목되고 있다.^{1,2)}

활성탄소섬유가 매우 우수한 새로운 타입의 흡착제로 알

[†]Corresponding author : ysllim@mju.ac.kr

려지자 여러 가지 섬유 프리커서로부터 제조되었는데, 셀룰로우스계 섬유를 원료로 해서 제품화된 것이 최초이며 그 후 폐놀계 섬유, PAN계 섬유 및 핏치계 섬유로부터의 활성탄소섬유 제조에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 활성탄소섬유는 활성화한 후 발달된 미세기공의 구조나 크기분포, 비표면적이 다르고 흡착능력도 다르고 또한 같은 프리커서라도 활성화가스의 변화에 따라 발달되는 미세기공의 구조와 크기분포가 달라지므로 섬유의 활성화에 따른 표면의 변화, 이때 발달된 미세기공의 구조와 크기분포가 관심 있는 연구대상이 되고 있으며, 동시에 제조조건에 따른 흡착력의 차이도 미세기공의 구조나 크기와 관련하여 조사되고 있다.^{3,5)}

활성탄소섬유는 입상이나 분말 활성탄에 비하여 비표면적이 월등히 큰 것 이외에도 여러 가지 독특한 특성을 가지고 있다. 특히 PAN계 활성탄소섬유는 높은 질소함량(2~6%)을 갖고 있어서 이러한 특성으로 PAN계 활성탄소섬유를 이용한 SOx 및 NOx 제거에 대한 많은 연구 논문이 발표되고 있다.^{6,8)} 활성탄소섬유는 미세기공이 그 표면에 무수히 존재하므로 입상이나 분말상의 활성탄에 비하여 흡착속도가 매우 빠르다. 즉, 활성탄소섬유는 빠른 흡·탈착속도와 높은 흡착량, 직포, 부직포, sheet 등의 원하는 형상 제조 용이성, 경량성, 촉매성, 가공성과 운전시에 섬유상이므로 분진발생이 없고 재오염과 마모성이 적으며, 우수한 화학적·열적 저항성 등의 장점을 갖는다. 활성탄소섬유의 생산단가는 활성탄에 비하여 높지만 분말 및 입상탄보다 훨씬 적은 양으로 흡착 장치의 설계 및 운영에 사용되므로 장치의 단순화가 가능하며, 다소 높은 생산비는 필터의 재생을 통하여 반복 사용하므로 장치의 단순화가 가능하고 결국 필터의 가격은 섬유상과 입상 및 분상과의 차이가 별로 없다고 할 수 있다.

본 연구에서는 탄화과정 없이 수증기를 이용한 물리적 활성화에 의해 활성탄소섬유를 제조함으로써 생산단가의 하락을 추구하고, 제조조건에 따른 그 특성변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 활성화 장치

본 연구에 사용된 원료는 태광산업(주)에서 제조된 안정화 PAN 섬유를 실험의 시료로 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 활성화장치의 개략도를 나타낸 것이다. 전기로 가열되는 고온로(5)안에 직경 60 mm, 길이 900 mm의 석영관을 삽입하고 시료(6)를 넣고 뿔 수 있도록 하였다. 비량펌프(3)를 설치하여 증류수(2)를 공급하였으며, 증류수의 수증기화와 가스 혼합을 위해 수증기 발생장치(4)를 설치하였다. 또한 정확한 양의 N₂ 가스의 공급을 위해 유량계(1)를 설치하였다. 그리고 반응 후 발생하는 기체를 제거할 수

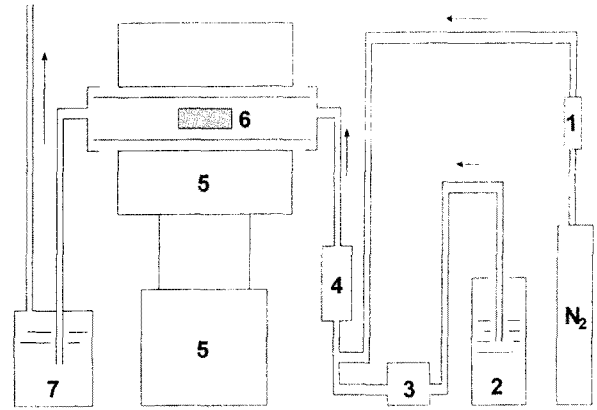


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

1. Flow meter, 2. H₂O, 3. Peristaltic pump, 4. Gas mixing and preheating mantle, 5. Activation furnace, 6. Sample pot, 7. Absorber.

있도록 흡수층(7)을 설치하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 수증기 2단계 활성화법

안정화 섬유 5 g을 900°C에서 1시간 동안 탄화하였다. 이때 승온속도는 5°C/min이고 불활성 분위기 하에서 열처리를 하였다. 이렇게 제조된 탄소섬유를 900°C에서 수증기를 활성화가스로 하여 1시간 동안 활성화를 수행하였으며, 여러 등급의 활성탄소섬유를 얻기 위하여 활성화가스인 수증기 양을 변화시켜 그에 따른 결과를 관찰하였다. 이 때의 승온속도는 10°C/min이고 질소가스는 150 ml/min으로 하였다.

2.2.2. 1단계 수증기 활성화법

안정화 섬유 5 g을 900~990°C의 온도에서 탄화과정 없이 수증기를 이용한 물리적 활성화에 의해 활성탄소섬유를 직접 제조하였다. 이때 승온속도는 10°C/min이고 운반가스인 질소가스는 150 ml/min으로 하였다. 활성화가스인 수증기는 증류수를 미량펌프를 이용하여 스테인레스 스틸로 제작된 히팅 맨틀에 투입하여, 이곳에서 전량 수증기로 만들어지게 하였다. 1시간 동안 활성화가 끝나면 산화방지를 위하여 질소가스를 사용하여 완전히 냉각 될 때까지 계속 불활성 분위기를 유지하였다.

2.3. 측정 및 분석

본 연구에서 제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착곡선은 비표면적 및 기공크기 분석기(Surface area and pore size analyzer, Autosorb-I, Quantachrome Corporation, U.S.A.)를 이용하여 77 K에서 N₂를 흡착시킨 후 구해졌다. 비표면적은 다중점 BET법에 의하여 측정하였으며, 세공직경(pore diameter)과 미세공 용적(micropore volume)은 Dubinin-Radushkevich(D-R)^{4,5)}식과 Dubinin-

Astakhov(D-A)^{9,10}식 및 Horvath-Kawazoe(H-K)¹¹식을 이용하여 얻었으며, 중간세공(mesopore) 및 거대세공(macropore)의 용적 및 세공 누적치는 질소등온탈착시험 결과와 Barrett-Joyner-Halenda(B-J-H)^{2,4,5}법에 의해 구하였다. 또한 요오드 흡착력을 한국공업규격(KS-1802)¹²에 의거하여 측정을 하였고, 탄소섬유와 활성탄소섬유의 외경 및 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SX-30E, ISIABT, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

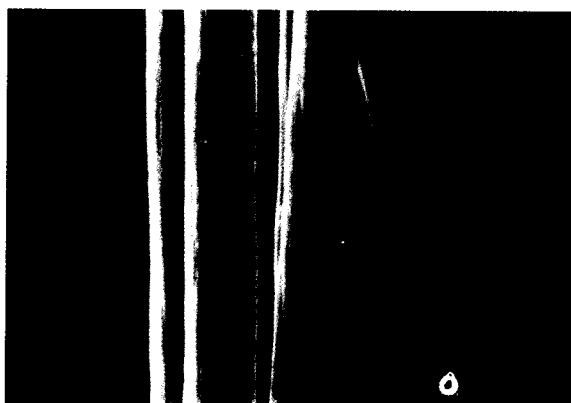
3. 결과 및 고찰

3.1. 2단계 수증기 활성화

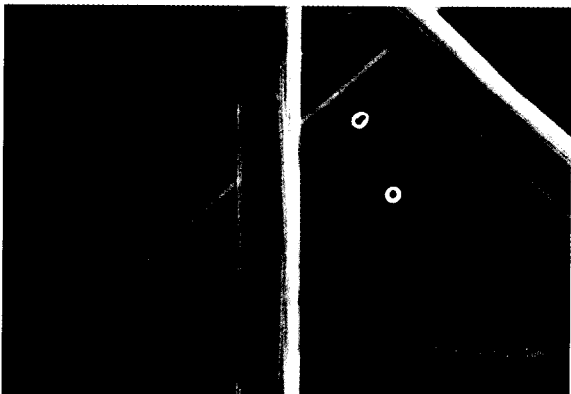
안정화 PAN섬유를 900°C에서 1시간동안 탄화한 후 54.16 wt%의 수율을 얻었다. 또한 Fig. 2의 SEM 관찰을 통하여 안정화 PAN 섬유와 탄화 후 섬유의 두께변화를 보면, 안정화 PAN 섬유는 약 13.5 μm를 나타내었고 이를 900°C에서 1시간동안 탄화시켰을 경우 10.1 μm로 25% 수축하였다.

3.1.1. H₂O 활성화

Table 1에 탄화온도와 H₂O의 양에 따른 활성화수율(activation yield)의 변화와 비표면적의 변화를 나타내었다.



(A) Stabilized PAN fibers



(B) Heat-treated PAN fibers at 900°C (1hr)

Fig. 2. SEM micrograph of PAN-based fibers.

Table 1. Yield, Specific Surface Area, External and Internal Surface Area of ACFs after Activation in Steam

Sample	Activation Temp. (°C)	H ₂ O (ml/hr)	Yield (%)	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	S _{INT} (m ² /g)
H-1	900	0.7	63	371.3	125.6	245.7
H-2	900	1.2	59	496.8	207.4	289.4
H-3	900	1.6	49	751.0	240.1	510.9
H-4	900	2.0	29	931.1	372.2	558.9
H-5	900	2.4	23	1019.0	537.6	481.4

* S_{BET}: Specific surface area, S_{EXT}: External surface area, S_{INT}: Internal surface area

또한 Table 1에 de Boer의 t-plot에 의한 총비표면적을 내부비표면적(internal surface area) 및 외부비표면적(external surface area)으로 분리하여 정량하였다. 일반적으로 t-plot에서 얻어지는 내부비표면적과 외부비표면적의 합은 BET법으로 구한 비표면적보다 큰 것이 보통이나 분석기의 특성상 보정이 되어 같은 값으로 표시되었다.

활성화가스의 양에 따른 변화를 보면, H₂O의 양이 증가할수록 활성화 수율은 낮아지고 비표면적은 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 질소에 대한 수증기의 함량(활성화가스의 농도)이 클수록 비표면적이 증가하였다. 또한, 내부비표면적과 외부비표면적의 변화를 보면 활성화 가스의 양이 많아질수록 외부 비표면적은 점차 증가하는 경향을 나타내지만 내부비표면적은 H-4에서 최대값을 나타내고 이후 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 지나친 활성화가스의 농도로 인하여 세공벽들의 파괴가 일어나서 미세공들이 급격하게 감소하였고 주로 표면에서 burn-off가 일어났기 때문이라고 판단된다.

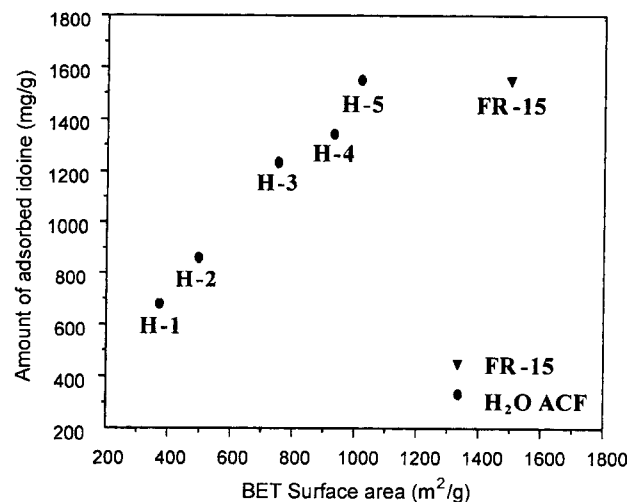


Fig. 3. Effect of BET surface area on adsorption of iodine by 2 step.

3.1.2. 2단계 활성화탄소섬유의 요오드 흡착력

Fig. 3에 활성화가스의 종류에 따른 비표면적 증가에 대한 요오드 흡착량을 나타내었다. Fig. 3에 나타난 것처럼 대부분의 경우에서 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가함을 알 수 있다. 또한 그림에 폐놀수지계 탄소섬유를 활성화한 일본 Kuraray Chemical사의 활성화탄소섬유(Kuractive, FR-15)의 비표면적값과 요오드 흡착량을 함께 도시하여 비교하였는데, Kuractive(FR-15)의 경우 비표면적과 요오드 흡착량이 거의 일치하는 관계를 나타내지만, 본 연구에서 제조된 시료의 경우 대체적으로 예상되는 값보다 조금 더 높은 흡착량을 나타내었다.

Table 2에 이들 시편들의 세공크기 및 세공부피를 나타내었다. 비표면적의 증가에 따라 세공크기와 세공부피가 증가하였다. 또한 세공부피의 정도에 따라 요오드 흡착력 또한 증가하였다. H-5의 경우를 보면 FR-15에 비하여 비표면적은 작게 나타났지만 세공크기, 세공부피 그리고 요오드 흡착력은 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이를 보아 요오드 흡착력은 비표면적에 비해 기공크기와 기공부피에 더 많은 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5에 D-A식과 H-K식에 의한 미세공 분포를 나타내었고, Fig. 6과 Fig. 7에 B-J-H법으로부터 세공부피의 누적치 및 세공 분포를 나타내었다. Fig. 4을 보면 H-3과 FR-15는 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 세공크기가 약 14 Å 정도를 나타내면서 미세공 부피 또한 거의 차이가

Table 2. Characteristics of Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Iodine adsorption (mg/g)	D _{DA} (Å)	D _{DR} (Å)	V _{DR} (cc/g)	V _{BJH} (cc/g)
H-3	751	1234	14.2	30.20	0.3189	0.01661
H-5	1019	1551	17.4	45.58	0.4751	0.05687
FR-15	1500	1550	14.8	31.66	0.4494	0.02274

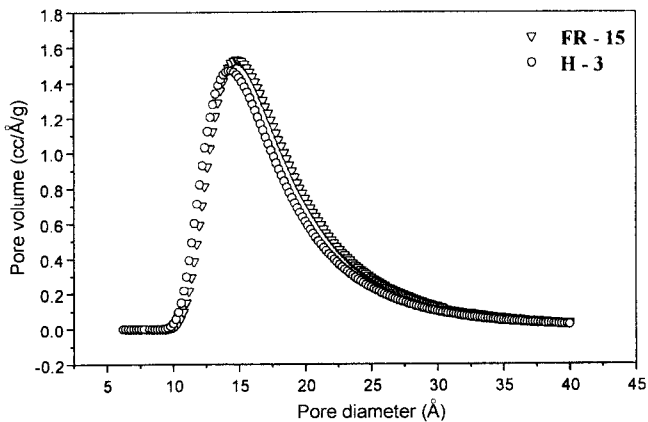


Fig. 4. Pore size distribution curves of ACFs by 2step (D-A method).

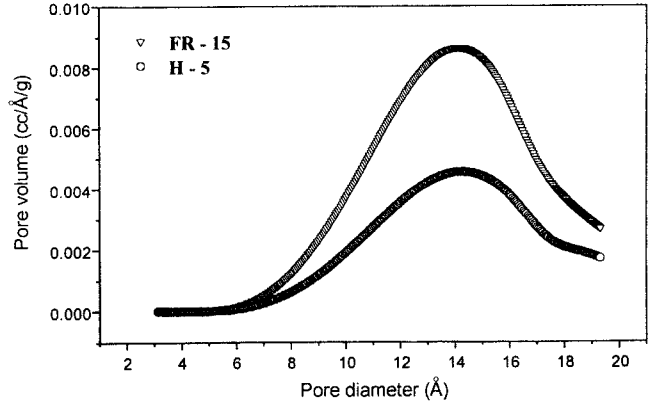


Fig. 5. Pore size distribution curves of ACFs by 2step (H-K method).

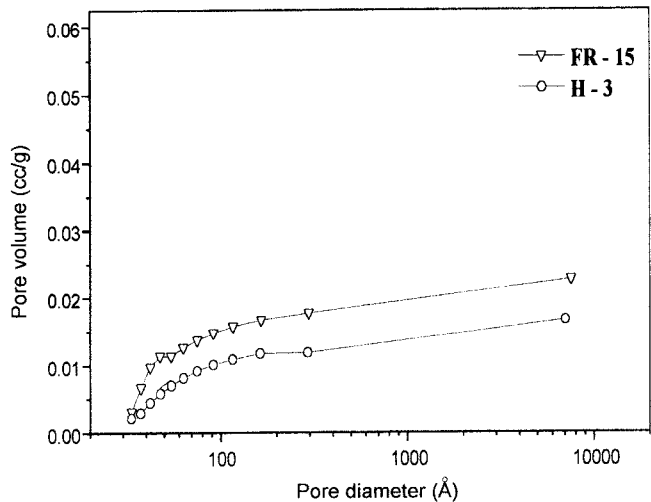


Fig. 6. Variations of accumulate pore volume of ACFs by 2step (B-J-H method).

없었다. 그러나, Fig. 5을 보면 FR-15와 H-5의 미세공 크기는 비슷하게 나타났으나 미세공의 부피 차이가 많음을 알 수 있다.

Fig. 6에 H-3과 FR-15의 B-J-H법에 의한 세공부피 누적치는 큰 차이를 나타내고 있으나, Fig. 7의 H-5와 FR-15의 기공크기는 미세공 영역을 제외하고는 일치하였다. 이를 통해 H-5와 FR-15의 요오드 흡착력이 왜 비슷한 값을 나타내는지 확인할 수 있는데, 요오드 흡착은 기공의 크기에 크게 의존함을 확인 할 수 있었다.

3.1.3. 등온 흡착 곡선과 세공 구조

흡착의 정량적 표현으로 일정한 온도에서 기체압력에 대해 그 때의 흡착량을 나타낸 것을 흡착등온선이라고 하며 일반적으로 흡착제의 미세공도를 알기 위해서는 기체의 흡착량을 측정하게 된다. 2단계 활성화법에서 제조된 활성화탄소섬유중 높은 비표면적값을 나타낸 대표적인 시편들의 등온흡착곡선을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 제조된 활성

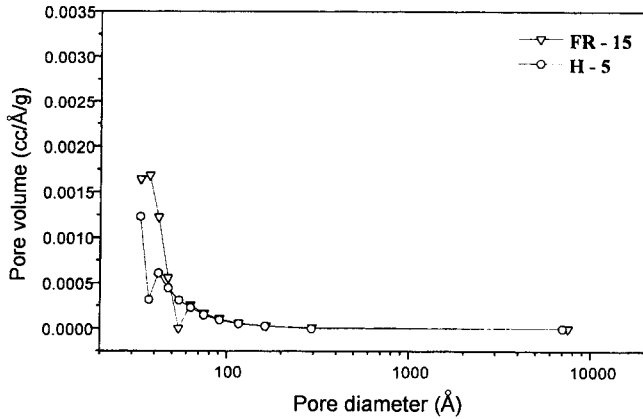


Fig. 7. Pore size distribution curves of ACFs by 2step (B-J-H method).

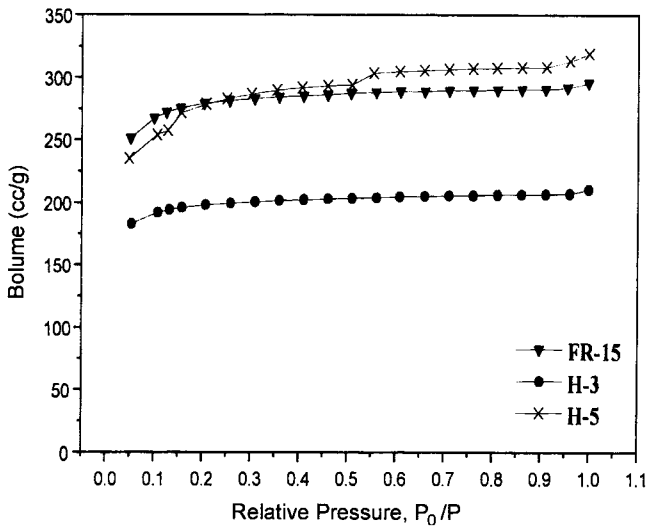


Fig. 8. Nitrogen adsorption isotherms of ACFs at 77 K by 2step.

탄소섬유의 흡착등온선들은 B-D-D-T의 분류¹³⁾에 따르면 모두가 제1형으로서 나타나고 있다.

제1형의 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 제1형 곡선의 앞부분은 미세공체적채움(micropore volume filling) 이론에 의한 것이고, 시료의 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분의 기울기는 미세공이 아닌 표면(mesopore나 macropore 및 외부 표면을 다 포함)에서의 다층 흡착에 기인하는 것이다.

H-3는 탈착시에도 이력곡선이 나타나지 않는 것으로 보아 활성화 후 섬유내부에 많은 미세기공들이 형성되었음을 확인할 수 있었고, H-5의 경우 상대압이 커지면서 흡착량도 증가하는 경향을 나타내는데 이렇게 기울기를 갖는 흡착등온선을 나타내는 것으로 보아 미세기공과 함께 중간세공들도 많이 형성되어 있음을 알 수가 있다.

3.2. 1단계 수증기 활성화

3.2.1. 비표면적의 변화

Table 3에 다중점 BET법에 의한 비표면적과 de Boer의 t-plot에 의한 총비표면적을 내부표면적 및 외부표면적으로 분리하고 정량화 하였다. 활성화 온도가 증가함에 따라 그에 따른 비표면적도 증가하였다. 또한 활성화 온도가 증가함에 따라 수율은 감소하였는데, 이는 높은 활성화 온도에 따라 탄소섬유에서의 반응이 활발히 일어나게 되어 탄소섬유가 수증기의 산소와 반응하여 표면 뿐만 아니라 섬유의 내부까지 수증기와 반응이 일어나는 것은 물론이고 활성화 온도의 증가에 따라 외부 비표면적은 점점 증가하는 경향을 나타내지만, 내부 비표면적은 점점 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 활성화 온도와 활성화 가스의 양에 따라서

Table 3. External and Internal Surface Areas of ACFs after Activation by Steam

Sample	Activation Temp. (°C)	H ₂ O (ml/hr)	Yield (%)	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	S _{INT} (m ² /g)
OS - 1	900	2.2	28.8	718.99	251.1	467.89
OS - 2	900	2.1	29.1	749.87	230.8	519.07
OS - 3	900	2.2	25.8	884.12	345.9	538.22
OS - 4	930	2.2	18.3	923.38	858.5	64.88
OS - 5	930	2.0	23.1	969.06	492.2	476.86
OS - 6	930	2.1	21.2	989.47	541.5	447.97
OS - 7	960	2.2	18.4	1285.37	916.9	368.47
OS - 8	960	2.2	14.7	1338.23	1096.0	242.23
OS - 9	960	2.0	16.6	1357.03	1053.0	304.03
OS - 10	990	2.2	13.9	1440.70	1285.0	155.70
OS - 11	990	2.1	9.2	1516.98	1438.0	78.98
OS - 12	990	2.2	10	1635.06	1635.0	0.06

미세공 벽들의 파괴가 일어나게 되어 미세공들이 감소하였고 주로 표면 burn-off가 일어났기 때문으로 판단된다. Table 3에서 990°C의 1단계 활성화의 경우 10% 정도의 낮은 수율을 나타내었지만 전체적으로는 Fig. 3에서 나타나는 2단계법 의해 나타난 수율보다 높은 수율을 나타내었다. 비표면적이 900 m²/g 이상인 경우를 보면, 2단계법에서는 최초 섬유무게의 54.16%를 탄화수율로 얻었고, 탄화된 섬유의 활성화수율을 Fig. 3에 나타낸 것처럼 사용된 H₂O의 양이 2.0-2.4 ml/h의 경우 23-29% 정도를 나타내므로 실제적인 최초섬유무게 대비 수율은 12.5-15.7% 정도이다. 이것과 비교하여 1단계법으로 만들어진 활성탄소섬유의 경우 930°C에서 비표면적이 900 m²/g 이상을 나타냈는데, 이때의 수율은 18.3-23.1% 범위를 나타냈고, 2단계 활성화법 보다 높은 비표면적을 갖는 960°C에서도 수율이 14.7-18.4%를 나타내었다. 이는 본 실험에서 사용한 섬유가 안정화된 PAN계 섬유로 탄소뿐만 아니라 이종물질인 산소와 질소성분을 많이 가지고 있다. 이들 성분이 2단계 법에서는 탄화과정동안에 결정구조가 cyclization 공정이 일어나면서 많은 양의 질소와 산소가 제거된다. 이런 다음 활성화를 하게되면 수증기 중의 산소가 C-H 결합을 공격하게되어 CO₂ 및 H₂O로 변화하면서 활성화가 일어나고 이로 인한 무게감소가 많다. 이에 반하여 1단계법에서는 최초의 상태로 질소와 산소가 존재하고 있는 상태에서 활성화가 일어나므로 섬유중의 C-O 결합이나, C=N 결합을 수증기중의 산소가 공격하여 CO₂ 나 NO₂ 형태로 제거되면서 활성화가 일어나므로 무게감소가 적게 일어나게 된다.

3.2.2. 1단계 활성탄소섬유의 요오드 흡착력

Fig. 9는 비표면적 증가에 대한 요오드 흡착량을 나타내었다. Fig. 9에 나타난 것처럼 대부분의 경우에서 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가하였다. 이는 요오드 분자(이온반경 : 2.16 Å)가 매우 작아서 평균 10~20 Å의 내부 미세공에 충분히 침투하여 흡착되었기 때문이다. 또한 중세공들이 특히 많이 발달하여 요오드 등의 액상흡착에 적절한 세공들이 많이 있기 때문에 이들이 흡착

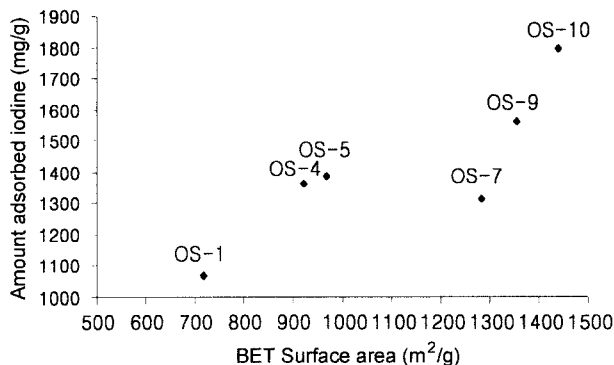


Fig. 9. Effect of BET surface area on adsorption of iodine by 1step.

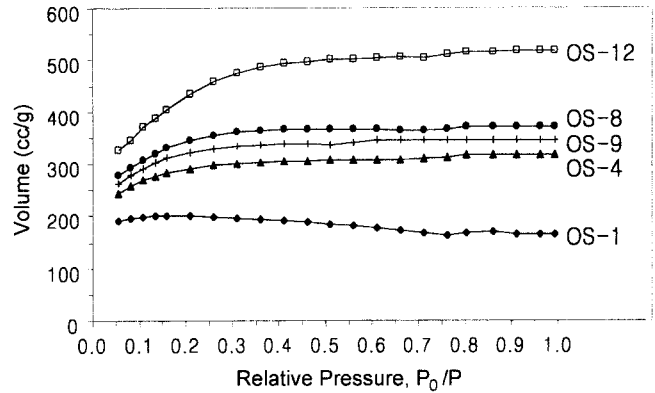


Fig. 10. Nitrogen adsorption isotherms of ACFs at 77 K by 1step.

용량의 증가에 효과적으로 기여하고 있다고 사료된다.

결과적으로, 활성탄소섬유의 미세공들은 모두 섬유의 표면에 노출되어 있기 때문에 흡착질의 확산저항을 무시할 수 있으며 다만 미세공체적채움에 의하여 신속하게 흡착되기 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 판단된다.

3.2.3. 흡착 등온 곡선 및 세공 구조

Fig. 10으로부터, 제조된 활성탄소 섬유의 흡착등온선들은 B-D-D-T의 분류에 따르면 모두가 제1형으로서 나타나고 있다. 이는 1단계 활성화 또한 2단계 활성화와 마찬가지로 많은 미세공들이 존재함을 나타내고 있다.

Table 4에 이들 시편들의 세공크기 및 세공부피를 나타내

Table 4. Characteristics of Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers

Sample	Dubinin-Radushkevich		Dubinin-Astakhov	Horvath-Kawazoe
	D(Å)	V(cc/g)	D(Å)	V(cc/g)
OS - 1	29.99	0.3225	12.40	0.3023
OS - 2	29.19	0.3390	15.52	0.3188
OS - 3	32.06	0.3979	15.27	0.3692
OS - 4	49.90	0.4173	15.17	0.3462
OS - 5	36.60	0.4377	13.40	0.3970
OS - 6	37.07	0.4434	13.20	0.4006
OS - 7	43.17	0.5793	14.20	0.5024
OS - 8	47.07	0.6062	15.42	0.5420
OS - 9	45.16	0.6132	14.80	0.5281
OS - 10	49.17	0.6523	14.20	0.5410
OS - 11	50.64	0.6844	15.48	0.5642
OS - 12	53.87	0.7411	15.73	0.5984

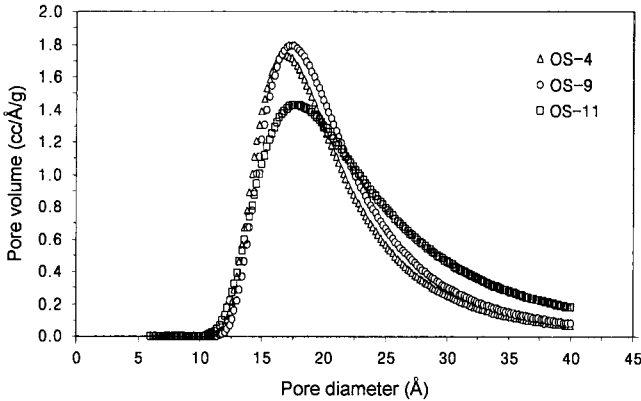


Fig. 11. Pore size distribution curves of ACFs by 1step (D-A method).

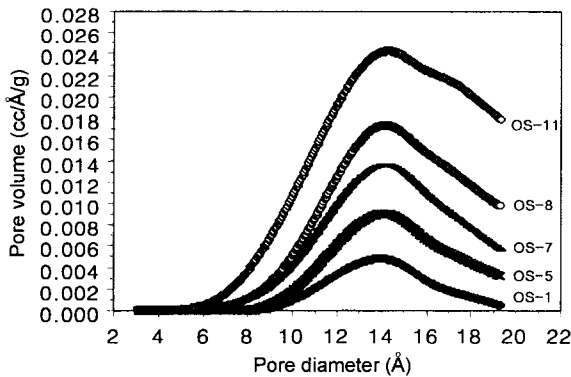


Fig. 12. Pore size distribution curves of ACFs by 1step (H-K method).

었다. 비표면적의 증가에 따라 세공크기와 세공부피가 증가하고 있는데, 요오드 흡착량에서 나타난 결과와 비교해 볼 때 OS-8의 경우를 보면 요오드 흡착량은 비표면적보다 세공크기와 세공부피에 큰 영향을 받는다는 것을 다시 확인할 수 있었다. Fig. 1과 Fig. 12에 D-A식과 H-K식에 의한 미세공 분포를 나타내었다. Fig. 11을 보면 수증기로 활성화한 OS-9의 경우 약 17 Å 부근에서 가장 높은 세공용적을 나타내었으며 Fig. 12에서도 14 Å 부근에서 가장 높은 기공부피를 나타내고 있다. 이는 탄화와 활성화의 2단계에 의한 활성탄소섬유의 제조 방법에 비해서 1단계법이 D-A식에 의한 세공용적은 더욱 크게 나타내었는데 이는 2단계에 의한 활성화 과정에 비해서 탄화 없이 바로 활성화한 1단계법이 탄소섬유의 세공크기와 세공부피를 크게 향상시킬 수 있었다. 즉, 1단계법이 2단계 방법보다, 활성화 후 세공크기 및 세공용적이 크게 나타났으며, 또한 세공 누적치를 보아도 열처리 온도의 상승에 따라 높은 세공용적을 나타내고 있다. 세공부피의 증가하는 것으로 보아 활성탄소섬유 내부에 새로운 미세공들이 형성되며 요오드 흡착이 이루어질 수 있는 충분한 연결통로가 형성되었으리라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 안정화 PAN계 탄소섬유를 수증기를 이용한 물리적 2단계 활성화법과 탄화없이 수증기를 이용한 물리적 1단계 활성화법에 의해 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였고, 비표면적과 요오드 흡착력을 측정하고 세공구조의 분석을 통하여 그 특성을 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 2단계 활성화와 1단계 활성화의 결과를 비교해 보면 1단계 활성화가 더욱 높은 비표면적값을 나타내었다. 이는 활성화 온도의 상승으로 인해 H₂O 기체분자의 확산속도가 빨라지고 탄소섬유 자체의 분해로 인하여 활성화가 더욱 활발하게 발생되었기 때문이다.

2. 요오드 흡착량을 비교해 보면 일반적인 요오드 흡착량은 2단계 활성화에 의한 활성탄소 섬유가 높게 나타났다. 그러나 1단계 활성화에서도 활성화온도를 상승시킴으로써 섬유 내부의 많은 미세공들의 벽이 파괴되어 요오드 흡착이 이루어질 수 있는 충분한 연결통로를 형성한 것으로 사료되는 OS-9의 경우에는 1810.4 mg/g의 요오드 흡착량을 나타내었다.

3. 물리적 2단계 활성화와 물리적 1단계 활성화에 있어서 활성화가스의 종류나 농도 등의 여러 가지 활성화 조건을 잘 조절하면 미세공의 크기분포와 총세공부피가 다른 여러 등급의 흡착능력을 갖거나 혹은 혼합물의 선택적 분리 기능을 가진 활성탄소섬유를 제조될 수 있음을 알 수 있었다.

4. OS-11과 OS-12의 경우 2단계의 경우보다 미세공 체적이 증가하여 흡·탈착능이 향상 될 것으로 판단된다. 또한 미세공 체적증가와 더불어서 내부표면적이 감소함으로써 활성탄소섬유 내부 미세공들의 연결통로가 발달하게 되어 가스의 흡·탈착능은 물론이고 액상의 흡·탈착 능력에도 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

5. 통상적인 2단계 활성화 방법보다는 공정이 단순한 1단계 활성화 방법으로부터 우수한 활성탄소섬유를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 지정, 명지대학교 경기지역환경기술개발센터(KENTEC)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Suzuki, "Activated Carbon Fiber : Fundamentals and Application," *Carbon*, **32**(4), 577-586 (1994).
2. S. K. Ryu, "Application of Activated Carbon Fibers," *Chemical Industrial and Technology*, **12**(1), 6-16 (1994).
3. J. Alca iz-Monge, D. Cazorla-Amor s, A. linares-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).
4. T. H. Ko, P. Chiranairadul, 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).
 5. Z. Ryu, J. Zheng and M. Wang, "Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **36**(4), 427-432 (1998).
 6. M. A. Daley, C. L. Mangun, J. A. Debar, S. Riha, 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).
 7. I. Martin-Gullon, M. Jagtoyen, G. Kimber and F. Derbyshire, "Activated Carbon Fibers from PAN. : Steam and KOH Activation," *Extended Abstracts Carbon*, **97**, 120-121 (1997).
 8. J. Y. Kim, I. Hong, J. G. Lee and G. D. Lee, "Preparation of PAN Based Activated Carbon Fiber," *Extended Abstracts Carbon*, **97**, 441-442 (1997).
 9. H. F. Stoeckli and J. P. Houriet, "The Dubinin Theory of Micropore Filling and the Adsorption of Simple Molecules by Active Carbons over a Large Range of Temperature," *Carbon*, **14**(3), 253-256 (1976).
 10. G. Finger and M. Bulow, "The Applicability of the Dubinin-astakhov Equation in the Sorption Systems n-heptane/saran Carbon and Benzene/saran Carbon," *Carbon*, **17**(1), 87-91 (1979).
 11. G. Horvath and K. Kawazoe, "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **13**(6), 470-475 (1983).
 12. "The Method of Activated Carbon," Korean Standard, (KS-1802).
 13. S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, *J. Ame. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1723 (1940).
 14. K. I. Kim, S. H. Jung, Y. S. Lim and Y. J. Chung, "The Preparation of PAN-based Activated Carbon Fiber by KOH," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(6), 577-582 (1999).
 15. Y. S. Lim, K. W. Kim, S. H. Gi and Y. J. Chung, "Preparation of PAN-based Activated Carbon Fibers by Physical Activation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(10), 1016-1021 (1999).
 16. J. C. Lee, K. S. Shin, D. Y. Lee, B. G. Kim, S. J. Shim, Y. S. Lim and Y. J. Chung, "A Study on the Preparation and Characterization of Carbon Fiber Composite Filter," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(9), 989-994 (1995).