

## PAN계 안정화섬유로부터 고기능성 활성탄소섬유의 제조 및 특성

임연수<sup>†</sup> · 유기상 · 문숙영 · 정윤중 · 김명수\* · 함현식\*

명지대학교 세라믹공학과

\*명지대학교 화학공학과

(2003년 3월 17일 접수; 2003년 4월 7일 승인)

### Preparation and Characterization of High Performance Activated Carbon Fibers from Stabilized PAN Fibers

Yun-Soo Lim,<sup>†</sup> Ki-Sang Yoo, Sook-Young Moon, Yoon-Jung Chung, Myung-Soo Kim,\* and Hyun-Shik Harm\*

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Kyunggido 449-728, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Kyunggido 449-728, Korea

(Received March 17, 2003; Accepted April 7, 2003)

#### 초 록

안정화 PAN(Polyacronitrile)계 섬유를 이용하여 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 활성탄소섬유(Activated Carbon Fibers)를 제조하고, 그 특성을 비교평가 하였다. 본 연구에서는 안정화 PAN계 섬유를 수증기 및 CO<sub>2</sub>를 이용한 물리적 활성화와 KOH를 이용한 화학적 활성화에 의해 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였고, 비표면적, 요오드흡착량, 미세구조, 세공구조 등을 측정하였다. 물리적 활성화 방법에는 수증기와 CO<sub>2</sub>가 사용되었는데, 수증기활성화의 경우 990°C의 활성화 온도에서 1635 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내었고, CO<sub>2</sub> 활성화의 경우에는 990°C의 활성화 온도에서 671 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내었다. KOH를 이용한 화학적 활성화 방법에서는 KOH와 안정화 PAN계 탄소섬유의 비가 1.5 : 1인 경우 900°C의 활성화 온도에서 3179 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내었다. 물리적 활성화와 화학적 활성화로 제조된 활성탄소섬유의 질소흡착등온선의 결과로 보면 type I의 형태와 type I에서 type II로의 전이형태의 등온흡착곡선을 나타내었다.

#### ABSTRACT

Activated carbon fibers were prepared from stabilized PAN fibers by physical and chemical activation to compare their characteristics. In this study, stabilized PAN fibers were activated by physical activation with steam and CO<sub>2</sub>, and by chemical activation with KOH. The fabricated activated carbon fibers were evaluated and compared such as specific surface area, pore size distribution, pore volume, and amount of iodine adsorption. In the steam activation, a specific surface area of 1635 m<sup>2</sup>/g was obtained after heat treatment at 990°C. Otherwise, in the CO<sub>2</sub> activation, produced activated carbon fibers had been a specific surface area of 671 m<sup>2</sup>/g after heat treatment at 990°C. In chemical activation using KOH, a specific surface area of 3179 m<sup>2</sup>/g was obtained with a KOH/stabilized PAN fiber ratio of 1.5 : 1 at 900°C. Nitrogen adsorption isotherms for fabricated activated carbon fibers showed type I and transformation from type I and II in the Brunauer-Deming-Deming-Teller (B.D.D.T) classification. Increasing specific surface area increased the amount of iodine adsorption in both activation methods. Because the ionic radius of iodine was smaller than the interior micropore size of activated carbon fibers.

**Key words :** Activated carbon fibers, Micropores, Mesopores, Surface areas

#### 1. 서 론

급속하게 발달하는 과학기술과 산업 활동의 확대는 환경오염 문제를 발생시켰으며 이로 인해 환경문제에 대한 관심이 크게 고조되었다. 특히 환경을 고려하지 않은 화학물질의 오·남용은 수질 및 대기의 중금속 오염을 가

져왔으며, 이것들은 인간에게 직접적인 피해를 야기하고 있다. 따라서 지구환경의 보존과 함께 화학공업 관련분야의 생존을 위해서는 더 깨끗하고, 안전하며, 더욱 효율적인 재료 및 공정개발이라는 새로운 환경 친화적인 패러다임이 요구되어 진다.

현재까지는 유기화합물의 흡착제거에는 입상활성탄소가 다른 흡착제보다도 우수하다고 알려져 왔으나 제한된 비표면적과 넓은 세공분포로 인하여 미량물질의 흡착분리나 다성분 혼합물의 선택적 흡착조작에는 한계가 있었다. 최근에 흡착성능과 가공성에 있어서 뛰어난 흡착제로

<sup>†</sup>Corresponding author : Yun-Soo Lim

E-mail : yslim@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6464 Fax : +82-31-330-6457

활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)가 주목되고 있다.<sup>1,2)</sup>

활성탄소섬유는 분말 또는 입상의 활성탄에 비해서 원료가 고가인 단점이 있으나 섬유형태로 존재하므로 다양한 형태의 흡착제로 제조될 수 있고 비표면적이 매우 크며 입상 또는 분말상의 활성탄과는 달리 섬유표면에 미세기공이 존재하므로 매우 빠른 흡착특성을 가지는 등의 장점이 있다. 활성탄소섬유는 활성화한 후, 프리커서에 따라 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.<sup>3-6)</sup> 활성탄소섬유는 비표면적이 높은 것 이외에도 여러 가지 독특한 특성을 가지고 있다. 활성탄소섬유는 미세기공이 그 표면에 무수히 존재하므로 입상이나 분말상의 활성탄에 비하여 흡착속도가 매우 빠르다. 즉, 활성탄소섬유는 빠른 흡·탈착속도와 높은 흡착량, 원하는 형상으로의 제조용이성, 경량성, 촉매성, 가공성과 운전시에 섬유상이므로 분진발생이 없고 재오염과 마모성이 적으며, 우수한 화학적·열적 저항성 등의 장점을 갖는다.<sup>7)</sup> 이런 특성을 가지는 활성탄소섬유는 폐놀수지계, PAN계 및 피치계로 구분이 가능하나, 프리커서가 활성탄의 프리커서와 비교하여 고가여서 저가의 활성탄소섬유용 프리커서의 개발이 필요하다.<sup>8)</sup>

활성탄소섬유를 제조하기 위한 활성화 방법은 물리적인 방법과 화학적인 방법의 두 가지가 있다. 물리적인 활성화의 경우, 프리커서 물질의 탄화(carbonization)를 1차 시행한 후 활성화를 수행하는 2단계법이 일반적이다.<sup>7,8)</sup> 이에 반해 화학적 활성화의 경우, 프리커서 물질의 탄화 없이 수행되는 1단계법이 사용된다.<sup>7,8)</sup> 물리적 활성화의 경우, 잘 발달된 다공성 구조를 얻기 위해서는 프리커서의 내부 탄소의 많은 양이 제거되어야 한다. 그러나, 화학적 활성화의 경우, 활성화제가 열분해에 영향을 주는 dehydrating 제제여서 타르의 형성을 억제하기 때문에 탄소의 수율이 높아진다.<sup>8)</sup> 또한, 화학적 활성화 법에서 사용되는 온도는 물리적 활성화 방법에 의해서 수행되는 온도보다 낮아 다공성 구조의 발달이 쉬워진다.<sup>7)</sup> 물리적 활성화의 경우, 통상 활성화 제재로 수증기 또는 CO<sub>2</sub>가 사용되며,<sup>8-10)</sup> 화학적 활성화의 경우에는 통상 알칼리 또는 알칼리토류 물질이 포함되며, 몇몇가지의 산이 사용되는데 대표적인 물질로는 KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 등이 있다.<sup>8-10)</sup>

본 연구에서는 탄소섬유 제조시 실행하는 열처리에서 탄화과정을 거치지 않은 저가의 안정화 PAN 섬유를 프

리커서로 사용하여 수증기와 CO<sub>2</sub>등을 이용한 물리적 활성화법과 KOH를 이용한 화학적 활성화법에 의해 활성탄소섬유를 제조하고 제조조건과 활성화법에 따른 그 특성 변화를 연구하고자 한다. 본 연구에서는 저가의 안정화 PAN 섬유의 수율을 향상시키기 위해 탄화와 활성화를 동시에 수행하는 1단계법을 채택하여 수행하였다. 또한 안정화 PAN 섬유의 수증기, CO<sub>2</sub> 및 KOH에 의한 활성화에 의하여 만들어지는 미세기공들에 대한 활성화제의 영향 및 요오드 흡착능력을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 물리적 활성화

평균직경 10.77  $\mu\text{m}$ 인 안정화 PAN계 섬유를 수증기와 이산화탄소를 사용하여 물리적 활성화를 하였다. 수증기 활성화의 경우, 활성화 제재인 수증기를 제조하기 위하여 증류수를 미량펌프를 통해 히팅맨틀에 이송하였다. 히팅맨틀에서 제조된 수증기는 운반가스인 질소가스(150  $\mu\text{l}/\text{min}$ )와 혼합되어 활성화로에 투입되었다. 활성화는 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하기 위해 900-990°C에서 1시간동안 수행되었고, 제조된 활성탄소섬유의 산화를 방지하기 위하여 활성화로가 완전히 냉각될 때까지 계속하여 질소가스를 사용하여 불활성 분위기를 유지하였다. CO<sub>2</sub> 가스를 이용한 활성화의 경우, CO<sub>2</sub> 가스유량을 200  $\mu\text{l}/\text{min}$ 으로 고정된 후 900-990°C의 온도에서 1시간동안 활성화하여 여러 등급의 활성탄소섬유를 제조하였다. 이때 활성화로의 승온속도는 10°C/min으로 하였다.

### 2.2. 화학적 활성화

안정화 PAN 섬유를 KOH 수용액에 24시간동안 침적시킨 후 상온에서 24시간동안 건조하여 이를 불활성 분위기에서 1시간 동안 활성화하였다. 이 때 여러 등급의 활성탄소섬유를 얻기 위하여 안정화 PAN 섬유 1g을 0.5-2 몰 농도의 KOH 수용액에 침적하였고, 활성화 온도는 900°C로 하였다. 승온 속도는 10°C/min로 하였으며, 질소가스의 유량은 150 ml/min으로 하였다. 활성화된 시료는 증류수와 묽은 염산을 이용하여 충분히 세척하여 잔존하는 KOH를 제거 후 110°C의 건조기에서 건조하였다.

### 2.3. 측정 및 분석

제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 등은 흡착곡선은 비표면적 측정장치(Surface area and pore size analyzer, Autosorb-I, Quantachrome Co., U.S.A)를 이용하여 77 K에서 질소를 흡착시켜 측정하였다. 비표면적은 다중점 BET법에 의하여 측정되었으며, 세공직경(pore diameter)과 미세공 용적(micropore volume)은 Dubinin-Radushk-evich(DR)식<sup>11-13)</sup>과 Horvath-Kawazoc(HK)식<sup>6,14-15)</sup>

을 이용하여 얻었으며, 중간세공(mesopore) 및 거대기공(macropore)의 용적 및 세공능적치를 측정하였다. 활성탄소섬유의 외경 및 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, S-3500N, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 활성탄소섬유의 요오드 흡착력은 한국공업규격(KS-1802)에 의거하여 측정을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 물리적 활성화에 의한 비표면적의 변화

Fig. 1에 활성화온도에 따른 활성화수율(activation yield)의 변화와 비표면적의 변화를 나타내었다. 수증기를 이용한 활성화의 경우를 보면, 활성화 온도가 높아짐에 따라 그에 따른 비표면적은 900°C의 719 m<sup>2</sup>/g로부터 990°C의 1635 m<sup>2</sup>/g로 증가하였고 수율은 28.8%에서 10.0%로 감소하였다. 이것은 높은 온도에 의해 PAN계 섬유에서 활성화 반응이 활발히 일어나기 때문이며, 섬유가 수증기 중

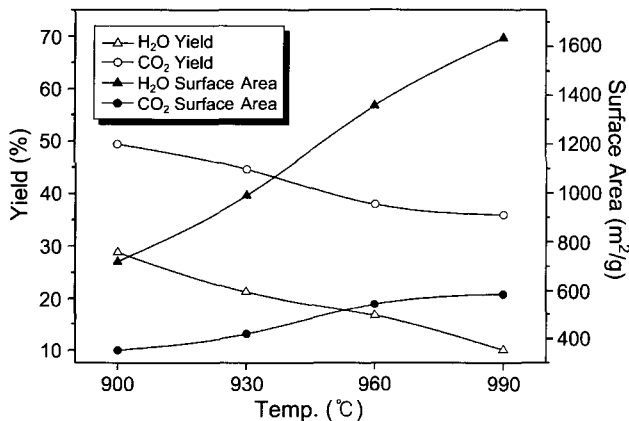


Fig. 1. Change of yield and specific surface area of activated carbon fibers after activation by physical method.

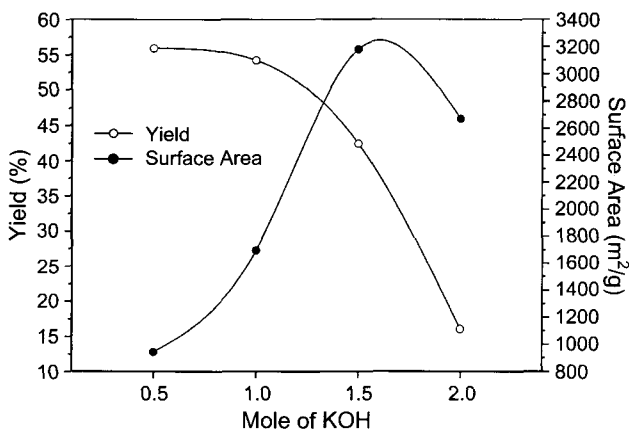


Fig. 2. Change of yield and specific surface area of KOH activated carbon fibers at 900°C.

의 산소와 반응하여 섬유의 표면뿐만 아니라 섬유의 내부까지 반응이 일어나 활성화되었기 때문이다. CO<sub>2</sub>를 이용한 활성화를 보면, 활성화 온도가 증가할수록 활성화수율은 900°C에서 49.4%에서 990°C에서 35.9%로 감소하고 그 비표면적은 353 m<sup>2</sup>/g에서 585 m<sup>2</sup>/g로 증가하는 것을 알 수 있었다.

수증기활성화와 CO<sub>2</sub> 활성화의 결과를 비교해 보면 수증기활성화가 높은 비표면적값을 나타내었는데, 통상적으로 H<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub> 보다 약 2배 빠른 반응속도를 가진다고 알려져 있다.<sup>16)</sup> 이는 CO<sub>2</sub> 기체분자의 크기가 19.5 nm<sup>2</sup>으로 H<sub>2</sub>O의 10.8 nm<sup>2</sup> 보다 크기 때문에 CO<sub>2</sub> 기체분자가 기공속으로 확산해 가는 속도가 느리고 미세기공까지 접근하기 어렵기 때문으로 판단된다.<sup>16)</sup>

#### 3.2. 화학적 활성화에 따른 비표면적의 변화

Fig. 2는 안정화 PAN계 섬유를 KOH 용액에 침적 후 활성화한 활성탄소섬유의 수율과 비표면적을 나타낸 것이다. 활성화 후 수율은 0.5몰의 KOH 용액에 침적 후 활성화한 경우가 55.9%로 가장 높았으며, 2몰 KOH 용액에 침적 후 활성화한 경우가 16.0%로 가장 낮았다. 비표면적의 경우 1.5몰 KOH 용액에 침적된 경우가 3179 m<sup>2</sup>/g로 제일 높았고, 0.5몰의 KOH 용액에 침적된 경우가 942.8 m<sup>2</sup>/g로 최소였다. 활성탄소섬유의 제조에는 1.5몰의 농도를 가지고 침적시키는 것이 수율과 비표면적의 관점에서 최고의 활성탄소섬유를 제조할 수 있었다.

KOH에 의한 활성화는 탄소표면과 내부에 침투된 KOH가 K<sub>2</sub>O로 변하고 일정한 온도이상에서는 K<sub>2</sub>O는 금속 K 원자로 환원되어 산소는 O<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>로 방출되며 K 원자는 탄소내부로 온도상승과 함께 깊이 침투하게 되어 고온에서 금속 칼륨증기로 되어 탄소층간의 간격을 넓혀줌으로써 미세기공이 형성되어 탄소의 비표면적이 증가된다.<sup>17)</sup> 특히 본 연구에서 사용한 안정화 PAN계 섬유는 표면이 탄화된 탄소섬유에 비하여 결정화가 적게 이루어져 KOH가 쉽게 섬유내부까지 침적되었다고 판단되어 물리적 활성화법에서 얻은 결과보다 더 높은 비표면적을 나타낸 것으로 판단된다.

KOH에 의한 화학적 활성화가 수증기나 CO<sub>2</sub>를 사용한 물리적 활성화 보다 높은 수율에서 높은 비표면적을 나타내는 이유는 물리적 활성화의 경우 탄소의 소비만큼 그 비표면적이 증가하는데 반하여 화학적 활성화의 경우 K 원자의 열에너지에 의한 intercalation 현상에 의해 미세공이 형성되기 때문이다.<sup>17)</sup>

#### 3.3. 등온 흡착 곡선과 기공의 분포도

흡착의 정량적 표현으로 일정한 온도에서 기체압력에 대해 그 때의 흡착량을 나타낸 것을 흡착등온선이라고 하며 일반적으로 흡착제의 미세공도를 알기 위해서는 기체

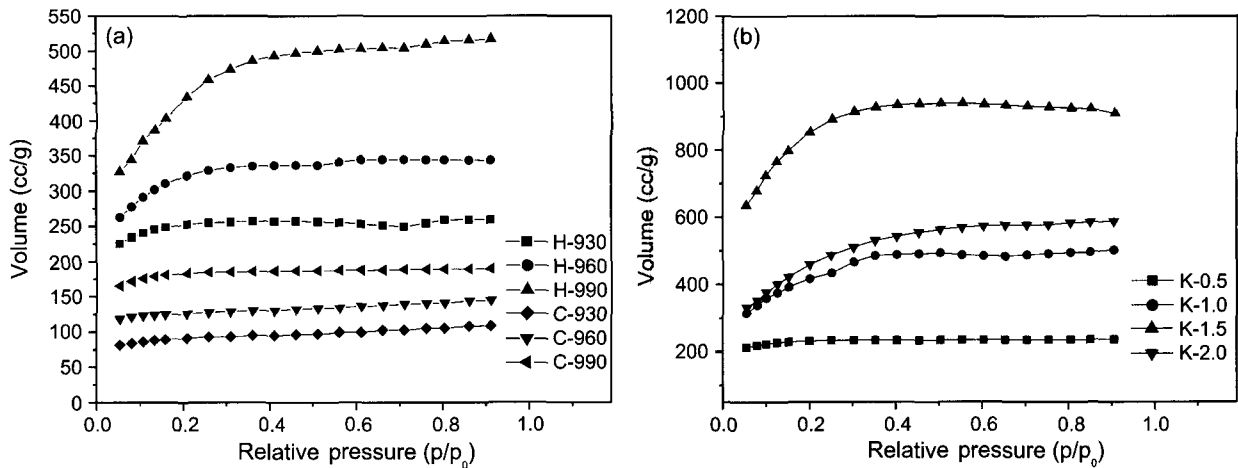


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherm of activated carbon fibers at 77 K; (a) physical activation method and (b) chemical activation method.

Table 1. Characteristics of Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Iodine adsorption (mg/g)	D <sub>DR</sub> (Å)	V <sub>DR</sub> (cc/g)	D <sub>HK</sub> (Å)	V <sub>HK</sub> (cc/g)
H-900	718.99	1068	29.99	0.3225	15.17	0.3023
H-930	969.06	1386.2	36.60	0.4377	15.33	0.3970
H-960	1357.03	1561.4	45.16	0.6132	15.17	0.5281
H-990	1440.70	1793.2	49.17	0.6523	15.48	0.5410
C-900	276.81	652.04	107.90	0.1175	13.67	0.1181
C-930	332.20	764.93	107.20	0.1720	14.33	0.1385
C-960	450.27	823.96	90.32	0.2258	14.02	0.1936
C-990	670.90	824.15	78.24	0.2876	13.58	0.2802
K-0.5	942.8	1014.69	89.67	0.3506	14.02	0.3551
K-1.0	1695.0	1074.07	128.00	0.7984	13.83	0.6108
K-1.5	3179.0	1721.95	189.00	2.148	14.73	1.2400
K-2.0	2699.0	1370.44	157.70	0.9006	15.27	0.6542

의 흡착량을 측정하는것으로, 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유들의 등온흡착곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)에서 수증기에 의해 활성화된 H-930의 경우 B. D. D. T의 분류상 type I을 나타내나, H-960 및 H-990의 경우 type I에서 II로의 전이형태를 나타내어 기공의 분포가 미세공(micropores)에서, 중세공(mesopores)들로 많이 전이되고 있음을 알 수 있다. CO<sub>2</sub> 활성화의 경우 수증기에 의한 활성화와 달리 type I 형태를 나타내어 미세공들이 형성되어 있음을 알 수 있었다.

Type I의 흡착등온선들은 미세공들을 많이 포함하고 있기 때문에 상대적으로 아주 적은 외부 비표면적을 소유하고 있음을 나타내는 것으로 이는 흡착에 사용되는 대부분의 세공부피가 미세공에 의한 것이기 때문이다. 또한 그림에서 type I 곡선의 앞부분은 미세공체적채움(micropore volume filling)이론에 의한 것이고, 시료의 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분의 기울기는 미세공이 아닌 표

면(mesopore나 macropore 및 외부표면을 다 포함)에서의 다층 흡착에 기인하는 것이다.

Fig. 3(b)에서 화학적 활성화법에 의해 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온선들은 KOH 농도가 0.5몰인 K-0.5를 제외하고는 모두 type I과 II의 중간형태를 나타내고 있다. 즉, KOH에 의한 화학적 활성화는 KOH의 농도에 의해 기공의 크기가 크게 좌우됨을 알 수 있었다. 이를 통해 화학적 활성화법이 물리적 활성화법보다 상대적으로 기공의 크기가 큰 pore들이 많이 존재할 수 있음을 알 수 있다.

Table 1에 활성탄소섬유의 세공크기 및 세공부피를 Dubinin-Radushkevich(DR)방법 및 Horvath-Kawazoe(HK)방법에 의해 계산된 값을 나타내었다. 계산방식에 의거, DR방식은 중세공(20~500 Å)의 직경 및 부피를 HK방식은 미세공(~20 Å)의 직경 및 부피를 계산하였다.

수증기에 의한 활성화의 경우, 활성화 온도가 높아짐에

따라  $D_{DR}$  값이 29.99 Å에서 49.17 Å까지 증가하였고,  $V_{DR}$  값이 0.3225 cc/g에서 0.6523 cc/g까지 증가하였다. 이 결과 본 연구의 측정범위 내에서는 활성화온도가 증가함에 따라 중세공이 계속 발전함을 확인 할 수 있었다. HK 방식에 의한 미세공은 수증기활성화의 경우  $D_{HK}$ 가 990°C 활성화까지 15.17Å에서부터 15.48 Å까지 증가하며  $V_{HK}$ 도 0.3023 cc/g에서 부터 0.5410 cc/g까지 증가함을 알 수 있었다.

$CO_2$ 활성화에 의한 경우는 수증기에 의한 활성화와 달리 활성화 온도가 높아짐에 따라  $D_{DR}$ 값이 107.90 Å에서 부터 78.24 Å으로 감소하는 경향을 나타내었다.  $V_{DR}$ 의 경우는 0.1175 cc/g에서 0.2876 cc/g으로 증가하였다. 또한 미세공의 크기를 나타내는  $D_{HK}$ 의 경우도 수증기활성화와 달리 960°C활성화부터 그 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나  $V_{HK}$ 는 활성화온도에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내었다.

KOH에 의한 화학적 활성화의 경우 KOH 농도에 따라 기공의 크기 및 부피의 평균값도 변화였다. KOH의 농도

가 1.5몰까지는  $D_{DR}$  및  $V_{DR}$ 값이 증가하지만 2몰에서는 그 값들이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 미세공인  $D_{HK}$ 의 경우 KOH 농도가 높아질수록 계속적으로 미세공의 크기가 커져 중세공 쪽으로 전이함을 알 수 있다.  $V_{HK}$ 의 경우 1.5몰까지는 증가하지만 2몰에서 급격히 감소함을 나타내는데 이는 KOH 농도가 높아 섬유표면의 산화가 너무 심해져 섬유의 표면이 박리(peel off) 되어 일어난 현상으로 판단된다.

Figs. 4와 5에 Dubinin-Astakhov(DA)식과 Horvath-Kawazoe(HK)식에 의한 미세공 분포를 나타내었다. Fig. 4(a)를 보면  $H_2O$  활성화화를 보면 H-900의 경우 11 Å 부근에서 가장 높은 세공부피를 나타내었으나, H-990의 경우에는 17 Å에서 가장 높은 세공부피를 나타내는 것을 발견할 수 있었다. 또한 활성화 온도의 상승으로 인해 기공의 직경이 상대적으로 커졌음을 알 수 있었고, 20 Å 이상의 중세공들이 900°C 활성화의 경우 달리 많이 존재함을 알 수 있었다. 이로서 수증기활성화의 경우 활성화 온도가 높아짐에 따라 세공벽들이 파괴되면서 쉽게 중세공으로

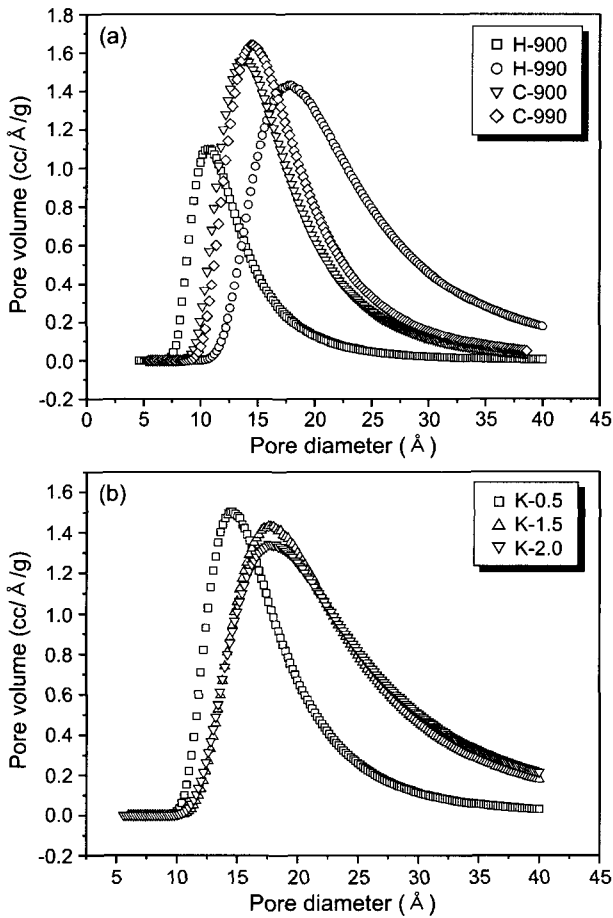


Fig. 4. Pore size distribution of activated carbon fibers(DA method); (a) physical activation method and (b) chemical activation method.

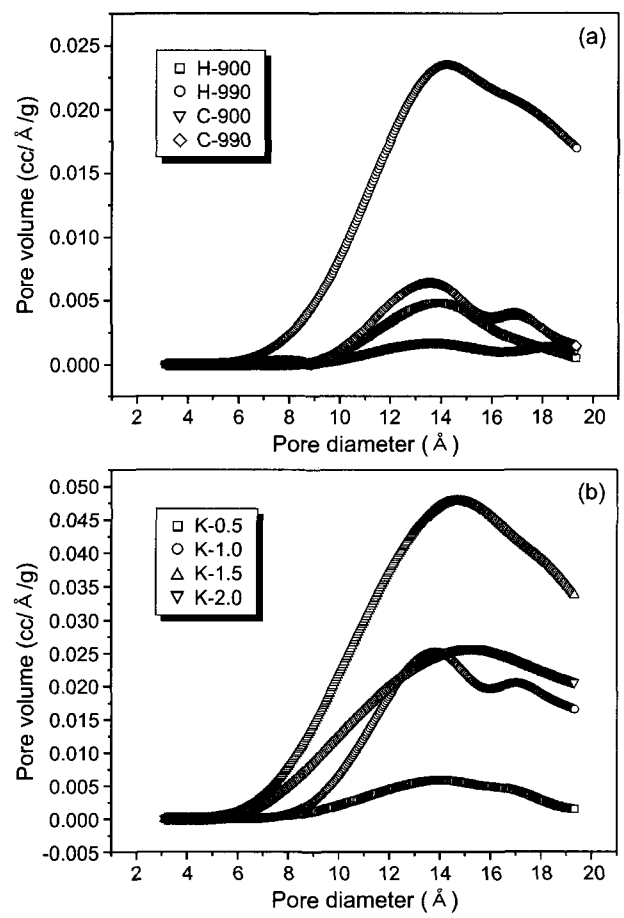


Fig. 5. Pore size distribution of activated carbon fibers(HK method); (a) physical activation method and (b) chemical activation method.

전이됨을 알 수 있었다. CO<sub>2</sub> 활성화의 경우 수증기활성화와 달리 기공의 직경분포가 온도에 큰 영향을 받지 않음을 Fig. 5(a)를 통해 확인 할 수 있었다.

Fig. 4(b)의 DA 방법에 의한 미세공 분포를 보면, KOH의 농도비가 0.5몰인 K-0.5가 약 15 Å에서 가장 높은 세공용적을 나타내었으며, 다음으로 KOH의 농도가 1.5몰인 K-1.5가 약 18 Å에서 높은 세공용적을 나타내었다. KOH 농도가 2.0몰인 K-2.0의 경우 K-1.5와 기공직경은 비슷하였고, 세공부피는 중세공 영역에서 약간 높았다. 그러나 K-0.5의 경우 K-1.5와 K-2.0에 비해 좁은 미세공분포를 나타내면서 중세공부피에 대해서는 낮은 분포도를 보이고 있다.

Fig. 5(a)의 HK 방법에 의한 기공의 직경분포도를 나타내었다. HK방법에서도 DA방법과 같이 수증기에 의한 활성화의 경우 활성화 온도에 영향을 크게 받았다. 그러나, CO<sub>2</sub>에 의한 활성화의 경우 활성화 온도에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5(b)에는 KOH에 의한 화학적 활성화에 의한 기공의 직경분포도를 나타내었다. 화학적 활성화 방법에서도 수증기 활성화 방법과 같이 KOH 농도에 의해 큰 영향을 받음을 알 수 있었다.

이들의 결과들로부터, 수증기 활성화의 경우 기공의 크기 및 기공부피들이 활성화 온도에 매우 민감하게 작용하였고, CO<sub>2</sub> 활성화의 경우 온도에 상대적으로 둔감하게 작용함을 알 수 있었다. KOH에 의한 화학적 활성화의 경우, KOH 농도에 의해 크게 좌우되었다.

### 3.4. 요오드 흡착력

Table 2에 비표면적 증가에 따른 요오드 흡착량을 나타내었다. Table 2에 나타나 것처럼 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 이는 요오드 분자(이온반경 : 2.16 Å)가 매우 작아서 평균

10~20 Å의 내부 미세공에 충분히 침투하여 흡착하였기 때문이다. 활성탄소섬유에 의한 요오드 흡착의 경우 비표면적과 요오드 흡착량은 거의 같은 값을 갖는 것으로 널리 알려져 있다. 그러나, 본 연구결과 H<sub>2</sub>O 활성화에 의한 활성탄소섬유의 경우에는 예상되는 값보다 높은 흡착량을 나타내었으며, 특히 비표면적 1357 m<sup>2</sup>/g인 H-960의 경우 요오드 흡착량이 1561.4 mg/g였고 비표면적이 1635 m<sup>2</sup>/g인 H-990인 경우 1793.2 mg/g였다. 중세공들이 특히 많이 발달하여 요오드 등의 액상흡착에 적절한 기공들이 많이 있기 때문에 이들이 흡착용량의 증가에 효과적으로 기여하고 있다고 사료된다. 또한 CO<sub>2</sub>의 경우 낮은 비표면적에 비해 요오드 흡착량이 낮게 나오는 결과를 보여주고 있는데, C-900는 흡착량이 652.04 mg/g이고, C-990는 824.15 mg/g였다.

KOH에 의한 화학적 활성화의 경우 높은 BET 표면적으로 인하여 요오드 흡착량 자체는 매우 높다. K-0.5 시편의 경우 1014.69 mg/g이며, K-1.5 시료의 경우 1721.95 mg/g였다. 그러나, 요오드 흡착능력(즉, 비표면적 대비 요오드 흡착량)을 보면 수증기 활성화의 경우 최고 1.49배 정도를 나타내었고, CO<sub>2</sub> 활성화의 경우 2.36배를, KOH 활성화의 경우 1.08배를 나타내었다. 이 결과 CO<sub>2</sub> 활성화가 요오드 흡착능력이 가장 우수한데, 그 이유는 다른 두 가지 활성화방법보다 기공의 직경이 보다 미세하기 때문이다. 특히 KOH 활성화의 경우 요오드 흡착능력이 제일 낮은 것으로 나타나는데, 이는 Table 1의 pore size에서 나타나듯이 중세공들이 상대적으로 발달하였기 때문으로 사료된다. 즉, 과도한 KOH 양으로 인해 K원자의 움직임이 고온에서 높아져, 세공벽이 파괴되어 기공의 크기가 커져서 요오드 흡착능력이 저하된 것으로 판단된다.

최적의 요오드 흡착능력을 갖는 활성탄소섬유를 제조하기 위해서는 미세공이 만들어지는 CO<sub>2</sub> 활성화가 효과적일 것으로 예상된다. 요오드 흡착능력이 최고인 900°C

**Table 2.** Amount of Adsorbed Iodine on Activated Carbon Fibers

Activation method	Activation agent	Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Iodine adsorption (mg/g)	Iodine/S <sub>BET</sub>
Physical Activation	H <sub>2</sub> O	H-900	718.99	1068.0	1.49
		H-930	969.06	1386.2	1.43
		H-960	1357.03	1561.4	1.15
		H-990	1440.70	1793.2	1.24
	CO <sub>2</sub>	C-900	276.81	652.04	2.36
		C-930	332.20	764.93	2.30
		C-960	450.27	823.96	1.83
		C-990	670.90	824.15	1.23
Chemical Activation	KOH	K-0.5	942.8	1014.69	1.08
		K-1.0	1695.0	1074.07	0.63
		K-1.5	3179.0	1721.95	0.54
		K-2.0	2699.0	1370.44	0.51

에서 활성화재 CO<sub>2</sub>의 양을 높여 활성화하여 비표면적을 높이는 것이 효과적일 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

안정화 PAN계 섬유를 사용하여 물리적인 활성화 방법 및 화학적인 활성화방법을 통해 상대적으로 저가의 활성화 탄소섬유의 제조가 가능하였다. H<sub>2</sub>O 활성화와 CO<sub>2</sub> 활성화의 결과를 비교해 보면 H<sub>2</sub>O 활성화가 더욱 높은 비표면적값을 나타내었는데, 이는 CO<sub>2</sub> 기체분자의 크기가 19.5 nm<sup>2</sup>으로 H<sub>2</sub>O의 10.8 nm<sup>2</sup> 보다 크기 때문에 CO<sub>2</sub> 기체분자가 기공 속으로 확산해 가는 속도가 느리고 미세기공까지 접근하기 어려워 H<sub>2</sub>O 보다 저하된 산화속도를 갖게 되기 때문이다. 고농도의 KOH 활성화재의 사용은 탄소섬유표면 뿐만 아니라 내부로의 활성화가 활발히 일어나게 되어 미세공의 벽들이 파괴되면서 중세공으로 넘어가는 형태로 나타나면서 type I과 type II의 중간형태의 등은 흡착 곡선이 나타나게 된다. 요오드 흡착능의 경우 H<sub>2</sub>O 활성화와 KOH 활성화가 높은 비표면적 값으로 인하여 높은 요오드 흡착량을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 활성화의 경우 낮은 비표면적으로 인해 낮은 요오드 흡착량을 나타내었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 활성화의 경우 비표면적 대비 요오드 흡착능력이 다른 두 방법보다 높았다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

1. M. Suzuki, "Activated Carbon Fiber : Fundamentals and Application," *Carbon*, **32** [4] 577-86 (1994).
2. V. Verheyen, R. Rathbone, M. Jagtoyen, and F. Derbyshire, "Activated Extrudates by Oxidation and KOH Activation of Bituminous Coal," *Carbon*, **33** [6] 763-72 (1995).
3. J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, 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] 1277-83 (1994).
4. J. Economy and R. Y. Lin, "Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fibers," *Applied Polymer Symposium*, **29** 199-211 (1976).
5. 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] 647-55 (1992).
6. Z. Ryu, J. Zheng, and M. Wang, "Porous Structure of PAN-based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **36** [4] 427-32 (1998).
7. Y. Yue, C. L. Mangun, and J. Economy, "Preparation of Fibrous Porous Materials by Chemical Activation 1. ZnCl<sub>2</sub> Activation of Polymer-coated Fibers," *Carbon*, **40** [8] 1181-91 (2002).
8. M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, "Understanding Chemical Reactions between Carbons and NaOH and KOH an Insight into the Chemical Activation Mechanism," *Carbon*, **41** [2] 267-75 (2003).
9. M. Molina-Sabio, M. T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, and A. Sepulveda-Escribano, "Effect of Steam and Carbon Dioxide Activation in the Micropore Size Distribution of Activated Carbon," *Carbon*, **34** [4] 505-09 (1996).
10. A. Ahmadpour and D. D. Do, "The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation," *Carbon*, **34** [4] 471-79 (1996).
11. J. J. Wu, M. E. Stromqvist, O. Claesson, I. E. Fangmark, and L. G. Hammarstrom, "A Systematic Approach for Modelling the Affinity Coefficient in the Dubinin-radushkevich Equation," *Carbon*, **40** [14] 2587-96 (2002).
12. C. Nguyen and D. D. Do, "The Dubinin-Radushkevich Equation and the Underlying Microscopic Adsorption Description," *Carbon*, **39** [9] 1327-36 (2001).
13. M. M. Dubinin, "Fundamentals of the Theory of Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents : Characteristics of their Adsorption Properties and Microporous Structures," *Carbon*, **27** [3] 457-67 (1989).
14. M. Jaroniec, J. Choma, and M. Kurk, "Assessment of Reliability of the Horvath-kawazoe Pore Size Analysis Method using Argon Adsorption Isotherms on Ordered Mesoporous Silicas," *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **214** 263-69 (2003).
15. P. Kowalczyk, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, and L. Solarz, "Numerical Analysis of Horvath-kawazoe Equation," *Computer and Chemistry*, **26** [1] 125-30 (2002).
16. F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, and M. T. Gonzalez, "The Use of Steam and CO<sub>2</sub> as Activating Agents in the Preparation of Activated Carbon," *Carbon*, **33** [1] 15-23 (1995).
17. K. W. Kim, S. H. Jung, Y. S. Lim, and Y. J. Chung, "The Preparation of PAN-based Activated Carbon Fiber by KOH," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **36** [6] 577-82 (1999).