

Reaction Rates for the Oxidation of Pitch based Carbon Fibers in Air and Carbon Dioxide Gas

Jae-Seung Roh[♦]

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

[♦]e-mail: saturn34@hanmail.net

(Received October 5, 2003; Accepted October 28, 2003)

Abstract

Two types of carbon fiber based high modulus- and isotropic-pitch were exposed to isothermal oxidation in air and CO₂ gas and the weight change was measured by TGA apparatus. The kinetic equation was introduced $f=1-\exp(-at^b)$ and the constant b was obtained in the range of 1.02~1.68 for the isotropic fiber and obtained 0.91~1.93 for the high modulus fiber respectively. In considering the effect of the atmosphere for isothermal oxidation, the value of the constant b obtained in the carbon dioxide was higher than that obtained in the air. Therefore, it was found that the pitch based carbon fiber shows sigmoidal characteristic when it is oxidized in the carbon dioxide. In addition, it was also found that $k_f=0.5$, which was reaction constant at $f=0.5$, was a very useful parameter for evaluation of the oxidation reactivity of pitch based carbon fibers. According to the consideration, it is suggested that the conversion-time curves of the pitch based carbon fibers are correlated by normalized equation $f=1-\exp(-A\tau^b)$, where $\tau=t/t_f=0.5$.

Keywords: pitch based carbon fiber, oxidation, kinetic equation

1. 서 론

탄소섬유의 산화반응에 대한 연구는 섬유의 종류 및 반응기체의 종류, 그리고 가장 중요한 함수인 온도에 따른 산화반응 특성 등에 대하여 진행되어 왔다. 일반적으로 반응온도가 증가할수록 산화속도는 증가하며 [1], 반응기체별로는 산소와 수증기분위기에서 산화반응은 빠르게 일어난다고 알려져 있다 [2, 3]. 또한 탄소섬유의 제조공정에 따른 흑연화 정도가 클수록 내산화성은 증가된다 [4, 5].

탄소재료의 산화반응을 설명한 대부분의 논문은 TGA (Thermo Gravimetric Analysis)를 이용한 연구이다. TGA 장치는 가열이 필요한 물질의 반응연구에 다양하게 이용되고 있는데, 온도에 대한 무게 변화를 간편하게 알 수 있다는 장점과 함께 보편적으로 편리한 Arrhenius 형태의 속도식($-dw/dt=Ae^{-E/RT}w$)으로 해석된다. 많은 연구자들은 TGA를 이용하여 다양한 탄소재료에 대한 반응속도상수를 구하였으며, 반응기체, 반응온도 및 원료물질에 따라 다른 속도를 나타내는 실험결과를 표준화된 속도식으로 표현하고자 하는 노력이 있었다 [6-8].

Arrhenius 식에서 얻어진 길보기 값들이 얼마나 물질의 고유 값에 근접하느냐를 알아야 하는데, 흔히 시료의 양이나 크기를 변화시키거나 가열속도를 달리하여 TGA 결과가 일정한 값에 수렴하는가를 조사한다. 그러나 대부분의 연구는 coal 등과 같은 탄소재료의 연소특성을 이용하려는 에너지변환 연구가 주를 이루어 왔으며, 탄소섬유의 산화반응에 대한 표준화

식으로 해석한 결과는 거의 없는 실정이다 [9-11].

Ismail은 PAN계, 피치계, 레이온계 탄소섬유를 비등온 산화 반응시킨 후 시간에 무관한 burn-off rate를 구하고 반응성이 최대가 되는 온도와 관련된 변형 Arrhenius 식을 유도하여 활성화 에너지를 구하였다. 공기 중에서 산화된 각 섬유의 활성화 에너지는 40~44 kcal/mole로써 전통적인 방법인 등온산화에 의한 활성화 에너지와 큰 차이가 없음을 밝혀냈다. 그러나 Ismail은 비등온 산화에 의해 작성된 속도상수-온도 그래프의 기울기가 저온에서 급격히 증가하는 현상을 보고하였으며, Ramiah도 셀룰로오스와 리그닌의 TGA 열분해 실험을 통하여 비등온 산화에 의한 활성화 에너지가 저온에서 급격히 증가하기 때문에 등온산화 방법에 의한 활성화 에너지를 구하는 것이 더 좋다고 보고하였다 [12-15].

오래 전에 Kasaoka 등은 $f=1-\exp(-at^b)$ 식을 이용하여 19종의 char에 대하여 등온산화를 실시하였으며, 활성화반응의 평균 속도상수 K 와 전환율이 0.5일 때의 속도상수 $k_{f=0.5}$ 의 결과를 비교한 결과 $\pm 3\%$ 의 오차가 발생하여 가스화 반응속도를 정량적으로 비교하는데 적합하다고 보고하였다 [16].

이 연구에서는 내부구조가 현격하게 다른 두 종류의 피치계 탄소섬유를 TGA를 이용하여 등온 산화반응 시켰다. 반응기체의 종류와 반응온도를 변화시켜 산화반응조건에 따른 중량변화를 관찰하였고, 여러 산화조건에서 얻어진 산화속도를 Kasaoka에 의해 제안된 표준화식을 이용하여 탄소섬유의 산화반응을 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

실험에 사용한 원료섬유는 고강성 피치계 탄소섬유와 등방성 피치계 탄소섬유를 원료로 이용하였다. 결정 배향성에 따른 탄소섬유 분류에 의하면 등방성 섬유는 1000°C 이하에서 제조되어 결정 배향성이 무질서한 등방성 탄소섬유이고, 이방성 탄소섬유는 메조페이즈 피치계 탄소섬유로서 modulus가 584 GPa인 고강성 탄소섬유이다.

2.2. TGA 산화반응

고강성 및 등방성 탄소섬유를 TGA 장치를 사용하여 CO₂ 및 공기 분위기에서 등온 산화반응 시켰다. 탄소재료의 기상 산화반응 중 CO₂에 의한 산화반응은 반응 중 중간생성물에 의해 반응이 지연되고[17], 탄소재료의 활성자리에서 균일한 산화반응을 일으키며[18], CO₂로 활성화된 탄소재료는 큰 비 표면적을 나타내는 것으로 알려져 있다[19-24]. 추후 탄소섬유의 산화반응기구와 비 표면적관계를 논의할 예정으로써 CO₂를 산화가스로 이용하면 고 비 표면적의 활성탄소섬유를 얻을 수 있을 것으로 예상하였으며, 또한 균일한 산화반응을 일으킬 수 있을 것으로 판단되었다.

원료섬유를 TGA장치의 시료용기에 놓은 후, 반응 분위기를

조절하면서 500°C에서부터 1100°C까지 온도를 변화시켜 등온 산화반응을 실시하였다. 공기 중 산화반응은 반응관을 제거하여 섬유를 공기 중에 노출시켰으며, CO₂ 산화반응은 40 cc/min의 유량으로 반응관에 흘려주면서 산화시켰다.

TGA를 이용한 등온 산화반응은 반응온도에 도달하기 전 승온과정 중에서도 산화반응이 일어나 중량감소가 발생하므로 반응시작점을 찾는 데 곤란함이 있었다. 이 연구에서는 TGA 장치에 부착된 반응로를 개량하여 최대 승온속도로 가열시켰으며, 40초 이내에 1100°C의 반응온도에 도달하였다. TGA 곡선에서 중량변화가 전혀 없는 반응의 초기점을 등온산화반응이 시작되는 온도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전환율-반응시간

Fig. 1은 산화반응시간에 따른 전환율, 즉 가스화율 변화를 나타낸 그림으로써 섬유종류 및 반응기체 종류에 따라, 그리고 산화온도에 따라 산화속도가 달라짐을 알 수 있는 그림이다. Fig. 1(a)는 공기 중에서 고강성 섬유의 반응온도에 따른 중량감소를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 600°C에서는 뚜렷한 중량감소를 보이지 않고 있다. 두 섬유 모

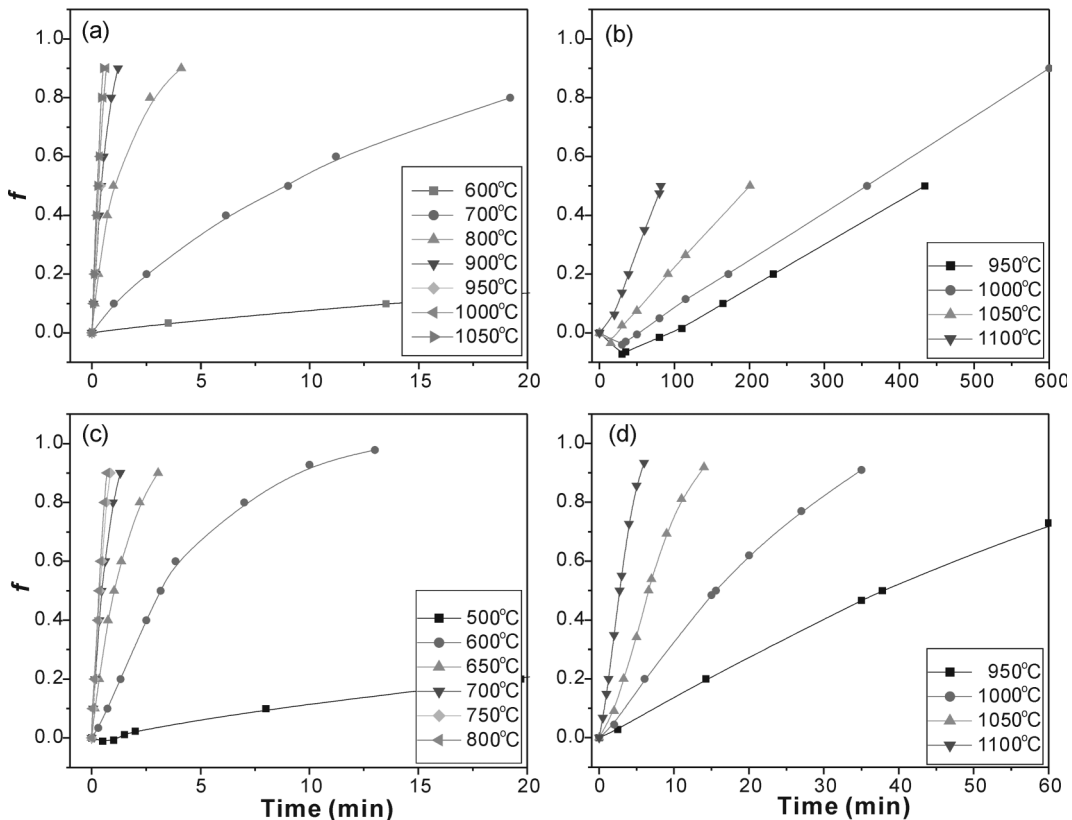


Fig. 1. *f-t* plots for gasification of pitch based carbon fibers: (a) high modulus carbon fiber in air, (b) high modulus carbon fiber in carbon dioxide, (c) isotropic carbon fiber in air, and (d) isotropic carbon fiber in carbon dioxide.

두 낮은 온도에서는 반응이 서서히 일어나고, 고온에서 산화속도가 급격히 증가하여 거의 같은 기울기를 갖는다.

Fig. 1(b) 및 (d)는 CO₂ gas 분위기에서 고강성 섬유와 등방성 섬유의 중량감소와 반응시간과의 관계를 나타낸 그림이다. 공기 중에서 산화될 때와 마찬가지로 반응온도가 높을수록 산화반응은 빠르게 일어났으며, 잘 알려진 바와 같이 CO₂ gas 중에서의 산화속도가 공기 중에서보다 훨씬 느리다는 것을 알 수 있다. CO₂ gas 중에서, 고강성 섬유는 1000°C에서 100분 이상 노출시켜도 10% 정도의 반응이 일어난 반면, 같은 온도로 공기 중에서 반응시켰을 경우에는 불과 2분 이내에 모두 산화되었다.

이상의 결과와 같이 같은 피치계 섬유이면서도 산화반응속도가 크게 차이는 것은 제조방법에 따른 흑연화 정도와 배향성 등 구조적 요인에서 찾아볼 수 있다[25-27].

탄소재료와 반응성 기체와의 산화반응은 섬유의 표면에 노출된 미세 결정립의 모서리 부분에서 우선적으로 일어나며, 이러한 반응 가능한 자리를 활성자리(active site)라 한다. 흑연 결정립들의 c-축이 섬유표면으로 잘 배향되어 있으면 섬유의 결정립 크기가 커지게 되어 반응 가능한 섬유표면의 활성자리는 감소한다[28, 29]. 탄소섬유를 제조할 때 출발물질로 이방성 피치를 사용하면 흑연결정들의 c-축이 처음부터 섬유의 표면방향으로 비교적 잘 배향되어 있기 때문에 열처리 온도가 올라갈수록 배향성은 더욱 증가하고 결정립 크기는 증가하여 산화속도는 감소하고 산화저항성은 커지게 된다. 반면에 등방성 피치를 원료로 하여 섬유를 제조하면 흑연결정의 배향성은 나빠지고 결정립은 작아서 표면에 노출된 결정립 모서리가 증가하게 되어 산화속도는 증가한다. 따라서 이 연구에 이용한 고강성 섬유는 판상 흑연의 안정한 구조를 가지며 배향성이 높기 때문에 등방성 섬유에 비하여 산화분위기에 더욱 안정하였다. 등방성 섬유는 등방성 피치를 출발원료로 사용하였기 때문에 구조적으로 거의 배향이 되어 있지 않으므로 많은 활성 자리가 섬유표면에 노출되어 있고, 따라서 산화가 매우 빨리 일어난 것으로 판단된다.

3.2. 가스화 속도식

무계변화로 표시되는 1차 반응속도식은

$$-\frac{dW}{dt} = k_n W \quad (1)$$

이며, 여기에서 W 는 반응물의 무게, t 는 반응시간이고 k_n 은 속도상수이다. 또한 전환율 f 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = 1 - \frac{W}{W_0} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터 f 는

$$f = 1 - \exp(-k_n t) \quad (3)$$

로 표현될 수 있다.

Fig. 1에서 가스화 반응특성은 sigmoidal 특성을 나타내고 있다. 특히 CO₂로 산화된 등방성 섬유의 가스화 그래프는 sigmoidal 특성을 보인다. 산화속도가 아주 빠르거나 느릴 때는 sigmoidal 특성이 관찰되지 않을 수도 있지만 이 실험에서 모든 산화반응은 sigmoidal 특성을 갖는다고 가정하였다. Sigmoidal 특성을 갖는 반응은 f 가 0과 1의 범위 내에서 최대 산화속도를 갖는다는 것을 의미한다.

식 (3)은 산화반응시간에 따른 산화율을 exponential 함수로 나타낸 식이며, S. Kasaoka 등은 좀 더 일반적인 식을 유도해냈다. S. Kasaoka 등은 19종의 석탄으로부터 만든 char에 대하여 가스화제로써 각각 수증기(24%)-N₂계(850°C), 산소(10%)-N₂계(900°C)를 사용한 등온 TGA 실험을 하여, 속도상수 k 가 가스화 반응의 진행과 더불어 변화한다고 가정하여 유도한 가스화율(f)-시간(t)의 속도곡선은 탄화도, 가스화 조건, 곡선의 sigmoidal특성 등과 관계없이 다음의 식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$f = 1 - \exp(-at^b) \quad (4)$$

여기에서 a 와 b 는 상수이다. 상수 a 와 b 는 식 (4)의 $f-t$ 그래프로부터 최소사승법에 의해 구할 수 있다. 따라서 $f-t$ 데이터는

$$Y = \ln a + bX \quad (5)$$

의 직선으로 나타낼 수 있으며, 여기서 $Y = \ln[-\ln(1-f)]$ 이고 $X = \ln t$ 이다.

식 (4)의 중요한 의미는 b 의 값에 있다. 만약 $0 < b \leq 1$ 이면, 가스화율은 산화반응이 진행됨에 따라 감소한다. 만약 $b=1$ 이면, 산화반응은 연속적인 화학반응에 의해 조절되는 단계로써 산화속도는 산화반응 전반에 걸쳐 일정하다. 또한 $b > 1$ 이면, sigmoidal 특성을 나타낸다. Sigmoidal 특성을 나타내는 $f-t$ 곡선은 산화반응이 진행됨에 따라 고체탄소의 중심에서 반응속도는 증가하며 반응성(또는 속도상수)은 균일한 분포를 나타내지 못한다.

Fig. 1의 각 데이터 점을 식 (5)를 이용하여 작성한 결과를 Fig. 2에 그래프로 나타내었다. Fig. 2의 모든 반응온도에서 각각의 반응 점은 $Y-X$ 그래프의 직선 위에 존재하는 것을 알 수 있다. 그래프에서 직선의 최적화는 전환율이 0.2에서 0.8 사이의 반응구간에서 실시하였으며, 이 때 최적직선의 상관계수는 0.992 이상이었다. 각각의 반응온도에서 얻어진 직선함수로부터 상수 a 및 b 를 구할 수 있다. Fig. 2로부터 구한 상수 a 와 b 를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서, 반응온도가 올라갈수록 공기 중에서 산화된 고강성 섬유의 상수 b 는 증가하는 경향을 나타내어 약 0.96~1.19의 범위가 얻어졌으며, 공기 중에서 산화된 등방성 섬유의 b 값은 약 1.02~1.24가 얻어졌다. 또한 이산화탄소 중에서 산화된 고강성 섬유의 b 값은 온도증가에 따라 감소하는 경향을 보여 약 1.62~1.93의 범위를 나타내었고, 이산화탄소 중에서 산화된 등방성 섬유는 약 1.21~1.68의 범위를 나타내었다.

탄소재료와 반응성 기체와의 산화반응은 섬유의 표면에 노

출된 미세 결정립의 모서리 부분에서 우선적으로 일어나며, 이러한 반응자리를 활성자리(active site)라 한다[30-32]. 대부분 탄소재료의 활성화 초기단계는 제한된 활성자리 때문에 반응속도가 느리고, 다음 단계는 총 활성자리가 증가하여 반응속도는 급격히 증가하고, 마지막으로 활성자리가 감소하여 활성화 속도는 감소한다[33]. 활성화탄소재료는 활성화 과정이 진행될수록 재료내부에 발달하는 기공 수가 증가하는 것 뿐 아니라 기공직경이 증가하여 비 표면적 및 기공부피는 증가하는데 이런 일련의 과정을 통하여 활성자리 수는 증가 또는 감소한다[33-35].

따라서 식 (4)의 상수 b 를 알아내면 활성자리와 관련된 가스화반응 고찰이 가능할 것으로 판단된다. Table 1에서 같은 종류의 섬유라 하더라도 온도에 따라 b 값이 다른 것으로 보아 반응온도에 따라 활성자리 수가 달라진다는 것을 예측할 수 있다. 온도에 따라 활성자리 수가 다르다면 각 온도에서 기공 발달기구가 다를 것으로 예상되므로 추후 비 표면적 데이터를 확보하여 b 값과 기공발달관계를 논의할 예정이다.

3.2. 속도상수 k 의 계산

S. Kasaoka 등은 속도상수가 가스화시간 t 에 따라 변하고, 가스화속도가 미 반응 탄소의 분율($1-f$)에 비례한다고 가정하여 반응속도상수를 계산하였다.

$$\frac{df}{dt} = k(t)(1-f) \tag{6}$$

따라서 f 는

$$f = 1 - \exp\left[-\int_0^t k(t)dt\right] \tag{7}$$

로 표현된다. 식 (4)와 (7)로부터 산화반응이 진행됨에 따라 속도상수가 변화된다는 것을 알 수 있다. 따라서 시간변화에 따른 속도상수 $k(t)$ 는

$$k(t) = abt^{b-1} \tag{8}$$

이고,

$$k(f) = a^{1/b}b[-\ln(1-f)]^{(b-1)/b} \tag{9}$$

로 나타낼 수 있다. 식 (5)에서 얻어진 상수 a 와 b 를 이용하여 식 (9)로 계산된 그래프를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3으로부터 가스화반응이 진행됨에 따라 산화속도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 또한 반응온도가 증가할수록 그래프의 기울기가 증가하였다. 또한 $k(f)$ 는 가스화율에 따라서 변하게 되므로 평균 속도상수 K 를 도입하면,

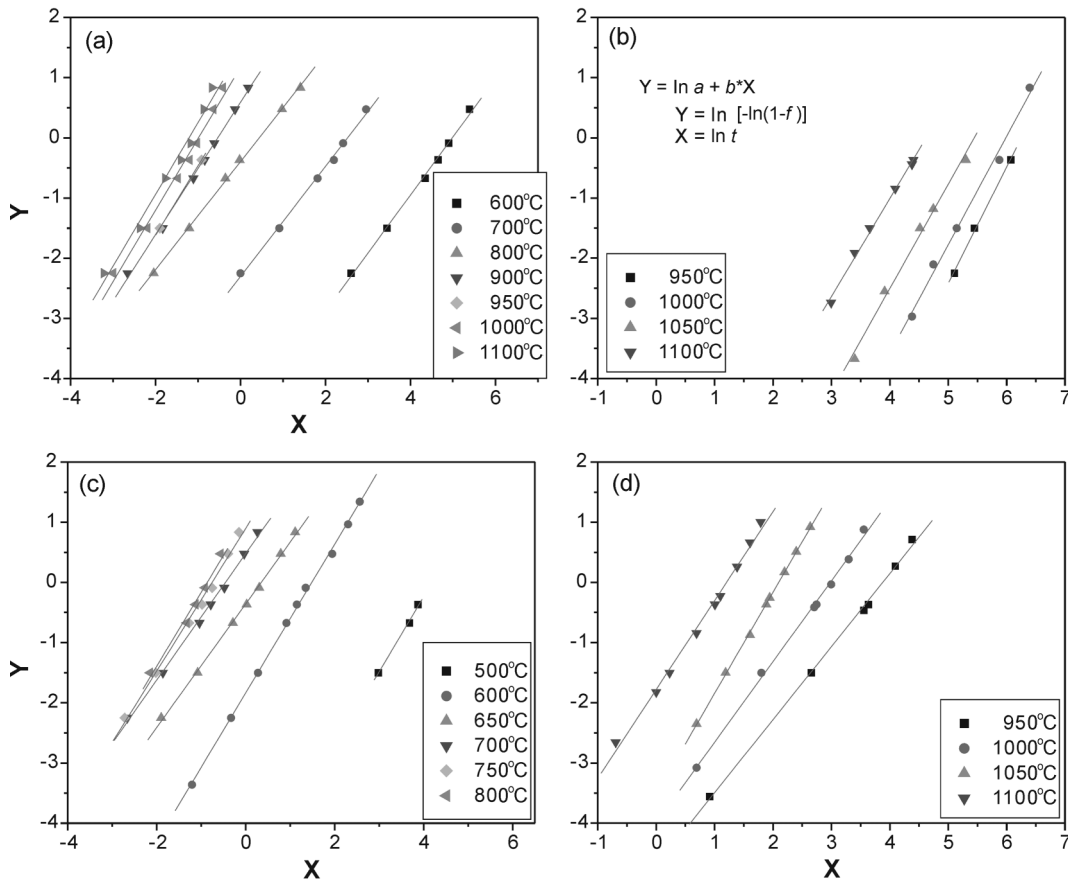


Fig. 2. Y-X plots from Fig. 1 by Eq. (5).

Table 1. Summary of $\ln a$, b , and K calculated from Eq. (4)

Gas	Fiber type	Temperature (°C)	$\ln a$	b	K	r
Air	HM	600	-4.8108	0.9652	0.0068	0.999
		700	-2.3030	0.9143	0.0792	0.998
		800	-0.3955	0.8978	0.6219	1.000
		900	0.5908	1.0993	1.8042	0.999
		950	0.6923	1.1556	1.8608	1.000
	IP	1000	1.1743	1.1877	2.9816	0.995
		1050	1.4455	1.1923	3.7389	0.992
		500	-5.2159	1.2442	0.0145	0.998
		600	-1.8372	1.2353	0.2579	0.999
		650	-0.3588	1.0257	0.7140	0.999
CO ₂	HM	700	0.4776	1.0506	1.6170	0.999
		750	0.8949	1.1850	2.3569	0.997
		800	1.05961	1.2260	2.6931	0.993
		950	-12.0727	1.9308	0.0017	0.999
		1000	-10.7910	1.8023	0.0031	0.996
	IP	1050	-9.4331	1.7320	0.0038	0.996
		1100	-7.5255	1.6283	0.0102	0.997
		950	-4.7075	1.2132	0.0223	0.999
		1000	-3.9778	1.3407	0.0611	0.999
		1050	-3.5234	1.6790	0.1841	1.000
1100	-1.7801	1.4780	0.3882	0.999		

$$K = \int_0^1 k(f)df \tag{10}$$

이다.

식 (10)으로부터 구한 평균 속도상수 K 또한 Table 1에 정리하였는데 모든 조건에서 반응온도가 상승할수록, 그리고 공기 중에서 반응속도가 빠르다는 것을 알 수 있으며, 동일한 반응기체 중에서 등방성 섬유는 반응속도가 빠르게 나타났다.

Fig. 4는 공기중에서 산화된 등방성 섬유의 평균속도상수 K 와 각 전환율에서의 속도상수 $k(f)$ 의 비를 나타낸 그래프로서 전환율이 0.5일 때의 속도상수가 평균속도상수와 같아지는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4와 같은 결과를 얻기 위해서는 충분한 데이터 수가 필요하다. 또한 Fig. 5는 이 실험의 모든 조건에서 측정된 속도상수 중에서 전환율이 0.5일 때와 0.2일 때의 속도상수를 반응시간함수로 나타낸 그림으로써 평균산화속도 K 는 전환율이 0.5일 때의 속도상수와 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 K 값은 $f=0.5$ 에서 얻어지는 속도상수와 매우 가깝기 때문에 $k_f=0.5$ 로 나타낼 수 있으므로 평균 속도상수 K 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$k_{f=0.5} = a^{1/b} b [\ln 2]^{(b-1)/b} \approx K \tag{11}$$

Fig. 6은 이 연구의 모든 실험조건에서 얻어진 전환율 0.5에서의 반응속도와 식 (11)에 의해 구한 상관관계를 나타낸 그림으로써 상관계수는 0.97이 얻어졌다. 그러므로 탄소섬유의

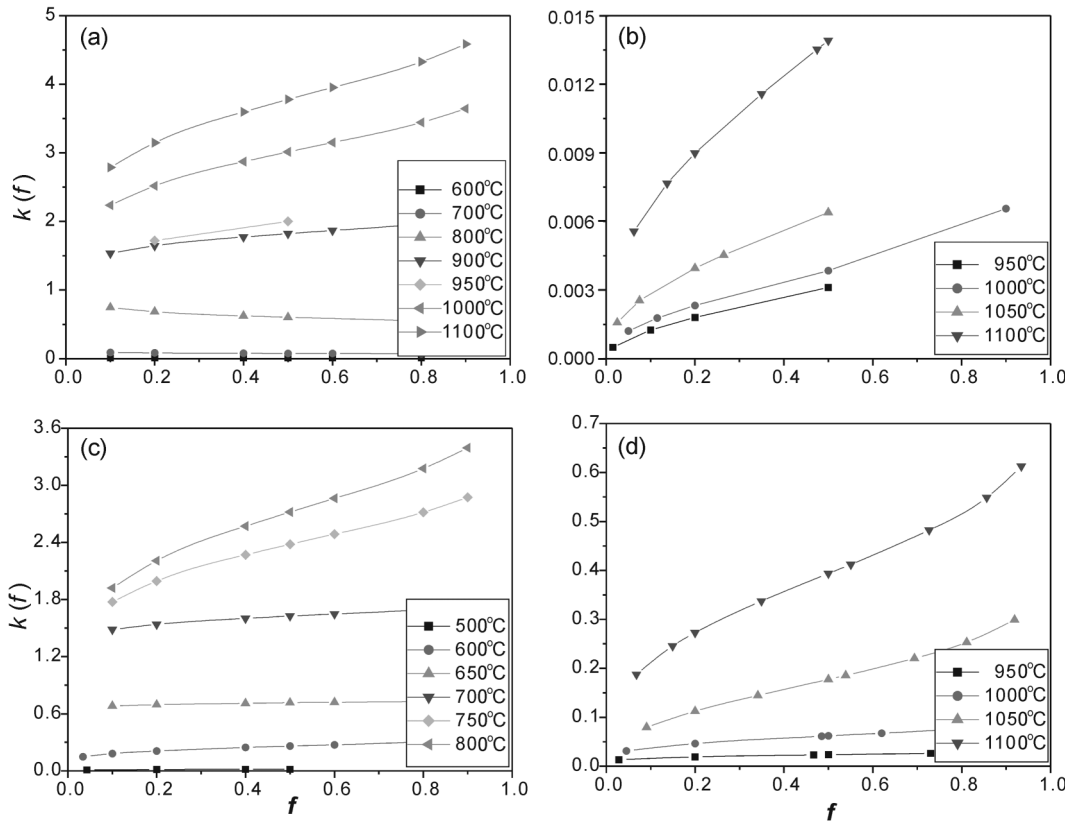


Fig. 3. Changes of rate constant $k(f)$ calculated by Eq. (9).

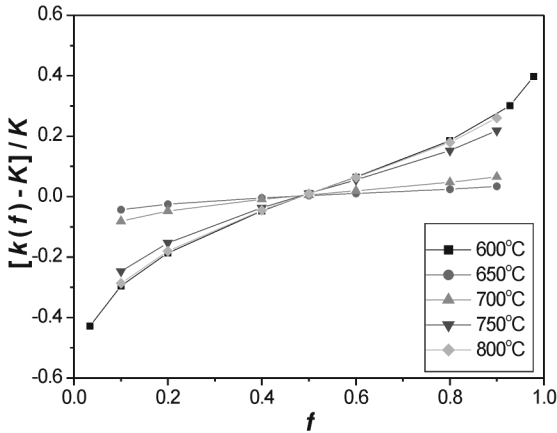


Fig. 4. Changes of rate constant differences $k(f)-K/K$ as a function of conversion (f).

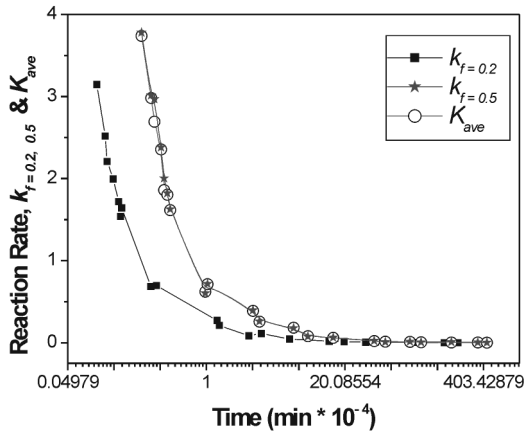


Fig. 5. Correlation between the $k(f)_{f=0.2,0.5}$ and K for gasfication of isotropic carbon fibers in air.

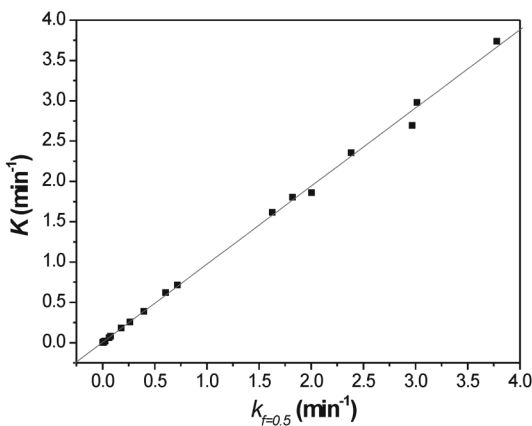


Fig. 6. Approximation of K with $k_{f=0.5}$ for gasfication of all of the fibers in air and carbon dioxide.

가스화 반응성을 정량적으로 비교 평가할 때 평균속도상수나 전환율 0.5에서의 속도상수를 이용하여도 무관하며, 특히 반응 데이터가 불충분할 경우 $k_{f=0.5}$ 를 이용하는 것이 더 좋은 결

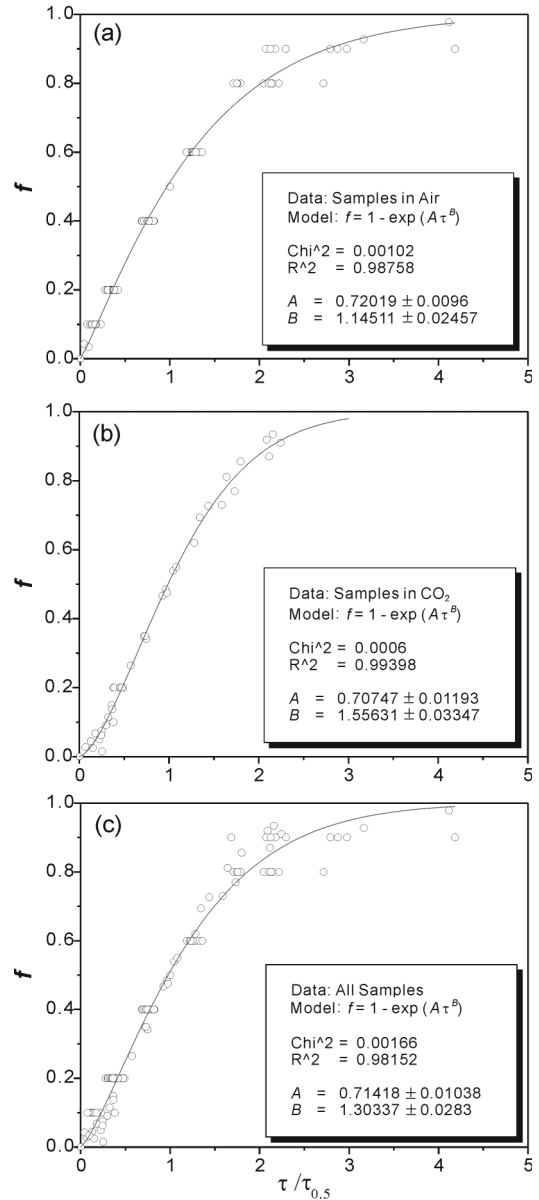


Fig. 7. Fitting of data for gasfication of the carbon fibers: (a) gasfication of all of the fibers in air, (b) in carbon dioxide, and (c) in air and carbon dioxide.

과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

3.3. 가스화속도의 상관관계

Fig. 7은 식 (4)를 변형한 식 $f=1-\exp(-A\tau^B)$ 로 계산된 그림으로써 전환율 f 를 표준화시간(dimensionless time, τ)으로 나타낸 표준화된 그래프이다. 여기에서 τ 는 $\tau=t/t_{f=0.5}$ 로 나타내는 시간이다. 그래프에서 섬유 종류와 반응온도에 관계없이 $f=1-\exp(-A\tau^B)$ 의 선 위에 존재하는 것을 알 수 있다.

이산화탄소로 산화된 모든 섬유의 경우 B 는 1.556이고, 상관계수는 0.994로 나타나 상수 B 가 클수록 sigmoidal 특성을

나타내는 것을 알 수 있다(Fig. 7(b)). 또한 Fig. 7(c)에 나타낸 바와 같이 이 실험의 모든 조건을 함께 도시하여도 0.98 이상의 상관계수를 보였다.

Fig. 1에서 공기 중 고온반응은 매우 빠르게 일어나 불과 수분 이내에 산화가 완료되고, 모든 산화곡선이 sigmoidal 특성을 보이지 않는다. 이렇게 산화반응 양상이 다르고 섬유 구조가 매우 달라도 표준화된 속도 식으로 나타낼 수 있었다. 따라서 이 연구에 이용한 sigmoidal 식 (4)는 적합하였다고 판단된다.

4. 결 론

내부구조에서 현격한 차이가 나는 고강성 탄소섬유와 등방성 탄소섬유를 이산화탄소와 공기 중에서 TGA를 이용하여 등온산화반응시켰다. 전환율은 반응시간에 따라 변화된다고 가정하고, $f = 1 - \exp(-at^b)$ 식을 이용하여 두 섬유의 sigmoidal 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이 연구에서 사용한 반응식은 $f = 1 - \exp(-at^b)$ 이고 실험적으로 구한 상수 b 는 섬유의 종류와 반응조건에 따라 변화하였다. 등방성 섬유의 상수 b 는 약 1.02~1.68 범위의 값이 얻어졌으며, 고강성 섬유의 상수 b 는 약 0.91~1.93 범위의 값이 얻어졌다. 또한 이산화탄소 중에서 산화될 경우 b 는 더 큰 값을 나타내어 피치계 탄소섬유는 이산화탄소 중에서 더욱 sigmoidal 반응을 일으키는 것으로 나타났다.

2. 전환율이 0.5일 때의 반응속도상수 $k_{f=0.5}$ 는 반응전체의 평균속도상수와 약 3%의 오차밖에 나타나지 않아 매우 유용한 값임을 알았다.

3. 이 연구의 모든 실험조건에서 얻어진 $f-t$ 데이터는 표준화시간 $\tau = t/k_{f=0.5}$ 를 도입하여 $f = 1 - \exp(-A\tau^b)$ 식으로 표준화시킬 수 있었으며, 이 때 오차는 약 2% 정도였다.

4. 산화반응 양상 및 섬유의 구조가 크게 달라도 sigmoidal 식으로 표준화시킬 수 있었으며, 이 연구에 이용한 속도식 $f = 1 - \exp(-at^b)$ 은 적합하였다고 판단되었다. 또한 온도에 따라 활성화과정이 다르다면 각 온도에서 기공발달기구가 다를 것으로 예상되므로 추후 비 표면적 데이터가 확보되면 b 값과 기공 발달관계를 논의할 예정이다.

References

- [1] Walker, P. L. Jr.; Rusinko, F. Jr.; Austine, L. G. *Advanced in Catalysis*, ed. D. D. Eley, P. E. Selwood and P. B. Weisz, Academic press, New York, **1959**, *11*, 133.
- [2] Kinoshita, K. *Carbon*, John Wiley & Sons, **1988**, 174.
- [3] Tomlinson, J. B.; Freeman, J. J.; Sing, K. S. W.; Theocharis, C. R. *Carbon* **1995**, *33*, 789.
- [4] Ismail, M. K. *Carbon* **1991**, *29*, 777.
- [5] Ismail, M. K.; Hurly, W. C. *Carbon* **1992**, *30*, 419.
- [6] Rafsanjani, H. H.; Jashidi, E.; Rostam-Abadi, M. *Carbon* **2002**, *40*, 1167.
- [7] Hu, Y. Q.; Nikzat, H.; Nawata, M.; Kobayashi, N.; Hasatani, M. *Feul* **2001**, *80*, 2111.
- [8] Branca, C.; Blasi, C. D. *Feul* **2004**, *83*, 81.
- [9] Matsumura, Y.; Xu X.; Antal, M. J. Jr. *Carbon* **1997**, *35*, 819.
- [10] Mahajan, O. P.; Yarzab, R.; Walker, P. L. Jr. *Feul* **1978**, *57*, 643.
- [11] Chornet, E.; Baldasano, J. M.; Tarki, H. T. *Feul* **1979**, *58*, 395.
- [12] Ismail, M. K. *In Proceeding 20th Biennial Conference in Carbon* **1991**, 236.
- [13] Ismail, M. K. *In Proceeding 20th Biennial Conference in Carbon* **1991**, 238.
- [14] Ismail, M. K. *In Proceeding 20th Biennial Conference in Carbon* **1991**, 350.
- [15] Ramaha, M. V. J. *Appl. Polymer Science* **1970**, *11*, 1323.
- [16] Kasaoka, S.; Sakata, Y.; Kayano, S.; Masuoka, Y. *Int. Chem. Eng.* **1983**, *23*, 477.
- [17] Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Science of Carbon Materials*, Universidad de Alicante, Alfredo Candela, **2000**, 379.
- [18] Mattson, J. S.; Mark, H. B. Jr. *Activated Carbon*, Marcel Decker, New York, **1971**, 20.
- [19] Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska-Bla-jet, M. *Fuel* **2000**, *79*, 1461.
- [20] Ryu, Z.; Rong, H.; Zheng, J.; Wang, M.; Zhang, B. *Carbon* **2002**, *40*, 1131.
- [21] Chang, Q.; Liu, T.; Cal, X. *In Proceeding 22rd Biennial Conference in Caarbon* **1995**, 514.
- [22] Yoshizawa, N.; Yamada, Y.; Shiraiishi, M. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 199.
- [23] Huttepain, M.; Oberlin, A. *Carbon* **1990**, *28*, 103.
- [24] Sha, X. Z.; Kyotani, T.; Tomita, A. *Fuel* **1990**, *69*, 1564.
- [25] Lafdi, K.; Bonnamy, S.; Oberlin, A. *Carbon* **1992**, *30*(4), 533.
- [26] Li, T.; Zheng, X. *Carbon* **1995**, *33*, 469.
- [27] Kawabuchi, Y.; Kawano, S.; Mochida, I. *Carbon* **1995**, *34*, 711.
- [28] Walker, P. L. Jr.; Rusinko, F. Jr.; Austine, L. G. *Advanced in Catalysis*, ed. D. D. Eley, P. E. Selwood and P. B. Weisz, Academic press, New York, **1959**, *11*, 133.
- [29] Kinoshita, K. *Carbon*, John Wiley & Sons, **1988**, 174.
- [30] Kaneko, K.; Ishii, C.; Ruike, M.; Kuwabara, H. *Carbon* **1992**, *30*, 1075.
- [31] Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska-Bla-jet, M. *Fuel* **2000**, *79*, 1461.
- [32] Ryu, Z.; Rong, H.; Zheng, J.; Wang, M.; Zhang, B. *Carbon* **2002**, *40*, 1131.
- [33] Chornet, E.; Baldasano, J. M.; Tarki, H. T. *Feul* **1979**, *58*, 395.
- [34] Mahajan, O. P.; Yarzab, R.; Walker, Jr. P. L. *Feul* **1978**, *57*, 643.
- [35] Matsumura, Y.; Xu, X.; Antal, M. J. Jr. *Carbon* **1997**, *35*, 819.