

KOH에 의해 활성화된 탄소섬유들의 활성화특성

문숙영 · 한동윤 · 이병하 · 임연수[†]

명지대학교 공과대학 세라믹공학과
(2004년 11월 29일 접수 ; 2004년 12월 29일 채택)

Characterization of Activation of Various Carbon Fibers via Chemical Activation with KOH

Sook-Young Moon · Dong-Yun Han · Byung-Ha Lee · Yun-Soo Lim[†]

*Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received November 29, 2004 ; Accepted December 29, 2004)*

Abstract : OXI-PAN fibers, Kynol fibers and rayon fibers were used as precursors for the preparation of activated carbon fibers (ACFs) by chemical activation with KOH at 800 °C. The effects of different precursor fibers and fiber/KOH ratios on the final ACFs are discussed. The precursor fibers used are appropriate for the ACFs in a single stage pyrolysis process. The OXI-PAN fibers which were activated with KOH of 2.0M showed a specific surface area of 2328m²/g, however, loosed the fiber shape because of low yields. The Kynol fibers and Rayon fibers showed the high yields but the lower specific surface area of 900m²/g and 774m²/g, respectively, at KOH of 1.5M. The OXI-PAN fibers which were activated with KOH of 1.5M have a specific surface area of 1028m²/g and higher micro-pore volumes and lower yields rather than Kynol-1.5 and Rayon-1.5 samples. This phenomenon is because of higher chemical resistance of the Kynol and Rayon fibers rather than OXI-PAN fibers. However, the Kynol fibers were the best precursors on KOH activation at 800°C considered carbon yields, surface areas and micropore volumes.

Keywords : activated carbon fibers, chemical activation, carbon fibers.

1. 서 론

환경을 고려하지 않은 화학물질의 오·남용은 수질 및 대기의 오염을 가져왔으며, 이것들은 인간에게 직접적인 피해를 야기하고 있다. 특히 각종 산업폐수나 도시하수에 포함되어 배출되는 오염물질들, 중금속과 유기 물질들은 우

리 인간의 생활 터전인 식수원마저 위태로운 서식처로 변질시켜 멀지 않은 장래에 인류의 생활 기반 그 자체를 허물어 뜨리려고 위협하고 있어 이들 오염원의 제거가 시급하다 하겠다.

오염물을 처리하는 방법은 크게 물리적, 화학적 그리고 생물학적 처리법이 있고, 물리적 처리법 중 수처리의 최종단계에 이용되는 것으로 세공이 표면에 잘 발달되어 있어 표면적이 넓은 활성탄을 흡착제로 사용하는 흡착공정이 있다.

[†]주저자 (e-mail : yslim@mju.ac.kr)

활성탄은 가시파장의 흡광성 물질을 제거하여 탈색시킴으로써 제당공업에서는 오래전부터 탈색제로서 활성탄을 사용하여 왔다. 활성탄이 흡착제로 이용되는 우수한 성질을 열거하면 세공 크기 분포가 광범위하여 여러가지 유기용제를 제거할 수 있고, 색깔을 띤 물질들을 제거할 수 있으며, 냄새 및 스모그가 생성될 염려가 있는 물질을 제거할 수 있는 것 등을 들 수 있다. 그러나 활성탄은 미세공들이 세공의 가장 깊은곳에 배열되어 있어 입상 활성탄에서는 미세공에도달할 때까지 긴 경로를 통과해야 하기 때문에 흡착속도가 느리고, 흡착탑의 용적이 비교적 큰 단점이 있어, 이러한 단점을 보충하고자 근래에는 새로운 유형의 흡착제를 개발하는데 많은 관심이 집중되고있다.

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. 이러한 특성을 가지는 활성탄소섬유는 페놀수지계, PAN(polyacrylonitrile)계 및 피치계 탄소섬유 등 유기섬유를 탄화하고 활성화 하여 만드는데, 여러 가지 독특한 특성을 가지고 있다[1]. 이러한 활성탄소섬유를 제조하기 위한 활성화 방법은 물리적인 활성화법과 화학적인 활성화 방법이 있다. 그 중에서도 화학적 활성화법이 물리적 활성화법에 비해 몇몇 앞선 특성 때문에 주목 받고 있다. 그 특성을 요약하면[2], 첫째, 화학적 활성화에 사용되는 온도는 물리적 활성화 방법에 의해서 수행되는 온도보다 낮다. 둘째, 프리커서 물질의 탄화없이 수행되는 1단계법이 사용된다. 셋째, 물리적 활성화는 잘 발달된 다공성 구조를 얻기 위해서는 프리커서의 내부 탄소의 많은 양이 제거되어야 하기 때문에 수율이 낮지만, 화학적 활성화의 경우 활성화제가 열분해에 영향을 주는 탈수제재여서 타르의 형성을 억제하기 때문에 높은 탄소의 수율을 나타낸다. 넷째, 높은 비표면적을 갖는다. 다섯째, 미세기공이 잘 발달될 수 있고, 기공의 제어나 유지할 수 있다. 이러한 화학적 활성화는 활성화 제재로 통상 알칼리 또는 알칼리토류 물질이 포함되며, 몇몇 가지의

산이 사용되는데 대표적인 물질로는 KOH, K_2CO_3 , NaOH, $AlCl_3$, $ZnCl_3$ 및 H_2PO_4 등이 있다[3-9]. 그 중에서도 KOH를 활성화 약제로 이용한 활성화법이 높은 기공률을 얻을 수 있기 때문에 많이 연구되고 있다.

본 연구에서는 PAN계, 페놀수지계, 레이온계 탄소섬유를 프리커서로 하여, KOH를 활성화 약제로 이용한 화학적 활성화법에 의해 활성탄소섬유를 제조하고 제조조건에 따른 비표면적, 기공구조, 요오드 흡착에 대한 특성변화를 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1. 화학적 활성화

OXI-PAN섬유, Kynol섬유 및 레이온섬유를 KOH수용액에 24시간 침적시킨 후, 상온에서 24시간 건조하여 이를 불활성 분위기에서 1시간 동안 활성화하였다. 이 때 여러 등급의 활성화 섬유를 얻기 위하여 섬유 5g씩을 0.5~2M농도의 KOH수용액에 침적하였고, 활성화 온도는 800℃로 하였다. 활성화 로의 승온 속도는 5℃/min으로 하였으며, 질소가스의 유량은 150ml/min으로 하였다. 활성화된 시료는 증류수와 묽은 염산을 이용하여 충분히 세척하여 잔존하는 KOH 제거 후 100℃의 건조기에서 건조하였다.

2.2. 측정 및 분석

제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착곡선은 비표면적장치(Surface area and Pore size analyzer, Autosorb-I, Quantachrome Co., U.S.A)를 이용하여 77K에서 질소를 흡착시켜 측정하였다. 비표면적은 다중점 BET법에 의하여 측정되었으며, 세공직경(pore diameter)과 미세공 용적(micropore volume)은 Dubinin-Radushkevich (DR)식과 Horvath-Kawazoe (HK)식을 이용하여 얻었으며, 중간세공(mesopore) 및 거대기공의 용적 및 세공누적치를 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. XRD에 의한 프리커서의 결정화도 분석

Fig. 1에 각 섬유들의 XRD에 의한 프리커서의 결정화도를 분석하였다. 페놀수지계 Kynol 섬유는 비정질의 구조를 갖는 것을 알 수 있다. Kynol섬유는 2000℃에서 처리되지만 전형적으로 잘 발달된 흑연분자구조를 갖지는 못하고 전체적으로 열경화성 페놀수지처럼 무정형의

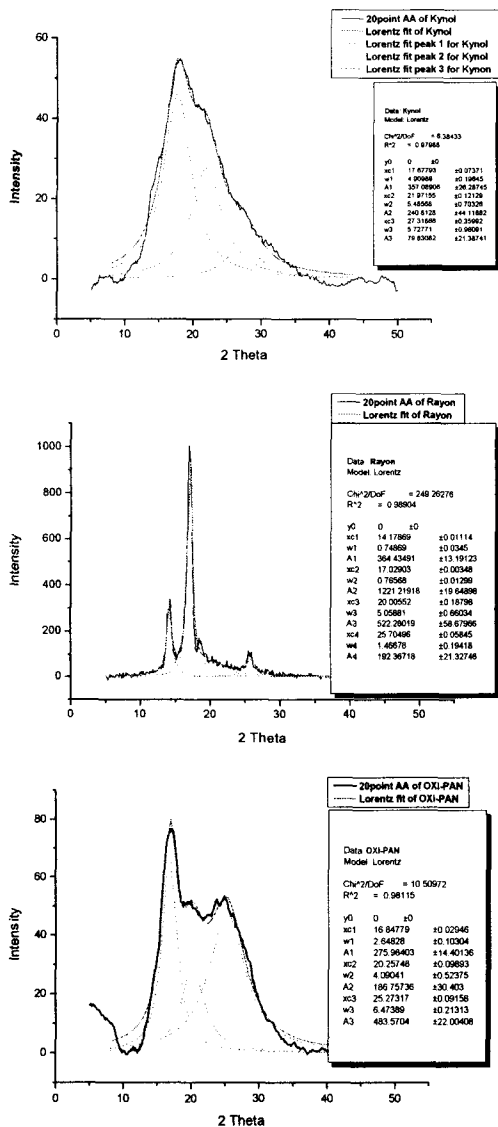


Fig. 1. XRD profiles of carbon fibers before the activation.

“network” 고분자 구조를 가지고 있으며, 화학적으로는 76%의 탄소와, 18%의 산소, 6%의 수소로 이루어져 있다[10,11]. 레이온섬유의 경우, Kynol섬유와 OXI-PAN섬유와 다른 경향을 보임을 Fig. 1의 XRD peak를 통해 알 수 있다. 레이온섬유의 경우 상대적으로 sharp한 peak를 나타내었으며, 2θ=25.7에서 흑연구조를 나타내는 peak를 나타내었다. OXI-PAN섬유의 경우, 흑연구조가 상대적으로 잘 발달 되었음을 알 수 있다. 높은 결정화도를 보이지만 KOH에 의해 쉽게 파괴되는 OXI-PAN과 달리 Kynol섬유는 무정형의 구조인데도 화학적 저항성이 강하여 화학적 활성화에 의해 활성화탄소섬유를 제조 시 수율이 다른 섬유에 비해 높은 것이다. 또한, 레이온섬유도 산과 염기에 저항성이 있어 KOH에 의해 섬유가 파괴되지 않아 활성화 후에도 그 형상을 잘 유지하고 수율 또한 높은 것이라 생각된다[12].

3.2. 화학적 활성화에 따른 비표면적의 변화

Fig. 2는 다양한 프리커서 탄소섬유를 KOH 용액에 침적 후 활성화한 활성화탄소섬유의 수율과 비표면적을 나타낸 것이다. 사용된 프리커서 중 KOH농도에 수율면에서 민감한 것은 OXI-PAN섬유이다. OXI-PAN섬유는 레이온섬유나 Kynol섬유에 비해 매우 낮은 수율을 나타냈는데 이는 OXI-PAN섬유가 상대적으로 높은 흑연구조의 발달을 보였음에도 불구하고 KOH에 대한 낮은 화학적 저항성 때문이다.

OXI-PAN섬유의 경우, 농도가 2M의 경우 제일 높은 비표면적을 나타내지만 수율이 8%정도로 섬유상 형태를 유지 못하고 전부 부서지는 현상을 보였다. KOH농도가 1.5M의 경우, OXI-PAN의 경우 10%의 수율을 보이고 있으나, 레이온이나 Kynol섬유의 경우 60%정도의 수율을 나타내면서도 비표면적의 경우 OXI-PAN은 1000m²/g, 레이온은 750m²/g, Kynol은 800m²/g로 큰 차이를 나타내지 않았다. 이를 통해 OXI-PAN보다는 레이온이나, Kynol섬유가 KOH에 의한 화학적 활성화 프리커서로서는 우수함을 알 수 있었다.

1.0M의 경우 3가지 프리커서의 비표면적이 500m²/g정도를 나타내었으나, 수율은 역시 OXI-PAN이 최소였다. 0.5M의 경우, OXI-PAN의 수율과 비표면적이 최소를 나타내었다. 이를 통해 보면, 2.0M의 경우 OXI-PAN의 경우 최

고의 비표면적을 보였으나(수율8%), 섬유형태를 잃었고, 레이온계 섬유의 경우 KOH 1.5M에서 750m²/g정도의 최대값을 나타낸 후 2.0M에서는 700m²/g이하로 감소하는 경향을 보였다.

Kynol계 섬유의 경우, KOH 2.0M에서 1000m²/g정도의 비표면적과 50%정도의 수율을 나타내어 연구에 사용된 3가지의 프리커서중 제일 우수한 성능을 보일 것으로 판단된다.

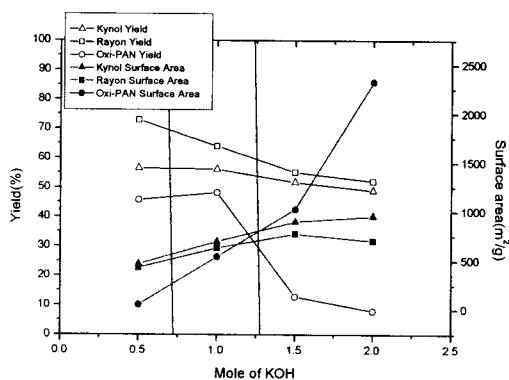


Fig. 2. Change of yield and specific surface area of KOH activated carbon fibers at 800°C.

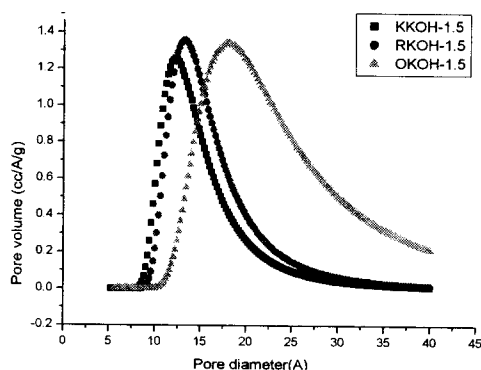
3.3. 기공의 분포도

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

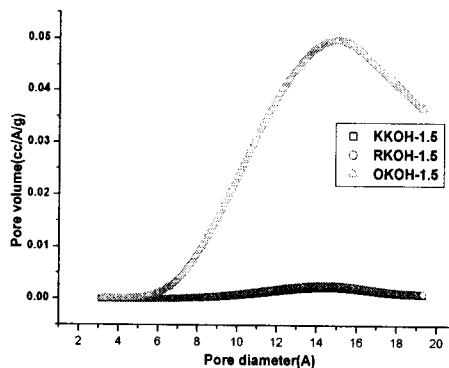
Table 1에 나타나듯 Kynol섬유와 레이온섬유보다 OXI-PAN 섬유가 비표면적과, D_{DR} , V_{DR} , D_{HK} 및 V_{HK} 에서 높은 값을 보여 기공들이 잘 발달됨을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 사용한 OXI-PAN섬유 표면이 Kynol 섬유나 레이온계 섬유에 비하여 KOH에 대해 저항성이 적어, KOH가 쉽게 섬유내부까지 침적되어 활성화 온

도인 800°C에서 intercalation 현상을 일으켰기 때문이다.

레이온섬유(RKOH-1.5)의 경우, Kynol섬유(KKOH-1.5)나 OXI-PAN섬유(OKOH-1.5)와 달리 DR방식에 의한 중세공 크기가 상대적으로 매우 작았고(40.84Å), 그 양도 매우 적어(0.4557cc/g) 연구에 사용된 프리커서중 KOH에 대한 활성화 정도가 가장 미약하였다. 이를 통해 레이온계 섬유의 활성화에는 KOH보다는 다른 활성화 약제를 사용함이 유리할 것으로 판단된다.



(a) DA method



(b) HK method

Fig. 3. Pore size distribution of activated carbon fibers.

Table 1. Characteristics of Porous Structure of Variable Activated Carbon Fibers

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{DR}(Å)$	$V_{DR}(cc/g)$	$D_{HK}(Å)$	$V_{HK}(cc/g)$
KKOH-1.5	900	173.7	0.6920	14.62	0.4271
RKOH-1.5	774	40.84	0.4557	14.48	0.4434
OKOH-1.5	1028	189.1	1.767	14.98	1.024

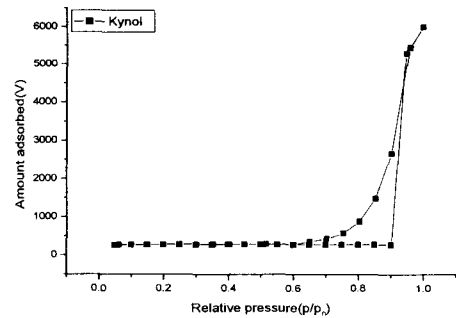
Fig. 3에 Dubinin-Astakhov (DA)식과 Horvath-Kawazoe (HK)식에 의한 미세공 분포를 나타내었다. Fig. 3(a)를 보면 OXI-PAN섬유의 경우 17Å 부근에서 가장 높은 세공부피를 나타내었으나, Kynol섬유의 경우 11Å 부근에서, 레이온섬유의 경우는 12Å 부근에서 각각 가장 높은 세공부피를 나타내었다. 이로서 화학적 저항성이 낮은 OXI-PAN섬유의 경우 화학적 저항성이 높은 Kynol섬유나 레이온섬유와 달리 쉽게 세공벽들이 파괴되면서 중세공으로 전이됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3(b)에서 미세공의 분포에는 Kynol계와 레이온계와 달리 OXI-PAN섬유의 경우 14Å에서 다른 섬유에 비해 상당히 높은 세공부피를 나타낸 것을 확인할 수 있다. 이로서 섬유표면의 특성이 기공의 크기 및 부피형성에 매우 민감하게 작용함을 알 수 있었다.

3.4. 등온흡착곡선

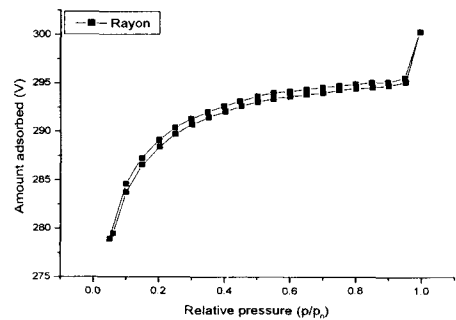
Fig. 4에 활성탄소섬유의 등온흡착곡선을 나타내었다. 흡착등온선은 어느 경우에도 원점을 지나는 정(positive)의 기울기를 갖는 고선들로써, 기체 압력을 높여주면 흡착량은 증가된다. 압력이 커지면 흡착은 단일층(monolayer) 흡착량을 지나 흡착층이 두터워지고, 상대압력이 1이 되어 액화가 일어나기 전까지 흡착이 진행된다.

Kynol섬유는 BDDT분류상 V형 흡착등온선을 나타내는데 제V형 흡착등온선은 III형의 등온선을 보이는 고체에 세공이 있어 세공내 응축이 일어나는 경우에 관찰되는 등온선이다. 압력을 증가시켜가며 얻은 등온선과 압력을 감소시켜가며 얻은 등온선이 일치되지 않는 경우를 히스테리시스(hysteresis)라고 부르는데, 세공내 응축으로 생성된 메니스커스의 반지름과 모양이 흡착시와 탈착시에 서로 다르기 때문이라고 설명되고 있다[13]. Kynol섬유는 히스테리곡선 중 전형적인 C형 히스테리시스가 일어나는 세공구조이고, 그 세공의 형상은 모래시계의 목 부분 같은 모양을 가지고 있다고 유추할 수 있다.

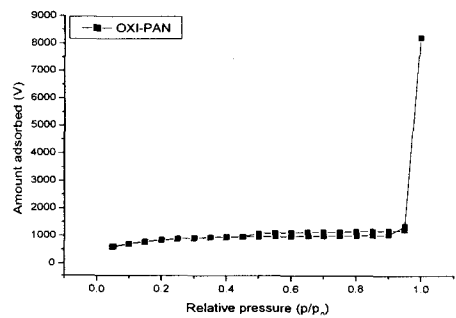
반면 레이온섬유로 제작된 활성탄소섬유는 BDDT 분류상 type I과 II의 중간형태이다. 제 I형 등온선은 Langmuir형이라고 불리우는 것으로 흡착이 단분자 층으로 끝나는 경우에 얻어지며, 곡선이 평평해진 때의 흡착량이 단분자 층의 흡착량이 된다. 이 형태의 흡착등온선은, 물리흡착에서는 단분자층 흡착량이라기 보다는 세



(a) Kynol



(b) Rayon



(c) OXI-PAN

Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherm of activated carbon fibers at 77K.

공을 채우는데 필요한 흡착량이다. II형 흡착등온선은 S자 형태를 보이는 것으로 세공이 없는 흡착제에서 관찰된다. 중간점의 변곡점은 단분자층 흡착이 이루어진 상태이므로, 이때의 흡착량으로부터 간단히 표면적을 구할 수 있다. OXI-PAN섬유는 히스테리시스는 일어나지 않지만 그 세공형상은 원추형세공에서 발견되는 흡착등온선과 일치한다. 원추형 세공에서는 기체가 흡착되면 세공끝부분에 형성된 메니스커스의 반지름이 가장 크다. 세공내 응축이 시작되면

메니스커스는 윗부분으로 밀려 올라가게 되고, 또 메니스커스의 반지름이 커지고 하는 순으로 흡착이 진행된다. 탈착과정에서도 이 과정을 역으로 따르게 되어 흡-탈착이 가역적으로 진행되므로 히스테리시스는 일어나지 않게 되는 것이다.

3.5. 요오드 흡착량

Table 2에 비표면적 증가에 따른 요오드 흡착량을 나타내었다. Table 2에 나타나 있는 것처럼 비표면적의 증가와 함께 요오드 흡착량도 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 이는 요오드 분자(이온반경:2.16Å)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. Kynol계 활성탄소섬유나 레이온계 활성탄소섬유와 달리 OXI-PAN섬유의 경우 요오드 흡착량과 비표면적이 차이가 나는 것을 볼 수 있는데 이는 pore size distribution에서 나타나듯이 중세공들이 상대적으로 발달하였기 때문으로 사료된다. 즉, K원자들의 움직임이 OXI-PAN섬유 표면에서 높아져, 세공벽이 파괴되어 기공의 크기가 커져서 요오드 흡착량이 저하된 것으로 판단된다.

4. 결론

3종류의 탄소섬유를 사용하여 화학적 활성화 방법을 통해 활성탄소섬유를 제조하였다. OXI-PAN계 활성탄소섬유의 경우 2328m²/g의 높은 비표면적을 지닌다. 그러나 이것은 OXI-PAN섬유가 KOH에 대한 낮은 화학적 저항성 때문에 낮은 수율과 섬유형태의 파괴로 나타났다. 이는 KOH에 의한 화학적 활성화는 표면뿐 아니라 내부로의 활성화가 활발히 일어나게 되어 K원자의 열에너지에 의한 intercalation 현상이 일어나는데, 화학적 저항성이 낮은 OXI-PAN섬유의 경우 이러한 K원자의 움직임이 다른 섬유에 비해 활발히 작용하였기 때문이다. 또한, KOH의 농도가 높아질수록 K원자의 움직임이 고온에서 높아져 세공벽이 파괴되어 기공의 크기가 커지면서 요오드 흡착량이 저하되고 지속적인 기공의 성장으로 수율 또한 낮아진다.

반면, Kynol계와 레이온계의 경우 화학적 저항성이 높은 특성으로 수율은 높지만, 기공부피나 성장면에서는 낮은 활성화도를 나타내었다. 그러나, Kynol계의 경우 2.0M의 KOH활성화에서 높은 수율과 BET 비표면적을 보이며, 섬유형상을 그대로 유지하여, 가장 우수한 활성탄소섬유 프리커서임을 알 수 있었다.

Table 2. Amount of Adsorbed Iodine on Activated Carbon Fibers

Sample	Precursor	Activation agent	S _{BET} (m ² /g)	Iodine adsorption(mg/g)
KKOH-0.5	Kynol	KOH	470	680.36
KKOH-1.0			697	568.57
KKOH-1.5			900	901.38
KKOH-2.0			956	977.60
RKOH-0.5	Rayon	KOH	432	196.38
RKOH-1.0			633	560.95
RKOH-1.5			774	771.82
RKOH-2.0			703	698.00
OKOH-0.5	OXI-PAN	KOH	55	424.27
OKOH-1.0			542	383.62
OKOH-1.5			1028	912.05
OKOH-2.0			2328	1173.73

감사의 글

본 연구는 명지대학교 한국도자기 연구센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z. Yue, C. L. Mangun, and J. Economy, Preparation of Fibrous Porous Materials by Chemical Activation I. ZnCl₂ Activation of Polymer-coated Fibers, *Carbon*, **40**(8), 1181 (2002).
2. M. A. Lozano-Rodenas, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite I. Activation by KOH, *Carbon*, **39**(5), 741 (2001).
3. M. J. Illan-Gomez, A. Garcia-Garcia, C. Salinas-Martinez, and A. Linares-Solano, Activated Carbons from Spanish Coals. II. Chemical Activation, *Energy Fuels*, **10**(5), 1108 (1996).
4. F. S. Baker, "Highly Microporous Carbon Derived from Lignocellulose Material", U.S. Patent 5, 416, 056 (1998).
5. M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, Understanding Chemical Reactions between Carbons and NaOH and KOH, A Insight into the Chemical Activation Mechanism, *Carbon*, **41**(2), 267 (2003).
6. A. Ahmadpour, D. D. Do, The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation, *Carbon*, **34**(4), 471 (1996).
7. K. W. 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 (1999).
8. T. Otowa, Y. Nojima, and T. Miyazaki, Development of KOH Activated High Surface Area Carbon and Its Application to Drinking Water Purification, *Carbon*, **35**(9), 1315 (1997).
9. M. Wu, Q. Zha, J. Qiu, Y. Guo, H. Shang, and A. Yuan, Preparation and Characterization of Porous Carbons from PAN-based Preoxidized Cloth by KOH Activation, *Carbon*, **42**(1), 205 (2004).
10. www.kynol.com/NewFiles/carbon%20fiber%20with%20pics.html
11. www.iwooyang.com/Product/Fiber/sum_06_mul.htm
12. www.ohioline.osu.edu
13. J. Oscik, "Adsorption", Ellis Horwood Ltd. New York (1982).