

## PAN계 ACF의 최적 활성화 공정에 따른 흡착특성과 나노입자 침착에 의한 SO<sub>2</sub> 흡착특성

이진재<sup>†</sup> · 김영채

한양대학교 공과대학 응용화학공학과  
(2006년 7월 28일 접수, 2006년 9월 5일 채택)

### The Adsorption Characteristics by the Optimun Activation Process of PAN-based Carbon Fiber and SO<sub>2</sub> Adsorption Characteristics by the Impregnated Nanoparticles

Jin-Jae Lee<sup>†</sup> and Young-Chai Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received July 28, 2006; accepted September 5, 2006)

탄화 및 활성화 조건을 매개체로 여러 등급의 Polyacrylonitrile (PAN)계 ACF (ACF : Activated Carbon Fiber)를 제조하여 최적의 비표면적을 나타내는 활성화 공정을 알아보고, 가장 큰 비표면적을 갖는 PAN계 ACF에 대한 표면특성 및 독성 가스 등에 대한 흡착특성을 분석하였다. 시험결과 활성화 온도가 증가할수록 비표면적이 증가하고 탄화 온도가 감소할수록 비표면적이 감소하였고, 900 °C로 15 min간 탄화한 후 900 °C로 30 min간 활성화 공정을 거친 ACF가 1204 m<sup>2</sup>/g의 가장 높은 비표면적을 나타내었고 요오드 및 테러용 독성가스에 대한 흡착 성능시험 결과 기존의 흡착제보다 우수하였다. 또한 선택적 흡착을 위한 기능성을 부여하기 위하여 기존의 금속염을 침착하는 방법을 대체하여 비교적 안정화된 금속나노입자(Ag, Pt, Cu, Pd)를 제조하여 침착하였고 이에 대한 표면특성 및 SO<sub>2</sub>에 대한 흡착특성을 분석하였다. 금속나노입자 침착 ACF에 대한 SO<sub>2</sub> 흡착성능 시험결과 Ag, Pt, Cu 나노입자를 침착한 ACF는 무침착 ACF의 과과시간(326 sec)과 비교할 때 크게 변함이 없었으나 Pd 나노입자를 침착한 ACF는 과과시간이 925 sec로 SO<sub>2</sub> 흡착성능이 매우 우수함을 알 수 있었다.

The carbonization and activation conditions for the PAN-based ACF of various grade were investigated to obtain the optimum activation condition with high surface area. And the surface properties and the absorption performance of toxic gas for terror were examined toward the PAN-ACF with the highest surface area. In the test results the surface area increased with increase of the activation temperature, but decreased with increase of the carbonization temperature. After carbonization condition (900 °C-15min) and activation condition (900 °C-30 min), we got the ACF with the highest surface area of 1204 m<sup>2</sup>/g. In the absorption test of iodine and toxic gas for terror, this ACF showed more excellent absorption performance than the existing carbon-based adsorbent. Also, in order to give the function characteristic for a selective absorption, the stable nanoparticles of the Ag, Pt, Cu, Pd were prepared and impregnated on the PAN-based ACF in replacement of the existing method supporting metal catalysis. And were analyzed the surface characteristics and the SO<sub>2</sub> adsorption characteristics. In the SO<sub>2</sub> absorption performance test of the PAN-ACF with the impregnated nanoparticles, it wasn't change breakthrough time of Ag, Pt, Cu nanoparticle supported the PAN-ACF comparing with breakthrough time (326 sec) of the non supported PAN-ACF but Pd nanoparticle supported the PAN-ACF achieved excellent SO<sub>2</sub> absorption performance which has breakthrough time 925 sec.

**Keywords:** active carbon fiber, adsorption, activation, nanoparticle

## 1. 서 론

산업사회가 고도로 복잡해짐에 따라 다양한 환경문제에 대하여 용도에 맞게 적절히 사용할 수 있는 새로운 형태와 성능의 흡착소재 개발이 점점 더 필요되고 있으며 이러한 문제를 해결하기 위하여 여러 가지 연구가 이루어지고 있는데 가볍고 사용이 편리하며 실생활에서

널리 쓰일 수 있는 기능성 흡착제 연구가 활발히 연구되고 있다.

이런 흡착제중 여러 분야에서 분리나 정제를 위하여 대표적으로 미세공이 비교적 잘 발달되고 표면적이 커서 탈색 및 탈취 촉매의 담체, 용제의 회수 등 여러 분야에서 널리 사용되는 활성탄(Activated Carbon)이 사용되고 있으나 활성탄은 형태적 특성에 따른 흡착설비의 대형화, 장치 운전시의 편류현상(channelling)과 압력손실이 큰 단점이 있다.

또한 내부로 갈수록 세공이 작아지고 세공크기의 분포가 광범위해서 미세공까지 도달하는데 긴 시간이 걸리기 때문에 흡착속도가 느리

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: pidjin@hanyang.ac.kr)

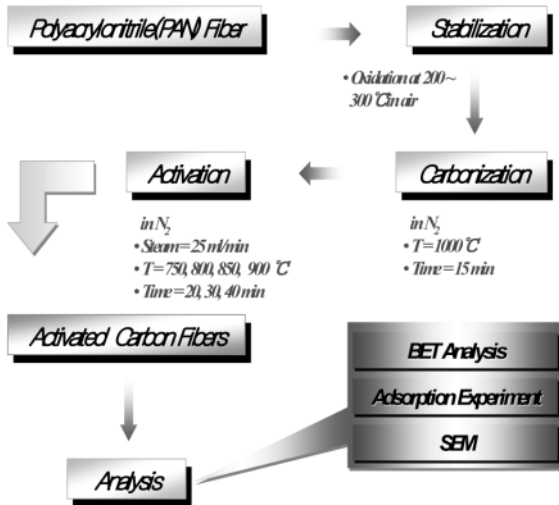


Figure 1. Experimental procedure of ACF.

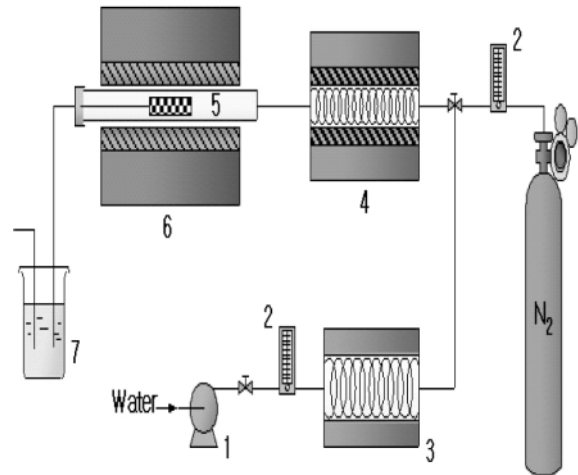
고, 미량물질의 흡착이나 다성분 혼합물의 선택적 흡착에는 한계가 있으며 형태가 분말상으로 취급이 곤란하고 장치의 고장원인, 재생이 불가능하다는 등의 문제점이 있다. 이와 같은 활성탄의 단점을 보완하고 사용이 편리하게 개발된 새로운 흡착체가 활성탄소섬유(ACF : Activated Carbon Fiber)이다[1-3]. 활성탄소섬유는 물리화학적인 구조의 특성은 흑연과 매우 유사하고 환경기능성은 제올라이트와 거의 비슷하기 때문에 사용환경의 조건에 상관없이 편리하게 사용할 수 있다. 활성탄소섬유는 적절한 산화성 활성기체와 탄소섬유를 반응시켜 제조되며 이때의 반응결과 섬유의 표면 및 내부에 생성된 기공들이 대부분 2 nm 이하의 비교적 균일한 세공으로 이루어져 흡착속도가 빠르고, 비표면적 또한 입상 활성탄보다 월등히 커서 우수한 흡착특성을 가진다[4-6]. 또한 큰 비표면적과 높은 흡착성을 가지므로 특정물질을 선택적으로 흡착할 수 있으며[7], 적은 분진 발생 및 취급 용이 등으로 응용범위가 대단히 넓으며 가벼우면서도 투과저항이 적기 때문에 다양한 형태로 제조하여 액상에서의 오염물질이나 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 기상 오염물질, 악취 등의 흡착제에 널리 사용될 수 있고, 금속 침착이나 다양한 표면처리를 통해 그 응용범위를 확대시킬 수 있다[8,9]. 이에 따라 활성탄소섬유에 기능성을 부과하였을 경우 이들의 응용가능성은 더욱 커질 것으로 예상되며 오염된 대기 정화, 대기오염의 방지 및 수질오염 정화 등의 용도로 최근에 금속염이나 금속나노입자 등을 침착하여 기능성을 부과하는 연구가 급속히 증가되고 있는 추세이다[10]. 본 연구에서는 탄화 및 수증기를 이용한 활성화 조건을 매개체로 여러 등급의 PAN계 ACF를 제조하여 최적의 비표면적을 나타내는 활성화 공정을 알아보고, 가장 우수한 비표면적을 발휘하는 PAN계 ACF에 대하여 비표면적, 세공구조 등의 표면특성 및 요오드 및 테러용 독성가스 등에 대한 흡착특성을 분석하였다.

또한 기능성을 부과하기 위하여 기존의 금속염을 침착하는 방법을 대체하여 비교적 안정화된 금속나노입자(Ag, Pt, Cu, Pd) 콜로이드 용액을 제조하고 이를 ACF에 침착하여 비표면적, 세공구조 등의 표면 특성 및 SO<sub>2</sub> 등에 대한 흡착성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. PAN계 ACF 활성화

본 연구에서는 자체 개발한 pilot급 활성탄소섬유 제조시설을 이용



1. Peristaltic pump 2. Flow meter  
3. Steam generator 4. Mixer & Preheater  
5. Sample plot(alumina tube)  
6. Activation furnace 7. Absorber

Figure 2. Schematic diagram of apparatus for activation.

하여 직포형태의 PAN계 탄소섬유를 사용하여 활성화시의 공정조건을 조절하여 시제품들을 만들고 이들에 대하여 비표면적, 미세기공부피, 흡착특성들을 분석하였다. PAN계 활성탄소섬유는 Figure 1과 같이 700~1000 °C의 온도에서 탄화 및 수증기에 의한 활성화 공정에 의해 탄소섬유의 표면을 침식시켜 기공구조를 발달시키는 공정을 통해 제조하였다[11].

이번 연구에서 사용된 PAN계 탄소섬유는 Taiwan TCT (Taiwan Carbon Technology)사의 AW107 탄소섬유를 사용하였으며 PAN계 탄소섬유의 활성화를 위한 활성화 장치도를 Figure 2에 나타내었다. 전기로 가열되는 고온로 안에 직경 50 mm, 길이 90 mm의 알루미늄관을 삽입하고 sample을 넣고 빨 수 있도록 하였다. 증류수는 미량펌프를 사용하여 증기발생기로 공급하였으며, 발생된 수증기와 질소 가스의 혼합 및 예열을 위해 혼합기와 예열기를 설치하였으며, 정확한 양의 수증기와 질소 가스의 공급을 위해 유량계를 설치하였다.

### 2.2. PAN계 ACF 흡착특성 분석

#### 2.2.1. 비표면적과 미세구조 분석

Figure 2의 공정으로 제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 기공부피등을 알아보기 위하여 BET (ASAP 2010, Micromeritics)로 분석하였다. 먼저 시료들을 383 K에서 시료내 잔류압력이 10<sup>-3</sup> torr 이하로 될 때까지 6~7 h 동안 탈기시킨 후, 77 K에서 상대 압력의 증가에 따른 질소기체의 흡착량을 측정하였다. 이것을 BET (ASAP 2010, Micromeritics) 장비로 Isotherm Plot, t-Plot, BJH Distribution 등을 사용하여 BET surface area, 미세 기공부피, 기공크기 등을 알아보았으며 탄소섬유와 활성탄소섬유의 표면특성 및 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM (JSM-840A, JEOL Ltd)을 이용하여 표면을 관찰하였다.

#### 2.2.2. PAN계 ACF 흡착성능 평가

최대의 비표면적을 가진 활성탄소섬유(ACF-12)의 흡착성능을 알아보기 위하여 요오드 및 메틸렌블루 흡착성능을 한국산업규격 KS-D-1802 및 KS-D-1806의 기준에 따라 시험하였으며 테러용 흡착소재로 활용이 가능한지를 알아보기 위하여 미국의 테러용 독성가스 시험기준인 Mil TOP-8-2-501의 기준에 따라 시험하였다. 시료의 독성가스

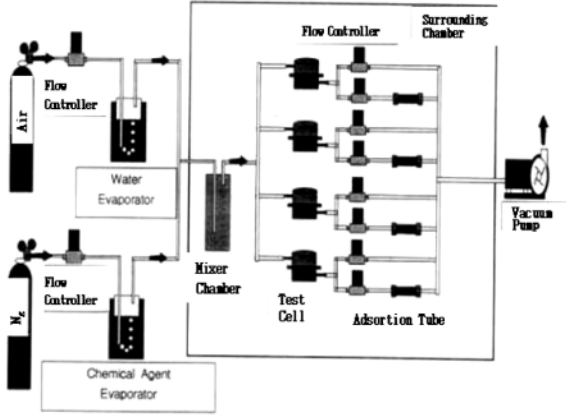


Figure 3. Schematic diagram of experimental apparatus for toxic vapor-vapor penetration.

성능시험은 인체에 심각한 영향을 끼치기 때문에 분석을 위하여 매우 주의가 필요하므로 Figure 3의 독성가스 시험장치를 이용하여 Table 1의 시험조건으로 시험하였다. S<sub>1</sub>계열 독성가스를 시료에 24 h 동안 계속하여 투과시키면서 투과되어 나온 독성가스를 길이 90 mm, 직경 3.5 mm의 스테인레스 스틸로 만들어진 흡착튜브에 흡착제인 tenax TA(60~80 메쉬)를 넣어 12 h 단위로 2차에 걸쳐서 포집하였다. 독성 가스를 포집한 흡착튜브를 열 탈착기(Perkin Elmer ATD 400)에 삽입하여 가스 화합물을 탈착시키고 탈착된 화합물을 길이 165 mm, 직경 3mm, tenax TA로 충전된 저온트랩장치에서 응축시켰다가 순간적으로 가열하여 GC (HP 6890, column model HP 19091S - 433)로 이송한 후 농도분석을 하였다. S<sub>2</sub>계열 독성가스도 같은 크기의 흡착튜브에 다공성 흡착제인 porapak Q (50~80 메쉬)를 이용하여 포집한 후에 열탈착기를 이용하여 열 탈착시켜 GC로 농도분석을 하였다.

### 2.3. 금속 나노입자 제조 및 침착

#### 2.3.1. Materials

금속 나노입자를 제조하기 위한 전구체로는 질산은(AgNO<sub>3</sub>, Aldrich, 99.8%), 수소 헥사클로로플라티닌(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 5.7H<sub>2</sub>O, Kojima Chemicals Co., Ltd., 99.0%), 질산 제이구리 삼수화물(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Junsei Co., Ltd., 99.0%), 질산 팔라듐(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 1.9H<sub>2</sub>O, Kojima Chemicals Co., Ltd., 99.0%) 등을 사용하였다. 수산화나트륨(NaOH, Samchun Chemical, 98.0%)과 수소화붕소 나트륨(NaBH<sub>4</sub>, Aldrich, 99%)은 Cu 나노입자 제조 과정에서 환원제로 사용되었다.

폴리비닐피롤리돈 (poly(N-vinyl-2-pyrrolidone, Aldrich, 분자량 10,000), 구연산나트륨 (HOC(COONa)CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Aldrich, 99.0%), 아라비아 고무(spray dried, Fluka, 99%) 등은 분산제로 사용되었으며 용매로는 에탄올 (Duksan Pure Chemicals Co., Ltd., 99.9%, absolute grade), 초순수, 에틸렌글리콜 (Duksan Pure Chemicals Co., Ltd., 99.8%) 등을 사용하였다.

#### 2.3.2. Ag 나노입자 제조

Ag 나노입자를 제조하기 위하여 먼저 분산제로 PVP를 각각 전체 중량의 4 wt%와 1 wt%가 되도록 에탄올에 용해시켰다. 분산제가 용해된 용액에 Ag의 최종함량이 2000 ppm이 되도록 AgNO<sub>3</sub>를 정량하여 질소 흐름하에서 상온에서 약 30 min 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 1 °C/min의 속도로 승온하여 비등점까지 온도를 올

Table 1. Toxic Gas Experimental Conditions

Air Flux	1 L/min
Test Cell	Modified Dawson Cell
Sample Area	100cm <sup>2</sup> (1pad)
Toxic Gas Input Conct	S <sub>1</sub> (blister sort) : 20 mg/m <sup>3</sup> of air S <sub>2</sub> (nerves sort) : 10 mg/m <sup>3</sup> of air
Temp	32 ± 1.0 °C
R.H	80 ± 5%
Degree of Purify	≥ 85%
Output Conct after 24 h penetration	Accumulation Conct after 24 h penetration S <sub>1</sub> (ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S) : 4 µg/cm <sup>3</sup> ↓ S <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> FO <sub>2</sub> P) : 1.25 µg/cm <sup>3</sup> ↓
GC Detector & Column model	FPD (S <sub>1</sub> :S mode, S <sub>2</sub> :P mode) HP19091S-433 (HP-5MS)

리고 약 6 h 동안 환류반응을 수행하여 2000 ppm의 Ag 콜로이드를 제조하였다. 이렇게 제조된 콜로이드를 에탄올로 희석하여 100 ppm과 1000 ppm의 Ag 함량을 갖는 콜로이드를 제조하였다.

#### 2.3.3. Pt 나노입자 제조

Pt 나노입자를 제조하기 위하여 먼저 분산제로 전체중량의 4 wt%에 해당하는 PVP와 아주 미량의 구연산 나트륨을 물에 넣고 상온에서 12 h 동안 용해시켰다. 분산제가 모두 용해된 후 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 5.7H<sub>2</sub>O를 용해시키고 95 °C에서 2 h 동안 환류반응을 수행하여 2000 ppm의 Pt 콜로이드를 제조하였다. 이렇게 제조된 콜로이드를 물로 희석하여 100 ppm과 1000 ppm의 Pt 함량을 갖는 콜로이드를 제조하였다.

#### 2.3.4. Cu 나노입자 제조

Cu 나노입자를 제조하기 위하여 먼저 분산제로 PVP와 아라비아 고무를 각각 전체 중량의 4 wt%와 1 wt%가 되도록 에틸렌 글리콜에 넣고 환원제로 수소화붕소 나트륨과 수산화 나트륨을 넣고 상온에서 12 h 동안 용해시켰다. 분산제와 환원제가 모두 용해된 후 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O를 넣고 196 °C에서 3 h 동안 환류반응을 수행하여 2000 ppm의 Cu 콜로이드를 제조하였다. 이렇게 제조된 콜로이드를 에탄올로 희석하여 100 ppm과 1000 ppm의 Cu 함량을 갖는 콜로이드를 제조하였다.

#### 2.3.5. Pd 나노입자 제조

Pd 나노입자를 제조하기 위하여 먼저 분산제로 전체중량의 4 wt%에 해당하는 PVP를 에틸렌 글리콜에 넣고 상온에서 12 h 동안 용해시켰다. 분산제가 모두 용해된 후 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 1.9H<sub>2</sub>O를 용해시키고 160 °C에서 30 min 동안 환류반응을 수행하여 2000 ppm의 Pd 콜로이드를 제조하였다. 이렇게 제조된 콜로이드를 에탄올로 희석하여 100 ppm, 1000 ppm의 Pd 함량을 갖는 콜로이드를 제조하였다.

#### 2.3.6. 금속 나노입자 침착

침착 ACF를 제조하는 방법으로는 침착 용액에 흡착제를 함침시키는 함침법과 침착시약의 휘발성을 이용하는 승화법이 있으나 본 연구에서는 공정이 간단하고 침착이 비교적 고르게 되는 Figure 4와 같은 함침법을 이용하였다. 침착 공정은 PAN계 ACF를 100 ppm, 1000 ppm

Table 2. Adsorption Characteristics of ACF by Steam Activation

Sample	Carbonization		Activation		BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)
	Temp (°C)	time (min)	Temp (°C)	time (min)				
ACF-1	1000	15	750	20	361.20	0.1213	0.1501	1.480
ACF-2	1000	15	750	40	373.51	0.1247	0.1556	1.667
ACF-3	1000	15	800	30	427.40	0.1460	0.1754	1.461
ACF-4	1000	15	800	40	464.40	0.1603	0.1915	1.469
ACF-5	1000	15	850	20	634.26	0.2162	0.2623	1.471
ACF-6	1000	15	850	30	740.75	0.2397	0.3089	1.668
ACF-7	1000	15	850	40	760.35	0.2451	0.3167	1.666
ACF-8	900	15	850	30	848.84	0.2693	0.3553	1.674
ACF-9	950	15	850	30	834.21	0.2655	0.3501	1.679
ACF-10	1050	15	850	30	405.52	0.1329	0.1686	1.663
ACF-11	900	15	800	30	426.67	0.1467	0.1759	1.470
ACF-12	900	15	900	30	1204.23	0.5290	0.5540	1.810
GAC	-	-	-	-	586.34	0.1120	0.7237	4.937

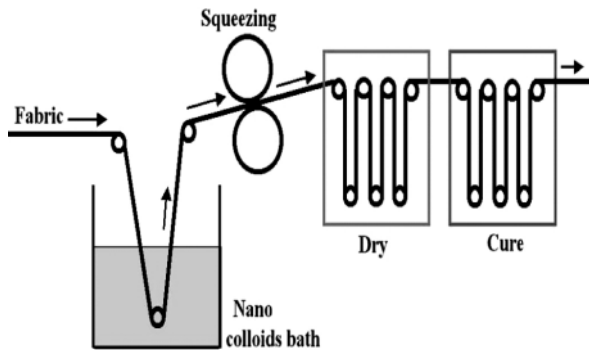


Figure 4. The impregnation and dry apparatus.

의 Ag, Pt, Cu, Pd 나노 콜로이드 용액에 각각 넣어 이를 실온에서 5.1 kg의 힘을 주는 압착롤러를 사용하여 압착하였다. 침착 후 200 °C의 온도에서 약 10 min간 건조하여 열에 의해 나노입자가 ACF의 세공 및 표면에 고르게 침착되도록 하였으며 건조 후 진공 포장하였다.

#### 2.4. 금속나노입자를 침착한 PAN계 ACF의 흡착특성 분석

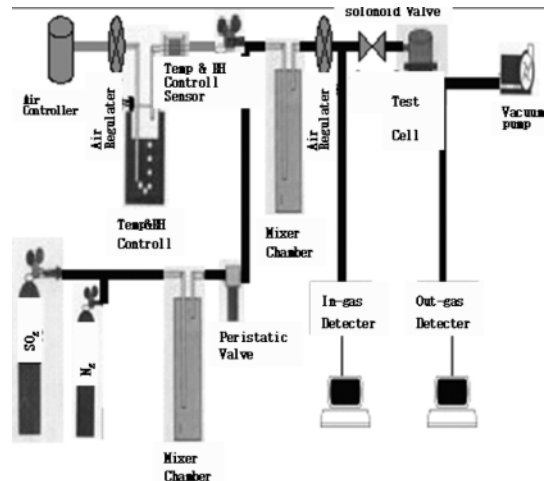
##### 2.4.1. 금속나노입자를 침착한 PAN계 ACF의 비표면적과 미세구조 분석

Ag, Pt, Cu, Pd 등의 금속 나노입자를 침착한 PAN계 ACF의 비표면적과 세공구조 및 흡착등온선의 상관관계를 알아보기 위하여 BET (ASAP 2010)로 분석하였다.

먼저 시료들을 383 K에서 시료 내 잔류압력이 10<sup>-3</sup> torr 이하로 될 때까지 6~7 h 동안 탈기시킨 후, 77 K에서 상대 압력의 증가에 따른 질소기체의 흡착량을 측정하여 비표면적, 기공 직경, 미세기공 부피등을 구하였다. 또한 Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자의 입자크기를 알아보기 위하여 TEM (2000EX II, JAPAN)을 이용하여 분석하였으며 금속 나노입자 침착 활성화탄소섬유의 미세구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM (JSM-6340F, JEOL Ltd. JAPAN)을 이용하여 표면구조를 분석하였다.

##### 2.4.2. 금속나노입자를 침착한 PAN계 ACF의 SO<sub>2</sub> 흡착특성 분석

Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자 침착 ACF의 SO<sub>2</sub> 흡착성능을 알아보기 위

Figure 5. Schematic diagram of apparatus for SO<sub>2</sub> adsorption performance.

하여 나노입자 침착 ACF 시료들을 진공포장에서 꺼내어 120 °C에서 3 h 건조시킨 후 시료면적을 132 cm<sup>2</sup>의 원형으로 절단시킨 시료 5매를 흡착시험함에 고정시켜 Figure 5의 SO<sub>2</sub> 흡착성능 시험장치를 이용하여 공기유량 5 L/min, SO<sub>2</sub> 유입농도 1000 ppm ± 10 ppm, SO<sub>2</sub> 과과농도 5 ppm의 시험조건으로 시험하였다. 유입농도와 유출농도의 분석기는 대기오염 물질의 농도를 실시간 측정 및 분석하는 장비(Instrument type 1309, Innova airtech Ltd, NETHERLAND)로 Beer-Lambert 법칙을 응용한 원자흡광도와 농도와의 관계를 이용하여 ppm 또는 ppb 수준의 극미량으로 존재하는 성분을 측정하는 분석장비이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PAN계 ACF 비표면적과 미세구조 분석결과

전처리공정 및 활성화 공정중의 온도 및 시간을 여러 공정조건으로 각 시료들에 대한 비표면적과 미세기공부피, 총 기공부피 및 평균 기공직경등을 N<sub>2</sub> 기체 흡착에 의한 BET방법에 따라 측정하였으며 그

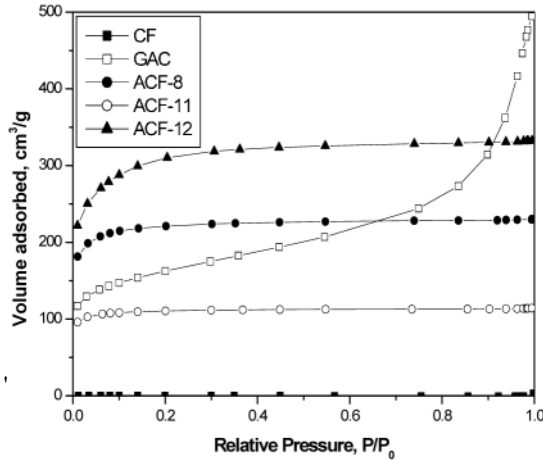


Figure 6. N<sub>2</sub> adsorption isotherms of ACF (After carbonization 900 °C, 15 min, activation 850~900 °C, 30 min).

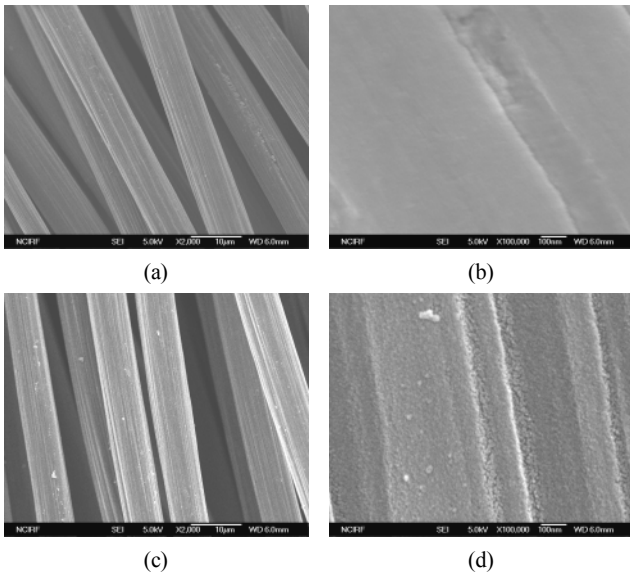


Figure 7. SEM images of non-treatment Carbon Fibers (a, b) and treatment (carbonization 900 °C, 15 min, activation 900 °C, 30 min) ACF-12 (c, d).

결과를 Table 2에 나타내었다. 여러 공정 조건에 따른 변화를 보면 활성화 온도가 증가할수록, 활성화 시간이 증가할수록 비표면적은 증가하였고 탄화 온도가 증가할수록 활성화탄소섭유의 비표면적은 감소하였다. 또한, 표면에 형성된 기공은 IUPAC 분류 기준에 따라 분류시 대부분이 2 nm 이하의 미세기공이었으며 본 연구에서 수행한 탄화 및 활성화 공정중 가장 높은 비표면적을 나타낸 활성화탄소섭유의 최적공정조건은 탄화공정 900 °C-15 min, 활성화공정 900 °C-30 min이었다.

활성탄의 흡착등온선과 900 °C의 탄화온도에서 활성화온도의 증가에 따른 흡착등온선을 Figure 6에 나타내었다. B.D.D.T 분류법(Brunauer-Deming-Deming-Teller)[12]에 따라 제조된 활성화탄소섭유의 흡착등온선들은 Type- I의 형태를 나타내었으며 이는 Park과 Kim의 실험[13]과 유사하였다. Type- I 곡선 앞부분인 초기의 낮은 상대압력에서의 흡착은 미세기공체적 채움(theory of volume filling of micropores)에 따른 단분자층 흡착이고 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분

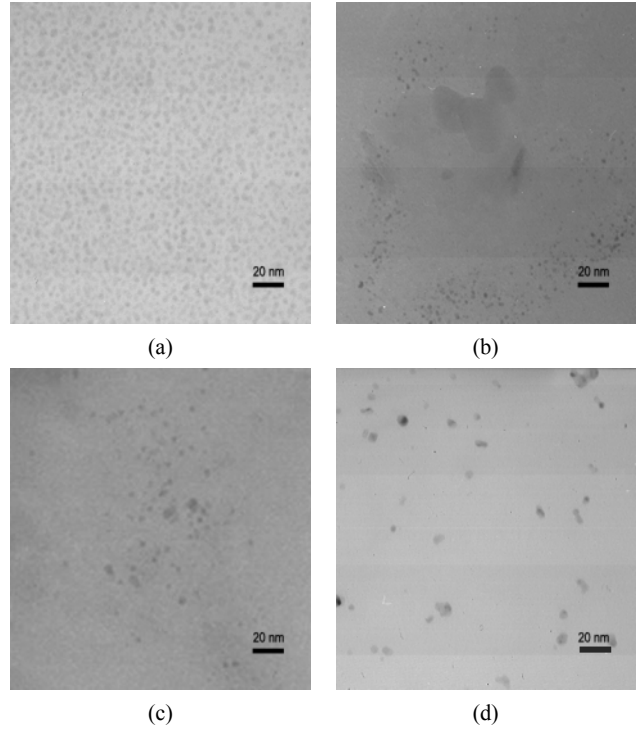


Figure 8. TEM images of nanoparticles (a) Ag (b) Pt (c) Cu (d) Pd.

의 기술기는 미세공이 아닌 흡착체 표면에서 일어나는 다분자층 흡착에 기인하는 것[14]으로 ACF-12는 대부분 미세기공으로 발달되어 있었다. 입상활성탄소(GAC)의 경우는 Type-II의 형태로 상대압이 커지면서 흡착량도 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보아 미세기공과 함께 중간세공(mesopore)들도 많이 있는 형성되어 있었다[15,16]. 활성화 전의 탄소섭유와 활성화 후 최대 비표면적 활성화탄소섭유(ACF-12) 표면에서의 세공 형상을 알아보기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 × 2,000배율과 × 100,000배율로 관찰한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 활성화 전 탄소섭유의 표면에는 나타나지 않던 세공들이 활성화 후에는 뚜렷히 관찰되었으며, 비표면적이 큰 활성화탄소섭유일수록 표면의 세공분포는 더욱 조밀해지고 넓게 분포되어 있었다.

### 3.2. PAN계 ACF 흡착성능 평가결과

최대의 비표면적을 가진 활성화탄소섭유의 흡착성능을 알아보기 위하여 미국의 테리용 독성가스 시험기준인 Mil TOP-8-2-501의 기준에 따라 시험하였다. S<sub>1</sub> 독성가스(분자량:159)의 유입농도를 20 mg/m<sup>3</sup>으로 24 h 동안 투과시킨 후 흡착튜브에 포집된 독성가스를 분석한 결과 0.19 µg/cm<sup>2</sup>를 나타내 이번 실험에서 사용한 미 Calgon社의 입자형 활성화탄(NO2419WD)이 나타낸 0.61 µg/cm<sup>2</sup>보다 우수하였으며 S<sub>2</sub> 독성가스(분자량:162)의 유입농도를 10 mg/m<sup>3</sup>으로 24 h 동안 투과시킨 후 흡착튜브에 포집된 독성가스를 분석한 결과 0.08 µg/cm<sup>2</sup>를 나타내 이번 실험에서 사용한 미 Calgon社의 입자형 활성화탄(NO2419-WD)이 나타낸 0.44 µg/cm<sup>2</sup>보다 우수하였다. 또한 요오드 및 메틸렌 블루 흡착성능을 한국산업규격 KS- D-1802 및 KS-D-1806에 따라 시험한 결과 요오드 흡착성능은 1050 mg/g, 메틸렌 블루 흡착성능은 210 mL/g으로 입자형 활성화탄(요오드: 1080 mg/g, 메틸렌블루: 190 mL/g)과 유사한 값을 나타내었다. 이렇게 흡착성능이 이번 실험에서

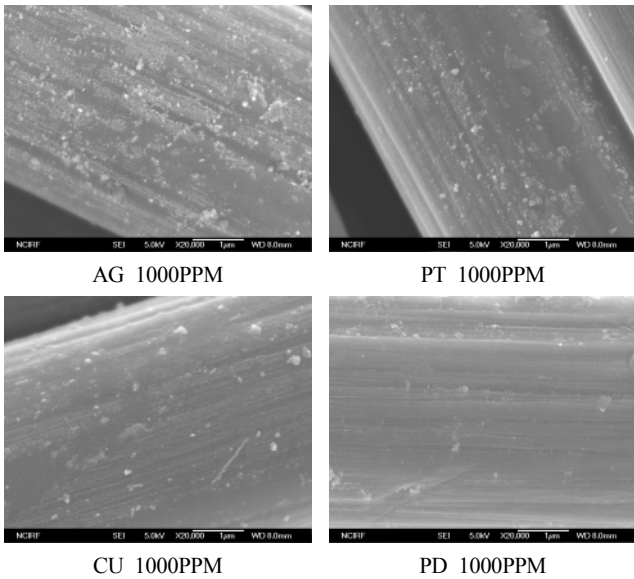


Figure 9. FE-SEM images of ACF by the impregnated nanoparticles.

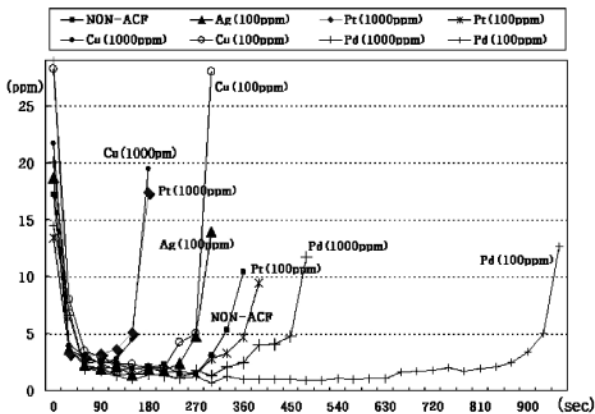


Figure 10. SO<sub>2</sub> adsorption test result (breakthrough curve).

사용한 미 Calgon社의 입자형 활성탄(NO2419WD)보다 향상된 것은 대부분의 기공이 micropore로 형성되어 활성탄보다 훨씬 큰 비표면적과 빠른 흡착속도를 가지고 있으며 물리적 흡착의 원인이 되는 반 델 발스힘이 주요 반응[17] 메카니즘으로 작용했다고 할 수 있다.

**3.3. 금속나노입자를 침착한 PAN계 ACF의 비표면적과 미세 구조 분석결과**

Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자를 TEM (2000EX II, JAPAN)으로 분석한 결과 Figure 8과 같이 평균 5 nm의 입자크기로 안정하게 분산되어 있었으며 Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자를 침착한 표면에서의 미세구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM (JSM-6340F, JEOL Ltd. JAPAN)을 이용하여 분석한 결과를 Figure 9에 나타내었다. 초기 ACF의 표면에는 나타나지 않던 Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자들이 고르게 침착되어 있었다.

또한 금속 나노입자 침착 ACF 시료들에 대한 비표면적과 미세기공 부피, 총 기공부피 및 평균 기공직경 등을 N<sub>2</sub> 기체 흡착에 의한 BET 방법에 따라 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 동일한 나노입자의 경우 100 ppm의 나노입자를 침착한 ACF보다 농도가 높

**Table 3. Adsorption Characteristics of ACF by the Impregnated Nanoparticles**

Sample	BET surface specific area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)
Non-ACF	1204.2	0.529	0.554	1.81
Ag-ACF (100 ppm)	1130.0	0.232	0.552	1.95
Ag-ACF (1,000 ppm)	1052.6	0.228	0.513	1.95
Pt-ACF (100 ppm)	1168.2	0.254	0.504	1.58
Pt-ACF (1,000 ppm)	1044.4	0.225	0.475	1.93
Cu-ACF (100 ppm)	1010.6	0.215	0.493	1.95
Cu-ACF (1,000 ppm)	810.7	0.196	0.396	1.95
Pd-ACF (100 ppm)	1104.4	0.252	0.534	1.93
Pd-ACF (1,000 ppm)	854.1	0.229	0.414	1.94

**Table 4. SO<sub>2</sub> Adsorption Test Result (Breakthrough Time)**

구분	Non-ACF	Ag-ACF	Pt-ACF	Cu-ACF	Pd-ACF
100 ppm		258 sec	345 sec	258 sec	925 sec
1000 ppm	326 sec	228 sec	143 sec	143 sec	429 sec

은 1000 ppm으로 침착시킨 ACF들의 비표면적과 전체 기공부피가 다소 감소하였는데 이는 금속나노입자중의 비교적 작은 1~2 nm 크기의 나노입자와 분산제등의 용매가 기공을 막음으로 비표면적과 전체 기공부피를 감소시켰기 때문이다. 또한 Ag, Pt 나노입자인 경우 비교적 기화가 빠른 에탄올과 물을 용매로 하여 콜로이드 용액을 만들어 침착시켜 초기 ACF와 비교할 때 비표면적이 크게 변화가 없었으나 Cu, Pd의 경우는 점성이 높은 에틸렌글리콜을 용매로 하여 침착시켜 비표면적이 다소 감소하였다.

특히 나노입자를 침착한 ACF에서 물리적 흡착성능에 영향을 미치는 미세기공부피가 대부분 현저하게 감소하였는데(초기 ACF : 0.529 cm<sup>3</sup>/g, 나노입자 침착 ACF : 0.196~0.254 cm<sup>3</sup>/g) 이는 금속 나노 콜로이드 용액의 용매와 분산제가 초기 ACF의 미세기공에 침투하여 미세 기공부피를 감소시켰기 때문이며, 이로 인하여 나노입자를 침착한 대부분 시료들의 비표면적과 전체 기공부피가 감소되는 결과를 나타내었다고 사료된다

**3.4. 금속나노입자를 침착한 PAN계 ACF의 SO<sub>2</sub> 흡착특성 분석 결과**

Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자 침착(100 ppm, 1000 ppm) ACF 시료들에 대한 SO<sub>2</sub> 과과시간(breakthrough time)을 Table 4에 비교하였으며 동일한 나노입자에 대한 농도별(100 ppm, 1000 ppm) SO<sub>2</sub> 과과곡선(break-through curve)을 Figure 10에 나타내었다. 시험결과 나노입자

콜로이드의 농도가 높을수록 비표면적, 전체 기공부피 및 미세기공의 감소로 SO<sub>2</sub>의 성능이 낮게 나왔다.

특히 Ag, Pt, Cu 나노입자를 침착한 ACF들의 SO<sub>2</sub> 흡착성능은 무침착 ACF의 경과시간인 326 sec와 비교할 때 143 sec에서 345 sec로 크게 변동이 없었으나 Pd 나노입자를 침착한 ACF (100 ppm)는 경과시간이 925 sec로 SO<sub>2</sub>에 대하여 매우 우수한 흡착성능을 발휘하였다. 이는 금속나노입자 침착으로 비표면적 및 미세기공이 감소되어 Ag, Pt, Cu 나노입자를 침착한 시료들의 흡착성능은 감소되었으나 Pd 나노입자를 침착한 시료(100 ppm)는 Pd 나노입자가 SO<sub>2</sub>에 대한 흡착 반응에 크게 기여하여 물리적 흡착뿐만 아니라 화학적 흡착이 동시에 이루어져 가장 우수한 성능을 발휘하였을 것이라고 예상된다. 이렇게 금속 나노입자 침착 ACF에 의해서 제거대상 흡착질에 대한 흡착성능이 상승하는 요인은[18] 물리적 흡착만 하는 ACF에 금속 나노입자 침착으로 화학적 반응을 유도하여 표면관능기 변화 및 촉매작용의 영향으로 화학적 흡착반응을 유도하였기 때문이라 추정된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유를 수증기를 이용한 물리적인 활성화법에 의해 최적의 ACF 활성화공정과 흡착특성을 연구하였고 선택적 흡착을 위한 기능성을 부여하기 위해 ACF에 금속 나노입자를 침착하여 이에 대한 비표면적과 SO<sub>2</sub> 등에 대한 흡착특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

활성화시 동일한 탄화조건에서는 활성화 온도와 시간이 증가할수록 비표면적이 증가하고, 동일 활성화조건에서는 탄화온도가 증가할수록 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다.

제조된 활성탄소섬유를 BET로 측정된 결과, 탄화 900 °C, 15 min, 활성화 900 °C, 30 min의 공정조건에서 1204 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 얻었고 이 공정조건이 수증기를 이용한 최적 활성화 조건임을 알 수 있었으며 가장 높은 비표면적을 가지는 ACF-12로 독성가스, 요오드 및 메틸렌블루 흡착성능 시험결과 S<sub>1</sub> 독성가스는 0.19 µg/cm<sup>2</sup>, S<sub>2</sub> 독성가스는 0.08 µg/cm<sup>2</sup>로 이번 실험에서 사용한 미 Calgon社의 입자형 활성탄보다 향상된 흡착성능을 발휘하였으며 요오드 흡착성능은 1050 mg/g, 메틸렌블루 흡착성능은 210 mL/g으로 기존의 활성탄과 유사한 값을 나타내었다. 또한 기능성을 부여하기 위하여 Ag, Pt, Cu, Pd 나노입자 침착 ACF들에 대한 분석결과 금속나노입자의 영향으로 농도가 높을수록 비표면적과 전체 기공부피가 감소하였고 특히 물리적 흡착성능에 영향을 미치는 미세 기공부피가 현저하게(초기 ACF : 0.529 cm<sup>3</sup>/g, 나노입자 침착 ACF : 0.196 ~ 0.254 cm<sup>3</sup>/g) 감소하였다. 이에 대한 SO<sub>2</sub> 성능시험결과 Ag, Pt, Cu 나노입자를 침착한 ACF들의 SO<sub>2</sub> 흡착성능은 무침착 ACF의 경과시간인 326 sec와 비교할 때 143

sec에서 345 sec로 크게 변동이 없었으나 Pd 나노입자를 침착한 ACF (100 ppm)는 경과시간이 925 sec로 SO<sub>2</sub>에 대하여 매우 우수한 흡착성능을 발휘하였다. 이는 금속나노입자 침착으로 비표면적 및 미세기공이 감소되어 Ag, Pt, Cu 나노입자를 침착한 시료들의 흡착성능은 감소되었으나 Pd 나노입자를 침착한 시료(100 ppm)는 Pd 나노입자가 SO<sub>2</sub>에 대한 흡착반응에 크게 기여하였기 때문이라 여겨되며 물리적 흡착만 하는 ACF에 금속 나노입자 침착으로 화학적 반응을 유도하여 표면관능기 변화 및 촉매작용의 영향으로 화학적 흡착이 되었기 때문이라 추정된다.

#### 참 고 문 헌

1. J. B. Donnet, Carbon Fibers, ed Jean. Baptiste, **1**, 250, Marcel Dekker, New York (1998).
2. M. Suzuki, Carbon, **32**, 577 (1994).
3. M. Suzuki, Adsorption Engineering, ed. J. Y. Son, **1**, 24, Hyung sul, Seoul (2000).
4. Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, and B. Zang, J. Colloid Interface Science, **230**, 312 (2000).
5. I. Martin-Gullon, R. Andrews, M. Jagoyen, and F. Derbyshire, Fuel, **80**, 969 (2001).
6. C. C. Leng and N. G. Pinto, Carbon, **35**, 1375 (1997).
7. M. Yoshikawa, A. Yasutake, and I. Mochida, Appl. Catal. A, **173**, 239 (1998).
8. W. C. Oh and Y. S. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem, **11**, 212 (2000).
9. W. C. Oh and C. S. Park, J. Ceramic Processing Research, **7**, 37 (2006).
10. D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat, and L. Kiwi-Minsker J. Catal., **224**, 8 (2004).
11. Z. Bashir, Carbon, **29**, 181 (1991).
12. S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1723 (1940).
13. S. J. Park and K. D. Kim, Carbon, **39**, 1741 (2001).
14. M. M. Dubinin, Progress in Surface and Membrane Science, **1**, 340, Academic Press, New York.
15. S. Lowell and J. E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, **1**, 13, Chapman and Hall, New York (1984).
16. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, **1**, 41, Academic Press, New York.
17. M. Suzuki, Adsorption Engineering, ed. J. Y. Son, **1**, 15, Hyung sul, Seoul (2000).
18. U. Matatov-Meytal and M. Sheintuch, Catalysis Today, **102**, 121 (2005).