

오존에 의한 전처리가 활성화탄소섬유 화학적 표면개질에 미치는 영향

Effect of Pre-Treatment by Ozone on Chemical Surface Modification of Activated Carbon Fiber

장정희 · 한기보 · 김 호[†]

Jung Hee Jang · Gi Bo Han · Ho Kim[†]

고등기술연구원 플랜트엔지니어링본부

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

(2013년 4월 15일 접수, 2013년 5월 27일 채택)

Abstract : To increase specific surface property of activated carbon fiber(ACF), chemical activation(CA) using alkali metals and surface treatment(ST) using oxidant was widely used. The CA and ST process developed micro-pore on the surface of ACF by chemical reaction of the alkali metals and oxidative of oxidant, respectively. To improve the efficiency of CA process for developing micro-pores on the surface of ACF, the ST process was adopted as a pre-treatment method. After treatment of ST process, ACF properties was investigated depending on the ST pre-treatment process. FT-IR, TG and elemental analysis of the ACF are carried out, and an adsorption property of ACF was also evaluated using toluene(which in typical volatile organic matter). Once the single CA process is used, the surface area and adsorption capacity of ACF were increased from 1,483 to 1,988 m²/g and from 0.22 to 0.27 g-Tol./g-ACF, respectively. On the other hands, once the ST and CA processes are used successively, the surface area and adsorption capacity of ACF are greatly increase(where the surface area is 2,743 m²/g and the adsorption capacity is 0.37 g-Tol./g-ACF). It indicates that the combined process of ST and CA can improve the surface process properties of ACF.

Key Words : ACF, Ozone, Surface Treatment, Chemical Activation, Surface Area

요약 : 활성화탄소섬유(Activated carbon fiber, ACF)의 비표면적을 향상시키는 대표적인 방법은 알칼리금속을 이용한 화학적 활성화(Chemical activation, CA)와 산화제를 이용한 표면처리(Surface treatment, ST)방법이 있다. 알칼리금속을 이용한 CA 공정은 열처리 과정에서 알칼리금속의 화학반응에 의하여 미세기공이 발달되며, ST 공정은 산화제의 산화력에 의하여 표면의 미세기공을 발달시킨다. 본 연구에서는 대표적인 표면개질 방법인 CA 공정의 효과를 증대하기 위하여 전처리로 ST 공정을 수행하였으며, ST 공정 유무에 따라 CA된 ACF의 특성변화를 관찰하였다. ST 및 CA 유무에 따른 ACF 특성을 조사하기 위하여 무게변화, FT-IR, TGA, 원소분석을 수행하였으며, 대표적인 VOC물질인 톨루엔을 이용하여 흡착특성을 평가하였다. 실험결과 초기 raw ACF의 비표면적과 톨루엔 흡착량은 각각 1,483 m²/g, 0.22 g-Tol./g-ACF였으며, CA 처리한 경우 1,998 m²/g, 0.27 g-Tol./g-ACF로 증가하였고, ST된 ACF를 CA 처리한 경우 2,743 m²/g, 0.37 g-Tol./g-ACF로 증가하였다. 본 연구를 통하여 ST 및 CA 결합 공정을 통한 ACF의 표면특성을 증가를 확인하였다.

주제어 : 활성화탄소섬유, 오존, 표면처리, 표면개질, 비표면적

1. 서론

휘발성 유기화합물(VOCs ; volatile organic compounds)은 2003년 시행된 「다중이용시설 등의 실내공기질관리법」에 의한 농도 규제 및 독성에 대한 사회적 인식변화와 맞물려 많은 관심을 끌고 있다. 이에 따라 VOCs를 제거하기 위해 광촉매나, 저온플라즈마 방법 혹은 활성화탄 및 제올라이트를 이용한 흡착공정 등 다양한 제거기술이 연구되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 기술들 중 흡착제를 이용한 분리/정제 제거기술이 주로 적용되고 있다. 활성화탄은 비 균일한 세공특성으로 인하여 흡착 후 재생시 따라 탈착효율이 낮은 단점을 가지고 있다. 또한 흡착 및 탈착을 반복함에 따라 흡착능이 감소하여, 일정한 성능을 유지하기 위해서는 충전량을 증가시켜야 하며 이는 시설의 거대화 및 운전비용 상승의 문제점이 대두된다. 최근 많은 연구자들이 관심을 가지고 연구하고 있는 탄소기반 흡착제중 하나인 활성화탄소섬유(ACF, activated

carbon fibers)는 표면적이 활성화탄에 비해 높으며, 표면의 미세기공이 활성화탄에 비하여 균일하게 발달되어 있어 흡착속도가 매우 빠른 특성을 가지고 있다.⁴⁻⁶⁾ 최근 ACF의 장점인 균일한 기공의 발달 및 비표면적을 증대시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.⁷⁻¹¹⁾ ACF와 같은 탄소구조체의 표면특성을 증가시키기 위한 방법에는 산화제를 이용한 ST (Surface treatment)와 알칼리금속을 이용한 CA (Chemical activation)가 있다.¹²⁻¹⁵⁾ ST는 산화제를 이용한 탄소구조체 표면 특성을 증대시키는 방법이다. ST에 사용되는 대표적인 산화제는 질산, 과산화수소, 오존 등이다.¹⁶⁾ CA는 고온에서 알칼리금속과 탄소구조체의 산화-환원 반응에 의하여 세공이 발달되는 방법이다. 기존 연구결과를 통하여 알칼리 금속 중 K을 이용한 CA 공정이 가장 효과적인 것을 알 수 있다.^{13,17,18)}

본 연구에서는 CA 단독 공정과 ST 및 CA 연계 공정의 결과를 비교하여 ST가 CA공정에 미치는 영향에 대하여 조

[†] Corresponding author E-mail: kimh0505@iae.re.kr Tel: 031-330-7201 Fax: 031-330-7202

사하였다. 이때 ST 공정에서는 오존가스를 산화제로 이용하여 ACF 표면의 관능기를 생성시켰다. CA 공정은 K의 전구체로서 KOH를 이용하여 ST 처리 전과 후의 ACF의 표면 세공을 발달시켰다. 각 ST, CA 단계별 ACF 특성변화를 관찰하기 위하여 무게변화, 원소분석, TGA, FT-IR, BET가 조사되었으며, 흡착능 변화를 조사하기 위하여 대표적인 VOC 물질인 톨루엔을 사용하여 흡착실험이 수행되었다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 ACF의 성능을 증대시키기 위한 오존을 이용한 ST 및 알칼리금속을 이용한 CA공정 순서를 나타내었다. 전체공정은 3단계로 구성되어 있으며, 1단계는 오존에 의한 ST공정, 2단계는 알칼리금속을 이용한 CA공정, 3단계는 완성된 ACF에 대한 표면특성을 평가하는 단계이다.

Fig. 2는 ST 공정을 수행하기 위하여 구성한 실험 장치를 나타낸다. 첫 번째 ST 단계는 오존발생기(Lab. II, 오존텍)에서 발생시킨 오존을 사용하였다. 반응기는 석영을 이용하여 길이 30 cm, 내부 직경 7 cm, 외부 직경 8 cm의 원형으로 제작되었다. 반응기에 충전한 ACF는 0.3, 6.4 g으로 변화시켜 오존과 접촉되었다. 오존발생기에서 발생된 오존은 20, 40 g-O₃/m³의 농도로 반응기로 공급되었으며, 유량은 MFC를 이용하여 200 mL/min로 조절되었다. 접촉시간은

0, 30, 60, 120 및 230 min로 조절되었으며, 이때 오존 접촉량은 0, 0.16, 0.32, 0.72, 1.2 g-O₃/g-ACF이다. 반응기에 충전된 ACF를 통과하는 오존의 농도는 후단부에 설치된 측정기(OZM-7000, 오존텍)를 사용하여 분석되었다. 두 번째 단계인 CA 과정은 K의 전구체로서 KOH가 이용되었다. Raw ACF와 오존에 의하여 ST된 ACF는 4 M KOH 수용액에 침지되어 12 h 동안 초음파를 가하며 충분히 접촉되었다. 충분히 접촉된 ACF는 110°C에서 약 12 h 동안 건조 후, 800°C에서 2 h 동안 Ar 분위기에서 열처리 되었다. 열처리가 완료된 ACF는 1 M H₂SO₄ 수용액 및 증류수를 이용하여 충분히 세척한 후 110°C에서 12 h 건조하여 최종 ACF로 제조되었다. 각 ST, CA공정에 따른 ACF 무게를 측정하였으며, 비표면적 변화를 조사하기 위하여 ASAP 2420 (Micromeritics, U.S.A)를 이용하여 BET분석을 수행하였다. FT-IR (Spectrum One System, Perkin-Elmer)를 이용하여 ACF 표면 함산소관능기가 분석 되었으며, TGA (Q5000 IR, TA)를 사용하여 CA에 포함된 열처리가 ST된 ACF에 오존 미치는 영향이 평가되었다. Fig. 3은 ST 및 CA된 ACF의 톨루엔 흡착특성을 조사하기 위한 장치를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 반응기는 석영 재질이며, 길이가 60 cm, 내경이 1.5 cm인 원통모양의 튜브형태로 제작되었다. Raw ACF와 ST와 CA를 통하여 제작된 ACF가 반응기에 충전되었으며, 채널링을 방지하기 위하여 파쇄 후 7 g이 충전되었다. 흡착 실험에 사용된 톨루엔의 농도는 표준가스를 이용하여 500 ppm로 유지되었으며, 농도는 capillary column (Agilent DB-

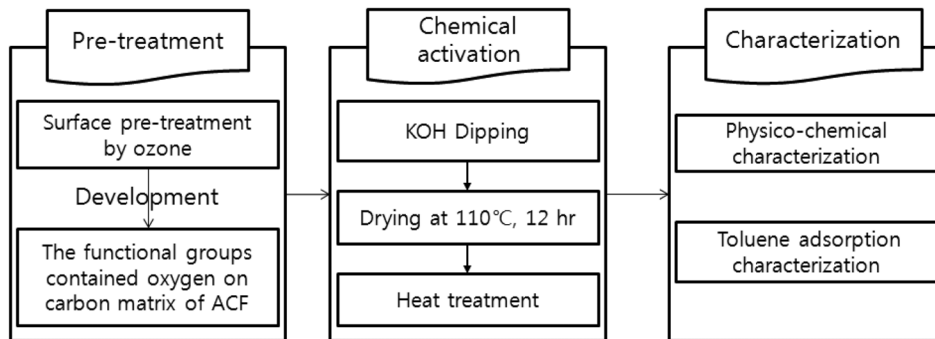


Fig. 1. Proposed framework for improving surface property of ACF using chemical activation and surface pre-treatment method.

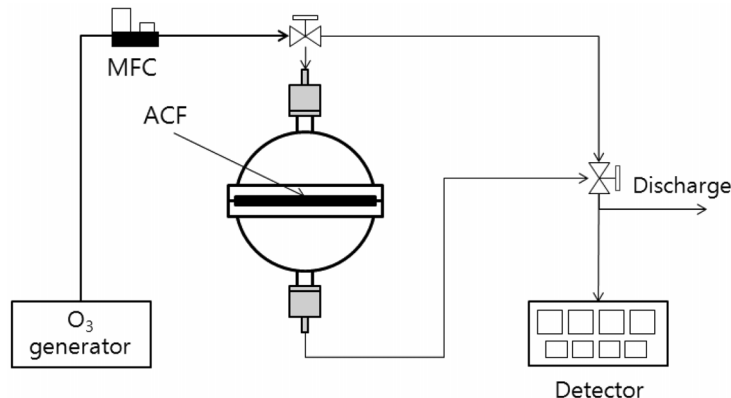


Fig. 2. Experimental diagram for the surface pre-treatment process.

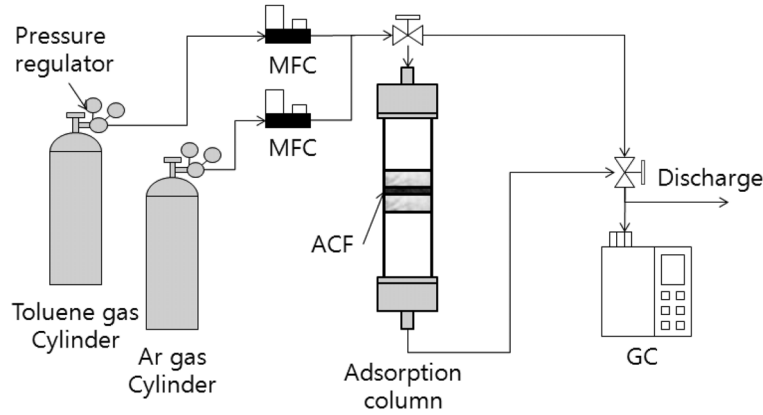


Fig. 3. Experimental diagram for the toluene adsorption capacity.

5 30 m, 0.53 mm, 1.0 μ m)과 FID detector가 설치된 가스 크로마토그래프(GC6000, 영린)를 후단에 장착하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존접촉에 따른 ACF 무게변화 및 원소분석

Fig. 4에는 오존 접촉량 변화에 따른 ACF 무게변화 및 원소분석 결과를 나타내었다.

Fig. 4(a)에서 ACF와 오존의 접촉시간이 60 min일 때 ACF의 무게가 0.30에서 0.33 g으로 10% 증가되었다. 그 뒤 오존접촉시간이 120, 230 min으로 증가할 때 ACF의 무게는 0.30에서 0.29, 0.22 g으로 감소되었다. ACF의 무게가 증가한 이유는 ACF 표면을 통과하는 오존의 산화력에 의해 ACF 표면에 관능기가 생성되었기 때문으로 판단된다.¹⁹⁾ 이때 ACF 표면에 생성된 관능기는 -COO-, -COOH 등의 산소를 포함하는 카르보닐기, 카르복실기, 하이드록시기로 판단된다.²⁰⁻²²⁾ 이러한 함산소관능기가 ACF 표면에 생성될 때 약한 결합력을 지니는 ACF의 표면 탄소는 오존과 접촉해서 CO₂로 소실되는 것으로 알려져 있으며, 함산소관능기의 생성과 탄소의 CO₂ 산화는 동시에 일어나게 된다.²³⁾ 결과적으로 오존의 접촉시간이 증가함에 따라 표면의 함산소관능기 발달과 함께 탄소의 CO₂ 산화도 증가하게 된다. Fig. 4(b)의 원소분석 결과 raw ACF의 탄소, 산소, 질소, 수소의 비율은 각각 79.9, 11.45, 0.61, 0.87%이며, 황은 검출되지 않았다. 오존 접촉시간이 증가함에 따라 탄소 함량은 감소한 반면 산소 함량은 증가되었다. 이는 두 가지 원인이 복합적으로 작용했기 때문으로 판단된다. 첫 번째 원인은 오존에 의하여 생성된 탄소매트릭스 표면 함산소관능기에 포함된 산소 원소가 원소분석을 통하여 분석되었기 때문이다. 이때 원소의 상대값을 분석하는 원소분석의 원리에 따라 산소의 함량이 증가함에 따라 탄소의 비율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 두 번째 원인은 오존의 산화력에 의하여 ACF 표면 탄소의 일부가 CO₂로 산화되었기 때문으로 사료된다. 무게변화 및 원소분석 결과를 종합하여 볼 때 ACF

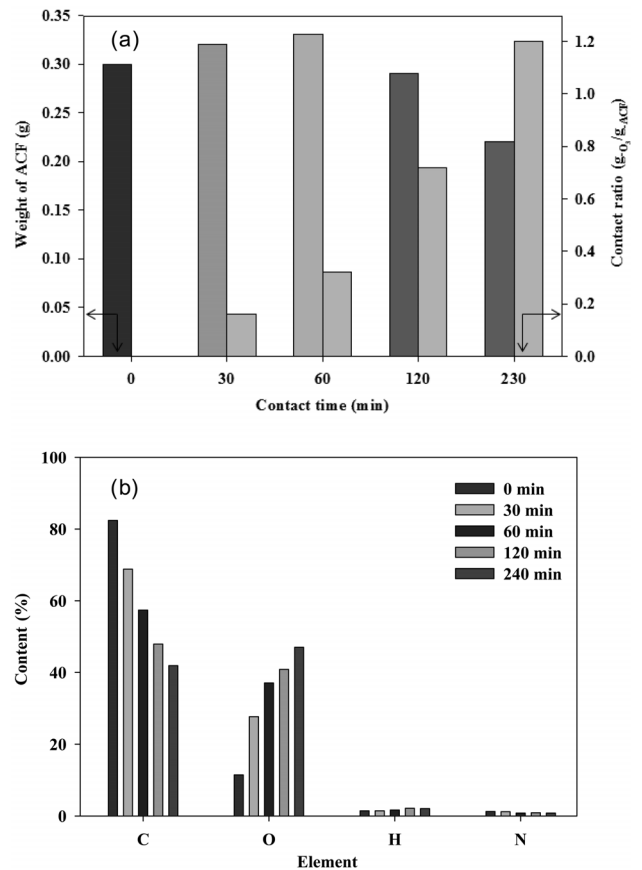


Fig. 4. Variations in ACFs weight and content of ACF element depending on the ozone contact time ((a): ACF weight (b): elemental content).

와 오존의 접촉시간이 60 min인 지점에서 ACF 표면의 함산소관능기 생성이 최대가 되며, CO₂ 산화가 최소가 되는 지점으로 판단된다.

Fig. 5는 오존 농도에 따른 ACF의 무게변화 및 원소분석 결과를 나타내었다.

20 g-O₃/m³의 오존으로 ST된 ACF의 무게는 6.4 g에서 7.9 g으로 23% 증가하였으며, 40 g-O₃/m³의 오존으로 ST된 ACF의 무게는 6.4 g에서 7.4 g으로 15% 증가하였다. 이는 오존 농도 증가로 인한 ACF 표면탄소의 CO₂ 산화 때문으로 판

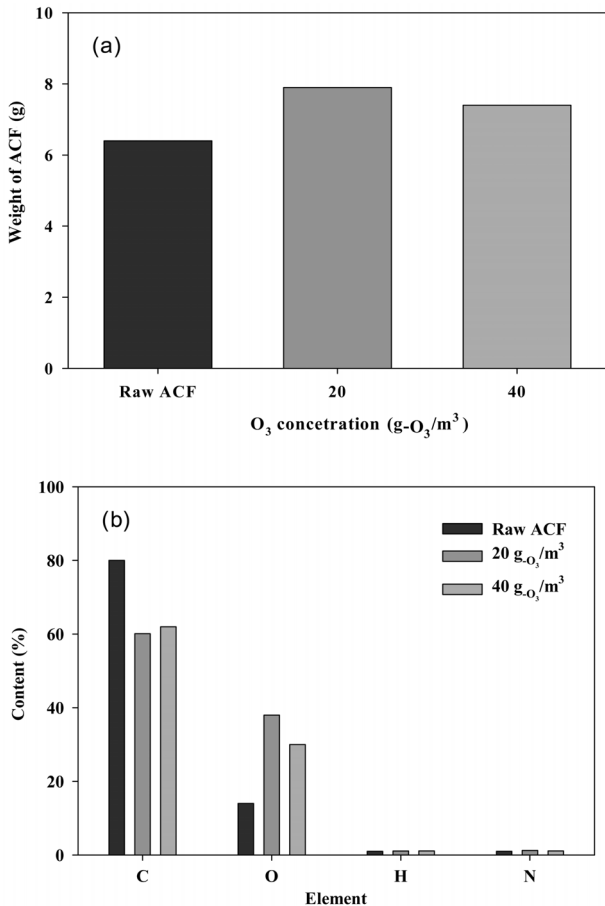


Fig. 5. Variations in ACFs weight and content of ACF element depending on the ozone concentration ((a): ACF weight (b): elemental content).

단된다. 앞서 언급하였듯이 오존과 접촉한 ACF표면에서는 흡산소관능기의 생성과 CO₂ 산화가 동시에 일어나게 된다. 오존의 농도가 높을 경우 ACF 표면 탄소의 CO₂ 산화 속도가 흡산소관능기의 생성속도에 비하여 높기 때문에 사료된다. 원소분석결과 오존농도가 20 g-O₃/m³일 때 탄소의 농도는 79%에서 59%로 감소하였으며, 산소의 농도는 15%에서 38%로 증가되었다. 40 g-O₃/m³의 오존과 접촉한 ACF의 경우 탄소의 농도는 79%에서 61%로 감소하였으며, 산소의 농도는 15%에서 30%로 증가 하였다. 오존의 농도가 20-40 g-O₃/m³으로 증가함에 따라 ACF의 산소함량은 39%에서 30%로 감소되었다. 이는 오존의 산화력에 의한 CO₂ 산화의 증가 때문이라고 판단된다. 오존의 농도가 증가함에 따라 오존의 산화력도 증가되어, ACF 표면에 생성되는 관능기의 양에 비하여 CO₂로 산화되어 소실되는 탄소의 양이 많기 때문이라고 사료된다. 또한 이미 흡산소관능기가 생성되어 있는 탄소 자체를 CO₂로 산화시켜 흡산소관능기가 생성될 수 있는 탄소를 감소시켜 결과적으로 흡산소관능기의 생성도 억제하는 것으로 판단된다.

3.2. 오존 ST 전과 후에 대한 CA 결과 비교

Fig. 6은 오존에 의한 ST 후 CA된 ACF에 대한 무게변화

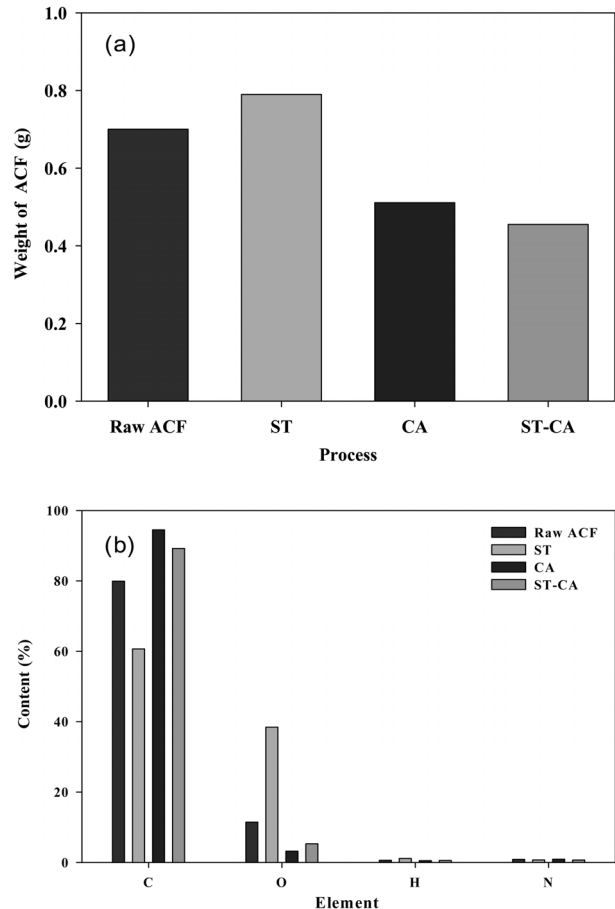
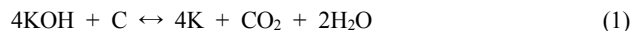


Fig. 6. Variations in ACFs weight and content of ACF element depending on the individual process ((a): ACF weight (b): elemental content).

및 원소분석 결과를 나타내었다. ST만 수행하였을 경우 ACF의 무게는 7.0 g에서 7.9 g으로 증가되었다. 이는 ACF 표면에 흡산소관능기가 생성되었기 때문이다. 반면, CA 공정만 수행한 ACF의 무게는 7.0 g에서 5.1 g으로 감소하였다. 이는 표면탄소의 CO₂ 산화 때문이다. 일반적으로 KOH를 이용한 CA 공정에 포함된 열처리 과정에서 식 (1)의 반응에 의하여 ACF표면의 탄소가 CO₂로 산화되며,^{10,24)} CO₂로 산화되어 소실된 탄소의 자리는 세공으로 발달되게 된다.



결과적으로 ACF의 무게가 감소한 이유는 새롭게 발달된 세공의 부피만큼 ACF 표면의 탄소가 CO₂로 산화되었기 때문으로 사료된다. ST 및 CA 연계공정을 수행한 경우 ACF의 무게는 7.0 g에서 4.5 g으로 감소되었다. 이는 CA 단독 공정만 수행하였을 때 비해 약 13% 무게가 감소한 결과로서 ST공정과 CA공정의 복합적인 작용 때문인 것으로 판단된다. 앞서 언급하였듯이 CA 공정에서 무게감소는 세공 발달로 볼 수 있으므로 무게감소가 증가한 것은 CA 단독 공정에 비하여 세공의 발달이 증가했다는 것을 간접적으로 나타낸다. 이와 같이 ST 공정이 CA공정의 세공발달 효과를

증대시키는 이유는 ST에 의하여 생성된 흡산소관능기 때문으로 판단된다. 이는 CA 공정에 포함된 열처리 과정중 ACF 표면에 생성된 흡산소관능기가 열분해 되며, 이때 ACF를 구성하는 탄소매트릭스의 결합력을 약화시켜 식 (1)의 CO₂ 산화 반응을 촉진시켜 결과적으로 세공이 발달하는 것으로 사료된다. 원소분석 결과 ST 후 ACF의 산소함량은 29.45%로 최대가 되었다. CA만 수행한 ACF와 ST 및 CA 연계처리를 한 ACF의 산소함량은 각각 3% 및 5%로 감소되었다. 이는 열처리 과정에서 흡산소관능기가 분해된 것을 나타낸다. ST 및 CA 연계공정 후 산소의 함량이 CA만 수행한 ACF에 비하여 높은 이유는 ST를 수행한 ACF에서 더 많은 탄소의 CO₂ 산화가 일어났으며, 이때 소실된 탄소를 인하여 상대적으로 산소의 함량이 높게 분석된 것으로 사료된다.

3.3. 오존 ST 및 CA 전과 후에 대한 FT-IR 결과 비교

Fig. 7은 오존에 의한 ST 전과 후 ACF에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타내었다.

앞서 ST된 ACF의 무게 및 산소함량이 증가할 것을 바탕으로 기존연구와 비교한 결과 오존 접촉에 의해 탄소구조체 표면에는 산소포함관능기가 생성되며,²¹⁾ FT-IR 분석을 통하여 관능기에 포함된 C=O 밴드는 1,750 cm⁻¹, 1,860 cm⁻¹, C-O 밴드는 1,190 cm⁻¹에서 관찰할 수 있음을 확인하였다.^{22,23)} Raw ACF의 FT-IR 분석 결과 C-O, C=O 밴드 영역에서 피크가 확인되지 않았다. ST된 ACF는 1,750, 1,190 cm⁻¹ 부근의 피크가 증가되었다. 이는 ACF 표면의 탄소와 오존의 산소가 결합하여 흡산소관능기가 생성되었기 때문으로 판단된다. ST된 ACF를 CA하였을 때 ACF 표면 흡산소관능기의 피크가 없어진 것을 확인할 수 있다. 이는 CA에 포함되어 있는 열처리 과정에서 ACF 표면의 관능기들이 열분해 되었기 때문으로 판단된다.

3.4. CA에 포함된 열처리가 ST된 ACF에 오존 미치는 영향

Fig. 8은 오존에 의한 ST된 ACF에 대한 TGA 결과를 나

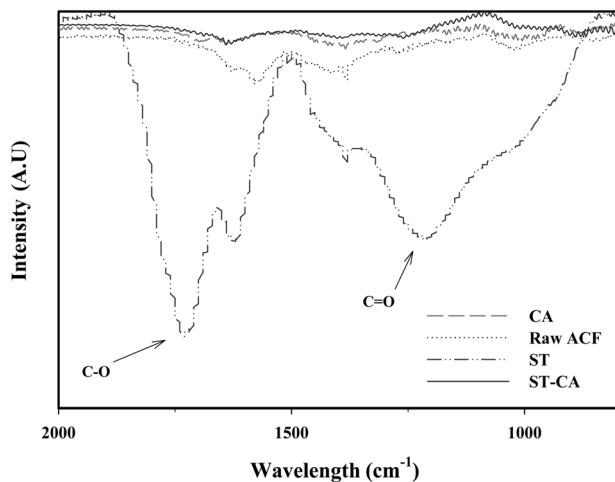


Fig. 7. FT-IR results of ACFs before and after surface treatment and chemical activation.

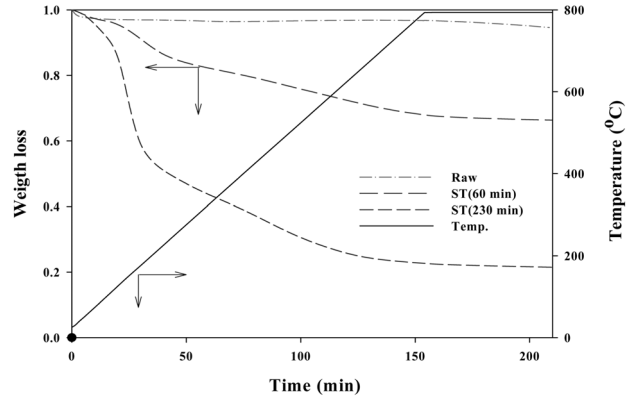


Fig. 8. TGA results of ACFs before and after surface treatment (Raw: Raw ACF, ST: ACF prepared in the surface pre-treatment).

타낸다. Raw ACF가 800°C까지 승온되었을 때 무게는 약 2% 감소되었다. 이는 raw ACF를 구성하고 있는 탄소매트릭스의 열적 안정성이 매우 높다는 것을 나타낸다.²⁵⁾ 반면 0.32 g-O₃/g-ACF의 오존으로 ST된 ACF가 800°C까지 승온되었을 때 ACF의 무게는 약 35% 감소되었으며, 1.2 g-O₃/g-ACF의 오존 접촉량으로 ST된 ACF가 800°C까지 승온되었을 때 ACF의 무게는 약 80% 감소되었다. 이는 ST된 ACF의 열적 안정성이 raw ACF에 비해 낮아졌으며, 오존 접촉량에 따라 열적안정성이 변화된다는 것을 나타낸다.

기존 연구에서 확인한 흡산소관능기의 분해온도는 200~400°C 영역이다. 이는 ST된 ACF의 무게감량이 가장 큰 구간인 200~400°C 영역과 일치한다.²²⁾ 흡산소관능기가 분해된 후 400~800°C의 온도 구간에서도 ACF의 무게가 지속적으로 감소되었다. 이는 200~400°C 구간에서 -COO- 및 -COOH 등의 흡산소관능기가 열분해 될 때 ACF 표면 탄소들의 결합력을 약화시켜 ACF의 열적 안정성을 낮추는 것으로 판단된다. 결과적으로 ST는 ACF의 열적 안정성을 감소시켜 ACF의 표면탄소가 CO₂로 산화되어 세공을 발달시키는 400~800°C 열처리 효율을 증대시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

3.5. 비표면적 및 흡착능 비교

Table 1은 오존에 의한 전처리에 따른 ACF 비표면적 및 세공특성을 종합적으로 나타내었다. Raw ACF는 1,483 m²/g

Table 1. Specifications of surface properties of ACF obtained using individual process

	Raw	ST	CA	ST-CA
BET surface area (m ² /g)	1,483	796	1,998	2,743
Micropore area (m ² /g, P/Po=0.1)	1,199	398	2,099	2,331
Average pore diameter (nm)	1.93	1.84	1.91	2.51
Toluene adsorption capacity (g-Tol/g-ACF)	0.22	0.16	0.26	0.37

의 BET 표면적을 지니고 있다. 오존에 의한 ST 후 ACF의 비표면적은 796 m²/g으로 감소되었다. 이는 ST 후 생성된 흡산소관능기가 세공을 막아 표면적을 감소시켰기 때문으로 판단된다. 또한 CA된 ACF는 BET 표면적이 1,998 m²/g으로 증가되었다. 이는 CA 과정에서 K과 ACF 사이의 산화-환원반응이 진행됨에 따라 ACF 표면 탄소의 열분해 및 CO₂ 산화를 통해 세공이 발달되었기 때문이다. ST 후 CA된 ACF는 비표면적이 2,743 m²/g로 증가되었다. 이는 ST 과정의 유무에 따라 CA의 효과가 변화하는 것을 나타낸다. 앞서 언급하였듯이 ST는 ACF 표면에 흡산소관능기를 발달시킨다. CA에 포함된 열처리를 거치며 이러한 흡산소관능기가 분해되어 ACF의 열적 안정성이 감소한다. 이와 같이 열적안정성이 감소된 탄소매트릭스는 CO₂로 산화되는 확률이 증가하며, 결과적으로 세공 발달시키는 역할을 한다.

4. 결론

본 연구는 CA 단독 공정과 ST 및 CA 연계 공정의 결과를 비교하여 ST가 CA공정에 미치는 영향을 확인하기 위한 목적으로 실시되었다. 이를 위해 오존을 이용한 ST 공정 유무에 따라 알칼리금속을 이용한 CA공정이 수행되었으며, 비표면적 및 톨루엔 흡착능이 조사되었다.

1) 오존에 의하여 ST된 ACF는 무게가 증가하였으며, 원소 및 FT-IR 분석을 통하여 표면에 흡산소관능기가 생성되었음을 확인하였다. ACF와 오존의 접촉시간이 60 min인 지점에서 ACF 표면의 흡산소관능기 생성이 최대가 되며, CO₂ 산화가 최소가 되는 지점으로 판단된다.

2) ST공정을 통하여 생성된 흡산소관능기는 200~400℃ 구간에서 분해되며, 이때 ACF의 탄소결합을 약화시켜 열적안정성을 감소시킨다. 이는 CA공정에서 알칼리금속의 산화 환원에 의해서 비표면적의 증가되는 400~800℃ 구간의 열처리 효율을 증대시키는 역할을 한다.

3) ST 후 CA공정을 수행하였을 때 CA 공정만 수행하였을 때 보다 약 35% 높은 비표면적과 약 40% 높은 흡착능을 가지는 ACF를 얻을 수 있었다. 이를 통하여 ST 전처리를 수행함으로써 CA공정 효과를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

사사

본 연구는 환경부 “환경융합신기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

KSEE

참고문헌

1. Ao, C. H., Lee, S. C., Mak, C. L. and Chan, L. Y., “Photo-

degradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 119~129(2003).

2. Francke, K. P., Miessner, H. and Rudolph, R., Plasma “catalytic processes for environmental problems,” *Catal. Today*, **59**, 411~416(2000).

3. Kim, J.-C., “Trends and Control Technologies of Volatile Organic Compound,” *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **22**(6), 743~757(2006).

4. Zhang, S., Shao, T., Kose, H. S. and Karanfil, T., “Adsorption of aromatic compounds by carbonaceous adsorbents: a comparative study on granular activated carbon, activated carbon fiber, and carbon nanotubes,” *Environ. Sci. Technol.*, **44** (16), 6377~6383(2010).

5. Cheng, T., Y. Jiang, Y. Zhang, and S. Liu, “Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed,” *Carbon*, **42**, 3081~3085(2004).

6. Das, D., V. Gaur, and N. Verma, “Removal of volatile organic compound by activated carbon fibre,” *Carbon*, **42**, 2949~2962(2004).

7. Dwivedi, P., V. Gaur, A. Sharma, and N. Verma, “Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber,” *Sep. Purific. Technol.*, **39**, 23~37(2004).

8. Navarri, P., D. Marchal, and A. Ginestet, “Activated carbon fibre materials for VOC removal,” *Filtrat. + Sep., Jan./Feb.*, 34~40(2001).

9. Lee, S.-Y., and Park, S.-J., “Influence of the pore size in multi-walled carbon nanotubes on the hydrogen storage behaviors,” *J. Solid State Chem.*, **194**, 307~312(2012).

10. Jimenez, V., Ramirez-Lucas, A. Sanchez, P., Valverde, J. L. and Romero, A., “Hydrogen storage in different carbon materials: Influence of the porosity development by chemical activation,” *Appl. Surf. Sci.*, **258**(7), 2498~2509(2012).

11. Chiang, H. L., Chiang, P. C. and Huang, C. P., “Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene,” *Chemosphere*, (2002).

12. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W. and Ferreira, P. J., et al., “Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene,” *Sci.*, **332**(6), 1537 (2011).

13. Li, Q. and Zhang, W. Study on Pan-Based Activated Carbon Fiber Prepared by KOH Activation Method (pp. 1~4). Presented at the Power and Energy Engineering Conference, 2009. APPEEC (2009).

14. Lillo-Rodenas, M., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A., “Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism,” *Carbon*, **41**(2), 267~275(2003).

15. Macia-Agullo, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. “Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH,” *Microp. Mesop. Mater.*, **101**(3), 397~405(2007).

16. El-Hendawy, A., “Influence of HNO₃ oxidation on the struc-

- ture and adsorptive properties of corncob-based activated carbon," *Carbon*, **41**(4), 713-722(2003).
17. Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH," *Carbon*, **39**(5), 741-749(2001).
 18. Lillo-Rodenas, M., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A., "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH," *Carbon*, **39**(5), 751-759(2001).
 19. Mawhinney, D. and Yates, J., "FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K-Direct COOH formation," *Carbon*, (2001).
 20. Shen, W. and Li, Z., "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon," *Recent Patents Chem. Eng.*, (2008).
 21. Li, M., Boggs, M., Beebe, T. P. and Huang, C. P. "Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound," *Carbon*, (2008).
 22. SANCHEZPOLO, M., "Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone," *Carbon*, **41**(2), 303~307(2003).
 23. Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J. and Smalley, R. E., "Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(10), 2383~2384(2000).
 24. Raymundo-Pinero, E., Azais, P. and Cacciaguerra, T., "KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation," *Carbon*, (2005).
 25. Kundu, S., Wang, Y., Xia, W. and Muhler, M., "Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study," *J. Phys. Chem. C*, **112**(43), 16869~16878(2008).