

열전지용 FeS₂ 미세 분말의 제조 및 열적 안정성

최유승^{*,**} · 유혜련^{*} · 정해원^{*} · 조성백^{*} · 이영석^{**,†}

*국방과학연구소 국방신기술본부, **충남대학교 바이오응용화학과
(2013년 10월 3일 접수, 2013년 11월 6일 심사, 2013년 11월 21일 채택)

Preparation and Thermal Stability of FeS₂ Fine Powder for Thermal Battery

Yusong Choi^{*,**}, Hye-Ryeon Yu^{*}, Haewon Cheong^{*}, Sungbaek Cho^{*}, and Young-Seak Lee^{**,†}

**Convergence Technology Research Directorate, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea*
***Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*
(Received October 3, 2013; Revised November 6, 2013; Accepted November 21, 2013)

FeS₂ 미세 입자가 열전지의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 볼밀법을 이용하여 미세화 입자를 제조하고 그 미세 구조 및 열안정성을 평가하였다. FeS₂의 평균 입자크기와 입자분포는 볼밀 시간에 따라 변하였다. 평균 입자크기는 10 h 볼밀 처리 후, 98.4 μm에서 1.01 μm로 급격하게 감소하였다. 볼밀 시간이 증가할수록, 입자의 응집이 증가하고 입자 크기의 분포가 넓어지기 때문에 평균 입자크기는 증가하였다. 결국, 170 h의 볼밀을 시행한 후에 가장 좁은 크기의 단일 입자 분포를 가지는 FeS₂ 미세 입자를 얻을 수 있었다. 한편, 입자가 분쇄됨에 따라 FeS₂의 열 안정성은 불안정해졌으며, 미세 입자 사이즈의 활성화 에너지는 이전의 FeS₂보다 27% 낮아졌다.

Microstructure and thermal stability of mechanically ball milled FeS₂ were investigated. The average particle size and distribution of FeS₂ powder were changed in two steps with the increased ball milling time. The average particle size drastically decreased from 98.4 μm to 1.01 and 0.89 μm after ball milling of 10 h and 30 h, respectively. However, the distribution was broad and a shoulder appeared at 2 μm because the pulverization was still in process at 10 h ball milling. After 60 h ball milling, the distribution became narrower. After ball milling of 120 h, the average particle size increased because of FeS₂ particle agglomeration. Therefore, the particle size distribution became broaden again. Finally, after ball milling of 170 h, FeS₂ with the narrowest size distribution can be obtained. Thermal stability of FeS₂ was unstable as the FeS₂ particle was pulverized. Therefore, the activation energy of the fine size particles is 27% lower than that of the as-received FeS₂.

Keywords: thermal battery, FeS₂, ball-milling, thermal stability, activation energy

1. 서 론

열전지는 상온에서는 전해질이 고체염 상태인 비활성 상태를 유지하며 작동을 하지 않다가 필요한 시점에 착화기를 이용해 전해질을 용융시켜 고온에서 작동하는 전지로서 구조적 안정성, 신뢰성 그리고 장기 보관성이 우수한 전지이다. 이러한 열전지의 신뢰성 및 장기보관성 등의 우수한 특성으로 인하여 유도무기 등의 전원으로 많이 사용되고 있다. 대표적인 열전지 전극으로 음극은 Li (Si), 양극은 FeS₂ (Pyrite)가 사용되고 있으며, 전해질은 LiCl-KCl이 주로 사용되고 있다. 그런데 Li (Si)/FeS₂ 열전지는 작동 중에 높은 내부저항을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 특히 열전지의 부품 중 양극으로 사용되는 FeS₂의 저항이 이 중 상당 부분을 차지하는 것으로 알려져 있다[1,2]. 최근

양극 저항을 감소시키기 위하여 CoS₂나 NiS₂와 같은 새로운 전극재료 및 플라즈마 스프레이(plasma spray)법과 같은 신개념 전극재료 제조 기술을 중심으로 연구가 진행되고 있지만 새로운 전극재료나 제조공정 등은 기존 FeS₂ 전극에 비해 고가이며 제조장비 비용 및 공정 변경 등 여러 어려움이 따르고 있는 실정이다[3-5].

일반적인 전지의 전극은 활물질 입자가 작은 경우 반응면적이 증가하고 저항도 감소하여 전기화학적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 최근 들어 휴대용 전자기기가 급증하면서 전지의 대부분을 차지하는 리튬전지에도 전극활물질을 나노화하여 그 특성을 향상시키고자 하는 연구가 수행되고 있다. 열전지 양극용 FeS₂의 저항 감소를 위하여 입자크기에 따른 전기화학적 특성연구도 수행되고 있지만 아직까지는 어떤 FeS₂입자 크기가 최적의 특성을 나타내는지에 대한 연구가 매우 부족하고 또 그에 대한 확실한 결론이 없는 상태이다.

Horn 등이 입자크기가 10 μm 이상인 입자와 50 nm FeS₂ 입자에 대한 비교 연구를 수행하여 50 nm입자의 성능이 더 우수하다는 결과를 발표하였다[6,7]. Feng 등은 자연산 FeS₂와 500 nm입자의 FeS₂의 전기화학적 거동을 연구한 결과를 발표하였으며[8]. Ahn 등은 FeS₂의 평균입자 크기 0.85 μm인 경우가 2.8과 0.6 μm입자크기일 때 보다

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Applied Chemistry and Biological Engineering
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

Table 1. Activation Energy of As-received and Ball-milled FeS₂ Powder

	E _a (kJ/mol)
As-received FeS ₂	151
Ball-milled FeS ₂	110

초기 방전 용량이 더 큰 것으로 발표하였다[9]. Zhang 등은 FeS₂를 나노입자로 만들어 사용할 때보다 약 1 μm 정도의 입자를 사용할 때 더 우수한 성능을 나타낸다고 발표하였다[10]. 또한 Au 등은 FeS₂를 고에너지 볼밀로 나노입자화 시켰을 경우 분쇄 전에 비해 열적 안정성 및 전기화학적 특성이 향상된다고 발표하였다[11].

열전지의 작동환경인 약 500 °C에서 용융된 전해질염 중의 Li이온의 낮은 확산속도로 인해 열전지의 작동 중 완전한 전기화학적 반응이 일어나지 않는다. 이는 열전지 전극활물질 중 일부만 전기화학반응에 활용된다는 것을 의미하며, 따라서 열전지 전극활물질의 미세화를 통해 전기화학반응 기여도를 높임으로써 에너지밀도 증가를 가져올 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 열전지의 양극 활물질인 FeS₂의 미세화를 통한 전기화학적 특성을 알아보고자 볼밀법을 이용하여 볼밀시간에 따른 FeS₂의 미세 분말을 제조하고, 제조된 미세분말의 조직변화 및 열적 안정성에 대하여 고찰하였다.

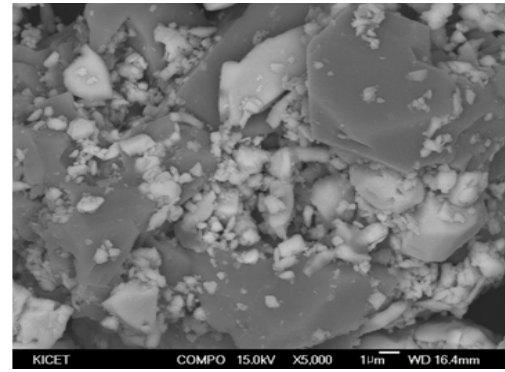
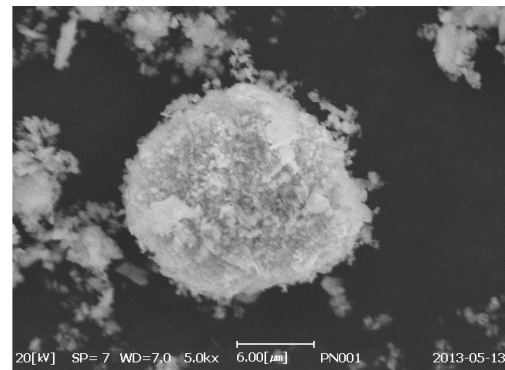
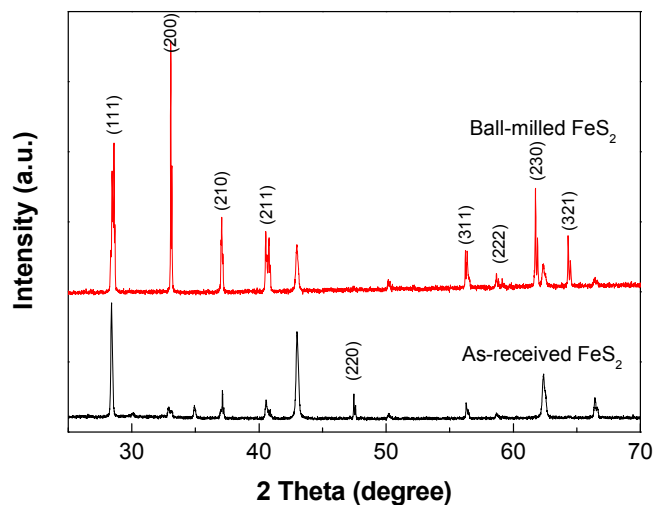
2. 실험 방법

2.1. FeS₂ 미세 분말 제조

실험에 사용된 FeS₂는 Linyi사(중국) 제품(순도 99% 이상)을 사용하였다. 미세 분말 제조를 위하여 테이블 볼밀을 사용하였으며, 이때 사용된 볼은 지르코니아 볼로 지름이 각 20, 10, 5 mm를 1 : 1 : 1 비율로 FeS₂분말과 1 : 1로 혼합하여 사용하였다. 볼밀링은 아르곤분위기 하에서 메탄올을 3000 cc 혼합하여 습식볼밀을 하였으며, 10, 30, 60, 120 그리고 170 h 수행하였다. FeS₂의 경우 건식볼밀을 실시할 경우 FeS₂ 분말이 볼밀과정에서 서로 뭉쳐지는 현상이 발생할 수 있어 습식볼밀로 분쇄를 실시하였다.

2.2. 실험 분석

볼밀 처리되지 않은 FeS₂ 분말과 볼밀 처리된 분말에 대한 입도분석을 실시하기 위하여 입도분석기(DBI사의 BT-2003모델)를 사용하였으며, 미세 분말의 표면형상을 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM, Jeol사의 JSM-5900모델)을 사용하여 분석을 하였다. 볼밀 처리된 분말에 대한 결정구조 분석은 X-선 회절분석기(XRD, Bruker사, radiation source Cu Kα (λ = 1.54 Å))를 사용해 실시하였고, 열량분석 및 열중량분석에 사용된 장비는 TA-instrument사의 DT/TGA (Q600)장비를 사용하였다. FeS₂ 분말의 열적 안정성 및 열량분석은 상온에서 N₂ 가스를 10 cc/min의 유량으로 분석기 내부로 유입시켜 불활성 분위기를 만든 상태에서 10 °C/min의 승온속도로 700 °C까지 열량 및 열중량 분석을 실시하였다. 또한, 볼밀 처리 전후의 FeS₂ 분말(100~325 메쉬)에 대한 등온상태에서의 열 안정성을 확인하기 위하여 TGA에서 450, 500 및 550 °C에서 시간에 따른 무게변화를 측정하였다. 측정시 200 °C/min 이상의 승온속도로 측정온도까지 승온시켰으며, 질소가스를 100 cc/min으로 불활성 분위기를 유지하면서 측정하였다.

(a) As-received FeS₂ powder(b) Ball-milled (170 h) FeS₂ powder**Figure 1. SEM images of as-received FeS₂ powder (a) and ball-milled FeS₂ powder (b).****Figure 2. XRD patterns of the as-received and ball-milled FeS₂ powder.**

3. 결과 및 고찰

3.1. 볼밀 처리된 FeS₂ 분말의 미세구조 및 구조 분석

볼밀 처리에 의하여 FeS₂ 분말의 미세구조 및 구조가 어떻게 변하는지를 알아보기 위하여 미세구조 및 구조 분석을 수행하였다. Figure 1 (a)는 볼밀 전의 미세구조를 나타내며, Figure 1 (b)는 본 실험에서 가장 오래시간 볼밀 처리된 170 h 볼밀 후 FeS₂의 미세구조를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이, Figure 1 (a)에서는 전형적인 평면과

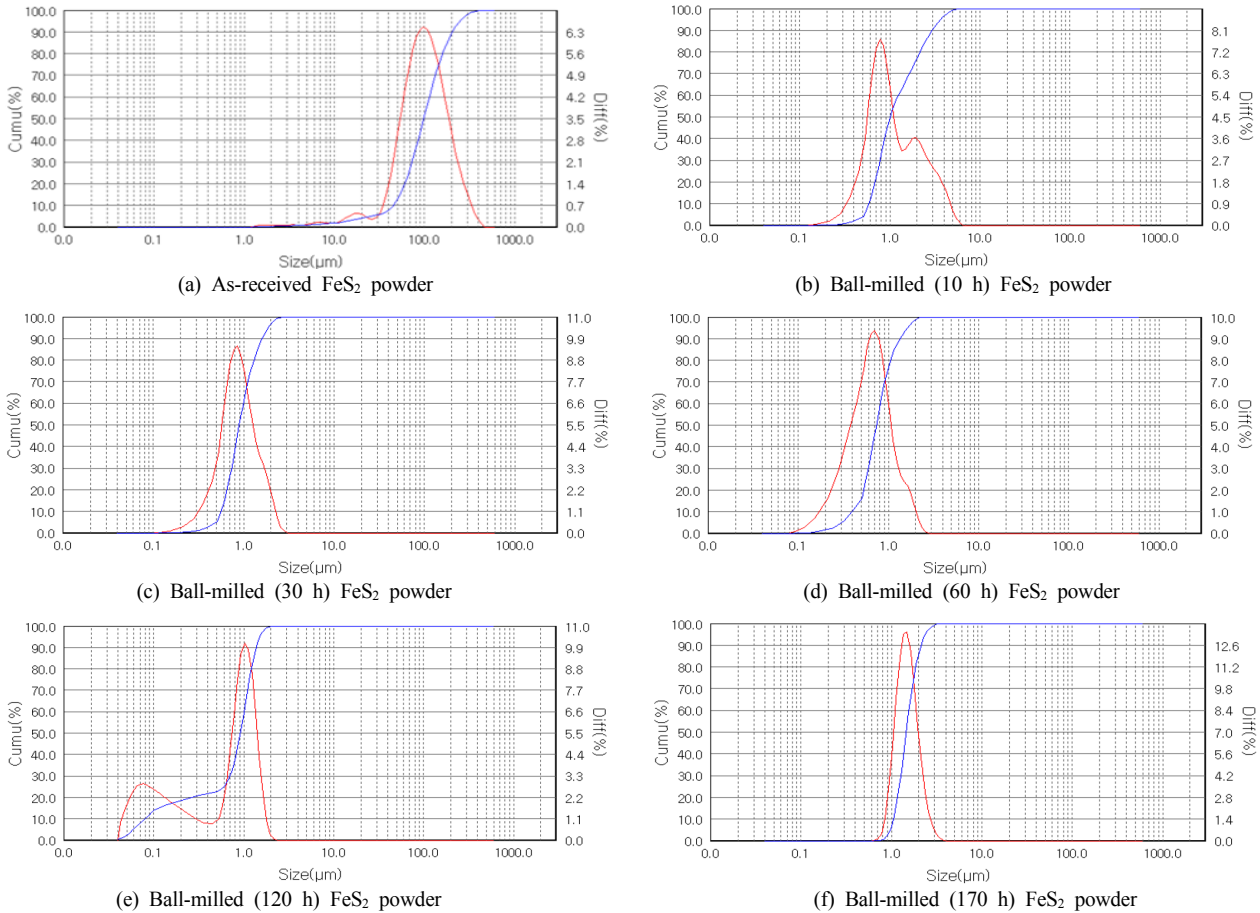


Figure 3. The particle size distribution of FeS₂ as a function of ball-milled time.

날카로운 면 형상의 FeS₂ (Pyrite)를 보인 반면, 볼밀 처리 후에는 Figure 1(b)에서 처럼 형상변화 및 미세화된 구조로 변화된 것을 알 수 있다.

한편, Figure 2는 볼밀 전, 후의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. Figure에서 알 수 있는 것처럼, 볼밀 전, 후 거의 유사한 회절패턴 (diffraction pattern)을 보여주고 있으며, 다만 볼밀 후 200면과 210, 211면의 피크가 더 크게 성장된 것을 알 수 있다. 이러한 면들이 성장한 이유는 170 h 동안 볼밀하면서 결정면에 전단응력(shear force)이 가해져 200, 210, 211면으로 결정구조가 성장한 것으로 판단된다. 전체적인 볼밀 전, 후 회절패턴은 JCPDS card No. 42-1340에 나타난바와 같이 pyrite의 단일상으로 볼 수 있으며, Pa3 space 그룹을 갖는 입방결정구조로 이전의 연구결과와 동일함을 알 수 있다[12-14].

3.2. 볼밀 시간에 따른 입도분석

볼밀 전후의 FeS₂ 분말에 대한 입도분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 볼밀 전 초기 FeS₂ 분말의 입자크기는 평균(D50)이 98.4 μm이었으며, 10 h 볼밀 후에는 1.01 μm로 급격히 감소하였다. Figure 3에 나타난 것과 같이 볼밀 10 h 후 아직 분쇄되지 않고 남아 있는 FeS₂ 분말에 의해 입도분포가 2 μm에서 작은 피크를 나타냄을 알 수 있다. 30 h 분쇄 후 10 h 볼밀 후 분쇄되지 않아 나타난 2 μm에서의 피크는 사라졌으며 입자크기도 10 h 분쇄 후 보다 약 12% 정도 감소되었으며, D50은 0.89 μm이었다. 60 h 분쇄 후 D50은 약 0.73 μm로 분쇄 후 30 h 후보다 약 18% 줄어들었다. 60 h까지 분쇄시간이 경과됨에 따라

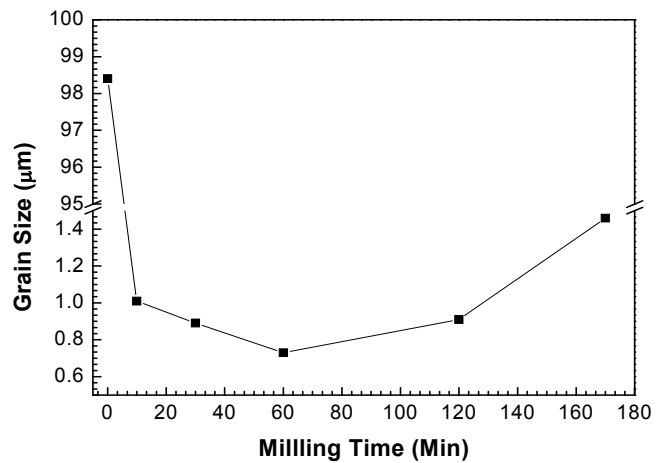


Figure 4. The particle size of FeS₂ powder as a function of ball-milled time.

서서히 입도가 작아짐을 알 수 있다.

Figure 3에서 알 수 있는 것처럼, 볼밀링 시간에 따라 평균 입자크기 및 분포도가 달라졌으며, 10 h 밀링 후 입자크기가 평균 98.4 μm에서 1.2 μm까지 급격히 감소하였지만, 미세화가 진행 중이었으며 입자 분포도 넓게 분산되었다. 약 30 h 경과 시 입자크기가 더 감소되고, 입자분포도 좁게 분산되는 경향을 나타내었다. 그러나 60 h 후 볼밀

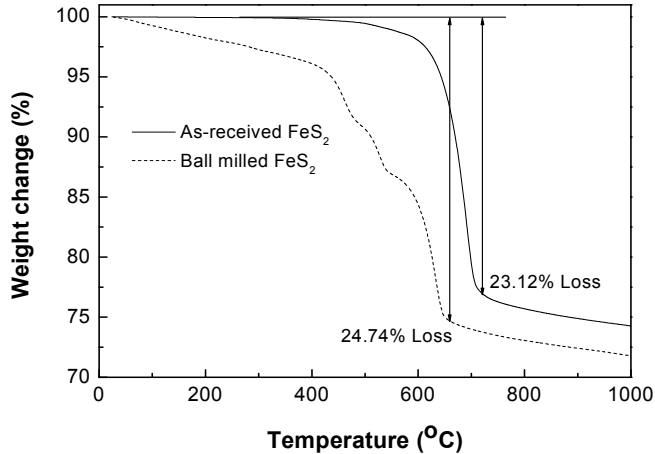


Figure 5. The TG-DTA curves of as-received (a) and ball-milled (b) FeS₂ powder.

시간이 계속 증가함에 따라 입자가 다시 뭉쳐져 입도가 증가되고 분포도 다시 넓게 분산되는 2단계 분쇄 과정으로 진행되었으며, 170 h 경과 시 최적의 입자분포도와 미세한 FeS₂ 분말이 생성됨을 확인하였다. Ding 등은 나노입자의 FeS₂ 분말은 기계적 불밀을 고체 분산물질과 함께 사용하여 얻을 수 있다고 발표하였으나[15,16], 본 실험에서는 Figure 3의 입도분석 결과 FeS₂ 분말에 대한 에탄올을 이용한 습식 분쇄를 이용하였으며 에탄올 습식 분쇄 시에는 나노사이즈의 FeS₂ 분말로 분쇄되지 않음을 알 수 있었다. 즉, 일반적인 기계적 불밀에 의한 FeS₂ 분쇄 시 고체분산물질을 투입하지 않을 경우 나노입자크기로 분쇄가 불밀시간을 증대시키더라도 쉽게 이루어지지 않음을 확인하였다. 또한, Au는 고에너지불밀을 통해 나노입자사이즈의 FeS₂ 분말을 제조하였으나[11], 본 연구에서는 불밀을 실시한 결과 나노사이즈의 FeS₂는 일반적인 불밀방식을 통해서만 만들어지지 않음을 확인하였다.

3.3. FeS₂ 미세 분말의 열 안정성

기존 FeS₂ 분말과 불밀 후 FeS₂ 분말의 TG/DTA 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. Pemsler 등이 발표한 내용에 따르면 FeS₂의 온도에 따른 중량감소는 분해에 의한 것으로 기인되며, 다음과 같은 단계가 주요 중량감소의 원인으로 평가하였다[16].



초기의 FeS₂ 중량감소는 FeS₂가 FeS_{1.14} (Pyrrhotite)로 제한된 조성으로 분해되면서 이루어진다. 본 실험에서도 TGA분석을 통해서 FeS₂와 FeS_{1.14}로 분해되는 정도를 확인할 수 있었다. Figure 5에서 기존 FeS₂의 경우 697 °C에서 23.12%의 중량감소는 이론적인 값(22.98%)과 아주 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이것은 FeS₂에서 FeS_{1.14} 분해에 대한 Pemsler의 결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다[16]. 불밀 처리된 FeS₂의 TGA 분석결과는 기존 FeS₂의 TGA 결과와 다소 차이를 보인다. 불밀 된 FeS₂ 분말은 승온되면서부터 서서히 분해가 진행되며 열전지 최적 작동온도인 500 °C 이하인 414 °C에서 약 4.198%의 중량이 감소하였다. 480 °C에서는 약 9.52%의 중량감소가 있으며, 544 °C에서는 12.95%의 중량감소를 나타내었다. 따라서 불밀 처리된 FeS₂ 분말의 열 안정성 분석결과를 통해 알 수 있듯이 불밀된 FeS₂ 분말은

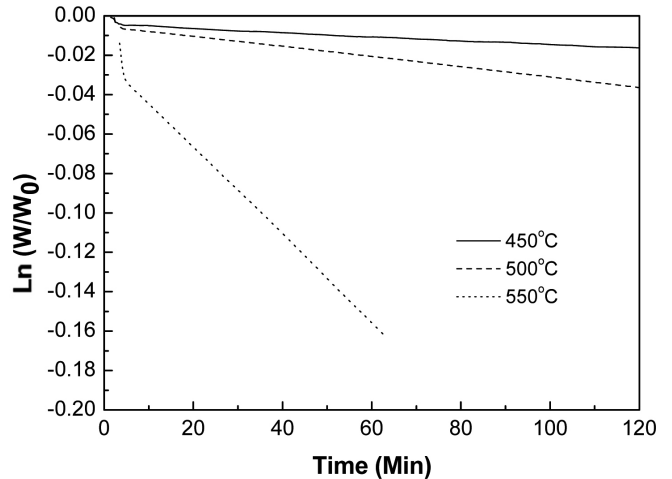


Figure 6. The loss in weight of as-received FeS₂ powder as a function of time at isothermal state.

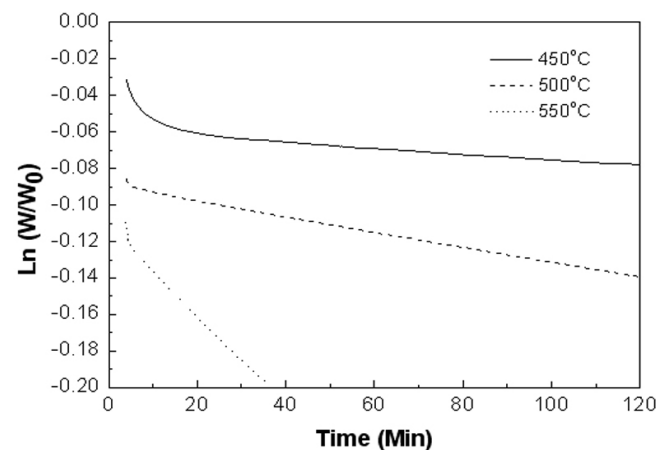


Figure 7. The loss in weight of ball-milled (170 h) FeS₂ powder as a function of time at isothermal state.

열전지 작동온도인 500 °C에서 상당한 분해가 자가 방전 현상(self-discharge)의 원인으로 되어 그 성능이 감소될 것으로 예상된다.

Au는 불밀 한 나노크기의 FeS₂ 입자가 기존 수십 μm의 FeS₂에 비해 열적으로 더 안정하다고 발표하였다[11]. Au의 연구결과에서 불밀 후 나노화된 FeS₂는 약 500 °C에서 분해가 시작된 반면 기존 마이크로 사이즈의 FeS₂는 약 360 °C에서 열분해가 시작된다고 발표하였다. 본 연구에서는 미세화 된 FeS₂가 기존 FeS₂에 비해서 열적으로 불안정한 Au의 결과와는 반대되는 현상을 확인할 수 있었다. 시험 결과에 나타난 바와 같이 기존 FeS₂ 분말의 경우 1000 °C에서는 원래 중량대비 74.3%가 남아 있었으며, 불밀 한 FeS₂ 분말은 71.8%가 남아 있었다.

3.4. 미세 분말의 열분해 및 활성화 에너지

Figures 6과 7에 시간에 따른 온도별 중량변화를 나타내었다. 불밀 전 FeS₂ 분말과 170 h 불밀 후 FeS₂ 입자에 대한 각 온도별 등온상태에서의 중량변화 결과를 일차식으로 나타내었다.

FeS₂의 열분해에 대한 활성화 에너지를 구하기 위해서 일차 반응상수(k)를 아래 일차 반응속도 식을 이용해 구하였다.

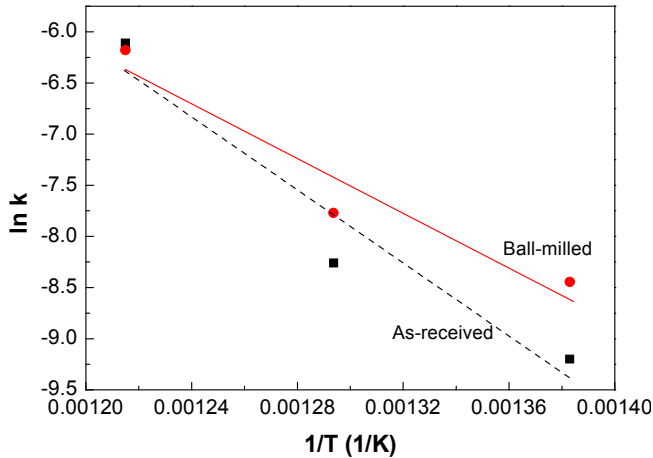


Figure 8. The Arrhenius graph of as-received and ball-milled FeS₂ powder.

$$\ln[W(FeS_2)/W(FeS_2)_0] = -kt \quad (2)$$

여기서 $W(FeS_2)$ 는 시간 (t)에서의 FeS₂의 무게를 나타내며, $W(FeS_2)_0$ 는 초기상태의 FeS₂의 무게를 나타낸다.

Figure 8의 Arrhenius 그래프를 이용하여 불밀 전, 후 FeS₂ 대한 일차 반응식 (3)과 (4)를 구할 수 있었다.

$$\ln k = 15.77 - 18,211/T \quad (\text{기존 FeS}_2) \quad (3)$$

$$\ln k = 9.85 - 13,350/T \quad (\text{불밀 후 FeS}_2) \quad (4)$$

Figure 8의 Arrhenius 그래프를 이용해 각 FeS₂ 분말에 대한 열분해 활성화 에너지(E_a)를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이전의 연구 결과에서는 FeS₂에 대한 등온조건, 질소분위기에서의 활성화 에너지는 약 150 kJ/mol로 발표되었으며 본 연구에서 기존의 FeS₂의 활성화 에너지와 유사하였다[17].

그러나 불밀 한 FeS₂의 경우 110 kJ/mol로 불밀 전에 비해 약 41 kJ/mol이 감소하였으며, 이 결과는 Au[11]가 발표한 불밀 후 입자가 감소할 경우 열적인 안정성이 향상되는 결과와는 반대된다. 이와 같은 결과는 non-isothermal한 조건에서 측정된 Figure 5의 TG 결과와 일치하며 FeS₂의 입자 크기가 작아질 경우 열적으로 더 불안정해져서 열분해 활성화 에너지가 27%정도 감소되기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 평균 98.4 μm의 열전지 양극재 FeS₂ 분말을 시간에 따라 불밀을 수행하고 그 특성을 분석하였다.

불밀링 시간에 따른 입자크기 및 분포도가 달랐으며, 10 h 밀링 후 입자크기가 평균 98.4 μm에서 1.01 μm까지 급격히 감소하였지만, 아직 분쇄가 완전하게 진행되지 않아 입자분포도 넓게 분산되었다. 약 30 h 경과 시 이전에 분쇄가 되지 않았던 입자들까지 대부분 분쇄가 진행되어 입자크기가 감소되고, 입자분포도 좁게 분산되는 경향을 나타내었다. 이 후 불밀 시간이 계속 증가함에 따라 입자가 다시 뭉쳐져 입도가 증가되고 이렇게 뭉쳐진 입자들에 의해 분포도 다시 넓게 분산되는 2단계 분쇄 과정으로 진행되었다. 최대 170 h 불밀을 실시 후 가

장 좁은 입자분포를 나타내면서 평균입경이 1.46 μm까지 감소함을 확인하였다.

또한, FeS₂ 분말의 열적 안정성은 입자가 미세화 됨에 감소되는 경향을 나타내었으며, 불밀 전, 후 FeS₂ 분말을 온도 변화에 따른 무게 변화를 측정하여 열분해 활성화 에너지를 계산하였다. 열분해 반응은 일차 반응식과 일치하였으며, 활성화 에너지는 입자가 미세화 됨에 따라 약 27% 감소함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. T. J. Lee, J. D. Lee, and W. C. Chang, A Study on Oxidative Decomposition of Toluene for Control of VOCs Emissions, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 519-525 (2003).
2. S. K. Park and H. C. Kim, Reduction of Volatile Organic Compounds Emitted from Automobile Felt by Activated Carbon and Hollow Core/Mesoporous Shell Carbon Ball, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 680-683 (2010).
3. K. W. Chung, J. M. Kim, S. B. Lee, I. K. Hong, and J. D. Lee, Reaction Media (SCF) Effect in VOCs Mixture Decomposition Process, *Appl. Chem.*, **5**, 327-330 (2001).
4. S. W. Kang, H. T. Song, B. H. Min, and S. S. Suh, A study on measurement of mass transfer coefficient with breakthrough curve for benzene, *Appl. Chem.*, **7**, 321-324 (2003).
5. J. S. Hyun, S. H. Lee, Y. J. Rhim, and B. M. Min, A Study on Cyclone Combustion System for Efficient Thermal Oxidation of VOC, *Energy Eng. J.*, **13**, 112-117 (2004).
6. H. J. Lim and T. Y. Kim, Technology of VOCs Removal by using Oxidation Complex Compounds, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **5**, 33-38 (2002).
7. S. S. Kim, C. H. Lee, and S. W. Park, Adsorption Analysis of VOCs of Zeolite Synthesized by Coal Fly Ash in a Fixed-bed Adsorber, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 784-790 (2010).
8. H. S. Kim and Y. S. Park, Adsorption Characteristics of Volatile Organic Compounds-BTX on Activated Carbon Fiber, *J. KOSAE*, **15**, 805-812 (1999).
9. M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. H. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, and K. J. Paeng, *Mircrochem. J.*, **70**, 123-131 (2001).
10. X. S. Zhao, Q. Ma, and G. Q. (Max) Lu, VOC Removal : Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon, *Energy Fuels*, **12**, 1051-1054 (1998).
11. K. J. Woo, S. D. Kim, and S. H. Lee, Adsorption Characteristics of Multi-component VOCs Including Poorly Adsorbable Chemicals on Activated Carbonaceous Adsorbents, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 277-285 (2007).
12. J. H. Kim, 환경을 위한 재료학적 접근, *Ceramist*, **10**, 259-278 (1995).
13. C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, and E. J. Baerends, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 391-403 (1998).
14. N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, and N. Quirke, A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurement, *Carbon*, **27**, 853-861 (1989).
15. S. J. Park and Y. S. Jang, Effect of micropore filling by silver and anti-bacterial activity of activated carbon fiber surface treated with AgNO₃, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 166-172 (2002).

16. S. K. Park and H. C. Kim, Cabin Air Filter Media Produced by Needle Punching Process, *J. Korean Ind. Eng. Res.*, **20**, 561-564 (2009).
17. H. H. An, A Study on VOCs Adsorption Properties Using Fine-fiber, *KIGAS*, **14**, 35-40 (2010).
18. W. C. Oh, The Properties of Carbonaceous Desiccant Derived from Phenolic Resin, *Analytical Science & Technology*, **13**, 332-337 (2000).
19. T. W. Kim and H. Moon, Characterization of Industrial Wastewater for Removal of TOC by GAC Adsorption, *J. Adv. Eng. Tech.*, **1**, 375-381 (2008).
20. B. J. Holland and J. N. Hay, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer*, **42**, 6775-6783 (2001).
21. J. W. Gilman, D. L. VanderHart, and T. Bismaleimides, Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol), *Fire and Polymers II : Materials and Test for Hazard*, G. L. Nelson, **599**, 161-185, American Chemical Society, Washington DC (1995).
22. S. H. Jhung and J. S. Chang, Adsorption and Storage of Natural Gas by Nanoporous Adsorbents, *J. Korean Ind. Eng. Res.*, **20**, 117-125 (2009).
23. Y. H. Cho, J. G. Na, S. S. Kim, J. G. Kim, and S. H. Chung, Development of a Catalyst/Sorbent for Methane-Steam Reforming, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **44**, 307-313 (2006).