

셀룰로오스계 라이오셀 활성탄소섬유의 구리 침착에 의한 SO₂ 흡착특성 변화

김은애^{*,**} · 배병철^{*,**} · 이철위^{*,***} · 이영석^{**} · 임지선^{*,***,†}

*한국화학연구원 C-산업육성센터, **충남대학교 바이오 응용화학과, ***과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학과
(2015년 1월 23일 접수, 2015년 4월 2일 심사, 2015년 5월 6일 채택)

SO₂ Adsorption Characteristics by Cellulose-Based Lyocell Activated Carbon Fiber on Cu Additive Effects

Eun Ae Kim^{*,**}, Byong Chol Bai^{*,**}, Chul Wee Lee^{*,***}, Young-Seak Lee^{**}, and Ji Sun Im^{*,***,†}

*C-Industry Incubation Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

***Department of Applied Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology, Daejeon 305-333, Korea

(Received January 23, 2015; Revised April 2, 2015; Accepted May 6, 2015)

초 록

본 연구에서는 Cu 촉매가 도입된 활성탄소섬유를 제조하여 고효율 SO₂ 흡착제를 제조하였다. 라이오셀 섬유를 내염화 및 탄화공정을 통해 탄소섬유를 얻었으며, SO₂ 흡착능을 향상시키기 위해 KOH 활성화를 사용하여 높은 비표면적 및 균일한 미세기공구조를 부여하였다. 활성탄소섬유에 Cu 촉매를 도입하기 위하여 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 수용액을 사용하였으며, 공정 시 i) 탄소섬유 내 산소 관능기의 분해반응을 촉진하고, ii) 산화구리 및 질산염의 분해로 oxygen radical이 생성되어 탄소섬유의 활성화 반응을 촉진시켰다. 이로 인해 활성탄소섬유의 미세공과 중기공 형성효과 및 탄소섬유 표면에 고르게 분산된 Cu 촉매를 확인하였다. Cu 촉매 도입 후, 활성탄소섬유에 비해 비표면적 및 미세공의 비율이 약 10% 이상 증가되었고, SO₂ 흡착능이 149% 이상 향상된 결과를 얻을 수 있었다. Cu 촉매도입공정 시, 전이금속 촉매효과에 의하여 발달된 미세공, 중기공 및 비표면적에 의한 물리적 흡착과 도입된 Cu 촉매에 의한 SO₂ 가스의 화학적 흡착반응의 시너지 효과에 기인하여 SO₂ 흡착능이 향상된 것으로 사료된다.

Abstract

In this study, the Cu catalyst decorated with activated carbon fibers were prepared for improving SO₂ adsorption properties. Flame retardant and heat treatments of Lyocell fibers were carried out to obtain carbon fibers with high yield. The prepared carbon fibers were activated by KOH solution for the high specific surface area and controlled pore size to improve SO₂ adsorption properties. Copper nitrate was also used to introduce the Cu catalyst on the activated carbon fibers (ACFs), which can induce various reactions in the process; i) copper nitrate promotes the decomposition reaction of oxygen group on the carbon fiber and ii) oxygen radical is generated by the decomposition of copper oxide and nitrates to promote the activation reaction of carbon fibers. As a result, the micro and meso pores were formed and Cu catalysts evenly distributed on ACFs. By Cu-impregnation process, both the specific surface area and micropore volume of carbon fibers increased over 10% compared to those of ACFs only. Also, this resulted in an increase in SO₂ adsorption capacity over 149% than that of using the raw ACF. The improvement in SO₂ adsorption properties may be originated from the synergy effect of two properties; (i) the physical adsorption from micro, meso and specific surface area due to the transition metal catalyst effect appeared during Cu-impregnation process and ii) the chemical adsorption of SO₂ gas promoted by the Cu catalyst on ACFs.

Keywords: lyocell, activated carbon fiber, impregnation, transition metal, SO₂

1. 서 론

지구 온난화, 스모그, 오존층 파괴, 산성비에 의한 산림 파괴 등의 환경문제는 우리의 일상생활과 밀접한 관계가 있으며, Green Round, ISO (international standardization organization), UNEP (united nations environment program) 등에서는 환경보전을 위한 많은 국제적 개발규제 및 부담금을 제시하고 있다. 따라서 환경문제는 국가의 경제에도

† Corresponding Author: C-Industry Incubation Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
Tel: +82-42-860-7366 e-mail: jsim@kRICT.re.kr

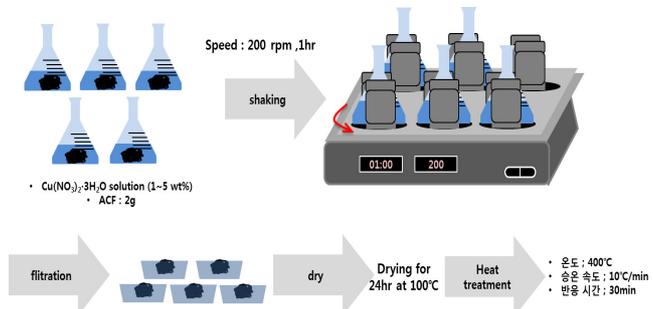


Figure 1. Schematic procedures showing Cu-impregnated activated carbon fiber treatment of lyocell.

큰 영향을 미치고 있다[1].

수질, 토양, 대기 환경오염 중 대기오염은 발생원이 위치한 국가에 만 한정된 국지적 문제가 아니라, 그 특성상 인접 국가를 비롯해 넓은 지역으로 확산되기 때문에 국제적인 규제대상의 이슈가 되고 있다[1]. 주요 대기오염 물질들은 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 휘발성 유기화합물(VOCs), 그리고 먼지(dust) 등을 함유하고 있다. 특히 이산화황(SO₂)이 대기 중으로 배출될 경우, 스모그나 산성비의 원인이 되어 인체나 동식물에 영향을 주고 있다[1,2]. 경제 협력 개발 기구(organization for economic co-operation and development: OECD)의 보고에 의하면, 2007년 중국에서 발생하는 SO₂ 가스의 약 2%가 국내로 이동하였고, 2020년에는 중국에서 유입되는 SO₂ 가스의 총량은 국내에서 배출하는 SO₂량의 약 4배로 늘어날 것으로 전망하였다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해, SO₂를 흡착 및 제거하는 기술이 중요한 과제로 떠오르고 있다[1,2]. SO₂의 제거방법으로 기존에는 Ca나 Na 화합물에 의한 습식공정이 사용되었으나, 저렴한 운전비용 및 용이한 SO₂ 재활용을 위해 건식공정이 최근 많이 연구되고 있다[2]. 건식공정에는 다공성 흡착제를 활용한 SO₂ 제거, SO₂ 환원공정에 의한 화학적 처리방법(Claus 공정), SO₃로 산화 후 H₂SO₄ 합성법 등[2,3]이 있으며, 이 중 가장 간단하고 경제적인 공정은 다공성 흡착제에 의한 SO₂ 제거이다. 상기 흡착공정은 주로 상온에서 물리흡착에 의해 가스 분자로 흡착되고, 포화된 흡착제는 온도를 증가시키거나 압력을 낮춤으로써 SO₂ 탈착 및 Claus 공정을 통해 재활용된다[2,4]. SO₂ 흡착공정에 이용되는 흡착제로는 넓은 비표면적을 갖는 활성탄소, 활성탄소섬유, 실리카겔, 제올라이트 등이 주로 사용되고 있다[3]. 이들 흡착제 중 탈색 및 탈취, 촉매의 담체, 회수 등 여러 분야에서 비표면적이 큰 활성탄소(activated carbon, AC)가 사용되고 있다. 그러나 활성탄소는 넓은 세공크기의 분포로 인해 미세 물질의 흡착능이 낮고 다양한 크기의 가스혼합물 중 목표 흡착물의 선택적 흡착에 한계가 있으며, 분말상으로 장치 운전 시의 편류현상(channeling)과 압력손실로 인한 취급 및 재활용이 용이하지 않은 단점이 있다[4,5]. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해, 흡착장비에 활용이 용이할 뿐만 아니라 가스분자의 흡착성이 뛰어난 활성탄소섬유(activated carbon fibers, ACF)가 응용되고 있다[5,6]. 활성탄소섬유는 탄소섬유에 물리적 또는 화학적 활성화 공정을 통하여 제조되고, 활성화 공정 시 시간, 온도, 활성화제 등 공정인자를 제어하여 활성탄소에 비해 높은 비표면적 및 기공크기가 미세공을 얻기에 용이하다[7,8]. 또한 활성탄소섬유는 활성탄소에 비해 공정상 적은 분진발생 및 취급이 간단하기 때문에 응용범위가 대단히 넓고, 가벼우면서도 투과저항이 적기 때문에 다양한 형태로 직조하여 액상 및 기상의 오염물질, 악취 등의 제거공정에 널리 사용될 수 있다[9,10]. 이러한 활성탄소섬유

Table 1. Notations of Prepared Cu-impregnated LACF

Sample name	Conc. of Cu(NO ₃) ₂ (mol/L)	LACF (Cu-wt%)
LACF	0	0
1Cu LACF	0.01	1.59
3Cu LACF	0.03	3.31
5Cu LACF	0.05	5.06

의 가스 흡착능을 더욱 향상시키기 위하여, 활성탄소섬유의 표면에 관능기를 부여하거나 전이금속을 침착시켜 흡착효율 및 촉매 특성을 높이는 연구가 진행되고 있다. 이 중 대표적인 전이금속으로는 Cu, Ag, Ni, Fe, Co, Pt 등이 있으며, 그동안의 보고에 따르면 여러 전이금속들 중 Cu가 반응성이 매우 우수하고 가격이 저렴하여 많은 연구에 활용되고 있다[11-13].

본 연구에서는 라이오셀 기반 SO₂ 흡착용 활성탄소섬유를 제조하였다. 라이오셀 섬유의 탄화수를 향상을 위하여 내염화 처리 후 탄화공정을 실시하였고, 얻어진 탄소섬유를 이용하여 높은 비표면적과 균일한 미세기공 구조를 갖는 활성탄소섬유를 KOH 활성화를 통해 제조하였다. SO₂ 흡착능을 극대화하기 위하여 활성탄소섬유에 Cu 촉매 도입한 후, 표면 및 기공 등 물리화학적 특성을 고찰하고 SO₂ 흡착을 상온에서 실시하였다. SO₂의 흡착 메커니즘을 규명하기 위해 i) 비표면적, ii) 미세기공 그리고 iii) Cu 촉매가 SO₂ 흡착능에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서는 Cu 침착 활성탄소섬유를 제조하기 (주)코오롱 인더스트리에서 제조된 라이오셀 섬유를 사용하였고, 라이오셀의 열 안정성 및 수율 향상을 위해 알칼리계 및 인계 표면처리 후 탄소섬유를 제조하여 이용하였다. 자세한 공정인자는 본 그룹의 선행연구에 기술되어있다[14].

2.2. 실험 방법

2.2.1. 라이오셀 기반 활성탄소섬유 제조

제조된 탄소섬유를 활성화하기 위하여 일반적으로 미세기공 형성에 이용되는 6 M KOH 활성화제 용액을 사용하였다. 활성화제 용액(g)에 탄소섬유(g)를 1 h 동안 shaking 후, 혼합물을 SUS-316 재질의 튜브(내경 : 0.01 m, 길이 : 1 m)타입의 로에서 활성화(승온 속도 : 5 °C/min, 반응온도 : 750 °C, 반응시간 : 3 h, N₂ 주입속도 : 100 mL/h) 하였다. 활성화 후 얻어진 샘플은 증류수로 세척한 후, 100 °C에서 24 h 동안 건조시켰다. 이렇게 제조된 샘플을 LACF (lyocell-based activated carbon fibers)로 명명하였다.

2.2.2. Cu 침착 활성탄소섬유 제조

다공성 물질 담체에 금속을 침착시키는 방법은 금속질산화물 수용액에 담체를 직접 넣은 후 금속을 함침시키는 함침법, 침착 시약을 휘발시키는 승화법 중[15], 공정이 간단하고 금속의 분산이 비교적 고르게 되는 함침법을 이용하였다. Figure 1에 도시된 바와 같이, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 시약을 증류수 100 mL에 넣어 각 농도별로 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 수용액을 만든 다음 2 g의 활성탄소섬유를 첨가하고, 상온에서 셰이커를 이용해 200 rpm으로 1 h 동안 교반한 후, 상온에서 24 h 동안

Table 2. Surface Properties of Samples

Sample	S_{BET} (m^2/g^a)	TPV (cm^3/g^b)	DR- V_{micro} (cm^3/g^c)	BJH- V_{meso} (cm^3/g^d)	P_{micro} (%) ^e	Average Pore Dia. (nm)
LACF	1808	0.962	0.650	0.320	67.6	2.12
1Cu LACF	1993	1.295	0.682	0.630	52.7	2.60
3Cu LACF	2047	1.139	0.732	0.382	64.3	2.23
5Cu LACF	1893	0.972	0.680	0.256	69.9	2.05

^{a)} BET-specific surface area, ^{b)} Total pore volume, ^{c)} DR plot micropore volume, ^{d)} BJH plot mesopore volume, ^{e)} Micropore fraction

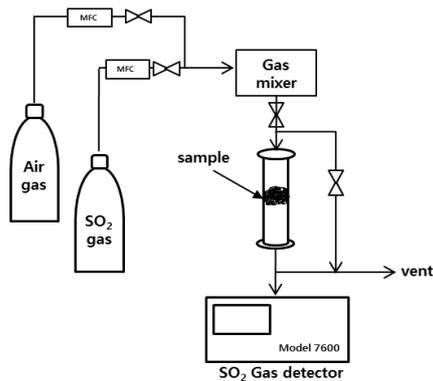


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

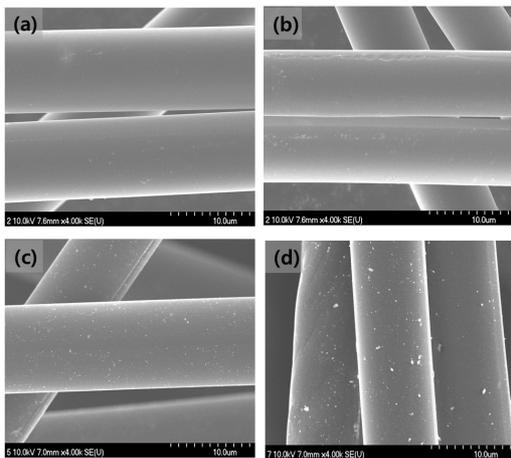


Figure 3. FE-SEM images of the : (a) LACF, (b) 1CuLACF, (c) 3CuLACF, and (d) 5CuLACF.

정치시킨다. 처리된 활성탄소섬유를 수용액으로부터 여과한 후, 100 °C의 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 순수한 Cu 촉매만 침착된 활성탄소섬유를 만들기 위하여, 건조시킨 활성탄소섬유를 N₂ 분위기에서 400 °C까지 10 °C/min으로 가열한 후, 400 °C에서 0.5 h 동안 유지시켰다. 활성탄소섬유에 침착된 Cu 촉매의 양은 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(inductively coupled plasma mass spectrometer : ICP-MS, Thermo, Xseries)를 이용하여 3회 측정결과의 평균값으로 정량화하였고, 제조된 샘플의 명명은 Table 1에 나타내었다. Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 시약을 0.01~0.05 mol/L 농도로 정량하고 앞서 설명한 방법으로 실험하여 ICP 분석을 하였다. 그 결과, 샘플별로 1.56, 3.31, 5.06 wt%의 구리가 도입된 것을 확인할 수 있었고 이를 1Cu LACF, 3Cu LACF, 5Cu LACF로 명명하였다.

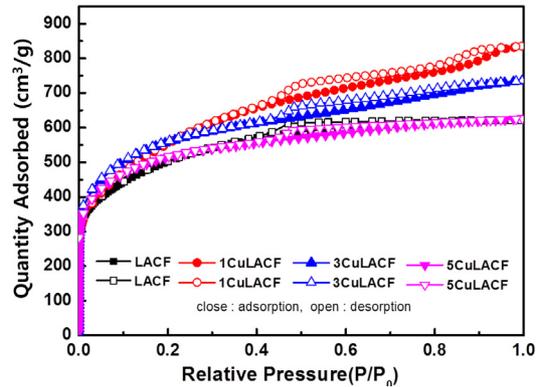


Figure 4. Nitrogen isotherms of the Cu-impregnated activated carbon fibers.

2.2.3. 제조된 샘플의 특성평가

제조된 샘플의 표면 특성과 미세구조를 관찰하기 위하여 전계 방사 전자현미경(field emission scanning electron microscope : FE-SEM, Hitachi, S-5500)으로 분석하였고, 활성탄소섬유와 Cu 침착 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 기공부피 등의 특성을 ASAP 2020 (Micromeritics Ins. Corp) 장비로 BET (Brunauer-Emmett-Teller), DR (Dubinin-Radushkevich)-plot, BJH (Barrett-Joyer-Hanlenad) 계산식을 통하여 고찰하였다[16].

2.2.4. SO₂ 가스 흡착특성 평가

SO₂ 가스 흡착 실험장치 구성은 Figure 2와 같으며, 내경 0.5 cm, 길이 25 cm를 가지는 컬럼에 제조된 샘플을 0.1 g을 채우고 실험을 실시하였다. N₂ 밸런스 40 ppm 농도의 SO₂와 Air 가스를 1 : 2의 비율로 혼합하여 유입유량을 1500 cc/min의 혼합가스를 컬럼에 유입시킨 후, SO₂ detector로 반응 후 농도를 측정하였다. 실험 중 반응 컬럼의 온도조건은 상온이며, 반응 시 유입된 SO₂와 Air 가스의 유속은 M.F.C (mass flow controller, GMC1000, MLS)를 사용하여 10 mL/min으로 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FE-SEM 표면특성 분석

제조된 샘플의 표면 형상 이미지를 Figure 3에 나타내었다. 4,000배율의 이미지에서 표면 거칠기는 매끄럽게 관찰되었으며, 평균직경은 약 9 ± 1.0 µm이었다. 또한 Cu 촉매는 섬유표면에 비교적 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었고, 사용된 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 수용액 농도가 증가할수록 표면에 침착된 Cu 촉매의 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

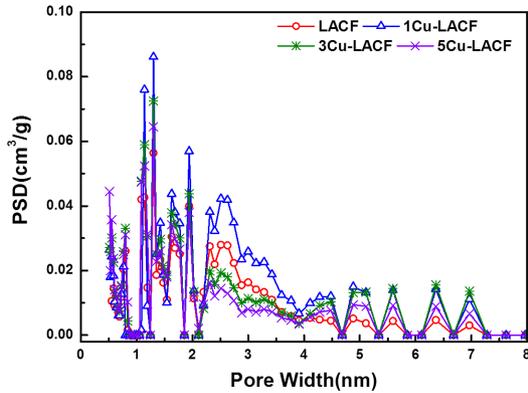


Figure 5. Pore-size distributions of Cu-impregnated activated carbon fibers as calculated by DFT.

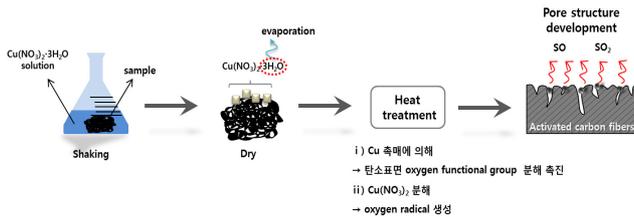


Figure 6. Pore development of Cu-impregnation process.

3.2. 비표면적 및 기공 분포특성

제조된 활성탄소섬유의 비표면적 및 기공분포 등의 특성에 대하여 알아보하고자 질소 흡·탈착을 통한 분석을 수행하여 흡착등온선을 통해 얻은 결과를 Figure 4와 Table 2에 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이, 활성탄소섬유는 0.01 P/P₀ 이하에서의 흡착등온선은 IUPAC에서 명시한 6가지 중 Type I의 흡착특성을 보였고, 이런 Type I의 흡착등온선은 기공의 직경이 2 nm 이하인 미세공이 발달한 다공성 물질이 나타내는 전형적인 특성이다[17]. 0.01~0.4 P/P₀에서는 중기공이 발달하였음을 확인할 수 있었고, 0.4 P/P₀ 이상에서 hysteresis 현상이 관찰되었다. Gergg와 Sing[18]는 목탄(charcoal)직포의 질소 흡착등온선에서 hysteresis 현상을 발견하였고, 이는 탄소원자배열에서 발생하는 엔탈피의 증가 및 중기공의 모세관 응축에 의한 것으로 보고하였다. 기공분포도를 고찰하기 위하여 밀도범함수이론(density functional theory : DFT) 계산식을 이용하여 도출한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Cu 촉매가 침착된 활성탄소섬유의 미세공 및 중기공이 LACF에 비해 발달된 것을 확인할 수 있었다. Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 수용액을 사용하여 Cu 촉매 도입 시 기공구조가 발달하는 메커니즘을 Figure 6에 도시하였다. 사용된 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 수용액은 건조공정 후, 탄소섬유 표면에 구리 및 산화구리, 그리고 질산염으로 존재한다. 그 결과 Cu 촉매에 의해 i) 탄소섬유 내 산소 관능기의 분해반응을 촉진하고, ii) 산화구리 및 질산염의 분해로 oxygen radical이 생성되어 탄소섬유의 활성화 반응을 촉진시켜 미세공과 중기공 형성에 도움을 준 것으로 판단된다[19-22]. 3CuLACF와 1CuLACF의 미세공을 비교하였을 때, 대략 10% 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 Cu 촉매도입공정은 활성탄소섬유의 중기공에 비해 미세공발달에 더 많은 영향을 주는 것으로 파악된다. 그러나 5CuLACF의 경우 기공부피와 비표면적이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 Cu 촉매 간의 응집과 과도한 활성화에 의해 오히려 활성탄소섬유의 미세공이 중기공으로 합쳐지거나 기공구조가 변형되었기 때문으로 사료된다. 또한 Table

Table 3. Comparison of Adsorption Capacity of Samples

Sample	Breakthrough Time (min) ^{a)}	Saturation Time (min) ^{b)}	Adsorption capacity (mg/g)
LACF	3.03	16.78	180.24
1Cu LACF	5.27	21.30	195.60
3Cu LACF	17.92	35.88	450.28
5Cu LACF	13.65	36.22	386.37

a) C/C₀ = 0.05, b) C/C₀ =1.0

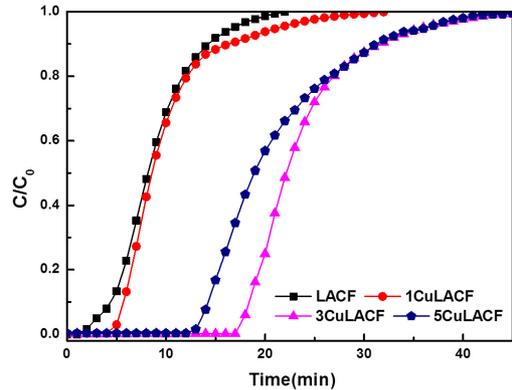


Figure 7. Effect of Cu-impregnated concentrations on the SO₂ gas breakthrough curve of LACF.

2에서 알 수 있듯이 1CuLACF의 평균 세공크기는 약 2.6 ± 0.4 nm로 LACF에 비해 대략 22% 정도 커진 것을 알 수 있었고, 이는 위에서 기술한 Cu 촉매도입공정 시 Cu 촉매 및 질산염의 효과에서 기인한 것으로 사료된다[23,24].

3.3. SO₂ 가스 흡착특성

Figure 7은 Cu 촉매 침착에 따른 활성탄소섬유의 파과곡선(breakthrough curve)으로 C₀는 유입 초기 SO₂ 농도이고, C는 컬럼에서 흡착 후 배출되는 SO₂ 농도로 명명하였다. 파과점(breakthrough point) 및 파과시간(breakthrough time : t_b)은 파과곡선에서 C/C₀ = 0.05 값에서 결정하였다. C/C₀ = 0.05 이하일 때, 흡착재의 SO₂ 흡착률은 95% 이상으로 유지하였다. 그리고 C/C₀ = 1.0이 되었을 때, 흡수재의 SO₂ 흡착이 포화되었다고 판단하고, 이 점에서의 시간을 포화시간(saturation time : t_s)으로 하였다. Figure 7의 파과곡선으로부터 t_b와 t_s을 구하고, originpro 8.5프로그램으로 t_b에서 t_s까지 적분하여 산출된 흡착량을 Table 3에 표기하였다. Table 3에서 흡착되는 SO₂의 양은 LACF ≤ 1CuLACF << 5CuLACF < 3CuLACF의 순서로 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 고찰한 바와 같이 활성탄소섬유에 Cu 촉매를 침착 시, 전이금속 촉매효과에 의하여 발달된 미세공, 중기공 및 비표면적에 의한 물리적 흡착과 Cu 촉매에 의한 SO₂ 가스의 화학적 흡착반응에 기인한 것으로 사료된다[25,26]. 3CuLACF와 5CuLACF의 SO₂ 가스 흡착량은 각각 450.28, 386.37 mg/g이었다. 따라서 적당한 양의 Cu 촉매도입을 위한 공정변수 제어가 필요한 것을 확인할 수 있었다.

3.4. Cu 침착 활성탄소섬유의 SO₂ 가스 흡착 메커니즘

제조된 활성탄소섬유의 SO₂ 가스 흡착 메커니즘을 Figure 8에 나타내었다. Cu 촉매를 침착하지 않은 활성탄소섬유는 대부분 미세공으로

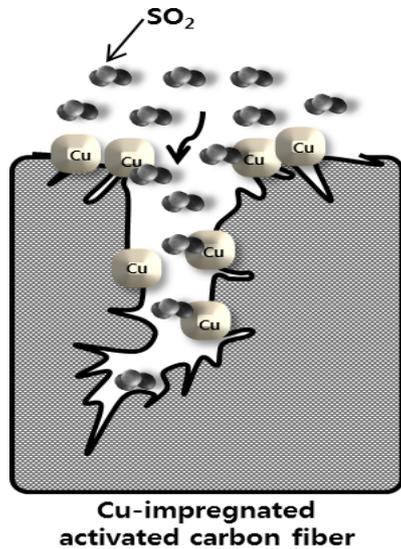


Figure 8. Proposed mechanism of SO₂ gas adsorption using the Cu-impregnated activated carbon fiber.

이루어져 있기 때문에 미세공과 SO₂가스에 대한 반데르발스 인력에 의한 결합으로 인한 흡착으로 사료된다[25]. Cu 촉매를 도입한 활성탄소섬유의 경우 SO₂ 가스의 흡착량이 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Figure 8에 도시된 바와 같이, SO₂ 가스분자가 i) 높은 비표면적, ii) 발달된 미세기공에 의한 물리적 흡착 및 iii) 도입된 Cu 촉매에 의한 화학적 흡착에 기인한 것으로 사료된다[19,20,25,27]. 또한 Cu 촉매 도입 시, 사용된 질산염의 기공구조 생성효과에 의해 Cu 촉매가 미세기공내부에도 존재하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 라이오셀 기반 활성탄소섬유에 Cu 촉매 도입에 따른 SO₂ 가스의 흡착특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- i) 비표면적 및 미세기공 발달에 의한 SO₂ 흡착량 증가
 - ii) 질산구리염 수용액을 이용한 Cu 침착 시 탄소섬유 기공구조 발달 및 효과적인 Cu 촉매 도입
 - iii) 탄소섬유의 발달된 기공구조에서의 물리적 흡착 및 Cu 촉매에 의한 화학적 흡착을 통한 시너지 효과
- 따라서, Cu 촉매도입 시 최적공정변수제어에 따라 선택적인 기공구조와 높은 비표면적, 그리고 SO₂에 대한 흡착능이 우수한 라이오셀 기반 Cu 침착 활성탄소섬유를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 한국산업기술평가관리원에서 지원하는 지식경제 기술혁신사업(과제번호 : 10047017)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. J. K. Chung, *Selective removal of SO₂ / H₂S over transition metal oxide catalysts*, PhD Dissertation, Pukyong National University,

- Busan, Korea (2007).
2. J. H. Lee, J. G. Kim, H. C. Yang, J. H. Kim, and J. K. Lee, Adsorption characteristics of sulfur dioxide on pellet type zeolites, *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**, 129-133 (2003).
3. J. A. DeBarr and A. A. Lizzio, New insights on the mechanism of SO₂ removal by carbon, *Proceedings of the 22nd Biennial Conference on Carbon*, July 16-21, San Diego, USA (1995).
4. S. S. Kim and C. H. Lee, Adsorption of SO₂ by zeolite synthesized from coal fly ash, *J. of the Kor. Environ. Sci.*, **21**, 687-694 (2012).
5. M. Suzuki, Activated carbon fiber: Fundamentals and application, *Carbon*, **32**, 577-586 (1994).
6. J. J. Lee, M. G. Jun, and Y. C. Kim, SO₂ adsorption characteristics of PAN-based activated carbon fiber impregnated with palladium and cold nanoparticles, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 467-474 (2007).
7. Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, and B. Zang, Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods, *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 312-319 (2000).
8. I. Martin-Gullon, R. Andrews, M. Jagoyen, and F. Derbyshire, PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method, *Fuel*, **80**, 969-977 (2001).
9. C. C. Leng and N. G. Pinto, Effect of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics, *Carbon*, **35**, 1375-1385 (1997).
10. M. Yoshikawa, A. Yasutake, and I. Mochida, Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers, *Appl. Catal. A*, **173**, 239-245 (1998).
11. S. A. Carabineiro, D. W. McKee, and I. F. Silva, Uncatalysed and catalysed CO₂ reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon, *Carbon*, **39**, 451-463 (2001).
12. J. Matos and J. Laine, Ethylene conversion on activated carbon-supported NiMo catalysts: effect of the support, *Appl. Catal. A: Gen.*, **241**, 25-38 (2003).
13. S. H. You, J. S. Kim, H. T. Jang, and W. S. Cha, Adsorption and antibacterial property of impregnated activated carbon fiber, *J. Kor. academia-industrial*, **12**, 5370-5375 (2011).
14. E. A. Kim, B. C. Bai, Y. P. Jeon, C. W. Lee, Y. S. Lee, S. J. In, and J. S. Im, Effects of NaCl/H₃PO₄ flame retardant treatment on lyocell fiber for thermal stability and anti-oxidation properties, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 418-424 (2014).
15. G. C. Cho, *A study on the H₂S removal using Na₂CO₃ impregnated activated carbon*, M. S Dissertation, Busan National University, Busan, Korea (1999).
16. S. Bhati, J. S. Mahur, S. Dixit, and O. N. Choubey, Surface and adsorption properties of activated carbon fabric prepared from cellulosic polymer: Mixed activation method, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 569-573 (2013).
17. M. J. Jung, H. R. Yu, D. Y. Lee, and Y. S. Lee, Effect of boric acid treatment on the electrochemical properties of the phenol based activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 201-207 (2013).
18. S. J. Gegg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., 262-281, Academic Press, NY, USA (1982).
19. S. Y. Eom, T. H. Cho, K. H. Cho, and S. K. Ryu, Pore size distribution of metal(Ag, Cu, Co)-containing activated carbon fibers, *Korean Chem. Eng. Res.*, **38**, 591-596 (2000).

20. K. S. Yim, S. Y. Eom, S. K. Ryu, and D. D. Edie, Microporosity and behaviors of metal particles in metal(Ag, Cu, Co)-containing activated carbon fibers, *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**, 503-508 (2003).
21. W. K. Lee, K. H. Kim, S. K. Ryu, and B. S. Park, Decomposition of NO by Cu-impregnated ACFs, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 196-201 (2004).
22. S. W. Ko, D. H. Kim, Y. D. Kim, D. S. Park, W. T. Jeong, D. H. Lee, J. Y. Lee, and S. B. Kwon, Investigation on CO adsorption and catalytic oxidation of commercial impregnated activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 513-517 (2013).
23. S. K. Ryu, S. Y. Kim, N. Gallego, and D. D. Edie, Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption, *Carbon*, **37**, 1619-1625 (1999).
24. K. S. Yoon, Y. S. Lee, and S. K. Ryu, Propellant shelf-life extension by surface modified activated carbon fiber, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 443-448 (2011).
25. J. J. Lee and Y. C. Kim, The adsorption characteristics by the optimum activation process of PAN-based carbon fiber and SO₂ adsorption characteristics by the impregnated nanoparticles, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 532-538 (2006).
26. U. Matatov-Meytal and M. Sheintuch, Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: application for continuous water denitrification, *Catalysis Today*, **102**, 121-127 (2005).
27. H. S. Lee, *Adsorption properties of carbon monoxide on copper ion-exchanged zeolite Y*, M. S. Dissertation, Chungnam National University, Daejeon, Korea (2004).