

## 수증기 유량제어에 따른 피치계 활성화탄소섬유 비표면적 특성에 대한 연구

### Study on the Manufacture and Characteristics of Pitch-Based Activated Carbon Fibers Using Steam Activation

신해름<sup>1</sup>, 여승준<sup>2</sup>, 노우승<sup>3</sup>, 김만태<sup>2\*</sup>

Hae-Reum Shin<sup>1</sup>, Seung-Jun Yeo<sup>2</sup>, Woo-Seung Noh<sup>3</sup>, Man-Tae Kim<sup>2\*</sup>

#### 〈Abstract〉

To produce activated carbon fibers, the process is carried out through either physical activation method or chemical activation method. In this study, we present the results regarding the characteristics of activated carbon fibers manufactured under various conditions through the quantitative control of steam. The yield after activation indicates a decreasing trend with the increase in steam quantity and activation time. Additionally, specific surface area characteristics exhibit variations based on activation time and steam flow rate. The SEM analysis results reveal that higher steam flow rates lead to the presence of both mesopores and macropores on the surface of activated carbon fibers (ACF).

*Keywords* : Activated carbon fiber, Steam activation, Pitch, ACF, BET, Micropore

1 주저자, 부산대학교 융합학부, 대학원생

2 한국세라믹기술원, 인턴 연구원

3 부산대학교 기계공학부, 대학원생

2\* 교신저자, 한국세라믹기술원, 책임연구원

E-mail: ginggiscan@kicet.re.kr

1 Graduate Student, Department of Convergence, Pusan National University

2 Intern researcher, Korea Institute of Ceramic & Technology

3 Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Pusan National University

2\* Principal Researcher, Korea Institute of Ceramic & Technology

E-mail: ginggiscan@kicet.re.kr

## 1. 서론

최근 미세먼지, VOCs 배출, 불산 유출 등 심각한 환경문제를 개선하기 위하여 유해물질 흡착 제거를 위한 다양한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이러한 유해물질 제거용 흡착제로는 일반적으로 입상 활성탄이 가장 많이 쓰이고 있다[1]. 하지만 입상 활성탄 경우 교체주기가 짧아 교체비용이 증가하고, 재생에도 많은 에너지가 소요되는 단점이 있으므로 이러한 한계점을 극복하기 위해 최근 섬유상 흡착제인 활성탄소섬유가 주목받고 있다[2, 3]. 활성탄소섬유의 경우 기존 활성탄에 비해 빠른 흡착 능력을 가지며 균일한 기공 분포와 특정 화학종을 선택적으로 제거하는데 용이하다는 장점을 가지고 있다.[4]

일반적으로 활성탄소섬유를 제조하기 위한 활성화 공정은 물리적, 화학적 활성화법으로 두 가지로 구분된다.[5] 물리적 활성화법은 수증기, 이산화탄소, 산소 등 산화성 기체를 이용하며 화학적 활성화보다 비교적 실험방법이 간단하고, 실험 후 별도의 환경처리가 불필요하므로 친환경적이며 비용적인 면에서도 유리하다.[6] 물리적 활성화법을 이용할 시 수증기의 유량 제어가 쉽지 않으므로 지금까지의 활성탄소섬유에 대한 연구는 대부분 활성화 온도에 따른 비표면적 특성 발달에 중점을 두었다.[7-12]

Lim 등[7]은 안정화 PAN계 탄소섬유를 수증기와 CO<sub>2</sub>를 이용하여 활성화를 진행했을 때 동일한 유지시간에서 수증기를 이용한 물리적 활성화가 더욱 높은 비표면적 특성을 나타냄을 확인하였으며 이는 CO<sub>2</sub>기체분자의 크기가 H<sub>2</sub>O보다 훨씬 크기 때문에 기공으로의 확산 속도가 느리고 미세공과의 접근이 어려우므로 저하된 산화속도가 원인이라고 하였다.

또 Kim 등[8]은 피치계 탄소섬유 수증기 활성화를 진행하여 동일 온도에서 활성화 수율은 활성화 시간에 따라 직선적으로 감소함을 알 수 있으며 제조된 활성탄소섬유에 형성된 기공들은 대부분 미세공임을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 보다 정량적인 수증기 제어를 통해 활성화를 진행하였을 때 피치계 활성탄소섬유의 비표면적에 미치는 영향을 조사하였고, 수증기 유량이 수율과 기공 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 실험재료

본 실험논문에서 사용된 피치 원료는 DONGYANG ENVIRONMENT Co. Ltd.에서 원유 정제 후 잔사유를 열처리하여 제조한 연화점 220°C, 퀴노린 불용분이 1% 미만인 석유계 등방성 피치 원료를 사용하였다.

### 2.2 섬유 제조 및 열처리

섬유화를 위해 피치 원료를 Melt-Blown 방사장치에서 방사를 진행하여 16 ~ 20 $\mu$ m의 직경을 가지는 피치 섬유를 제조하였다.

방사한 피치 섬유의 열적 안정성 부여를 위해 대기 순환식 전기로를 이용하여 260 ~ 300°C, 산화분위기에서 열처리를 수행하였다. 급격한 산화반응 시 섬유의 용착이 발생하므로 0.5 ~ 1°C/min 승온 속도에서 최대한 천천히 산화반응을 유도하였다. 안정화된 피치계 섬유는 약 700°C에서 불활성 분위기 내 1시간 동안 열처리하여 예비 탄화를 진행하였다.

### 2.3 수증기법을 이용한 활성화 공정

Fig. 1은 수증기 발생장치와 활성화 전기로의 모식도를 나타낸다. 예비 탄화 단계를 거친 섬유는 Fig. 1과 같이 튜브로 내부에 위치시킨 다음 질소

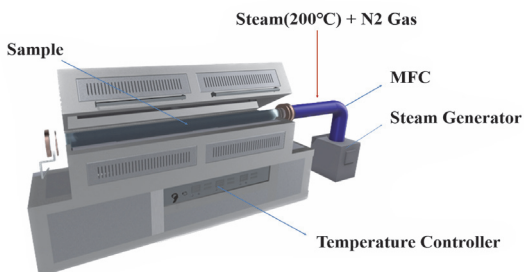


Fig. 1 Laboratory-scale tubular furnace reactor used for steam activation

분위기에서 증류수를 이용하여 가열된 수증기를 일정시간 동안 공급하였다. 이때, Carrier gas로 질소를 사용하였고, 수증기를 일정하게 공급하게 위해 수증기 발생장치(E-1500, Cellkraft)를 이용하였다.

활성화 공정은 온도 900°C 조건에서 유지시간 30분, 1시간 조건으로 각각 0.4, 0.8, 1.2g/min 수증기 유량 조건에 따른 활성화를 진행하였다.

## 2.4 시료 분석

활성탄소섬유의 비표면적 특성 분석을 위해 BET 측정장치(TriStar 3000, Micromeritics)를 이용하여 활성탄소섬유의 비표면적( $S_{bet}$ ,  $m^2/g$ ) 및 기공 크기(Pore Size, nm)를 확인 하였다.

또한 제조한 활성탄소섬유 표면에 형성된 기공 관찰을 위해 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7610F Plus, Jeol)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 활성화 공정에서의 수율 특성

수증기법을 이용한 피치계 활성탄소섬유 제조

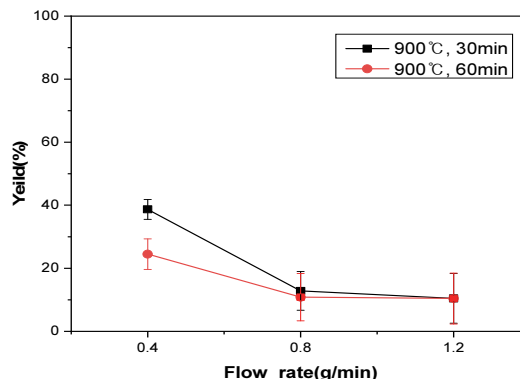


Fig. 2 Steam activation yield of pitch-based fibers at various flow rate

시 활성화 조건에 따라 수율 특성을 비교하기 위해 수식 (1)과 같이 활성화 후 활성탄소섬유 무게비를 백분율로 나타내었다.

$$Yield(\%) = \frac{W_a}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

$W_a$  : 활성화 후 섬유 무게 (g)

$W_s$  : 안정화 공정 후 섬유 무게 (g)

Fig. 2는 활성화 공정 진행 후 수식 (1)을 사용하여 유량에 따른 수율 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 나타나듯이 수증기 유량이 0.4 g/min 일 때는 활성화 시간이 30분의 경우 약 39%의 수율을 나타내는 반면 60분인 경우 약 24%로 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 활성화 온도에서 오래 유지될수록 시료가 노출되는 시간이 길어지게 되어 탄소 소모가 발생 되는 것을 나타낸다.

수증기 유량이 0.4 g/min에서 0.8 g/min로 증가할 경우 13 ~ 25% 이상 수율 감소가 발생했으며 이는 수증기량이 증가하게 되면 시료와 반응할 수 있는 활성점이 많아지게 되는 것이므로 시료의 탄소(C)와 수증기( $H_2O$ )와의 반응으로 급격히 수율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

수증기 유량이 0.8, 1.2 g/min일 때 수율은 활

성화 유지 시간이나 수증기 증가량에 관계없이 거의 유사한 수준으로 나타났다. Lee는[13] 무연탄의 활성화 온도 및 시간에 따른 burn-off 변화에 대한 연구를 수행한 결과 50%이상의 burn-out 후에는 수율의 하락폭이 작아지는데 그 원인으로 반응할 수 있는 탄소섬유의 원자수가 급격히 줄어들기 때문이라고 설명하고 있다.

본 연구 결과에서도 유사한 특성을 나타내고 있는데 수증기 유량이 0.8 g/min 이상의 경우 약 80%정도 수율 감소가 일어나게 되면 활성화 시간에 관계없이 수율의 변화가 더 이상 변화되지 않음을 알 수 있었다.

결과적으로 급격한 수율 하락 발생 전까지 활성화 수율은 수증기 유량 및 활성화 유지 시간에 따라 크게 영향을 받는 것으로 판단된다.

### 3.2 비표면적 분석

Table 1은 수증기 활성화 조건에 따라 제조된 비표면적 및 기공의 특성을 분석하기 위해 조건별 제조된 샘플에 대한 BET 식을 이용한 측정결과를 나타내었으며 이는 식 (2)와 같다.

$$S_{bet} = \frac{V_m N A_m}{M} \quad (2)$$

$S_{bet}$  : 흡착제 표면적

$V_m$  : 단분자층 흡착에 필요한 기체부피

$M$  : 흡착기체의 몰부피

$N_a$  : 아보가드로 수

$A_m$  : 흡착기체분자 단면적

Table 1에서 나타나듯이 활성화 유지 시간과 수증기 유량의 변화를 주었을 때 비표면적을 측정 한 결과 모두 1,000m<sup>2</sup>/g 이상의 고비표면적 특성을 나타내었다.

Fig. 3은 Table 1에서 활성화 공정조건별로 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온곡선을 나타낸다. 흡착등온곡선의 그래프를 통해 활성탄소 섬유 표면에 형성된 기공 구조를 유추해 볼 수 있으며 이와 같은 개형은 BDDT 분류에 따라 Type I에 해당하므로 제조된 모든 활성탄소섬유는 대부분 미세기공이 발달되어 낮은 relative pressure (~P/Po=0.3) 영역에서 높은 흡착량을 가지는 것을 알 수 있다.[14]

Table 1에서 유지 시간이 30분으로 동일할 경우 0.4 g/min와 비교하여 0.8 g/min, 1.2 g/min으로 유량이 증가할 때 비표면적은 약 27%, 29%씩 증가하였고, 60분일 경우엔 약 51%, 70%까지 증가하였다. 0.8 g/min와 비교하여 1.2 g/min일 때 비표면적은 30분 기준 1.2%, 60분 기준 약 13% 증가하였다. 따라서 유량이 증가함에 따라 비표면적은 최대 70% 까지 증가 가능성을 알 수 있

Table 1. Textural Properties of Prepared ACFs

Steam Flow Rate (g/min)	Activation Time (min)	Sample	$S_{bet}$ (m <sup>2</sup> /g)	Pore Size (nm)
0.4	30	ACF-0.4-30	1092.77	1.23
	60	ACF-0.4-60	1430.36	1.15
0.8	30	ACF-0.8-30	1392.33	1.26
	60	ACF-0.8-60	2157.14	2.06
1.2	30	ACF-1.2-30	1408.86	1.57
	60	ACF-1.2-60	2429.50	2.25

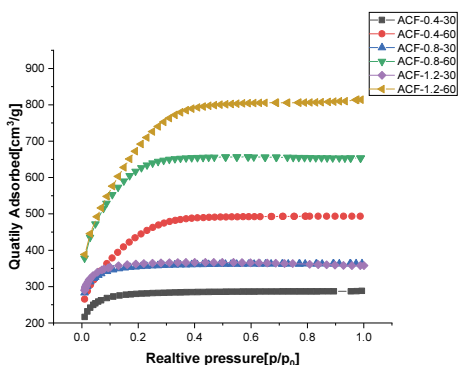


Fig. 3 Nitrogen adsorption isotherm at 77K for the ACFs

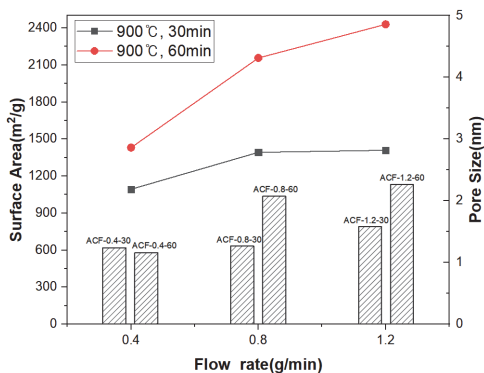


Fig. 4 Surface area of ACFs with respect to flow rate

으며 이는 앞서 명기한대로 H<sub>2</sub>O량이 증가할수록 시료와 반응할 수 있는 활성점이 많아지게 됨으로써 탄소가 빠져나간 자리에 미세공이 생기게 되어 비표면적 증가에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

또한 0.4 g/min에서 0.8 g/min로 증가한 경우가 0.8 g/min에서 1.2g/min로 증가했을 때보다 비표면적 변화가 큰 것은 앞서 급격한 수율 하락이 발생하는 구간과 일치함을 알 수 있는데, Kim 등[8]은 burn-off(%) 증가에 따라 비표면적도 직선적으로 증가한다고 설명한 것과 같이 본 실험에서도 수율 하락이 급격히 발생한 구간은 큰 burn-off가 발생한 결과와 같으므로 비표면적 증

가량이 크게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 4은 Table 1을 바탕으로 수증기 유량과 비표면적 관계 및 각 샘플에 대한 Pore size를 나타내었다. 동일 유지 시간에서 수증기 유량이 증가할수록 비표면적이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 특히 유지 시간이 60분인 경우가 30분일 때보다 약 30~72% 정도의 높은 비표면적을 가졌다. 또한 유지 시간이 길 때 유량에 따른 비표면적 변화량이 더 큰 것을 알 수 있는데, 이에 따라 30분 유지 조건에서 1.2 g/min에서의 비표면적은 0.8 g/min일 때와 유사하여 기울기가 거의 일정하지만 60분으로 늘어날 경우에는 유량에 따른 비표면적이 더욱 높아지게 되어 비표면적 차이가 점점 벌어지게 됨을 알 수 있다.

측정된 Pore size는 유지 시간이 길고 유량이 많은 조건에서 대부분 증가하였다. 대체로 비표면적이 높은 샘플에서의 이러한 결과는 Fig. 3의 결과에서 미세공이 발달되어 있는 구조와 함께 중기공 등이 함께 형성되어 있는 것으로 유추할 수 있다.

### 3.3 활성탄소섬유 표면 분석

Table 1 및 Fig. 4에서 비표면적이 높은 특성일수록 측정되는 pore size가 비교적 커지는 경향에 따라 형성된 기공 확인을 위해 유지 시간 60분 조건에서 수증기 유량별 제조된 ACF- 0.4-60, ACF-0.8-60, ACF-1.2-60 활성탄소섬유 표면의 SEM 분석을 실시하여 Fig. 5에 나타내었다. IUPAC (international union of pure and applied chemistry) 정의에 의하면 미세 기공은 2nm 이하, 중기공 2 ~ 50nm, 대기공 50 nm 이상으로 분류한다.

ACF-0.4-60을 관찰한 결과, 섬유 표면에는 대부분 2nm 이하의 미세 기공이 발달되어 있는 것을 알 수 있다. ACF-0.8-60 에서는 대부분 미세

공이 발달되어 있으나 Fig. 5에서 볼 수 있듯 약 20nm~50nm 정도의 중기공이 함께 형성된 것을 관찰할 수 있다. ACF-1.2-60 경우 50nm 이상의 대기공들과 함께 미세기공, 중기공 등이 다양하게 발달되어있음을 확인하였다. 이러한 중기공이나 대기공들은 수증기 활성화가 진행되면 이미 존재했던 미세기공 내부에서부터 활성화가 발생하여 그들의 크기가 늘어나 중세기공들이 발달되는 것

으로 알려져 있다[15].

앞서 명기한대로 동일 유지 시간 조건에서 수증기 유량을 늘리게 되면 시료와 반응하는 활성점이 많아지게 되는 것이므로 유량이 증가함에 따라 활성탄소섬유 표면에 미세 기공들이 활발히 형성되면서 비표면적이 높아지게 되고 이러한 미세기공들은 중기공까지 확장되어 발달한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 수증기 활성화법을 이용하여 유량제어를 통해 제조된 피치계 활성탄소섬유 비표면적 특성에 대한 연구를 진행하였다.

- (1) 수증기 유량이 0.4 g/min에서 0.8 g/min으로 증가함에 따라 최대 24%까지 수율 감소가 발생하였으며 그 이후엔 유량이 증가하여도 수율 변화가 거의 없었다.
- (2) 정량적인 수증기 유량제어를 통해 수증기 유량별 제조된 피치계 활성탄소섬유는 미세공이 발달한 Type I 형태의 등온흡착곡선을 가지며  $1,000m^2/g$  이상의 높은 비표면적 특성을 나타냈다.
- (3) 수증기 유량이 증가함에 따라 비표면적은 증가했으며 유지 시간이 긴 경우엔 1.2 g/min 조건에서 최대 70%까지 비표면적이 증가하였다. 이는  $H_2O$ 량이 증가할수록 시료와 반응할 수 있는 활성점이 많아지게 됨으로써 탄소가 빠져나간 자리에 미세공이 생기게 되어 비표면적 증가에 기인하는 것으로 볼 수 있다.
- (4) 제조된 활성탄소섬유 표면의 SEM 분석을 통해 높은 유량 조건에서 제조할수록 섬유 표면에 미세공뿐만 아니라 중기공, 대기공이 함께 발달함을 알 수 있다.

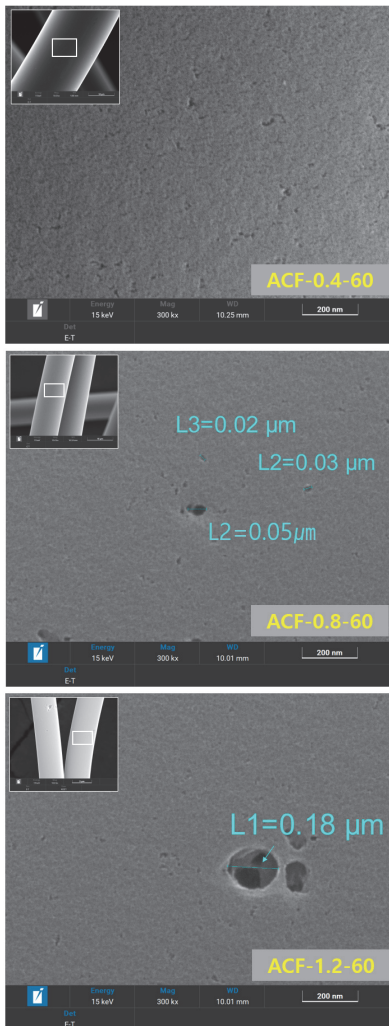


Fig. 5 SEM images of ACFs (ACF-0.4-60, ACF-0.8-60, ACF-1.2-60)

- (5) 수증기 유량은 활성탄소섬유 제조 시 비표면적 특성에 영향을 주는 요인임을 확인하였으며 추후 요구되는 특성과 생산량 고려 시 중요한 요인으로 작용할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 논문은 “2022년 탄소융복합소재부품 실증사업(과제번호 G2820220800020)”에 지원받아 연구되었음.

## 참고문헌

- [1] Y. J. Choi, Y. S. Lee and J. S. Im, Effect of Pore Structure of Activated Carbon Fiber on Mechanical Properties, *Journal of Chem. Eng.*, 29(3), 318-324 (2018).
- [2] D. H. Jeon, H. M. Park and D. H. Yoon, Development and Performance Evaluation of Adsorption-type ACF for Removing VOCs, *IKEEE*, 27(2), 151-158 (2023).
- [3] M. I. Kim and Y. S. Lee, Preparation of Gas Sensor from Pitch-based Activated Carbon Fibers and Its Toxic Gas Sensing Characteristics, *Journal of Chem. Eng.*, 25(2), 193-197 (2014).
- [4] Y. S. Lim, K. S. Yoo, S. Y. Moon, Y. J. Chung, M. S. Kim and H. S. Harm, The Preparation of High Performance Activated Carbon Fibers from Stabilized PAN Fibers, *J. Appl. Polym.*, 40(5), 468-474 (2003).
- [5] Y. T. Hwang, A Study on Characteristics of Surface Treated ACF with Acid and Alkali, Master's dissertation, Univ. of Jeonju, Korea (2022).
- [6] J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon*, 42, 1367-1370 (2004).
- [7] Y. S. Lim, K. W. Kim, S. H. Jung, G. D. Kim and Y. J. Chung, Preparation of PAN-based Activated Carbon Fibers by Physical Activation, *Journal of Applied Polymer* 36(10), 1016-1021 (1999).
- [8] C. Kim, Y. M. Kim and K. S. Yang, Steam Activation Behaviors of Oxidatively Stabilized Petroleum-based Pitch Fibers Spun by Melt-blown Method, *Carbon science*, 3(2), 93-98 (2002).
- [9] Y. J. Su, T. H. Ko, and J. H. Lin, Preparation of ultra-thin PAN-based activated carbon fibers with physical activation. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), 3610-3617 (2008).
- [10] K. H. Kim, M. S. Park, M. J. Jung and Y. S. Lee, Influence of Textural Structure by Heat-treatment on Electrochemical Properties of Pitch-based Activated Carbon Fiber, *Powder technology*, 26(5), 598-603 (2015).
- [11] Y. C. Chiang, C. C. Lee and H. C. Lee, Characterization of microstructure and surface properties of heat-treated PAN-and rayon-based activated carbon fibers. *Journal of Porous Materials*, 14, 227-237 (2007).
- [12] H. S. Yu, A Study on Steam Activation Characteristics of PAN Based and Pitch Based Activated Carbon Fibers, Master's dissertation, Univ. of Jeonju, Korea (2022).
- [13] S. W. Lee, J. C. Moon, C. H. Lee, D. H. Choi, D. C. Ryu and S. K. Song, "Variation of Pore Structure of Coal - based Activated Carbon with Burn - off of Steam Activation," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 22(12), 2141-2148(2000).
- [14] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming W.E. and Teller, E.. "On a Theory of the van der waals Adsorption of Gases." *J. Am. Chem. Soc.*, 62. 1723-1732(1940).
- [15] Norhaniza Y., Dipak R., Ahmad F. I., Microstructure of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers prepared from solvent-free coagulation process, *Journal of Applied Research and Technology*, 14(1), 54-61 (2016).