

핏치계 활성탄소섬유의 액상흡착

김영옥 · 고경렬 · 박영태* · 유승곤

충남대학교 화학공학과

*동양탄소(주)

(1992년 2월 6일 접수, 1992년 3월 30일 채택)

Adsorption of Solute on Pitch-based Activated Carbon Fiber from Aqueous Solution

Young-Ok Kim, Kyung-Ryeol Ko, Young-Tae Park* and Seung-Kon Ryu

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon

*Oriental Carbon Co., 53-11, 1-Ka, Wonhyo-Ro, Yongsan-Ku, Seoul

(Received 6 February 1992; accepted 30 March 1992)

요 약

등방성 핏치계 탄소섬유를 수증기로 활성화하여 여러 등급의 활성탄소섬유를 만들었다. 273 K에서 측정한 탄산가스 흡착에 의하면 원료탄소섬유에는 이미 약간의 미세공들이 존재하고 있었으나 이들은 77 K에서 질소를 흡착하지는 않았다. 탄소섬유의 비표면적과 세공부피는 활성화함에 따라 대단히 증가하는데, burn-off가 60%를 넘으면, α_s 법으로 측정한 세공부피는 계속 증가하는 반면에 D-R식으로 측정한 값은 떨어졌다. 용액에서의 활성탄소섬유의 요오드 흡착력과 메틸렌블루 탈색력은 대단히 우수했으며, 특히 흡착속도가 매우 빨랐다. 흡착능력은 burn-off를 증가시킴에 따라 증가하지만, 또한 미세공의 크기분포에 의존하였다.

Abstract—Isotropic pitch based carbon fibers have been activated at different levels of burn-off by steam diluted in nitrogen. There is a slight uptake of CO_2 at 273 K indicating that some microporosity is already present in the unactivated fiber. These micropores are, however, inaccessible to N_2 at 77 K. The specific surface area and the micropore volume of carbon fiber were increased significantly upon activation, however after 60% burn-off, the micropore volume measured by D-R equation levels off where as the one determined by the α_s -method steadily increase with the extent of activation. The adsorption of iodine and the decolorization of methylene blue of activated carbon fiber from aqueous solution were excellent, especially adsorption rate was greatly fast. The adsorption capacity was enhanced with the burn-off increasing, but it was also dependent on micropore size distribution.

1. 서 론

Bobka와 Lowell[1]이 BET 방법으로 측정한 레이온계 탄소섬유의 비표면적은 약 260-340 m^2/g 이었다. PAN계 탄소섬유는 균일한 단면과 미끈한 표면을 가졌으므로

레이온계 보다는 적은 비표면적을 보인다. Bansal과 Chhabra[2]는 PAN계 탄소섬유의 비표면적은 8 m^2/g 이었는데, 이를 산화제로 처리하여 28-64 m^2/g 의 비표면적을 갖는 탄소섬유를 얻었다고 보고하였다. 그러나 이 때까지만 하여도 탄소섬유의 표면처리는 결합재와의

접착력 증강에 목적이 있었다.

Economy와 Lin[3]이 페놀수지계 탄소섬유를 산화성가스로 활성화하여 미세공의 평균 직경이 7-16 Å이고 비표면적이 600-1200 m²/g인 탄소섬유를 얻었고, Adams 등[4]이 Saran탄소섬유를 활성화하여 벤젠같은 유기성 물질의 증기를 잘 흡착하는 탄소섬유를 얻었다고 보고 하자 활성탄소섬유의 개발에 관한 특허들[5, 6]이 발표되기 시작하였다. 또한 이들 활성탄소섬유를 이용한 신제품들의 흡착능력이 기존의 분말 혹은 입상활성탄에 비하여 월등히 우수하다는 연구결과들[7, 8]이 보고되었다. 그런데 활성탄소섬유가 매우 우수한 새로운 타입의 흡착제라고 알려지기 시작한 반면, 연구역사가 짧은 때 문인지 아직까지는 자세한 제조조건이 공개되지 않고 있다. 제조조건 외에도 출발 탄소섬유가 레이온계, 페놀수지계, 아크릴계 등 다양하므로 활성화 후 발달된 미세공의 구조나 크기분포가 다를 것이며 그에 따라 흡착능력도 달라질 것으로 예측된다. 그리하여 최근에는 탄소섬유의 활성화에 따른 표면의 변화, 이 때 발달한 미세공의 구조와 크기분포가 관심있는 연구대상이 되고 있으며 동시에 제조조건에 따르는 흡착력의 차이도 미세공의 구조나 크기와 관련되어 조사되고 있는 중이다.

본 연구는, 뒤늦게 개발되고 있어서 학문적 연구가 부족한, 그러나 원료가 저렴하므로 가장 공업화가 촉망되는, 등방성 핏치계 탄소섬유를 수증기로 활성화하여 여러 등급의 활성탄소섬유를 만들고, 이들의 등온흡착곡선, 비표면적, 총세공부피 등을 측정하며, 액상에서의 요오드 흡착력과 메틸렌블루 탈색력을 측정하여, 핏치계 활성탄소섬유의 액상흡착특성을 밝히는데 목적이 있다. 이 결과는 활성탄소섬유의 미세공의 구조나 크기분포를 밝히는데 도움을 줄 것으로 믿어진다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용한 재료는, 일본 Kureha회사의 등방성 핏치계 탄소섬유를 본 연구실에서 활성화하여 만든 것(J 그룹, ACF-CNU)과 일본 Osaka Gas 회사 제품인 활성탄소섬유(A 그룹, ACF-AD'ALL) 및 일본 Kuraray 화학회사 제품(ACF-Kuractive) 등이다. 본 연구실에서 수행한 탄소섬유의 활성화는 전보[9]에서 기술한 대로 약 3 cm의 길이로 준비한 시료를 활성화로에 넣고 800-950°C에서 수증기로 산화하는 방법이며, 여러 등급의 활성탄소섬유를 얻기 위해서는 활성화온도와 시간을 변화시켰다. 흡착능을 비교하기 위하여 입상활성탄(4×10 mesh, 1000-1100 m²/g, Calgon, USA)을 사용하였다.

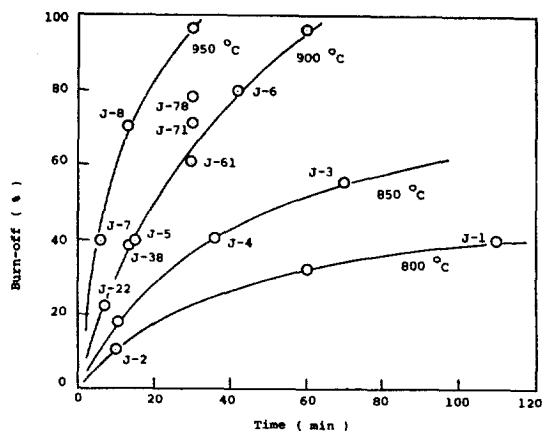


Fig. 1. Burn-off of pitch-based carbon fiber with respect to activation time.

2-2. 실험방법

활성탄소섬유의 비표면적은 비표면적측정장치(Auto-sorb-1, model As-1, Quantachrome, USA)를 사용하여 77 K에서 질소의 등온흡착곡선을 측정하여 구하였으며, 미세공의 부피는 두 가지 방법으로 측정되었는데 한 가지는 77 K에서 얻은 질소의 등온흡착곡선에 as법[10]을 적용하여 구하였고, 다른 한 가지는 273 K에서 탄산가스를 흡착시킨 후 Dubinin-Radushkevich[11]식을 이용하여 구하였다.

흡착제의 성능을 평가하는 요오드 흡착력과 메틸렌블루 탈색력은 한국공업규격[12]에 따라 측정하였다. 즉, 흡착실험은 0.1 N 요오드용액 50 ml에 0.5 g의 시료를 넣고 25°C에서 15분 동안 100 rpm으로 진탕시킨 후 상등액 10 ml를 취하여 0.1 N 티오황산나트륨으로 적정하고 환산식에 의하여 요오드 흡착량(mg/g)을 계산하였으며, 탈색실험은 1200 ppm의 메틸렌블루 용액이 부피가 각각 다르게 들어있는 삼각플라스크에 시료 0.2 g씩을 넣고 25°C에서 30분 동안 100 rpm으로 진탕시키면서 진한 청색이 무색으로 탈색되는 과정에서 활성탄소섬유 g당 탈색되는 메틸렌블루의 부피(ml/g)를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 활성탄소섬유의 제조

활성화시간, 활성화온도, 활성화가스의 농도 등을 변화시키면서 활성탄소섬유를 제조하였으며, Fig. 1에 이들 변수에 대한 탄소섬유의 burn-off%를 나타내었다. 활성화시간이나 온도가 증가하면 burn-off%가 증가하는

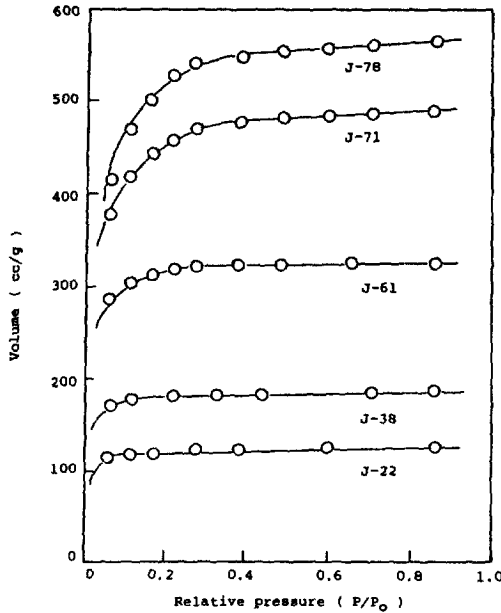


Fig. 2. Adsorption isotherm of activated carbon fibers.

경향은 西野 敦[13]의 보고와 같으며 활성화온도가 높을수록 burn-off 속도가 커짐을 알 수 있다. 대부분의 실험은 수증기/질소의 비가 0.45에서 수행되었는데 J-22와 J-71은 0.66, J-78은 0.99에서 수행되었으며 질소에 대한 수증기의 함량이 클수록, 즉, 같은 온도와 같은 시간에서는 활성화가스의 농도가 클수록 burn-off가 컸다. 수율은 100%에서 이들 burn-off%를 빼면 얻을 수 있다. 흡착능력이 우수한 활성탄소섬유의 제조 및 그의 수율을 높이기 위해서는 활성화가스의 농도 등 다른 여러 가지 변수들의 영향을 검토함은 물론 액상 또는 기상흡착시험을 수행하고 활성화조건을 제시해야 하겠다.

3-2. 등온흡착곡선

흡착제의 흡착특성은 세공의 구조와 미세공도(microporosity)에 의하여 특성지워지며 이들을 정확히 설명하기 위해서는 비표면적, 총세공부피, 세공의 크기분포도, 그 외에 high resolution resonance, X-ray reflection 등 규명해야 할 항목이 많다. 그러나 본 연구에서는 일반적인 사항인 비표면적(S_{BET})과 총세공부피(V_{as}), 그리고 최근에 강조되기 시작한 미세공부피(V_{CO_2})를 구했으며, 이들 특성치들을 구하기 위해서는 등온흡착곡선을 측정해야 하는 바, Fig. 2에 몇 가지 시료들의 77 K에서의 질소흡착에 의한 등온흡착곡선을 도시하였다. 그림으로부터 활성탄소섬유의 등온흡착곡선들은 모두가 Type I을 보여줌으로서 펫치계 탄소섬유에 발

Table 1. Adsorption characteristics of ACFs

ACF	burn-off (%)	S_{BET} (m ² /g)	S_{CO_2} (m ² /g)	V_{as} (cm ³ /g)	V_{CO_2} (cm ³ /g)
J-0	0.0	0.2*	400	---	0.16
J-22	22.0	335	590	0.19	0.24
J-38	38.0	500	650	0.28	0.26
J-61	61.0	900	1010	0.50	0.39
J-71	71.0	1360	1000	0.73	0.39
J-78	78.0	1580	830	0.85	0.33
J-1	39.4	690	830	0.26	0.33
J-2	10.3	***	450	---	0.18
J-3	55.5	1430	900	0.59	0.36
J-4	40.7	910	850	0.35	0.34
J-5	39.4	1230	880	0.50	0.35
J-6	80.0	1630	850	0.68	0.34
J-7	40.4	1090	750	0.43	0.30
J-8	70.3	1450	830	0.57	0.33

*geometrical value, ***could not be measured, ---was not measured

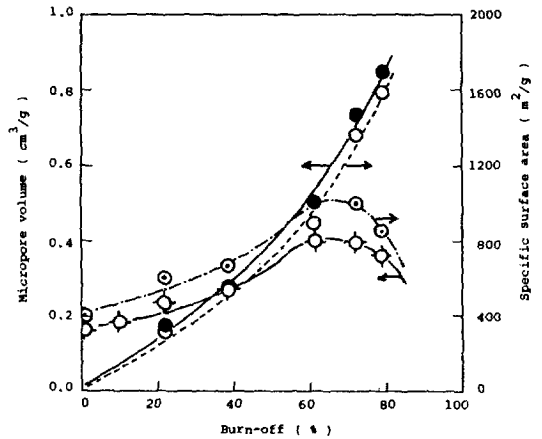


Fig. 3. Micropore volume and specific surface area of pitch-based activated carbon fiber with respect to burn-off.

○: S(BET), ⊙: S(CO₂), ●: V(BET), ⊗: V(CO₂)

달된 세공들은 burn-off에 관계없이 대부분 미세공임을 알 수 있었다.

3-3. 비표면적과 총세공부피

Fig. 2로부터 as-법[10]을 이용하여 구한 BET 비표면적과 N₂ 총세공부피를, 273 K에서의 탄산가스흡착 및 D-R식[11]에 의하여 구한 CO₂ 비표면적과 CO₂ 세공부피(narrow micropore volume)와 비교한 결과가 Table 1, Fig. 3과 같다. 그림으로부터 일반적으로 활성화온도와 활성화시간을 증가시키면, 즉 burn-off를 증

가시키면 비표면적과 총세공부피가 증가함을 알 수 있다.

Table 1로부터 원료탄소섬유(J-O)에서는 질소흡착이 이루어지지 않는 반면 탄산가스의 흡착은 이루어지고 있음을 알 수 있다. 탄산가스 흡착에 의한 비표면적값이 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이나 되어 기하학적 계산에 의한 비표면적 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 엄청나게 능가할 뿐만 아니라 Bobka 등[1]이 보고한 레이온계 탄소섬유의 비표면적값보다도 약간 컸다. CO_2 세공부피도 $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 가 됨으로써 원료탄소섬유의 표면 및 내부에는 이미 얼마만큼의 미세공들이 존재하고 있음을 시사하고 있고, 따라서 탄소섬유에는 원래 많은 미세공들이 존재한다는 Perret와 Ruland[14]의 주장을 확인할 수 있었다. 탄소섬유의 이론적 밀도가 $2.03\text{--}2.21 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인데 비하여 원료탄소섬유의 밀도가 $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인 것도 이를 뒷받침하고 있다. 그렇지만 이 미세공들은 너무 작아서 Spencer 등[15]이 보고한대로 일반적인 흡착작용에는 별로 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이러한 사실은 77 K 에서의 질소흡착이 거의 이루어지지 않음으로 알 수 있으며 J-2시료에서도 다시 확인된다. 즉, J-2는 800°C 에서 10분간 처리하여 burn-off가 약 10%인데 역시 질소에 의한 등온흡착곡선은 구할 수가 없었다. 그러나 탄산가스에 의한 세공부피는 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로서 원료탄소섬유와 거의 같거나 약간 증가했다고 믿어지며 역시 표면에는 미세공들이 존재함을 알 수 있다. 이와 같은 미세공은 Perret와 Ruland[14]가 small angle X-ray scattering 연구를 통하여 이미 지적한대로 탄소섬유는 흑연판상구조로 이루어졌고 이 때 판 사이의 불완전한 접착이 아주 좁은 세공(pore)이나 공간(void)을 형성했을 것이라는 주장과 일치한다. Maggs[16]는 어떤 탄소흡착제는 77 K 에서 매우 낮은 질소흡착을 보이는데, 이것은 매우 좁은 세공을 통한 흡착질의 느린 확산과 관계된다는 "activated entry" 효과 때문이라고 발표한 바 있다. Marsh 등[17]은 질소와 탄산가스의 분자크기(N_2 : 0.30 nm , CO_2 : 0.28 nm)는 별 차이가 없지만 탄산가스의 흡착량이 월등히 큰 것은 측정온도가 훨씬 높기 때문이고 이러한 높은 온도는 미세공입구에서의 에너지 장벽을 극복해 주기 때문으로 보고하였다. 이러한 보고들 및 본 실험의 결과는 흡착제의 비표면적과 세공부피를 올바르게 측정하는데 있어서는 액상의 질소흡착 뿐만 아니라 기상의 탄산가스 흡착이 병행되어야 함을 제시하고 있다.

활성탄소섬유의 미세공크기 변화에 대한 또 한 가지 중요한 사실을 발견할 수 있다. 즉, 중량감소가 진행됨에 따라 질소흡착에 의한 BET 비표면적은 계속 증가하지만, CO_2 비표면적은 약 60%의 중량감소까지는 BET 비표면적과 마찬가지로 증가하다가 그 이후는 오히려 감

소하고 있다는 사실이다. 이것은 중량감소가 진행됨에 따라 미세공들이 조금씩 커지다가 60% 이상의 중량감소에서는 중간 세공들도 다소 생겨서 단층(monolayer)으로 흡착된 분자 이외의 CO_2 분자들은 오히려 다시 세공의 외부로 빠져나오고 있음을 뜻한다. 좁은 미세공의 양쪽 벽에서 붙들고 있는 힘보다 분자운동에 의해서 외부로 탈출하려는 힘이 더 강하다는 뜻이다. 따라서, 흡착제의 미세공의 크기분포를 조사하려면 역시 77 K 에서의 액상의 질소흡착과 함께 273 K 에서의 탄산가스흡착이 병행되어야 함을 알 수 있다. CO_2 세공부피의 변화를 자세히 검토하면 병행실험의 필요성이 더 확실해진다. Table 1의 CO_2 세공부피는 동일한 활성화 가스농도에서는 원료탄소섬유 J-0와 J-2를 제외하고는 J-1, J-4, J-5, J-7과 같이 같은 burn-off%는 물론 J-3, J-6, J-8과 같이 burn-off%가 달라도 거의 일정함을 알 수 있다. 이것은 활성화 온도를 높이거나 시간을 증가시켜 burn-off%를 증가시키면 미세공들의 개수가 증가되는 동시에 표면 가까운 곳부터 일부의 미세공들이 합쳐져서 그 크기가 커지므로 액체질소의 흡착에 의한 총 세공부피는 증가하지만 동시에 미세공들의 깊이가 깊어져서, 결국 작은 미세공들의 숫자와 직경의 크기는 일정하기 때문으로 해석된다. J-0의 0.16 에서부터 J-6의 $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 까지 미세공부피가 증가하고 있음은 burn-off 60%까지는 원료탄소섬유의 표면에 미세공들이 발달하고 있는 중이므로 burn-off%에 비례하는 것으로 판단된다. 어쨌든, 질소흡착에 의한 세공부피는 burn-off 증가에 따라 계속 증가하므로 그림으로부터 총세공부피는 burn-off가 40% 미만일 때는 CO_2 세공부피에 따르고 40% 이상일 때는 질소흡착에 의한 세공부피를 따른다고 볼 수 있다. 그러나 burn-off가 80%이상으로 증가하면 질소흡착에 의한 비표면적이나 세공부피가 무한대로 증가하는 형상을 보이므로 77 K 에서의 질소흡착에 의한 비표면적 측정방법도 burn-off가 크면 수정되어야 할 것이다.

Fig. 4는 Fig. 3에 이미 제시한 900°C 에서의 burn-off%에 대한 비표면적(S_{BET})을 다시 작도한 것으로 실험 조건과 함께 검토할 때 같은 burn-off%에서는 활성화 가스의 농도가 클수록 비표면적이 커짐을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3의 CO_2 흡착에 의한 미세공부피는 60%까지는 burn-off의 증가에 따라 증가하더라도 활성화 가스의 농도에는 거의 영향받고 있지 않으므로 활성화 가스의 농도가 크면 좁은 미세공(narrow micropore)보다는 중간미세공(mesopore)들이 많이 발달한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Fig. 4에 제시된 자료에 추가하여 활성화 가스의 농도와 burn-off%는 같아도 활성화시간과 온도를

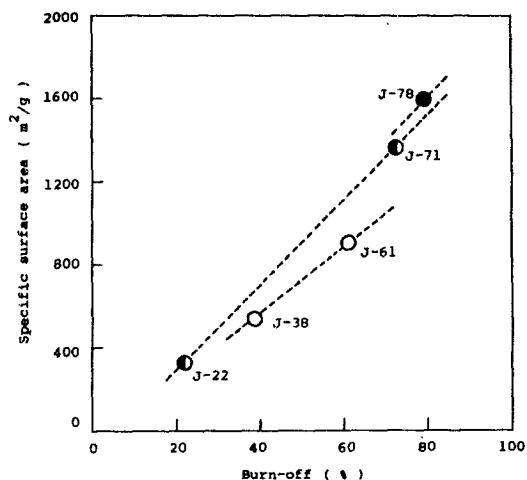


Fig. 4. Specific surface area of pitch-based activated carbon fiber with respect to burn-off.
 H_2O/N_2 : ●: 0.99, ◐: 0.66, ○: 0.45

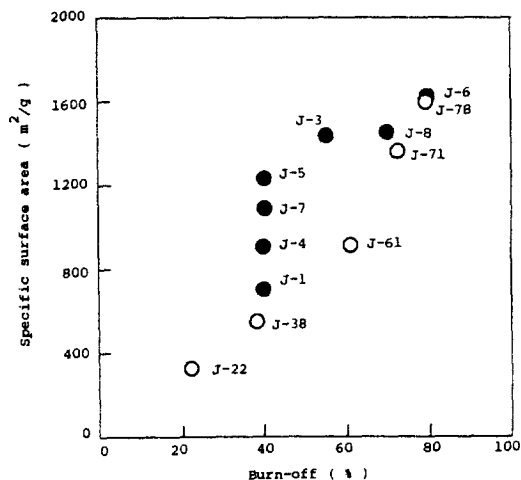


Fig. 5. Specific surface area of pitch-based activated carbon fiber with respect to burn-off at different activation temperature and time.

달리하였을 경우의 비표면적값을 도식한 것이다. 즉 J-1, J-4, J-5, J-7의 비표면적값은 burn-off%와 활성화가스의 농도가 같아도 활성화조건에 따라 각각 다르다. 이것은 생성된 미세공의 크기분포나 구조가 활성화조건에 따라 다를 수 있음을 뜻하며, Table 1에 제시된 바와 같이 질소흡착에 의한 세공부피와 탄산가스흡착에 의한 세공부피가 각각 다르므로 이들에 의한 여러 가지 흡착질의 흡착능력이 또한 달라질 것을 암시하고 있다. 이러한 결과들로부터 활성화조건을 잘 조절하면 미세

Table 2. Adsorption of iodine and methylene blue from aqueous solution

ACF	$S_{BET}(m^2/g)$	Iodine(mg/g)	Methylene blue(ml/g)
J-0	0.2	0	0
J-1	690	980	110
J-2	---	300	0
J-3	1430	1440	325
J-4	910	1020	140
J-5	1230	1250	200
J-6	1630	1700	365
J-7	1090	1130	200
J-8	1450	1520	335
A-7	920	830	40
A-10	1230	950	55
A-15	1490	1550	330
A-20	1850	1900	500

공의 크기분포와 총세공부피가 다른 여러 등급별 흡착능력을 가진 혹은 혼합물의 분리가능성 활성탄소섬유를 제조할 수 있을 것으로 믿어진다. 실제로 활성탄소섬유가 벤젠과 사이클로헥산을 선택적으로 흡착한다는 자료[18]가 있으며 그 원인을 미세공의 구조와 크기의 차이로 해석하고 있다. 본 실험의 결과로는, 같은 burn-off%에서는 활성화시간을 줄이고 활성화온도를 올리는 것이 더 큰 비표면적의 활성탄소섬유를 만들 수 있었다. Fig. 5에서 950°C에서 만든 J-7과 J-8을 연결한 경우의 기울기가 900°C에서 만든 J-5와 J-6을 연결한 경우보다 크고, J-5와 J-8의 비표면적값을 비교해 볼 때도 활성화온도가 시간보다 더 영향을 미치는 것 같다. Ermolenko 등[19]이 600-900°C에서 제조된 활성탄소는 micropore와 mesopore가 잘 발달되며 1000°C 이상에서 제조된 경우는 micropore가 균일하게 잘 발달했다고 보고한 바 있으나 현재로는 미세공의 크기분포와 비표면적과의 상관관계는 제시할 수 없다.

3-4. 요오드 흡착력

Table 2에 여러 가지 등급별 활성탄소섬유에 대한 요오드 흡착력과 메틸렌블루 탈색력이 정리되었고 Fig. 6에는 비표면적 증가에 대한 요오드 흡착능력이 도식되었다. 그림으로부터 비표면적이 증가하면 대체로 요오드 흡착능력도 비례하여 증가하였으며 흡착이 매우 빠른 시간 내에 완료됨으로써 활성탄소섬유의 흡착속도가 대단히 신속함을 알 수 있었다. Adams 등[12]도 saran 탄소섬유를 탄산가스로 활성화한 탄소섬유가 burn-off%에 비례하여 isooctane을 흡착하였다고 보고하였다. 그림에는 역시 등방성 피치계 탄소섬유를 활성화한 일본 Osaka Gas 회사의 활성탄소섬유(AD'ALL-

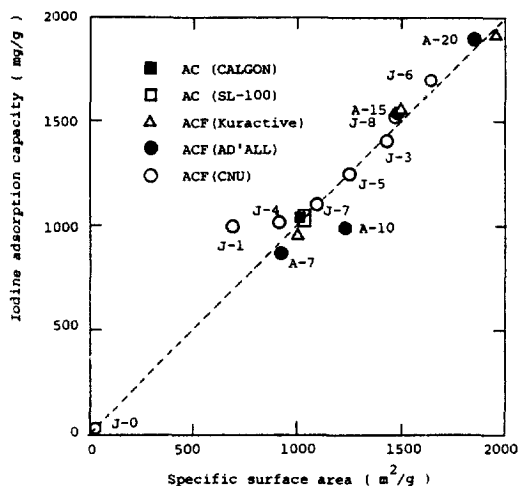


Fig. 6. Iodine adsorption capacity of activated carbon fiber with respect to specific surface area.

A series)와 페놀수지계 탄소섬유를 활성화한 일본 Kuraray 화학회사의 활성탄소섬유(Kuractive)의 요오드 흡착능을 함께 도시하였는데 대체로 본 실험실 제품의 활성탄소섬유와 유사한 흡착능을 보이고 있다. Economy 등[3]이 또한 페놀수지계 탄소섬유를 활성화하면 비표면적이 증가함에 따라 요오드 흡착능력이 증가하다가 비표면적이 1600 m²/g을 넘어서면 오히려 감소하였음을 보고하고 그 원인으로 이 때 발달한 세공들은 너무 작아서 사업화탄소나 요오드 분자들을 흡착하는 일이 어렵다고 주장하였다. 그러나 같은 페놀수지계 탄소섬유를 원료로 사용한 Kuractive의 경우나 또는 찢치게 탄소섬유를 사용한 AD'ALL이나 본 실험실 제품의 경우는 비표면적이 1600 m²/g을 넘어서도 요오드 흡착능력은 계속 증가함으로서 Economy 등의 주장은 수정되어야 한다고 본다.

본 연구의 결과는 세 가지 다른 관점에서 Economy 등의 주장을 수정할 수 있었다. 첫째는 앞에서 이미 기술한 바와 같이, burn-off가 60% 이상으로 증가하면 표면의 일부 미세공들은 합체 등의 이유로 다소 커지며 비표면적이 2000 m²/g에 이르도록 burn-off를 증가시키면 많은 미세공들은 과다하게 커져서 질소흡착에 의한 총비표면적은 증가하는 반면에 요오드분자를 흡착할 수 있는 정도의 알맞은 미세공들은 더 이상 증가하지 않았을 가능성을 생각할 수 있다. 이 경우에 활성화조건을 잘 조절하여 미세공의 합체율을 감소시키면 요오드 흡착능력은 계속 증가할 것으로 전망된다. 두번째는, 비표면적이 같더라도 활성화조건에 따라서 미세공의 구조나 크기분포가 다르기 때문에 흡착능력이 다르며

같은 이유로 비표면적이 크더라도 요오드 흡착능력이 떨어질 수 있는 가능성을 생각할 수 있다. 활성화가스가 수증기와 탄산가스 등으로 서로 다를 때는 더욱 달라질 전망이다. 세번째는, 상온에서 활성탄소섬유는 약 10-20% 정도의 수분을 흡수하는 경향이 있으므로 흡착실험을 위한 준비과정에서 시료들을 동일조건으로 주의깊게 보존하여야 할 필요성이 있으며 그렇지 않을 경우의 실험 오차가 발생할 가능성을 생각할 수 있다. 이상의 세 가지 가능성 중에서는 첫번째 가능성이 가장 타당하다고 믿어진다.

활성탄과의 흡착능력을 비교하기 위하여, 미국산 활성탄소(Calgon Co.)와 한국산 활성탄소(삼천리회사, SL-100)의 요오드 흡착능을 함께 조사한 결과, 비표면적이 각각 1000-1100 m²/g 인 것들의 요오드 흡착능이 약 1050-1100 m²/g이었으므로 요오드 흡착능과 비표면적과는 거의 일치하는 상관관계를 보이고 있다. 그러나 활성탄소의 경우는 이러한 흡착능을 얻기까지 상당한 시간이 소요되므로 활성탄소섬유와 활성탄소는 그 미세공의 크기 분포나 구조가 크게 다를 것임을 예측할 수 있었다.

한편, burn-off%가 같은 J-1, J-4, J-5 및 J-7을 상호 비교해 보면 비표면적이 클수록 요오드 흡착능이 증가하지만 J-1과 J-4의 경우 대각선상으로 예상되는 값보다 크게 나타나고 있는 것은 두 가지가 모두 활성화시간이 비교적 긴 것이었다는 점에서 활성화시간이 크면 내부 미세공들의 상호 연결상태가 더 잘 되어 있지 않은가 짐작된다.

원료탄소섬유(J-0)는 요오드를 전혀 흡착하지 않았다. J-0는 질소흡착에 의한 비표면적은 0.2 m²/g에 지나지 않지만 Table 1에 제시한 바와 같이 CO₂ 흡착에 의한 비표면적이 400 m²/g에 이르므로 비표면적에 비례하는 정도의 흡착능력을 예상하였으나 그렇지 못한 것은 원료탄소섬유에 존재하는 미세공들은 너무 작아서 요오드는 흡착하지 못하던가 또는 표면에 활성점들이 없어서 표면흡착은 발생하지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 흡착시간에 대한 요오드의 흡착량을 도시한 것으로서, 활성탄소섬유는 비표면적의 크기에 상관없이 모두 10초 이내에 신속하게 최대흡착량에 도달하고 있다. 이에 비하여 활성탄소는 100초의 접촉에 있어서도 최대흡착량의 10% 정도에 이를 뿐이고 최대흡착량을 나타내는데는 수시간이 걸리는 것을 관찰할 때, 이미 예측한 바 대로 활성탄소에는 중간크기는 물론 큰 크기의 세공이 존재하지만 활성탄소섬유에 발달한 세공은 대부분이 미세공들이고 이들 미세공들이 표면에만 노출되어 있는 것이 아니라 Ryu 등[20]의 발표와 같이 모두가 내부 깊숙히 균일하게 관통되어 있는 것으로 믿

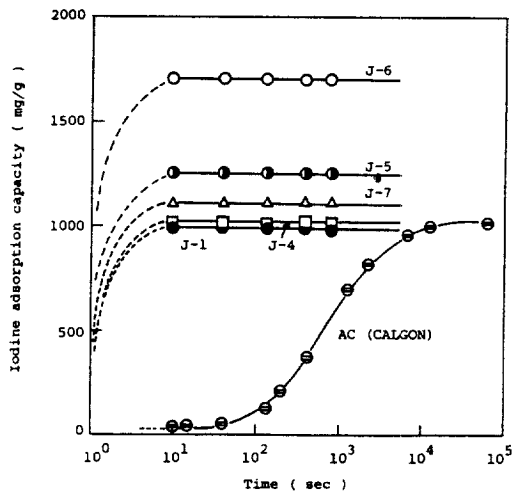


Fig. 7. Iodine adsorption capacity of pitch-based activated carbon fiber.

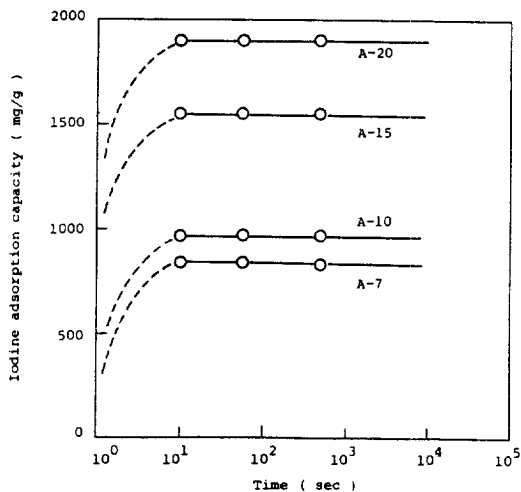


Fig. 8. Iodine adsorption capacity of pitch-based activated carbon fiber(AD'ALL fiber, Osaka Gas Co.).

어진다. 따라서, 큰 세공과 중간세공 및 미세공들로 이루어진 활성탄소의 경우에는 큰 세공 내에서는 흡착물질의 이동이 확산작용에 의하여 이루어지므로 내부의 미세공에 도달하기까지는 상당히 느리지만, 미세공들로 이루어진 활성탄소섬유에서의 물질이동은 Dubinin[21]이 제안한 미세공체적채움(micropore volume filling)이론에 의하여 매우 신속히 진행된 것으로 판단된다.

활성탄소섬유의 최대 요오드 흡착량은 Fig. 6에서 검토된 바 대로 비표면적에 비례하였지만 활성화조건에 따라 변할 수 있음을 생각해야 하겠다. 즉, 그림의 J-1,

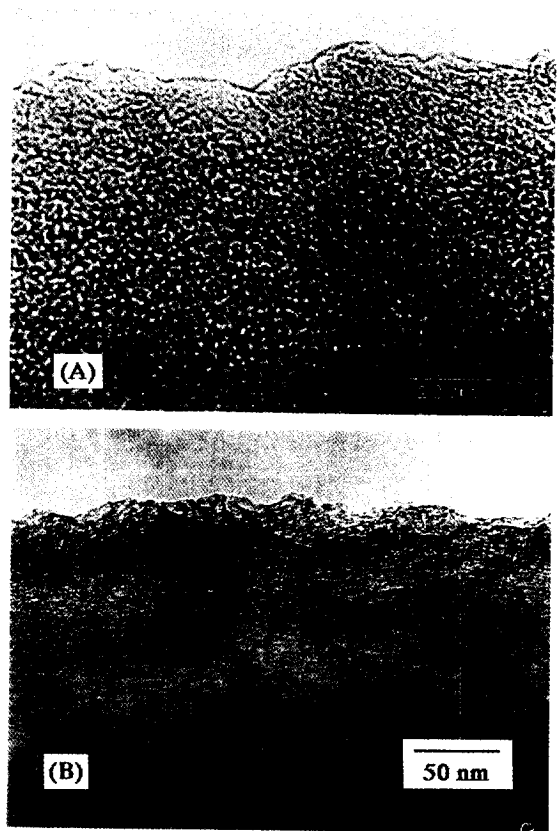


Fig. 9. TEM photos of activated carbon fiber. (A) before iodine adsorption, (B) after iodine adsorption.

J-4, J-5, J-7 시료는 burn-off%가 다 같지만 활성화조건이 달랐다.

Fig. 8은 일본 Osaka Gas사 활성탄소섬유(AD'ALL)와 Kuraray 화학회사 활성탄소섬유(Kuractive)의 요오드 흡착량을 측정한 것으로서 Fig. 7의 본 실험실 제품과 유사한 결과를 보이고 있다.

Fig. 9는 요오드를 흡착시키기 전(A)과 후(B)의 활성탄소섬유의 표면을 TEM 촬영한 것으로 많은 양의 요오드 분자들이 흡착되었음에도 불구하고 (B)표면은 (A)와 같아서 아무 변화가 없는 것처럼 보인다. 이러한 결과는 요오드분자(요오드 이온의 반경: 2.16 \AA)가 매우 작아서 내부 미세공(평균 $10\text{-}20 \text{ \AA}$)에 충분히 침투하여 흡착되었을 것으로 믿어지게 한다.

이상의 결과를 검토할 때, 활성화조건을 잘 조절함으로써 비표면적은 크고도 미세공만 발달시킨다던가, 미세공과 중간세공을 적당히 소유하는 활성탄소섬유를 만들어서 흡착질의 흡착은 물론 혼합기체의 선택적 분리 등 다양한 분야에서 용도에 맞게 응용할 수 있는 가능

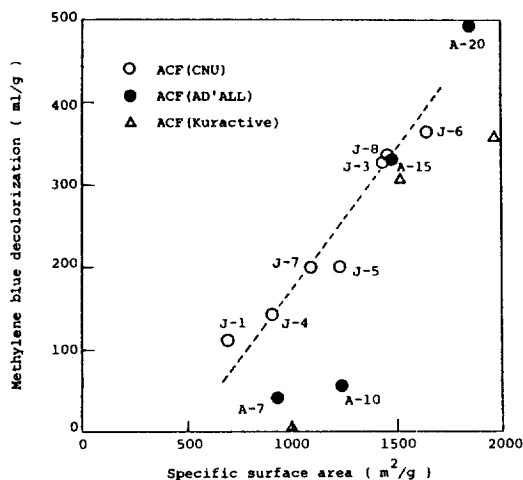


Fig. 10. Methylene blue decolorization of activated carbon fibers with respect to specific surface area.

성을 알 수 있었다.

3-5. 메틸렌블루 탈색력

Fig. 10에 활성탄소섬유의 메틸렌블루 탈색력을 보았다. 메틸렌블루 탈색력 또한 대체적으로 활성탄소섬유의 비표면적이 증가하면 증가하는 추세이었지만 요오드 흡착과는 다른 양상을 보이고 있다. 즉, 메틸렌블루 탈색력은 활성탄소섬유의 제조방법에 따라 비표면적에 선형으로 비례할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다는 점이다. 그리고 각각 그 이유를 내포하고 있다. 예를 들면 J-1이나 J-5와 J-6은 점선상에서 약간 벗어나는 측정자료로 분류될 수도 있지만, 활성화시간과 온도가 다르면 발달되는 미세공의 크기와 구조가 다르기 때문에 나타날 수 있는 현상으로 판단된다. J-5와 J-7을 비교할 때, Fig. 6에서 살펴본 바와 같이 분자량이 작은 요오드 흡착에서는 흡착량은 비표면적에 일차적으로 비례하여 직선상에 나타나지만 Fig. 10에서는 분자량이 큰 메틸렌블루 흡착인 경우는 미세공의 크기나 구조 또는 표면에 있는 작용기 등의 영향을 받아서인지 흡착량이 비표면적에 비례하지는 않았다. 다르게 표현하면, J-5는 J-7에 비하여 비표면적은 다소 크지만 J-5에는 작은 미세공들이 많이 발달했을 것으로 짐작된다. 그러므로 같은 비표면적을 보이는 활성탄소섬유라도 그 제조조건에 따라 메틸렌블루 탈색력은 다를 수 있으며 동시에 비표면적이 달라도 메틸렌블루의 흡착능력은 같을 수 있다는 뜻이며, 본 연구실에서 만든 활성탄소섬유의 메틸렌블루 탈색력이 AD'ALL이나 Kuractive의 메틸렌블루 탈색력과 적은 비표면적값에서 큰 차이를 보인 것을 이해할 수 있다. 즉, AD'ALL이나 Kuractive의 경

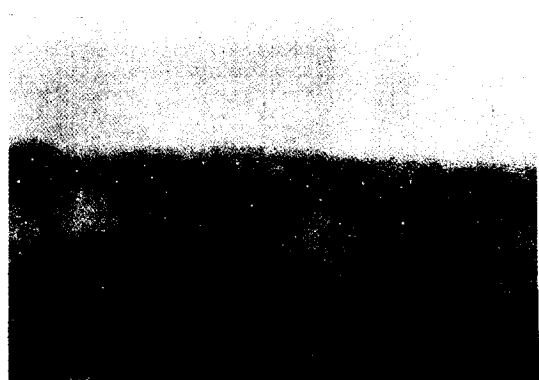


Fig. 11. Methylene blue adsorption on activated carbon fiber.

우는 적은 비표면적에서는 메틸렌블루 흡착에는 영향을 미치지 않는 극히 작은 미세공들만 발달한 반면 본 실험실에서 만든 활성탄소섬유의 경우는 적은 비표면적에서도 다소 큰 미세공들을 발달시켰음을 알 수 있다. 그러나 비표면적이 1500 m²/g을 넘어서면 모든 활성탄소섬유에는 비교적 큰 미세공들이 많이 발달하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는, 비표면적의 증가와 미세공의 크기의 관계에서 볼 때, 페놀수지계 탄소섬유를 원료로 했던 Economy 등[3]의 결과와는 상반되었다.

J-1, J-4, J-5, J-7은 burn-off가 같았지만 메틸렌블루 탈색력이 각각 다르다. J-1은 낮은 활성화온도에서 만들어졌지만 활성화시간이 길었기 때문에 다소 큰 미세공들이 많이 발달한 것으로 판단되고 J-5는 작은 미세공들이 많이 발달했으며, J-7은 짧은 활성화시간이었지만 활성화온도가 높았기 때문에 다소 큰 미세공들이 발달한 것으로 판단된다. 메틸렌블루가 유기화합물이기 때문에 burn-off의 정도에 따라서 생성한 활성탄소섬유의 표면의 활성점들이 또한 흡착에 영향을 미칠 것으로 짐작된다. 어쨌든 이러한 결과들이 밝혀짐으로서 활성탄소섬유는 단순한 흡착제로서 뿐만 아니라 미세공의 크기분포나 구조, 표면 활성점의 응용 등으로 혼합물을 분리하거나 촉매로서의 기능도 가질 수 있음을 알게 되었다.

한편, Fig. 11은 메틸렌블루가 흡착되었다고 믿어지는 활성탄소섬유의 표면을 TEM 촬영한 것으로, 구형의 물질이 메틸렌블루 입자라면 이들은 활성탄소섬유에 발달된 미세공보다는 훨씬 큰 것으로 보이며, 활성탄소섬유의 메틸렌블루 탈색력이 활성탄소에 비하여 월등히 우수함은 단순히 비표면적의 크기 때문만은 아닌 것 같다. Fig. 9(A)에서 관찰할 수 있는 바와 같이 활성화된 탄소섬유의 표면은 원료탄소섬유와 비교할 때 활성점과

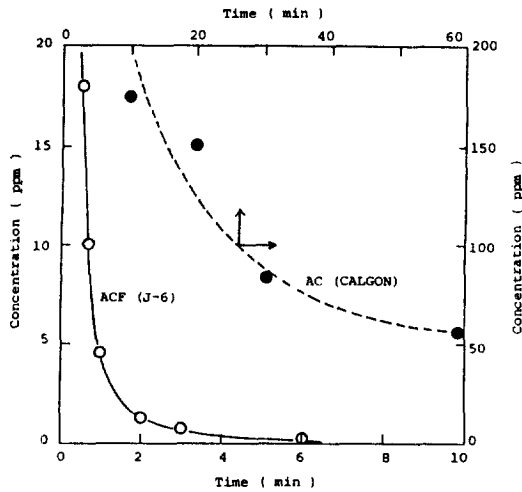


Fig. 12. Methylene blue decolorization. Initial conc.: 1200 ppm.

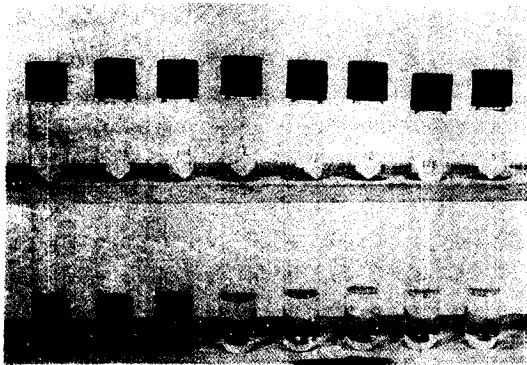


Fig. 13. Methylene blue decolorization.

기능기들이 매우 증가된 것으로 믿어지고, 또한 핏치제 탄소섬유의 탄소원자는 용융방사시에 축방향으로 배향되는 경향이 있어서 활성탄소의 탄소원자와는 다른 구조를 형성하리라 짐작되며, 따라서 이러한 구조적 차이와 활성점들의 배향이 흡착력을 증강시킨 것으로 추측되나 자세한 것은 활성점면적(active site area)을 측정해야 판단될 것이다.

Fig. 12에는 활성탄소섬유의 메틸렌블루 탈색속도를 측정한 결과를 도시했다. 그림으로부터 1200 ppm의 메틸렌블루용액 일정량이 0.2 g의 활성탄소섬유와 접촉하면 1분만에 5 ppm 미만의 용액으로 탈색되고 7분이면 완전히 탈색되는 결과를 관찰할 수 있다. 반면에, 활성탄소 Calgon의 경우는 60분 동안의 진탕에서도 56 ppm의 메틸렌블루가 용액 중에 잔류하였으며 이 잔류량은 수시간이 지나도 별로 감소하지 않았다. 이러한

결과는 요오드의 흡착에서와 마찬가지로 활성탄소섬유의 흡착질의 흡착속도가 대단히 신속함을 과시한 것이며, 이와 같은 신속한 흡착은 활성탄소섬유에 발달한 세공들은 모두가 균일한 미세공들이며 이들이 표면에만 존재하는 것이 아니라 내부에도 완전히 관통되어 있고 이들 미세공들이 Dubinin의 미세공체적채움이론을 충실히 만족시켜준 결과로 판단된다.

Fig. 13에는 메틸렌블루 용액의 탈색정도를 시간별로 사진 찍은 결과로서 탈색시작 후 30초 경과했을 때의 용액의 농도는 Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 18 ppm에 지나지 않았지만 육안으로 관찰하기에는 원액과 마찬가지로 매우 진한 청색이어서 환경오염물질의 오염정도를 간접적으로 짐작케 했다.

4. 결 론

등방성 핏치제 탄소섬유를 수증기로 활성화하여 균일한 미세공(micropore)을 갖는 활성탄소섬유를 만들 수 있다. 이 때 burn-off가 60%를 넘어서면 중간크기 세공(mesopore)이 발달하기 시작한다. 같은 burn-off %에서도 비표면적과 세공부피가 각각 다른 활성탄소섬유를 얻을 수 있는데 이것은 미세공의 크기분포가 다르기 때문이며, 따라서 활성화조건을 잘 조절하면 다양한 등급의, 혹은 분리기능성이 있는 활성탄소섬유를 얻을 수 있다. 활성탄소에 비하여 활성탄소섬유의 액상흡착능력이 월등하고 특히 흡착속도가 대단히 신속한 것은, 활성탄소섬유의 세공들은 대부분이 미세공들이고 이들이 표면에만 노출되어 있을 뿐만 아니라 내부 전체에 걸쳐 균일하게 발달되어 있고 또 서로 잘 연결되어 있음을 뜻하며, 이는 흡착질의 이동이 완전히 미세공 체적채움(micropore volume filling)조작으로만 진행된다는 점을 제시한다.

참고문헌

1. Bobka, R. J. and Lowell, L. P.: Integrated Research on Carbon Composite Materials, AFML-TR-66-310, Part I, Air Force Materials Laboratory, p. 145, Oct.(1960).
2. Bansal, R. J. and Chhabra, P.: *Indian J. Chem.*, **20A**, 449(1981).
3. Economy, J. and Lin, R. Y.: *Appl. Polymer Symposia* No. 29, 199(1976).
4. Adams, L. B. and Boucher, E. A.: *Carbon*, **16**, 75 (1978).
5. Japan Patent, 52-70121.
6. Japan Patent, 55-7534.

7. Kaneko, K., Ozeki, S. and Inouye, K.: *Atmospheric Environment*, **21**(9), 2053(1987).
8. Mochida, I., Ogaki, M., Fujisu, H., Komatsubara, Y. and Ida, S.: *Fuel*, **64**, 1054(1985).
9. Lee, D. W., Lee, J. K., Rhee, B. S. and Ryu, S. K.: *J. Kor. Ins. Chem. Eng.*, **27**(6), 777(1989).
10. Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguete, C. and McEnaney, B.: *J. Physical Chemistry*, **91**, 515(1987).
11. Dubinin, M. M.: "Progress in Surface and Membrane Science", Vol. 9, Academic Press, New York (1975).
12. KS-1802.
13. 西野 敦: *TANSO*(Japan), **132**, 57(1988).
14. Perret, R. and Ruland, W. J.: *Appl. Cryst.*, **3**, 525 (1970).
15. Spencer, D. H. T., Hooker, M. S., Thomas, A. C. and Napler, B. A.: Proc. 3rd London Conf. on Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., (1971).
16. Maggs, F. A. P.: *Research*, **6**, S13(1953).
17. Marsh, H. and Wynne-Jones, W. F. K.: *Carbon*, **1**, 281(1964).
18. Kuraray Chemicals Co.(1989).
19. Ermolenko, I., Morozova, A. A., Fridman, L. I., Savel'ev, G. G., Stas, N. F. and Gorina, T. S.: *Vesti Akad. Nauk, BSSR Ser. Khim. Nauk*, **5**, 20(1975).
20. Ryu, S. K., Jin, H. K., Rhee, B. S. and Endo, M.: Proc. 20th Conf. on Carbon, Santa Barbara, USA, June 23-28(1991).
21. Dubinin, M. M.: *Carbon*, **21**, 359(1983).