

수증기 부활에 의해 제조된 활성탄소섬유의 세공특성

김제영[†] · 홍익표

산업과학기술연구소 환경에너지연구본부
(1993년 12월 1일 접수, 1994년 9월 14일 채택)

Microporosity of Activated Carbon Fiber Prepared by Steam Activation

Je-Young Kim[†] and Ikpyo Hong

Energy & Env. Res. Div., RIST, P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea
(Received 12 December 1993; accepted 14 September 1994)

요 약

수증기 부활에 의해 핏치계 활성탄소섬유를 제조하였다. 제조된 활성탄소섬유는 Type-I의 등온흡착특성을 나타내었으며 주로 미세기공으로 형성되어 있었다. Burn-off 50%이상인 경우에 비표면적이 1,500 m²/g 이상의 활성탄소섬유를 제조할 수 있었으며 동일한 burn-off에서는 저온활성화 조건에서 제조한 것이 고온에서 제조한 것보다 높은 비표면적을 가졌다. Horwath-Kawazoe법으로 측정한 결과 활성탄소섬유는 매우 좁은 기공 분포를 가지고 있었으며 burn-off의 증가와 함께 기공의 분포도 넓어지는 경향을 보였다.

Abstract—Pitch-based activated carbon fibers(ACF) were prepared by steam activation under various conditions. The adsorption isotherm of ACF measured by nitrogen adsorption at 77 K was Type I and ACFs were composed of mainly micropores. The specific surface area of ACF was higher than 1,500 m²/g at burn-off 50%. At the same burn-off %, ACF with higher specific surface area can be prepared under lower activation temperature. The pore size distribution of ACF determined by Horwath-Kawazoe method was very narrow for each samples.

1. 서 론

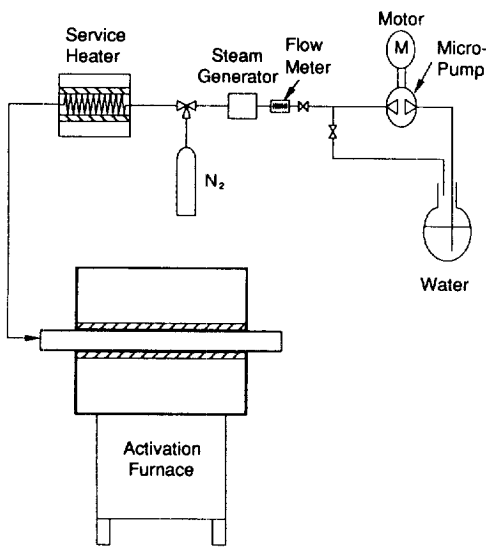
Lin과 Economy[1, 2]가 페놀계 탄소섬유를 이용하여 비표면적이 600-1,200 m²/g인 활성탄소섬유의 제조 및 그 흡착특성에 대한 보고 이후 뛰어난 흡착능으로 인해 많은 연구자들의 관심을 끌어 이에 대한 특허[3-6]가 출원되었으나 원료섬유의 가격이 비싼 이유 등으로 계속적인 연구 및 상업화가 진행되지 못하였다. 그러나 최근에는 탄소섬유의 가격이 많이 하락하였고 또한 핏치계 벌용탄소섬유가 상업화되면서 이를 원료로 하여 활성탄소섬유를 제조하는 연구결과가 다시 보고되고 있다 [7, 8].

활성탄소섬유는 분말 또는 입상의 활성탄에 비해서 원료가 비싼 단점이 있으나 섬유형태로 존재하므로 다양한 형태의 흡착제로 제조될 수 있고 비표면적이 매우 크며 입상 또는 분말상의 활성탄과는 달리 섬유표면에 미세기공이 존재하므로 매우 빠른 흡착특성을 가지는 등의 장점이 있다. 이러한 활성탄소섬유의 원료로서는 여러 가지 형태의 탄소섬유 즉 아크릴계, 레이온계, 페놀계, 핏치계 등을 고려할 수 있으나 원료가격면에 있어서는 핏치계가 현재로서는 가장 주목을 받고 있으며 일부 상품화가 된 것도 있다.

본 연구에서는 핏치계 벌용탄소섬유를 원료로 하여 수증기로 활성화시킴으로서 활성탄소섬유를 제조하였

Table 1. Properties of isotropic pitch fiber felt

Carbonization temperature	1,000°C	Modulus of elasticity	32 GPa
Bulk density of felt	0.1 g/cm ³	Specific gravity	1.65
Apparent thickness	10 mm	Elongation	2.2%
Filament diameter	14.5 µm	Oxidation threshold	310°C
Tensile strength	720 MPa	Carbon content	up to 95%

**Fig. 1. Experimental apparatus for activation.**

으며 활성화 조건의 변화에 따라 제조된 활성탄소섬유의 특성에 대해 조사한 것을 보고하고자 한다.

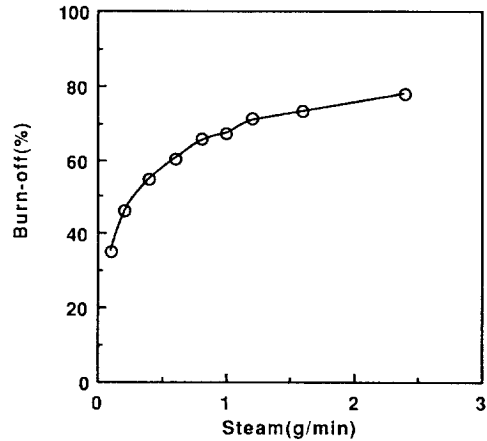
2. 실험

2-1. 원료

본 실험에 사용된 원료는 일본 Kureha사의 피치계 범용탄소섬유 felt로서 Table 1에 그 특성을 나타내었다.

2-2. 실험방법

활성탄소섬유제조는 Table 1에 나타낸 원료를 1회 실험에 약 1g 정도 취하여서 Fig. 1에 나타낸 실험장치를 이용하여 활성화시켰다. 활성화 온도는 800, 850, 900, 950°C로 하였고 시간은 10 min에서 240 min으로 하였다. 활성화에 필요한 수증기의 공급은 물의 공급량으로 조절하였고 질소(0.5 l/min)를 carrier gas로 이용하였

**Fig. 2. Changes of burn-off% with amounts of steam at 900°C, 60 min.**

다.

제조된 활성탄소섬유는 무게를 측정하여 burn-off%를 계산하였고 비표면적 측정장치(Omnisorb 100, Coulter, USA)를 이용하여 77 K에서 질소의 등온흡착선과 비표면적(S_{BET}), 총 세공부피를 구하였고 또한 t법을 이용하여 외부비표면적과 내부비표면적을 구하였다. 세공의 분포는 Horwath-Kawazoe법[9]을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수증기량의 영향

활성화시 적정 수증기량의 공급을 결정하기 위해서 활성화 온도 및 시간을 900°C, 60 min으로 일정하게 한 후 수증기량의 변화에 따른 burn-off%변화를 Fig. 2에 나타내었다. 수증기량의 변화가 0.2-1.0 g/min까지는 burn-off%가 크게 증가하고 있으나 1.0 g/min 이상에서는 큰 변화를 나타내고 있지 않다. 즉 수증기량은 1.0 g/min 이상으로 공급하여도 활성화 반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며 본 실험에서는 수증기량의 공급은 전제실험에서 1.0 g/min으로 하였다.

3-2. 활성탄소 섬유의 제조

Fig. 3에 활성탄소섬유 제조시 활성화 온도 및 시간의 변화에 따른 burn-off%의 변화를 나타내었다. 800°C에서는 활성화 시간의 변화에 따라 burn-off%가 거의 직선에 가깝게 증가하는 경향을 보여주고 있으나 활성화 온도가 상승함에 따라 시간변화에 따른 burn-off%의 증가는 완만하게 증가하고 있다. 그러나 온도가 높아질수록 burn-off의 속도는 매우 빠르게 일어나며 950

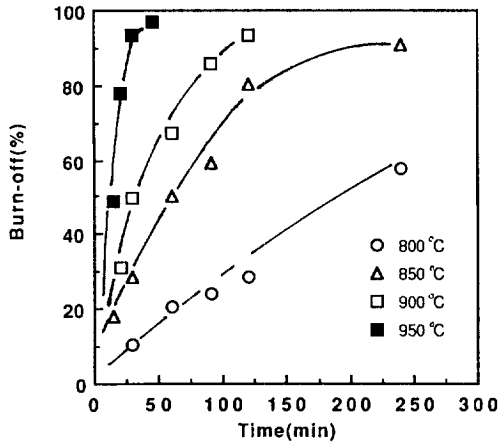


Fig. 3. Burn-off versus activation time at various activation temperature with steam.

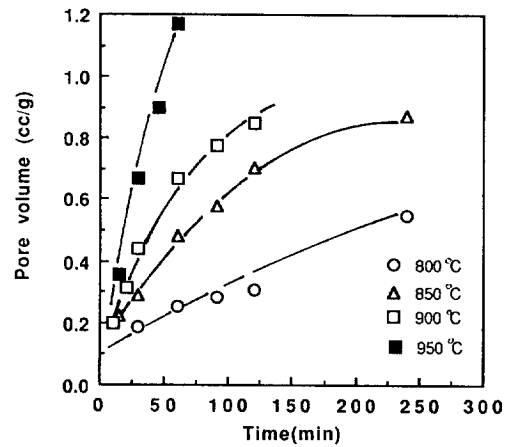


Fig. 5. Pore volume versus activation time at various activation temperature.

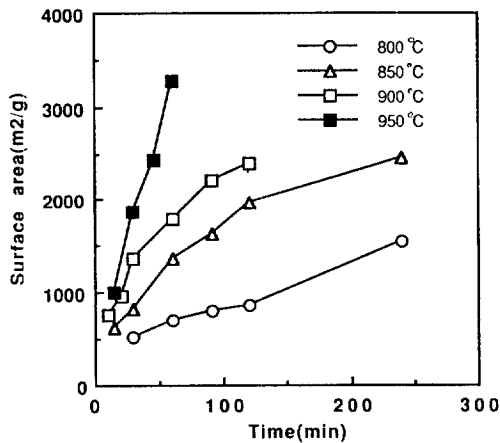


Fig. 4. Surface area versus activation time at various activation temperature.

℃에서는 60 min반응에 97%의 burn-off를 나타내어 실험이 끝난 후 felt형태는 존재하지 않았고 잔류 시료는 짧은 섬유형태를 유지하고 있었다. Burn-off는 수율과 직접적인 관련이 있는 것으로 원하는 특성의 활성탄소 섬유를 제조함에 있어서 가능한 한 burn-off%를 낮추는 것이 경제적인 측면에서 중요하므로 적절한 활성화 조건은 원하는 특성과 수율의 관계를 충분히 고려하여야 할 것이다.

Fig. 3의 결과는 이미 보고한 김 등[7]의 결과와 경향은 동일하나 수증기량, 원료의 차이로 인해 활성화 시간에 따른 burn-off의 실제값은 차이가 나타나고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 시료를 77 K에서 질소흡착으로 측정된 비표면적(S_{BET})을 활성화 시간에 대하여 나타낸

것이다. 비표면적의 변화는 Fig. 3의 burn-off의 변화와 같이 동일 온도에서는 시간의 증가와 함께 그리고 동일 시간에서는 활성화 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 전반적으로 비표면적은 높은 값을 나타내고 있다. 800℃에서 240 min처리한 시료의 경우 약 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지며 850℃에서는 90 min처리에서도 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가진다. $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 것은 활성화 온도가 높아질수록 시간이 단축되며 850℃에서 120 min 이상, 900℃에서는 90 min, 950℃에서는 45 min 이상 활성화시키면 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 활성탄소섬유를 제조할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 이것은 burn-off가 증가하므로 실제수율은 매우 낮아지는 문제점이 있다. 한편 Everett와 Paul[10]에 의해 하나의 원자두께를 가진 흑연층으로 이루어진 탄소 1 g이 가지는 이론적인 비표면적이 $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 이 정도의 구조를 가지는 탄소는 물리적인 특성을 가지고 존재하는 것이 어려운 것으로 보고된 것과 비교해 보면 950℃에서 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 것은 실제 비표면적이라고 보기는 어렵고 Pierce[11]와 Dubinin[12]의 제안과 같이 탄소의 표면을 질소가 단분자층으로 완전히 덮은 결과가 아니고 액체상태의 질소가 미세기공을 채우는데 따라서 높은 흡착량을 가진 결과에 의해서 이와 같이 높은 비표면적을 가지는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 이렇게 높은 비표면적의 값이 실제값으로 인정하기는 어렵지만 많은 미세기공이 발달되어 있으므로 이와 같은 높은 값을 나타내 주는 것으로 생각할 수 있다.

비표면적은 일반적으로 시판되고 있는 활성탄의 경우

Table 2. Comparison of specific surface area of activated carbon fiber

Sample	Burn-off (%)	S_{BET} (m^2/g)	S_T (m^2/g)	S_M (m^2/g)	S_{Ex} (m^2/g)
800-30	11	532	570	570	0
90	24	801	816	791	25
850-30	29	817	838	805	33
90	60	1625	1394	1371	23
120	80	1974	1667	1641	26
240	91	2458	2255	2204	51
900-20	31	886	887	876	11
30	49	1234	1101	1089	12
120	93	2397	2042	1965	77
950-15	49	1012	960	865	95
30	78	1877	1581	1487	94
60	97	3285	3502	2900	602

 S_T : Total specific surface area by t method S_M : Specific surface area of micropore by t method S_{Ex} : Specific surface area of mesopore or exterior surface by t method

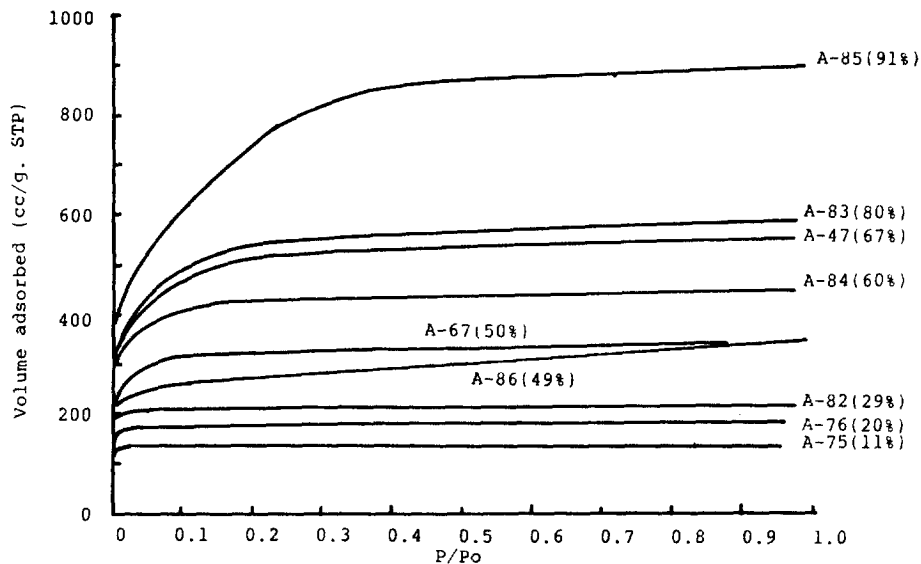
1,200 m^2/g 정도가 높은 수준에 속하는 것으로서 비표면적만으로 활성탄과 비교했을 때는 활성탄소섬유는 매우 뛰어난 흡착제의 특성을 가질 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 5는 위의 시료들의 총 세공부피를 활성화 온도 및 시간의 변화에 따라 표시한 것이다. 총 세공부피는 비표면적과 동일하게 활성화 시간이 길고 활성화 온도가 높을수록 증가하며 이는 활성화 반응이 진행됨에 따라

새로운 미세기공이 생성됨과 동시에 이미 생성된 미세기공의 크기가 커지는데 따른 결과로 생각할 수 있다. 그러나 활성탄의 경우처럼 중간크기의 기공(mesopore)가 다량 존재하는 경우에는 비표면적과 세공부피는 반드시 비례관계에 있지 못하다. 이는 비표면적에 크게 영향을 미치는 것이 미세기공(micropore)임에 반해 세공부피는 직경이 큰 중간크기의 기공(mesopore)이 많이 존재할수록 증가하기 때문이다. 따라서 앞에서 설명한 Fig. 4, 5의 결과는 비표면적과 총 세공부피가 비례관계에 있는 것으로 보아 mesopore의 생성보다는 새로운 기공이 생성됨과 동시에 기존 생성되어 있던 미세기공(micropore)의 기공크기가 일부 커진 것과 또한 섬유내부 깊숙히 까지 반응이 진행된 결과로 생각할 수 있다.

Table 2는 burn-off%의 변화에 따른 S_{BET} 와 t법으로 구한 미세기공 및 외부비표면적을 나타낸 것이다.

Burn-off%가 60%이하에서는 S_{BET} 가 t법으로 구한 총 비표면적 S_T 보다 작은 경향을 나타내고 있으나 그 이상에서는 S_{BET} 가 큰 값을 나타내고 있다. t법으로 구한 비표면적을 보면 전체 비표면적에 대한 미세기공(micropore)이 차지하는 것이 대부분인 것을 알 수 있으며 97%의 burn-off를 가지는 시료만이 전체 비표면적에 대해 약 17%의 외부 또는 중간크기기공에 의한 비표면적을 나타내고 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 비표면적과 세공과의 관계와 일치하는 것이다. 또한 Table 2에서 보면 유사한 burn-off를 가지는 시료들도 S_{BET} 및 S_T 의 차이가 있는 것을 알 수 있다. 위의 결과로 보면

**Fig. 6. Adsorption isotherm of nitrogen at 77 K for activated carbon fiber.**

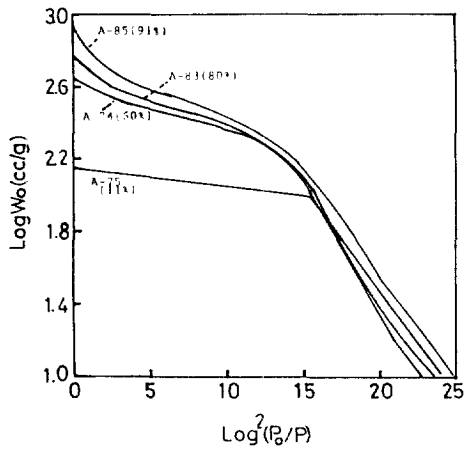


Fig. 7. DR-plots for activated carbon fiber.

burn-off%가 유사하여도 높은 활성화 온도에서 처리한 시료가 미세기공의 비표면적이 작고 또한 외부비표면

적이 큰 경향을 보여주고 있다. 이것은 활성화 온도가 높은 경우에는 미세기공뿐만 아니라 섬유의 외부표면에서 가스화 반응이 많이 진행되고 또한 중간크기의 기공(mesopore)가 생성된 결과로 생각된다.

3-3. 등온흡착선 및 기공분포

Fig. 6은 burn-off%의 차이가 있는 시료들에 대한 등온흡착선을 나타낸 것이다. Burn-off%에 관계없이 Type I의 형태를 보여주고 있다. Burn-off%가 증가하면서 변곡점(knee)부분이 넓어지는 것을 알 수 있다. 이 부분이 점차 넓어지는 것은 미세기공(micropore)의 분포가 넓어지거나 중간크기의 기공(mesopore)이 존재하는 것을 의미한다[13]. Fig. 6에서 보면 burn-off%가 49%인 A-86과 91%인 A-85는 다른 시료들이 상대압이 증가할 때 흡착량이 P/P_0 축과 평행하게 진행되는 것과는 달리 P/P_0 가 증가함에 따라 흡착량도 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 중간크기의 기공(mesopore)가 존재할 때 나타나는 현상으로 알려져 있다.

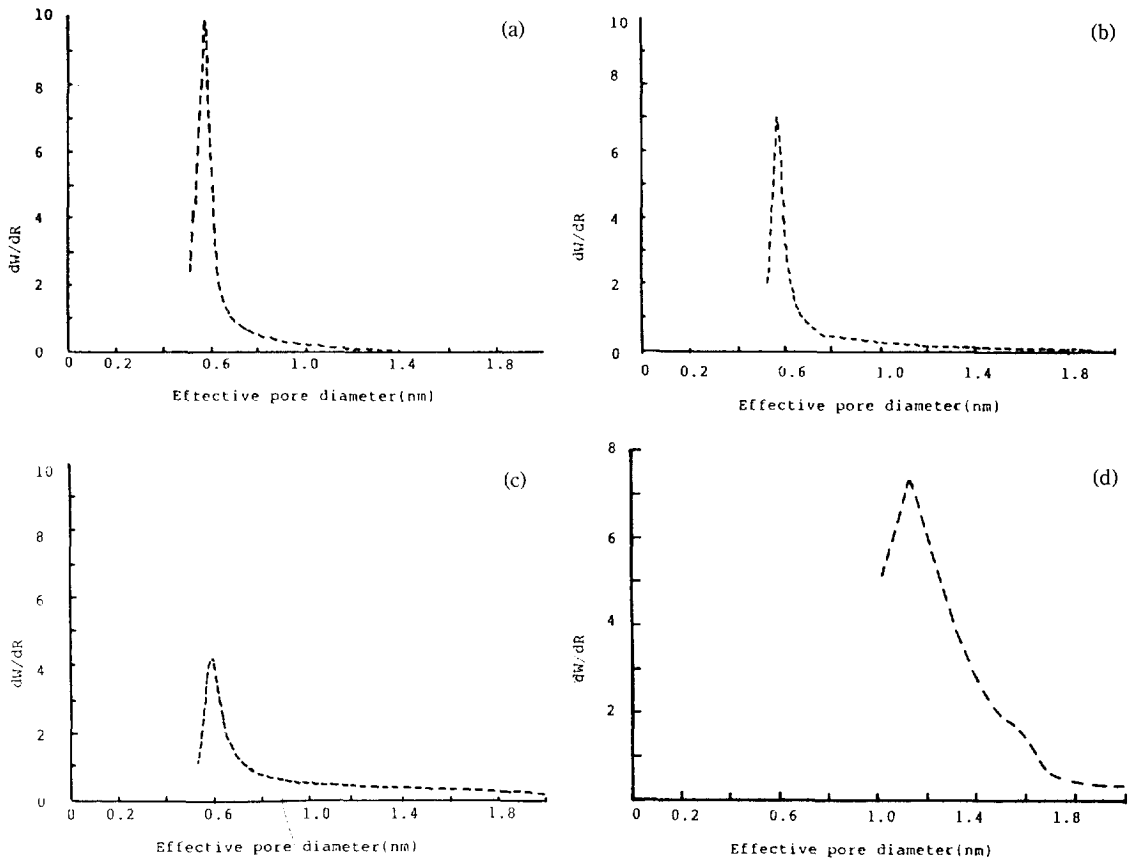


Fig. 8. Pore size distribution from Horwath-Kawazoe method.

(a) burn-off 28%, (b) burn-off 49%, (c) burn-off 80%, (d) burn-off 91%.

A-86과 유사한 burn-off%를 가지나 낮은 활성화 온도에서 처리된 시료인 A-67에서는 P/Po와 흡착량이 평행한 것과는 달리 A-86은 계속 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 앞서 Table 2에서 언급한 것과 같이 고온에서의 활성화는 섬유 외부의 가스화 반응이 동반된 데 따라서 미세기공(micropore)의 생성과 동시에 외부표면의 가스화 반응에 따라서 외부비표면적이 넓어진 관계로 등온흡착선의 차이가 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 몇 개의 시료를 Dubinin-Radushkevich[14] 식으로 도시한 것이다. 이 때의 P/Po의 적용범위는 0.1까지로 하였다. Linares-Solano[15]의 분류에 의하면 전체형태로 보면 Type A에 속하는 것으로서 이러한 형태는 burn-off%가 낮은 경우에 나타나거나 분자체(molecular sieve)에서 나타나는 것이다. 그러나 엄밀히 Type A에 속하는 것은 A-75로서 다른 시료들은 상대압이 높은 부분에서는 Type B의 형태를 나타내고 있다. 또한 burn-off%가 증가하고 상대압이 높을수록 편차가 심해지면 이것은 micropore의 분포가 넓어진 것에 의한 것으로 판단된다. 이와 같은 D-R식에 의한 작도결과는 매우 특이한 것으로 판단되며 특히 시료가 섬유형태이므로 활성탄과 같이 다양한 크기의 기공이 존재할 경우 상대압의 범위를 미세기공의 영역으로 판단되는 부분만 적용하는 것과는 달리 활성탄소섬유는 전체기공이 대개 미세기공으로 이루어져 있는 관계로 적절한 상대압을 결정하기는 어렵다.

Fig. 8은 burn-off%의 변화에 따른 세공분포의 변화를 Horwath-Kawazoe법[9]으로 구한 것이다. Burn-off가 29%일 때는 세공분포의 직경이 4-6 Å 사이에 매우 좁게 분포되어 있으나 burn-off%가 증가하면서 세공분포는 점차 넓어짐을 보여주고 있다. 특히 burn-off가 90%인 경우에는 중간크기의 기공(mesopore)도 상당히 존재하고 있음을 알 수 있다. 세공분포와 등온흡착선을 비교하여 보았을 때 등온흡착선에서 설명한 바와 같이 전체적으로 미세기공(micropore)이 대부분을 차지하고 있으며 입상활성탄 등의 알려진 기공분포와는 달리 매우 좁은 세공분포를 가지고 있다. 이러한 활성탄소섬유의 세공분포를 잘 조절하는 경우에는 분자체탄소로서도 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

핏치계 범용탄소섬유를 원료로 하여 수증기로 부활시킨 뒤 활성탄소섬유를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제조된 활성탄소 섬유는 BET법으로 측정한 결과 burn-off가 50%에서 1,500 m²/g 이상의 높은 비표면적을 가지는 것을 제조할 수 있었다.

(2) 동일한 burn-off에서는 고온에서 활성화시킨 시료가 저온에서 활성화시킨 시료보다 비표면적이 작으며 또한 외부비표면적이 차지하는 비율이 높았다.

(3) 등온흡착선은 burn-off%와는 관계없이 모두 Type I의 형태를 가지고 있었다.

(4) Horwath-Kawazoe법으로 측정한 기공의 분포는 매우 좁은 분포를 나타내었으며 burn-off%가 증가하면 기공의 크기분포가 넓어지는 경향을 보여주었다.

참고문헌

1. Lin, R. Y. and Economy, J.: *Applied Polymer Symposium*, **21**, 143(1973).
2. Economy, J. and Lin, R. Y.: *Applied Polymer Symposium*, **29**, 199(1976).
3. U. S Patent: 3,849,332(1974).
4. U. S Patent: 4,285,831(1981).
5. German Patent: DE 3,339,756 A1.
6. U. S Patent: 3,847,833(1974).
7. 김영옥, 고경렬, 박영태, 유승곤: *화학공학*, **30**, 347 (1992).
8. Ryu, S. K., Jin, H.-K., Rhee, B.-S. and Morinobu, E.: *Proc. 20th Conf. on Carbon*, Santa Barbara, USA, June, p. 286(1991).
9. Horwath, G. and Kawazoe, K.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **16**, 470(1983).
10. Everett, D. H. and Powl, J. C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 619(1976).
11. Pierce, C., Wiley, J. W. and Smith, R. N.: *J. Phys. Chem.*, **53**, 669(1949).
12. Dubinin, M. M.: *Q. Rev. Chem. Soc.*, **9**, 101(1955).
13. Rodriguez-Reiniso, F. and Linres-Solano, A.: *Physics and Chemistry of Carbon*, Vol. 21, p. 21, P. L. Walker Jr. ed., Dekker, N. Y.(1989).
14. Dubinin, M. M.: *Physics and Chemistry of Carbon*, Vol. 2, p. 51, P. L. Walker Jr. ed., Dekker, N. Y. (1968).
15. Linres-Solano, A: *Carbon and Coal Gasification*, p. 137 A. Moulijn, ed., Martinus Nijhoff, Dordrecht, Netherland(1986).