

KOH를 이용한 활성탄소섬유의 제조

김제영[†] · 이종규 · 홍익표 · 이성수*

산업과학기술연구소 환경에너지 연구부문

*포항제철(주)기술연구소

(1995년 6월 26일 접수, 1996년 5월 29일 채택)

Preparation of Activated Carbon Fiber by Chemical Activation with KOH

Je-Young Kim[†], Jong Gyu Lee, Ikpyo Hong and Sung Su Lee*

Energy & Env. Res. Div., RIST, P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea

*POSCO Res. Institute, Pohang 790-330, Korea

(Received 26 June 1995; accepted 29 May 1996)

요 약

안정화 Polyacronitrile(PAN) 섬유를 원료로 KOH를 이용하여 화학적 방법으로 활성탄소섬유를 제조하였다. KOH용액의 농도, 열처리온도의 변화에 따라 제조된 활성탄소섬유의 수율, 비표면적 및 원소분석을 조사하였다. KOH 농도 증가에 따라 비표면적이 증가하였고 열처리 온도는 800°C 이상에서 급격히 비표면적의 상승을 나타내었다. 물리적 활성화에 비해 수배의 수율이 향상되었다.

Abstract— Activated carbon fibers(ACF) were prepared from stabilized polyacronitrile(PAN) fiber by chemical activation with KOH. Yield, specific surface area and elemental content of ACFs with the different activation conditions such as concentration of KOH and heat treatment temperature were evaluated. The specific surface area of ACF was proportional to the concentration of KOH solution used for activation of ACF. The specific surface area of ACF increased remarkably above 800°C of heat treatment temperature. Yield of ACF which is chemically activated was improved several times compared to ACF which is activated physically.

Key words: PAN, ACF, Chemical Activation, KOH

1. 서 론

활성탄소섬유는 원료에 따라 핏치계, Polyacronitrile(PAN)계, 레이온계, 페놀계, 셀룰로오스계 등으로 구분되며 높은 비표면적과 빠른 흡, 탈착속도로 인해 최근에 주목받고 있는 탄소계 흡착제이다[1]. 이러한 활성탄소섬유는 석탄을 원료로 하는 활성탄에 비해 가격이 고가이어서 상업화가 활발하게 이루어지지 못하였으나 비교적 원료 가격이 싼 핏치계는 여러 가지 용도로 활용되어 상업화가 되어 있는 상태이다.

그러나 PAN계 활성탄소섬유는 아직도 원료가격면에서 불리한 입장에 있으나 최근에 원료에 함유된 질소의 함량이 높아져 이를 이용한 배가스의 탈황촉매로서 주목을 받고 있고 이에 대한 연구결과도 발표되고 있다[2, 3].

그러나 PAN계 활성탄소섬유의 제조법에 대해서는 아직까지 발표된 것이 드문 상태이며 이것은 활성탄소섬유의 원료로서 가격면에서 고려한 점도 있겠지만 활성탄을 제조하는 일반적인 방법인 수증기 또는 이산화탄소가스를 이용하는 물리적인 활성화법으로는 섬유의 굵기가 매우 가늘어 활성화의 어려움과 또한 수율이 낮은 것도 큰

원인이 되는 것으로 생각한다. 물리적 활성화법에 의해 높은 비표면적을 가지는 활성탄소섬유를 제조하기 위해서는 활성탄소제조법과 같이 850°C 이상의 온도가 요구되며[4] 이 온도에서 활성화하는 경우 섬유에 함유된 질소성분이 열분해에 의해서 다량 배출되어[5] 탈황촉매로서의 특징인 높은 질소함량을 기대하기 어렵다. 따라서 가능한 저온에서 활성화시킬 방법이 필요하다.

화학적인 활성화 방법은 물리적인 활성화법에 비해 활성화 온도가 낮으므로[6] 높은 수율과 비표면적 그리고 낮은 열처리 온도에서 활성화되므로 잔존하는 질소의 함량도 물리적인 활성화법에 비해 높아질 것으로 기대된다.

여러 가지 활성화제 중에서도 KOH는 K가 탄소와 중간화합물을 쉽게 형성하고 가열시에 K가 탄소내부로 확산하여 중간 간격을 넓혀주므로서 미세기공을 형성시켜주는 특성이 있으며 이를 응용하여 과잉의 KOH를 야자껍질이 원료인 탄소와 혼합하여 매우 높은 비표면적을 가지는 활성탄을 제조하고 그 반응기구에 대해서 설명한 보고도 있다[7, 8]. 그러나 섬유상 물질은 KOH의 고체와 혼합하는 방법으로는 섬유의 형태를 유지하기 어려운 점이 있다.

따라서 본 연구에서는 PAN계 활성탄소섬유를 저온에서 비표면적

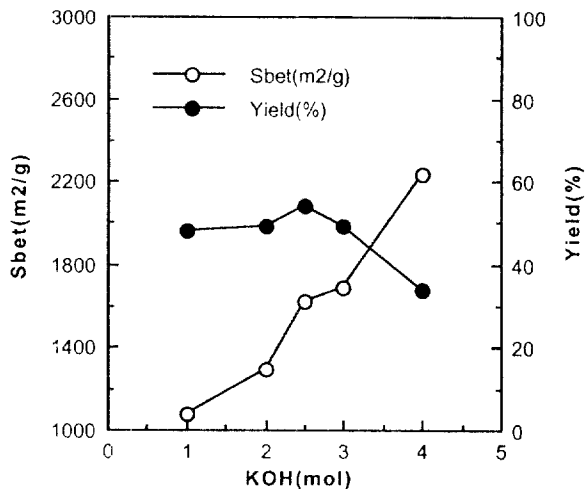


Fig. 1. Changes of specific surface area and yield with KOH concentration.

(HTT: 700°C, 15 min, 23 °C/min).

및 수율이 높고 그리고 잔존 질소함량을 높여주기 위해서 KOH를 이용하여 화학적 활성화에 의해 활성탄소섬유를 제조함에 있어서 섬유상태를 유지하고 또한 K의 탄소층간으로의 확산을 쉽게 하기 위해서 결정화가 이루어지지 않은 안정화섬유를 이용하여 제조조건에 따른 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 원료

본 실험에 사용된 원료는 영국 Courtell사의 PAN섬유로서 원사를 공기 중에서 안정화한 것을 실험의 시료로 사용하였다. 안정화 섬유의 원소분석 결과는 Table 1과 같다.

2-2. 활성탄소섬유 제조 및 특성조사

안정화 PAN섬유 2g을 200 ml KOH용액에 24시간 침적시킨 후 이를 100°C에서 건조한 다음 불활성 분위기에서 열처리를 하였다. 열처리된 시료는 물로 충분히 세척하여 섬유에 잔존하는 KOH를 제거하였으며 세척후 건조하여 비표면적 측정장치(Omnisorb 100, Coulter, USA)를 이용하여 77 K에서 질소를 흡착시켜 비표면적을 구하였고 열처리 전후의 무게차이로 수율을 계산하였다. 원소분석은 원소 분석장치(Heraeus CHN-O rapid)를 이용하였으며 산소는 계산치로 구하였다.

KOH용액의 농도는 1-4몰로 하였으며 열처리 온도는 600-900°C로 하였다. 이때의 승온속도는 23°C/min이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 안정화 섬유를 침적시킨 KOH용액의 농도 변화에 따라 제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 수율의 변화를 나타내었다. KOH 1몰 용액에서 침적시킨 후 제조한 활성탄소섬유는 1,100 m²/g의 비표면적을 나타내었으며 KOH용액의 농도가 증가함에 따라 제조된

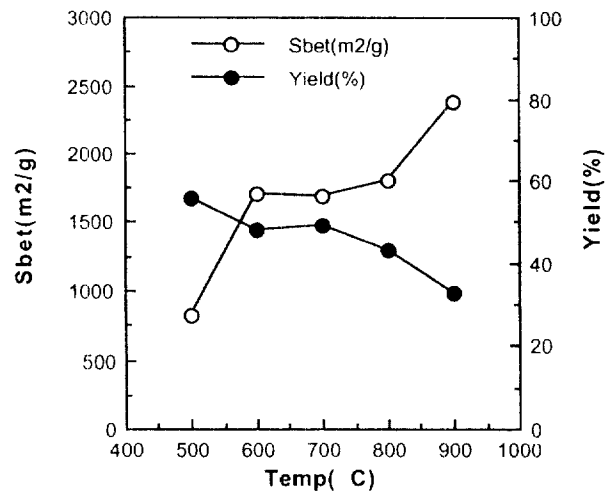


Fig. 2. Changes of specific surface area and yield with heat treatment temperature.

(time: 15 min, 23°C/min, 3M KOH)

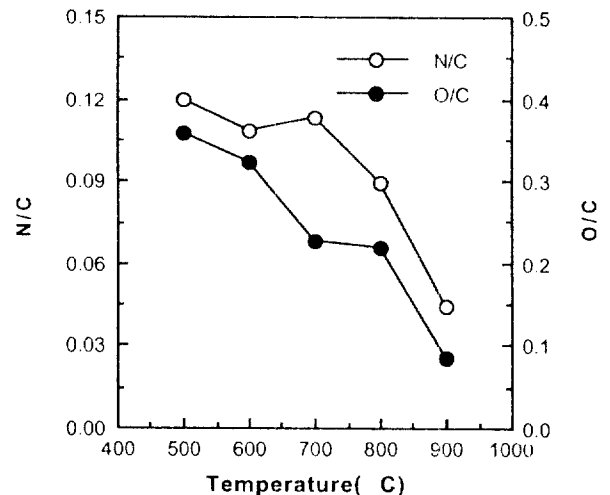


Fig. 3. Changes of N/C and O/C ratio with heat treatment temperature.

활성탄소섬유의 비표면적은 급격히 증가하는 경향을 보여주고 있다.

4몰 용액에서 침적한 후 제조한 활성탄소섬유는 2,230 m²/g의 높은 값의 비표면적을 가지고 있다. 비표면적이 KOH농도에 따라 증가하는 것과는 달리 수율은 3몰까지 큰 변화가 없이 약 50% 전후를 나타내나 4몰에서 처리한 시료의 경우 36%로 급격히 하락하고 있다. 동일한 안정화 섬유를 KOH용액에 침적시키지 않고 850°C에서 수증기로 30분간 활성화시킨 시료의 경우 비표면적은 780 m²/g이었고 수율은 13%였다.

이 결과와 비교해 보면 화학적 활성화 방법이 수율이 물리적 활성화에 비해 수배 이상 증가하는 것을 알 수 있고 또한 비표면적도 낮은 온도에서도 커지는 것을 알 수 있다. Ottawa[8] 등에 의해 제시된 KOH와 탄소의 반응모델에 의하면 탄소표면과 내부에 삼입된 KOH는 온도의 상승에 따라 탈수화반응을 하여 KOH가 K₂O로 변하고 일정온도 이상에서 K₂O는 금속 K원자로 환원되어 산소는 O₂ 또는 CO₂로 방출되며 K는 탄소내부로 온도상승과 함께 깊이 침투하므로서 탄소층간의 간격을 넓혀주므로서 탄소의 비표면적이 증가시킨다.

Table 1. Elemental analysis of stabilized PAN fiber

C	H	N	O(diff.)	N/C
64.2	4.38	11.7	19.72	0.156

것으로 되어 있다.

따라서 Fig. 1의 결과는 안정화 섬유이므로 표면이 탄화처리된 탄소섬유에 비해 결정화가 덜 형성되어 있어 KOH 용액의 농도가 증가함에 따라 탄소표면 및 내부로 삼입된 KOH의 양이 증가하고 열처리에 의해서 비표면적이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 수율은 3물까지 크게 변화하지 않는 것은 K_2O 의 환원에 의한 O_2 가 방출될 때 탄소와 반응하여 CO_2 로 방출되는 부분이 크지 않은 것에 따른 결과로 생각할 수 있다.

그러나 4물에서는 급격하게 수율이 감소하는 것은 KOH의 양이 많은 관계로 CO_2 로 손실되는 탄소의 양이 많아진 데 따른 결과로 보인다.

Fig. 2는 KOH농도 및 승온속도를 일정하게 유지하고 열처리 온도 변화에 따른 활성탄소섬유의 비표면적 및 수율의 변화를 나타낸 것이다.

열처리 온도가 500°C 에서는 비표면적이 $820\text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며 열처리 온도가 600°C 일 때는 비표면적이 약 $1,700\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 급격히 상승하였으며 700°C 에서는 600°C 와 동일한 수준의 비표면적을 나타내었다. 800°C 에서 열처리하였을 때는 $1,800\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내었고 900°C 에서는 다시 비표면적이 $2,400\text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 급격히 상승하고 있다. 수율은 500°C 에서 57%, 600°C 와 700°C 에서는 약 50% 그리고 800°C 및 900°C 에서 각각 43%와 33%를 나타내며 비표면적과는 반비례의 관계를 나타내고 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 것과 같이 탄소내에 삼입된 K가 온도가 상승함에 따라 탄소내부에서 활발히 움직여서 탄소내부의 층간간격을 넓혀주어 비표면적을 증가시키는 결과에 따른 것으로 생각되며 특히 500°C 와 800°C 이상에서는 이러한 움직임의 변화가 크게 달라지는 온도로 생각된다. 또한 수율이 800°C 에서 급격히 감소하는 것은 800°C 이상에서 K_2O 의 환원에 의해 생성되는 산소가 탄소와 반응하는 부분이 커진 데 따른 결과로 보인다. 이러한 온도에 의한 탄소의 산화반응은 핏치계탄소섬유를 수증기로 활성화하였을 때도 동일한 경향을 보여주었다[9].

Fig. 3은 Fig. 2에서 제조된 활성탄소섬유의 N/C 및 O/C의 변화를 나타낸 것이다. N/C의 변화는 700°C 이상의 온도에서 급격히 감소하나 O/C는 500°C 부터 온도상승에 따라 감소하고 있다. 활성탄소섬유 중 N은 섬유자체내에 포함되어 있는 원소이며 O는 안정화과정 및 KOH 침식에 따라 형성된 것으로서 N은 700°C 까지 분해되지 않고 남아있는 것이 많기 때문이고 O는 이와는 달리 표면에 부착되어 있는 것이므로 온도상승에 따라 탈착되어져서 서로 상이한 형태를

보이는 것으로 생각한다. 따라서 상기 결과들을 고려해 보면 PAN계 활성탄소섬유를 탈황촉매로 이용하기 위해서는 높은 질소함량의 활성탄소섬유가 요구되므로 700°C 정도의 온도에서 제조하는 것이 비표면적과 질소 함량을 고려할 때 적절할 것으로 판단되나 이에 대한 확인은 추후에 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

PAN계 안정화섬유를 원료로 하여 KOH를 이용한 화학적 방법으로 활성탄소섬유를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) KOH 농도가 높은 용액으로 처리한 시료일수록 비표면적이 높은 활성탄소섬유를 제조할 수 있었으며 수율은 이와는 달리 3물까지는 크게 변화하지 않고 약 50%로 물리적 활성화에 비해 매우 높은 값을 나타내었다.

(2) 열처리 온도에 따른 비표면적 및 수율의 변화는 800°C 까지 큰 변화를 나타내지 않았으나 800°C 이상에서는 비표면적이 급격히 증가하였고 또한 수율감소율도 커졌다. N/C, O/C는 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주었다.

참고문헌

1. 유승곤: 화학공업과 기술, **12**, 6(1994).
2. Mochida, I., Hirayama, T., Kisamori, S., Kawano, S. and Fujitsu, H.: *Langmuir*, **8**, 2290(1992).
3. 持田勲, 木佐森聖樹, 河野靜夫: 日本 化學會誌, **12**, 1429(1992).
4. 홍익표, 김제영, 이종규: 대한환경공학회 춘계학술발표회초록집, 248(1995).
5. Donnet, J. and Bansal, R. C.: "Carbon Fiber", Dekker, New York, NY, 23(1984).
6. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤元薫: "新版 活性炭", 講談社, 東京, 51 (1992).
7. Marsh, H., Murdie, N. and Edward, I.: "Chemistry and Physics of Carbon", Walker, P. L. Jr. and Thrower, P. A. ed., Dekker, New York, NY, **20**, 213(1987).
8. Otawa, T., Yamada, M., Tanibata, R. and Kawagami, M.: "Gas Separation Technology", Vansant, E. F. and Dewolfs, R. ed., Elsevier, New York, NY, 263(1990).
9. 김제영, 홍익표: 화학공학, **32**, 778(1994).