

메탄가스 저장용 활성탄 성형체의 제조 및 흡착특성

김명수[†] · 임정빈

명지대학교 화학공학과

(2000년 10월 25일 접수, 2001년 3월 17일 채택)

Preparation and Adsorption Characteristics of Monolithic Form of Activated Carbon for Methane Gas Storage

Myung-Soo Kim[†] and Jeong-Bin Yim

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received 25 October 2000; accepted 17 March 2001)

요 약

왕겨의 수산화칼륨 활성화에 의해 높은 비표면적과 세공용적을 갖는 활성탄을 제조하고, 단위체적당 충전밀도를 증가시키기 위하여 성형체로 제조하여 천연가스 저장용 흡착제로서의 기능을 조사해 보았다. 단위체적당 흡착되는 메탄가스의 에너지 밀도가 큰 성형체를 제조하기 위하여 실험 변수로 선정된 열처리 조건, 바인더의 함량, 바인더의 종류가 성형체의 세공 구조, 충전밀도 및 메탄 흡착량에 미치는 영향을 조사하였다. 페놀과 수용성 고분자 혼합물을 바인더로 사용하여 제조한 성형체의 비표면적은 열처리 전에는 173-575 m²/ml에서 열처리에 의해 451-678 m²/ml로 증가하였다. 수용성 고분자 혼합물을 바인더로 사용해서 제조된 성형체는 페놀과 수용성 고분자로 제조한 성형체에 비하여 충전밀도는 유사하나, 비표면적은 2배 정도 높게 얻어졌다. 특히 PVP와 PVA를 혼합하여 성형체를 제조하였을 때, 충전밀도는 0.47 g/ml, 비표면적은 2,150 m²/g (1,011 m²/ml)의 높은 값을 얻었고, 흡착된 메탄가스의 단위체적당 에너지 밀도가 124 v/v로 우수한 메탄가스 저장용 흡착제를 제조할 수 있었다.

Abstract – High surface area and high pore volume activated carbon was prepared by KOH activation of rice hull and a series of monolithic forms of the activated carbon were prepared to increase packing density and energy density of adsorbed methane gas per volume for natural gas storage. The effect of process variables such as heat-treatment condition, binder content, and binder type on the pore structure, packing density and methane adsorption was investigated. The surface areas of the monolithic forms prepared with the mixture of phenol and a water-soluble polymer increased from 173-575 m²/ml to 451-678 m²/ml by the heat treatment. In the case of monolithic forms prepared with the mixture of water-soluble polymers, the surface areas were about twice of those with the mixture of phenol and a water-soluble polymer, while their packing density was in the similar range. The monolithic forms with the mixture of PVP/PVA have high packing density of 0.47 g/ml and high surface area of 2,150 m²/g (1,011 m²/ml), resulting in high energy density of adsorbed methane gas per volume of 124 v/v.

Key words: Methane Gas Storage, Activated Carbon, Binder, Packing Density, Pore Structure

1. 서 론

최근 자동차의 연료로 사용되기 시작한 천연가스는 메탄을 주성분으로 하고, 불순물을 거의 함유하지 않은 청정연료로써 대도시 주변의 환경보전에 크게 기여할 수 있다[1]. LPG가스에 비하여 천연가스는 공기보다 가벼워 누출 시 쉽게 확산되고, 착화 온도가 높아 쉽게 연소되지 않아 안전성도 뛰어나다[2, 3]. 또한 천연가스는 불꽃조절이 용이하며 완전연소 및 직화 방식에 따른 열효율이 타 에너지에 비해 높아 매우 경제적인 연료이다. 가솔린, 경유와 같은 기존의 내연기관 연료는 연소될 때 질소산화물, 황산화물, 불완전 연소된 탄화수소 및 일산화탄소 등의

환경 오염물질을 발생시켜 대기 오염의 주 요인이 되고 있다. 따라서 선진국에서는 정부가 연료 생산업체와 자동차 업체에 강력한 배기가스 기준을 요구하여 보다 매연이 적은 천연가스 연료나 내연기관의 개발에 박차를 가하고 있고, 디젤자동차의 대체용으로써 천연가스를 연료로 하는 자동차의 증가가 예상되고 있다[4-6].

천연가스는 저장 방법에 따라 액화천연가스(LNG, liquid natural gas), 압축천연가스(CNG, compressed natural gas) 및 흡착천연가스(ANG, adsorbed natural gas)로 구분된다. LNG는 매우 낮은 온도(-162 °C)에서 액화시키므로 전환비용이 비싸고 저장용기를 항상 낮은 온도로 유지해야 하므로 대형용기에는 적용할 수 있지만 자동차용 소형용기에는 부적합하므로, 천연가스를 고압으로 압축시켜 사용하는 CNG방법이 주로 이용되고 있다. 하지만 CNG는 다단계 고압(200 atm이상)으로 충전

[†]E-mail: myungkim@mju.ac.kr

시킴으로, 충전비용이 비싸고 저장용기가 강철로 제작되어 무겁고 고가 일뿐만 아니라 위험성도 매우 크다. CNG 문제점의 해결방법으로 새롭게 연구되고 있는 것이 ANG로서, 흡착능이 우수한 흡착제에 메탄가스를 30-40 atm의 비교적 낮은 압력에서 흡착시켜 저장하였다가 상압에서 탈착시켜 연료로 사용하는 시스템을 말한다. 일단계 압축(40 atm 이하)으로 충전시키는 ANG는 CNG에서 요구되는 압력의 1/4-1/5 수준의 낮은 압력에서도 CNG에서 얻는 에너지 밀도를 달성할 수 있다. 따라서 자동차에 탑재하는 천연가스 연료를 보다 안전한 저장방법을 추구하는 과정에서, ANG는 매우 전망이 밝은 기술로서 알려지고 있다[5-7].

ANG에 사용될 수 있는 흡착제로 제올라이트, 활성탄소, 알루미나 및 실리카겔 등이 있으나, 활성탄소가 경제적이며 실질적으로 가장 큰 흡착능력을 보인다[8]. 활성탄은 보통 큰 비표면적과 다양한 세공의 분포를 가지고 있는데, 천연가스의 주성분인 메탄가스를 흡착시켜 보면 보통 비표면적이 클수록 흡착능력이 우수하지만, 상온과 40 atm의 조건에서 메탄가스의 저장은 세공직경이 20 Å 이하인 미세세공(micropore)에 국한되므로, 거대세공(macropore)과 중간세공(mesopore)의 발달을 억제하면서 미세세공은 잘 발달된 탄소재료가 개발되어야 한다[9-12]. 그러나 현재 국내외에서 산업적으로 생산되는 활성탄소의 대부분은 미세세공 용적이 상대적으로 크지 않아, 직접적으로 에너지 저장용 활성탄소로 활용하기가 어려운 문제점이 있다[14-16]. 이와 같이 기존의 활성탄 흡착제로는 ANG의 천연가스 저장능력이 CNG와 비교하여 상대적으로 낮으므로 높은 비표면적을 갖는 흡착물질의 개발이 필요하다. 그리고 일반적으로 활성탄은 낮은 충전밀도로 인하여 단위질량당 에너지 밀도는 높지만 단위체적당 에너지 밀도가 낮기 때문에, 에너지 밀도를 극대화하려면 충전밀도를 높이는 것이 바람직하다[7, 15].

본 연구에서는 국내에 부존량이 풍부하며 값이 싼 왕겨를 이용하여 메탄가스의 저장에 적합한 탄소 흡착제를 얻기 위하여, 활성화제로 KOH를 이용하여 높은 비표면적과 미세세공이 잘 발달한 활성탄을 제조하여 보았다. 또한 충전밀도를 증가시키기 위하여 활성탄에 여러 가지 바인더를 첨가하여 성형체를 제조하였고, 바인더 함량, 바인더의 종류와 열처리 조건에 따른 성형체의 비표면적, 세공분포 및 메탄가스 흡착량을 측정하여 메탄가스 저장체로의 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 활성탄 제조

왕겨를 증류수로 여러 번 세척하여 잔유 도정물질을 제거하고 오븐에서 건조시킨 후, 튜브형 전기로(직경: 80 mm, 길이: 100 cm)에 넣고 질소를 100 ml/min으로 흘려보내면서 상온에서 700 °C까지 10 °C/min으로 승온시키고 700 °C에서 2 hr 동안 탄화시켰다. 탄화 왕겨 50 g을 최적의 약품 첨가비인 KOH : 탄화왕겨(4 : 1)[19]로 KOH 수용액에 침적시킨 후, heating plate에서 건조시키고 알루미나 보트에 담아 질소를 100 ml/min으로 흘려보내면서 850 °C까지 10 °C/min으로 승온시키고 이 온도에서 3 hr 유지하면서 활성화시켰다. 활성화 후 활성탄에 잔존해 있는 KOH를 회수하기 위하여 100 °C로 가열한 증류수로 여러 번 세척하고, 오븐에 넣어 건조시켜 활성탄을 제조하였다.

2-2. 성형체의 제조

주 바인더로 사용한 페놀수지는 값이 싸고 열 안정성이 높아 coal tar pitch와 같이 활성탄 성형체 제조에 널리 쓰이고 있다. 그러나 이러한 바인더는 상온에서 접착성이 없기 때문에 높은 온도에서 경화시키거나, 상온에서 접착성을 갖는 녹말 또는 당밀을 첨가하여 사용해야 한다[10]. 본 연구에서는 성형체를 상온에서 제조하기 위하여 바인더로 많이 사용되는 수용성 고분자를 페놀 수지에 첨가하여 성형체를 제조하였다. 분쇄된 활성탄 1.5 g에 대하여 계산된 10 wt% PVP(polyvinylpyrrolidone),

1 wt% CMC(carboxy methyl cellulose), 10 wt% 녹말을 각각 적당량의 물에 용해시킨 용액을, ethyl alcohol에 활성탄 질량의 30-50 wt%에 해당하는 페놀수지(resol : novoloc = 2 : 1)를 용해시킨 용액에 혼합하였다. 혼합한 용액을 분말 활성탄에 첨가하여 충분히 교반시킨 후, 60 °C 이하의 온도로 가열하면서 교반하여 성형에 필요한 약간의 수분만이 남도록 건조한다. 원통형 mold(단면적: 3.79 cm²)를 이용하여 750 atm의 압력으로 가압·성형을 하고, 150 °C에서 12 hr 이상 경화시켰다. 페놀수지는 열분해 과정에서 많은 양의 char를 발생시키고 300-600 °C에서 대부분의 가스가 방출된다고 알려져 있어[17], 성형체의 바인더 내에 세공을 조성시켜 흡착 성능을 증가시키기 위하여 상온에서 500 °C까지는 10 °C/min, 500에서 700 °C 및 800 °C까지 1 °C/min으로 승온시켜 열처리하였고, 또 다른 방법으로 상온에서 700 °C 및 800 °C까지 2 °C/min 승온시켜 온도를 유지하면서 1 hr 열처리 하였다.

페놀을 첨가하지 않고 수용성 고분자 PVP, CMC, PVA(polyvinyl alcohol) 및 monomer로서 n-butyl acrylate에 유화제와 개시제를 투입하여 seed 유화중합을 통해 합성한 PBA(polybutyl acrylate)를 물에 용해하고, PVDF(polyvinylidene-fluoride)는 NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone)에 용해하여 활성탄 1.5 g에 대하여 두 가지 바인더를 종류별로 5 wt%씩 혼합하여 활성탄에 첨가하였다. 높은 압력으로 제조시 성형체가 부서지는 경향을 보여 각 바인더 별로 2,000-3,400 atm의 압력으로 가압·성형하고 100 °C에서 건조하여 성형체를 제조하였다.

2-3. 흡착 실험(메탄가스 저장실험)

메탄가스 흡착량의 측정은 정용흡착법으로 수행하였다. 실험장치는 성형체 시료를 넣고 가스의 흡착이 이루어지는 흡착용기와 기체를 일정량만큼 공급해 주기 위한 기체 공급용기로 이루어져 있다. 각 용기 내의 압력은 pressure transducer(μ Digit User, GLA Elettronica)를 사용하여 측정하였다. 흡착용기에 활성탄 성형체를 약 5 g을 넣고, dead volume은 흡착용기에 헬륨을 채움에 의해 측정하였다. 모든 시료는 흡착단계로 들어가기 전에 성형체가 들어있는 흡착용기를 200 °C 온도로 가열하면서 3 hr 동안 진공 펌프로 탈착시켜 전처리 하였다. 전처리가 끝난 후 진공상태에 있는 흡착용기 내부의 온도를 상온으로 유지시키며 기체 공급용기에는 메탄가스를 충전시켰다. 기체 공급용기의 초기 압력을 기록하고 순간적으로 밸브를 개폐하여 기체 공급용기로부터 흡착용기로 메탄가스를 공급하였고, 흡착용기의 압력이 평형 상태에 도달하면 그때의 압력을 기록하였다. 단계적으로 5 atm씩 압력을 높여가며 측정 압력이 40 atm에 도달할 때까지 반복하면서 발생하는 압력변화로부터 활성탄 성형체의 메탄가스 흡착량을 계산하였다.

2-4. 물성 측정

시료의 비표면적 및 세공구조는 자동흡착장치(Autosorb-1)를 사용하여 77 K에서 N₂ 가스 흡착자료로부터 구하였다. 비표면적은 P/P₀를 0.075, 0.1, 0.125로 잡고 BET식으로 구했으며, 미세세공의 부피 및 세공분포(pore size distribution)는 Horvath-Kawazoe(HK)식에 의해 계산되었고, 중간세공과 거대세공의 부피 및 분포는 Barrett, Joyner 및 Hallenda(BJH) 방법으로부터 계산되었다[18]. 성형체의 표면에 존재하는 세공구조와 입자의 충전 상태를 알아보기 위해 SEM(Steroscan Lerca Model 440)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리 조건이 성형체의 물성에 미치는 영향

실험방법에서 주어진 최적의 제조조건에서 단위 질량당 비표면적이 2,450 m²/g이고, 세공용적이 1.5 ml/g 이상인 잘 발달된 세공구조를 갖는 왕겨 활성탄을 생산하였고, 본 연구의 성형체 제조에 사용하였다. 열처

Table 1. The effect of heat-treatment procedure on surface area, pore volume and packing density of monolithic forms binding with 10 wt% PVP and 40 wt% phenol

Heat treatment	Packing density (g/ml)	Packing density after heat-treatment(g/ml)	Specific surface area (m ² /g)	Volumetric surface area (m ² /ml)
No heat treatment		-	818	496
~500 °C: 10 °C/min, 500-700 °C: 1 °C/min	0.5	0.42	1481	622
~700 °C: 2 °C/min		0.4	1331	532
~500 °C: 10 °C/min, 500-800 °C: 1 °C/min		0.38	1358	516
~800 °C: 2 °C/min		0.37	1408	521

리 과정에서 페놀수지가 열분해하여 성형체가 부서지는 것을 방지하기 위하여 페놀함량 40 wt%에, 여러 가지 수용성 고분자 중 가장 높은 비표면적을 보였던 PVP 10 wt%를 첨가하여 제조한 성형체를 열처리하였다. 승온 속도를 변화시키면서 700 °C와 800 °C에서 1 hr 동안 열처리한 성형체의 비표면적 및 세공용적의 변화를 Table 1에 나타내었다. 열처리에 의해 단위 질량당 비표면적은 818에서 1,400 m²/g 수준으로 크게(약 70%) 증가하였으나, 열처리에 의한 저 분자량 물질의 방출로 인하여 충전밀도가 약 20% 정도 감소하여 단위체적당 비표면적은 4-25% 증가하였다. 열처리 방법에 따른 단위질량당 비표면적은 1,330-1,480 m²/g의 범위에서 뚜렷한 경향이 없었으나, 충전밀도는 승온속도에 반비례하는 경향을 보여 1 °C/min의 경우가 2 °C/min보다 높았고, 처리온도도 700 °C보다 800 °C에서 열처리하였을 때가 더 많은 저 분자량의 물질이 방출되어 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 상온에서 500 °C까지는 10 °C/min, 500-700 °C는 1 °C/min로 승온시키는 열처리 조건에 의해 형성된 성형체에서 높은 충전밀도와 페놀수지에 세공이 생성되면서 추가로 형성된 비표면적에 의해 단위체적당 비표면적이 622 m²/ml으로 가장 높게 얻어졌다.

3-2. 페놀 첨가량이 성형체의 물성에 미치는 영향

높은 충전밀도를 가진 흡착제에서 메탄의 단위체적당 흡착량이 크게 되므로 충전밀도를 증가시키기 위하여, 페놀의 함량과 세 가지 수용성 고분자의 종류에 따라 제조한 성형체의 충전밀도, 비표면적 및 메탄 흡착량을 Table 2, 3 및 4에 나타내었다. 수용성 고분자의 첨가량이 증가됨에 따라 비표면적은 감소되기 마련이므로, 상온에서 성형체를 제조하기 위한 각 수용성 고분자별로 최소 함량인 PVP 10 wt%, CMC 1 wt% 및 starch 10 wt%를 첨가하였고, 페놀의 함량을 30-50 wt% 범위에서 변화시켰다. 열처리는 앞에서 가장 높은 단위체적당 비표면적을 보인 500 °C까지는 10 °C/min, 500-700 °C는 1 °C/min로 승온시키는 방법을 선택하였다.

충전밀도는 성형체의 질량을 원통형 모양의 성형체의 부피를 구한 후 나누어 계산하였는데, 페놀의 함량에 따라 0.39-0.57 g/ml의 범위를 나타냈고, 성형체중 가장 높은 충전 밀도는 PVP 10 wt%와 페놀 50 wt%로 제조한 성형체에서 얻어졌다. 성형체의 단위질량당 비표면적 및 세공용적은 바인더의 함량증가에 따라 감소하였고, 페놀의 함량 40 wt% 이상에서 단단한 성형체를 제조할 수 있었다. CMC 1 wt%와 페놀로 제

Table 2. Effect of phenol content on surface area, pore volume and packing density of monolithic forms binding with 10 wt% PVP and x wt% phenol

Phenol contents (wt%)	Packing density (g/ml)	Packing density after heat treatment(g/ml)	Volumetric surface area(m ² /ml)	Volumetric surface area after heat-treatment(m ² /ml)	Micropore volume (ml/g)	Meso & macro pore volume(ml/g)	Methane capacity (ml/ml)
30	0.47	0.40	575	678	0.7168	0.4119	83
35	0.47	0.41	536	617	0.6587	0.3943	80
40	0.5	0.42	442	622	0.6439	0.3660	79
45	0.53	0.43	360	583	0.5656	0.3153	80
50	0.57	0.48	258	575	0.4994	0.3038	77

Table 3. Effect of phenol contents on surface area, pore volume and packing density of monolithic forms binding with 1 wt% CMC and x wt% phenol

Phenol contents (wt%)	Packing density (g/ml)	Packing density after heat treatment(g/ml)	Volumetric surface area(m ² /ml)	Volumetric surface area after heat treatment(m ² /ml)	Micropore volume (ml/g)	Meso & macro pore volume(ml/g)	Methane capacity (ml/ml)
30	0.39	0.33	507	524	0.6689	0.3594	68
35	0.4	0.34	397	498	0.6477	0.3494	65
40	0.43	0.37	322	512	0.6085	0.3185	69
45	0.47	0.39	311	472	0.5182	0.3044	62
50	0.50	0.41	258	413	0.4323	0.2341	59

Table 4. Effect of phenol content on surface area, pore volume and packing density of monolithic forms binding with 10 wt% starch and x wt% phenol

Phenol contents (wt%)	Packing density (g/ml)	Packing density after heat treatment(g/ml)	Volumetric surface area(m ² /ml)	Volumetric surface area after heat treatment(m ² /ml)	Micropore volume (ml/g)	Meso & macro pore volume(ml/g)	Methane capacity (ml/ml)
30	0.41	0.34	468	533	0.6696	0.3774	70
35	0.45	0.35	418	519	0.6300	0.3582	67
40	0.48	0.37	389	493	0.5428	0.3082	69
45	0.5	0.39	286	481	0.5535	0.2793	63
50	0.54	0.41	173	475	0.4988	0.2722	65

조한 성형체가 열처리 전에는 높은 단위질량당 비표면적을 나타냈지만, 열처리 후에 증가되는 비표면적은 다른 바인더에 비해 작았고, 녹말 10 wt%와 페놀로 제조한 성형체는 열처리에 의해 단위질량당 비표면적이 가장 높게 증가였지만 낮은 충전밀도로 인하여 단위체적당 비표면적이 크지 못했고, PVP 10 wt%와 페놀로 제조한 성형체가 높은 충전밀도로 인해 단위체적당 비표면적이 가장 높았다. 전체적으로 열처리에 의해 단위체적당 비표면적은 PVP/페놀에서 81-317 m²/ml, CMC/페놀에서 17-190 m²/ml, 녹말/페놀로 제조한 성형체에서 65-278 m²/ml 증가되었다.

40 atm에서의 메탄가스 흡착량을 비교하여 보면, 메탄가스가 중간 및 거대세공에는 잘 흡착이 되지 않고 미세세공에 주로 흡착이 되는 것으로 알려진 바와 같이[10-12], 미세세공 용적이 비슷한 녹말/페놀로 제조한 성형체와 CMC/페놀로 제조한 성형체는 거의 비슷한 흡착량을 보였다. 미세세공이 상대적으로 발달한 PVP/페놀로 제조한 성형체에서 메탄가스 흡착량이 77-83 ml/ml로 비교적 높게 얻어졌다. 그러나 상업적 적용기준으로 알려진 150 ml/ml[2]에는 크게 미치지 못했는데, 열처리에 의해 단위질량당 비표면적은 증가했지만 상대적으로 충전밀도의 감소로 인하여 단위체적당 비표면적은 크게 증가하지 않았기 때문이다.

3.3. 바인더 종류가 성형체의 물성에 미치는 영향

성형체의 열처리에 의해 증가되는 단위체적당 비표면적이 적어 열처리 공정을 거치지 않고 상온에서도 점착성이 우수하고 높은 충전밀도와 비표면적의 특성을 나타내는 수용성 고분자를 바인더로 선택하여 종류에 따른 충전밀도, 세공구조 및 메탄 흡착량의 영향을 조사하였다. 바인더로는 PVP, CMC, PVA, PVDF, PBA를 사용하였으며, PVP는 비표면적이 높은 성형체를 제조할 수 있지만 상대적으로 충전밀도가 떨어졌고, PVA는 이와 반대의 성질을 나타내었으므로, 한 종류로 제조한 성형체와 두 종류 바인더를 혼합하여 제조한 성형체의 충전밀도 및 비표면적을 Table 5에 나타내었다. 두 종류 바인더로 제조한 성형체는 한 종류 바인더로 제조한 성형체보다 충전밀도는 증가하고 비표면적은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 성형체 제조과정에서 molding 압력을 증가함에 따라 충전밀도를 증가시킬 수 있지만 PVP로 제조한 성형체는 높은 압력을 가하면 molding 과정에서 쉽게 부서지는 경향을 보였으므로, 점착성이 우수한 PVA를 혼합함으로써 PVP만을 사용한 경우 보다 높은 압력에서 제조할 수 있기 때문에 충전밀도를 증가시킬 수가 있었다. PVDF로 제조한 성형체는 충전밀도는 높지만 공기 중에 방치하면

수분을 흡수하여 쉽게 부서지기 때문에 다른 바인더를 혼합함으로써 부서짐을 방지할 수가 있었다. 두 가지 종류의 바인더를 각각 5 wt%씩 혼합하여 성형체를 제조하여 각 바인더 종류에 따른 비표면적 및 충전밀도를 Table 6에 나타내었다. 다른 바인더에 PVDF를 첨가하여 제조한 성형체는 충전밀도가 증가하였고, PBA는 다른 바인더와 혼합하여 성형체를 제조하면 충전밀도가 오히려 감소하였다. 이것은 PVP 및 PVDF에 비해 PBA는 상온에서 빠르게 경화되므로, PBA가 도입된 성형체는 건조과정 중에 경화가 진행되어 조밀한 충전상태를 이루기 어려워서 충전밀도가 감소하는 것으로 판단되었다. 고분자 종류 별로 제조한 성형체의 충전밀도는 0.47-0.57 g/ml의 범위를 보였으며, CMC(5 wt%)와 PVDF(5 wt%)로 제조할 경우 충전밀도는 0.57 g/ml로 가장 높았고, PVP(5 wt%)와 PVA(5 wt%)로 제조한 성형체는 충전밀도는 0.47 g/ml로 떨어졌지만 단위질량 당 비표면적이 2,150 m²/g으로 제조된 성형체 중 가장 높았다. 40 atm에서의 메탄가스 흡착량은 PVP(5 wt%)와 PVA(5 wt%)로 제조한 성형체에서 124 ml/ml로 가장 높은 값을 보였다.

바인더를 첨가하지 않은 왕겨 활성탄 분말, 페놀 첨가 바인더 중 비

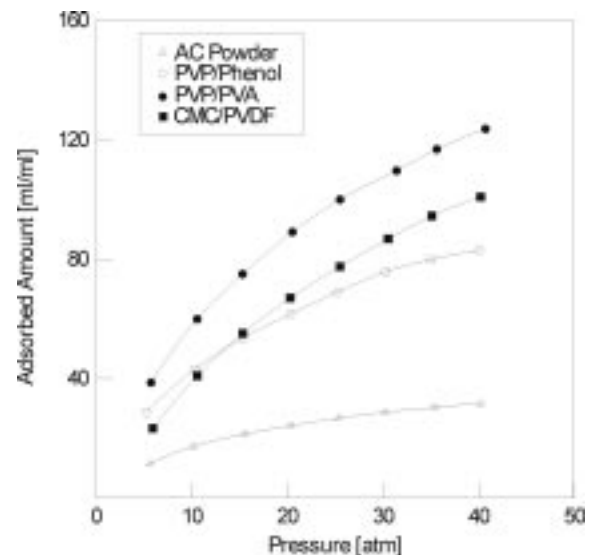


Fig. 1. Methane adsorption isotherm of monolithic forms with various binders.

Table 5. Effect of binder mixture on surface area and packing density

Binder contents (wt%)	Packing density (g/ml)	Specific surface area (m ² /g)	Binder contents (wt%)	Packing density (g/ml)	Specific surface area (m ² /g)
CMC 5 wt%	0.43	2093	CMC/PVA 10%	0.47	1820
PVDF 5 wt%	0.54	1891	CMC/PVDF 10%	0.57	1762
PVP 10 wt%	0.36	2148	PVP/PVA 10%	0.47	2150
PVA 10 wt%	0.46	1979	PVP/PVDF 10%	0.49	1474
PBA 10 wt%	0.49	1970	PBA/PVDF 10%	0.47	1890

Table 6. Effect of various binders on surface area, pore volume and packing density

Binder contents (5+5 wt%)	Packing density (g/ml)	Specific surface area (m ² /g)	Micropore volume (ml/g)	Meso & macro pore volume(ml/g)	Methane capacity (ml/ml)
AC Powder	0.23	2449	1.035	0.5421	61
PVP/PVA	0.47	2150	0.9152	0.4171	124
CMC/PVA	0.47	1820	0.8621	0.3277	101
PBA	0.49	1970	0.8473	0.3745	121
CMC/PVDF	0.57	1762	0.7486	0.3759	101
PVP/PVDF	0.49	1474	0.6262	0.3396	56
PBA/PVDF	0.48	1890	0.8067	0.3935	78

Table 7. Effect of carbon precursors on surface area, pore volume and packing density of monolithic forms binding with PVP(5 wt%)/PVA(5 wt%)

Precursor	Surface area of activated carbon(m ² /g)	Surface area of monolithic form(m ² /g)	Micropore volume (ml/g)	Meso & macro pore volume(ml/g)	Packing density (g/ml)	Methane capacity (ml/ml)
Rice hull	2450	2150	0.9152	0.4171	0.47	124
Phenol resin(BP-20)	1929	1257	0.6142	0.0262	0.61	101
Coconut shell(YP-17)	1566	1325	0.5685	0.1445	0.59	92
Charcoal(COM)	1043	887	0.3996	0.3842	0.48	55

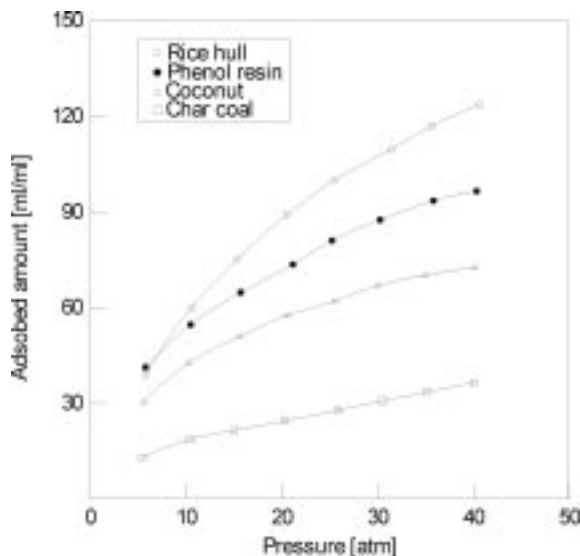
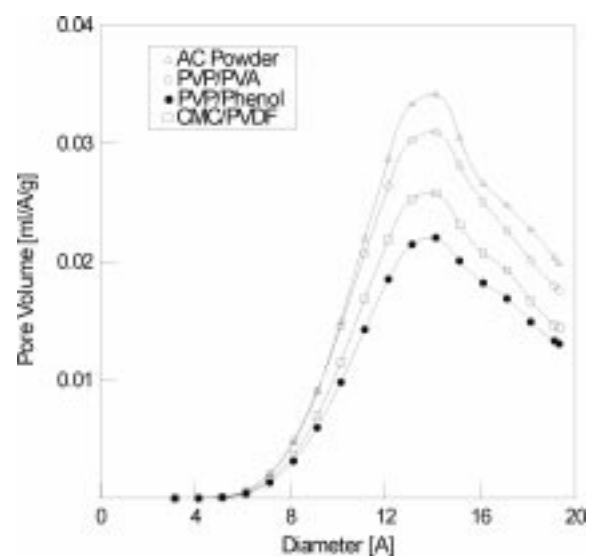
교적 메탄 흡착능력이 우수하였던 PVP(10 wt%)/폐놀로 제조한 성형체 및 수용성 고분자 혼합물을 바인더로 제조한 성형체 두 종류의 메탄 흡착등온선을 Fig. 1에 비교하였다. 왕겨 활성탄 분말은 충전밀도가 작아 단위체적당 메탄가스의 흡착량이 매우 떨어졌고, PVP(10 wt%)/폐놀로 제조한 성형체는 바인더의 함량이 수용성 고분자로 제조한 성형체에 비해 너무 많아 충전밀도는 비슷하였지만 미세세공 용적이 적어 메탄가스 흡착량에서 낮은 값을 보였다. PVP(5 wt%)/PVA(5 wt%)로 제조한 성형체는 Table 6에 나타난 것처럼, PVP의 첨가로 충전밀도는 높은 값을 보인 PVDF에 비해 다소 낮지만, 상대적으로 직경이 20 Å이하인 미세세공 용적이 높아 단위체적당 가장 높은 메탄가스 흡착량을 나타내었다. 메탄 흡착량은 20 atm까지는 빠르게 증가하다가 압력이 높아질수록 점점 증가량이 완만해지는 경향을 보이는데, 메탄가스가 미세세공에 주로 흡착되는 것으로 설명할 수 있었다[20]. PVP(10 wt%)/폐놀로 제조한 성형체가 CMC(5 wt%)/PVDF(5 wt%)로 제조한 성형체보다 10 atm까지는 더 높은 흡착량을 나타내었고, 높은 압력에서는 낮은 흡착량을 보였다. 이것은 Table 2와 6에 나타난 것과 같이 PVP(10 wt%)/폐놀의 경우가 CMC(5 wt%)/PVDF(5 wt%) 보다 총 미세세공 용적은 작지만, 미세세공 중 상대적으로 작은 초미세세공이 발달한 것으로 설명할 수 있었다.

흡착능력이 우수하여 전기 이중층 캐패시터(electric double layer capacitor)의 분극성 전극재의 원료로 사용되고 있는 coconut shell계 분말 활성탄(YP-17, Kuraray Chemical, Japan), phenol계 분말 활성탄(BP-20, Kuraray Chemical, Japan) 및 charcoal계 범용 활성탄(COM, Showa Chemical, Japan)에 가장 우수한 메탄의 흡착특성을 보였던 PVP(5 wt%)/PVA(5 wt%) 바인더를 사용하고 같은 조건으로 성형체를 제조하여 왕겨 활성탄의 경우와 특성을 비교하였다. 비표면적, 세공용적, 충전밀도 및 메탄의 흡착량은 Table 7에, 메탄의 흡착등온선을 Fig. 2에 나타내었다. 왕겨 활성탄

과 COM의 충전밀도는 0.47-0.48 g/ml로 비슷하였고, YP-17과 BP-20의 충전밀도는 0.59-0.61 g/ml로 왕겨 활성탄에 비하여 높은 값을 나타내었다. 이것은 전구체인 원료에 따라 형성되는 탄소구조의 치밀한 정도가 다르기 때문이며, 왕겨 활성탄으로 제조된 성형체가 상대적으로 충전밀도는 떨어지지만 바인더 첨가에 따른 비표면적의 감소 측면에서는 유리하게 작용한 것으로 판단되었다. 즉 비교적 높은 비표면적과 가장 높은 충전 밀도를 보였던 BP-20의 경우 바인더 첨가로 원래 비표면적의 35%가 감소된 것에 비하여, 왕겨 활성탄은 12% 정도만 감소되어 성형체에서 월등하게 높은 비표면적을 나타내었고, 결과적으로 가장 우수한 메탄 흡착능력을 보였다. BP-20은 YP-17보다 성형체의 비표면적은 낮았지만 중간 및 거대세공에 비하여 미세세공이 상대적으로 발달하여 더 높은 메탄 흡착량을 나타냈다. 따라서 중간 및 거대세공 용적보다 미세세공 용적이 발달한 성형체가 더 높은 메탄 흡착량을 보인다는 것을 확인할 수가 있었고, 미세세공 용적이 상대적으로 컸던 왕겨 활성탄이 다른 상업용 활성탄에 비해 높은 메탄 흡착량을 나타내어 메탄 저장체로서 가장 우수한 특성을 보였다.

3.4. 세공 분포

폐놀과 수용성 고분자를 첨가하여 제조한 성형체의 크기별 세공용적을 Table 2, 3 및 4에, 수용성 고분자 두 종류를 5 wt%씩 혼합하여 제조한 성형체는 Table 6에 나타내었다. 폐놀과 수용성 고분자를 첨가하여 제조한 성형체는 바인더의 함량 증가에 따라 세공용적이 감소하였고, 미세세공의 감소가 중간 및 거대세공보다 심하였다. PVP/폐놀의 경우가 세공용적의 감소량이 상대적으로 적어 비교적 높은 메탄 흡착량을 나타내었다. 수용성 고분자 혼합물로 제조한 성형체에서는 수용성 고분자/폐놀의 경우에 비하여 전체적으로 세공용적이 크게 얻어졌고, 특히 미세세공 용적이 큰 값을 나타냈다. PVP/PVA로 제조한 성형체는 바인

**Fig. 2. Methane adsorption isotherm of monolithic forms prepared from various carbon precursors binding with PVP/PVA.****Fig. 3. Micropore size distribution of various monolithic forms by HK method.**

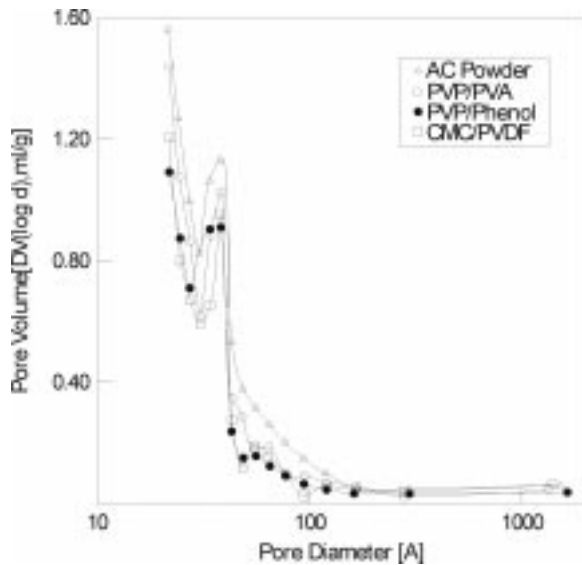


Fig. 4. Mesopore and macropore size distribution of various monolithic forms by BJH method.

더를 넣지 않은 활성탄에 비하여 충전밀도는 2배 이상 증가한 것에 비하여 미세 세공과 중간 및 거대세공 용적은 활성탄 분말에 가장 접근한 값을 가져 가장 우수한 메탄 흡착능력을 나타내었다. 하지만 PVDF를 첨가한 성형체는 다른 바인더에 비해 미세세공 용적이 상대적으로 많이 낮아져서 메탄 흡착능력이 많이 떨어졌다.

PVP(10 wt%)페놀로 제조한 성형체, PVP(5 wt%)/PVA(5 wt%) 및 CMC(5 wt%)/PVDF(5 wt%)로 제조한 성형체의 세공구조를 바인더를 넣지 않은 분말 활성탄의 경우와 비교하여 Fig. 3 및 4에 나타내었다. Table 2와 6에서 살펴본 것과 같이 성형체는 분말 활성탄에 비해 미세세공과 중간 및 거대세공의 용적이 모두 감소하였지만, PVP/PVA로 제조한 성형체의 세공구조는 PVP/페놀의 경우에 비해 분말 활성탄에 접근해 있는 것을 볼 수 있었다. PVP/페놀의 경우 경도가 우수한 성형체를 제조하기 위하여 페놀의 함량을 과도하게 첨가하여 활성탄에 형성되어 있는 세공용적이 크게 감소하였다.

3.5. SEM 관찰

왕겨 활성탄으로 제조한 성형체의 열처리 및 바인더의 종류에 따른 표면구조를 SEM을 통하여 2,500-5,000배의 배율로 관찰한 것을 Fig. 5에 나타내었다. (a)는 바인더를 넣지 않은 분말 활성탄으로 분쇄된 입자들의 크기를 보여주고 있고, (b)와 (c)는 녹말/페놀을 바인더로 제조한 성형체로서 열처리 전에는 바인더에 의해 활성탄 입자간의 간격이 좁아져서 벌집 모양의 구조를 나타내고 있으며, 열처리를 통해 바인더에 함유되어 있던 저분자량 물질의 방출로 활성탄 입자간의 간격이 커지는 것을 관찰할 수가 있다. (d)-(f)는 고분자 바인더의 종류에 따른 성형체의 표면구조의 변화를 나타낸 것으로, 바인더의 점착 특성에 의해 충전되는 정도가 다름을 보여주고 있다. PVP/PVA(d)로 제조한 성형체는 바인더를 섞지 않은 활성탄과 비슷한 입자간의 간격을 이루고 있는데 반하여 CMC/PVDF(e)와 PBA(f)를 사용하여 제조한 성형체는 입자간의 간격이 좁은 조밀한 충진을 이루고 있다. 특히 Table 6에서 가장 높은 충전밀도를 보였던 CMC/PVDF의 경우가 SEM 사진에서도 가장 조밀한 충전상태를 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

(1) PVP(10 wt%)/페놀(40 wt%)을 바인더로 제조한 왕겨 활성탄 성형

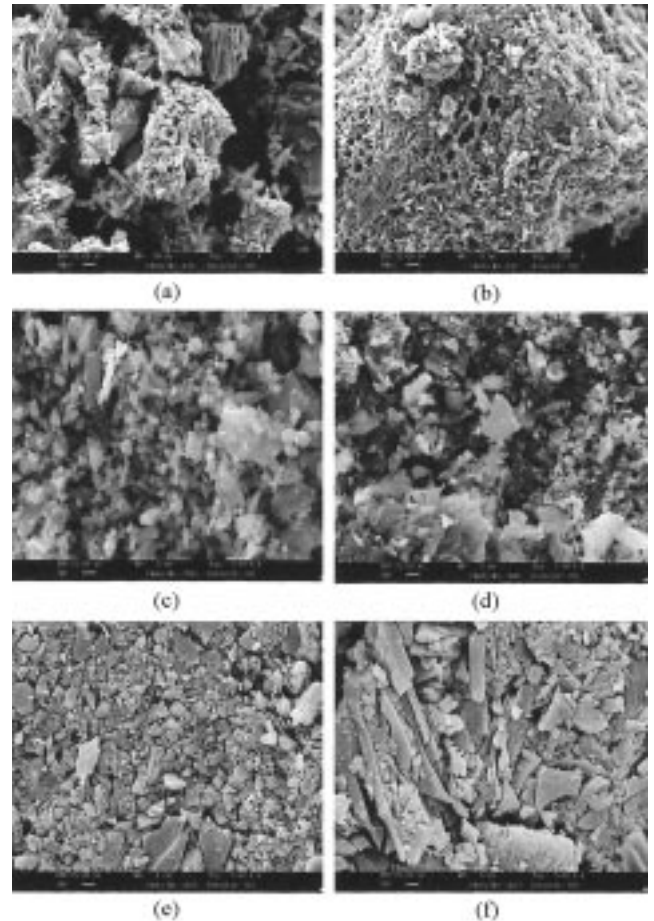


Fig. 5. SEM micrographs of monolithic forms of activated carbon prepared with various binders.

(a) No binder, (b) PVP/phenol before heat-treatment, (c) PVP/phenol after heat-treatment, (d) PVP/PVA, (e) CMC/PVDF, and (f) PBA

체의 열처리에 의해 단위질량당 비표면적은 약 70% 증가하였으나, 열처리에 의한 저 분자량 물질의 방출로 인하여 충전밀도가 약 20% 정도 감소하여 단위체적당 비표면적은 4-25%만 증가하였다.

(2) 페놀에 수용성 고분자인 PVP, CMC 및 녹말을 첨가한 바인더로 제조한 성형체의 세공용적 및 메탄 흡착량은 바인더의 함량 증가에 따라 감소하였고, PVP/페놀의 경우가 미세세공이 상대적으로 더 발달하여 단위체적 당 비표면적이 가장 높았다.

(3) 바인더로 수용성 고분자 혼합물을 이용하여 충전밀도 0.47-0.57 g/ml, 단위질량당 비표면적 1,474-2,150 m²/g의 범위의 성형체를 제조하였다. 수용성 고분자/페놀을 바인더로 제조한 성형체에 비해 충전밀도는 비슷하였지만 바인더의 함량이 매우 적게 사용하였으므로, 비표면적과 미세세공 용적이 2배정도 높은 성형체를 제조할 수 있었다.

(4) 왕겨 활성탄의 성형체는 원래의 분말 활성탄에 비하여 비표면적과 세공용적이 다소 감소하였지만 충전밀도의 증가로 인하여, PVP/PVA 바인더로 제조한 성형체의 경우 단위체적당 메탄흡착량을 약 2배 증가시켜서, 메탄저장능력 124 v/v를 달성하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부 · 한국과학재단 지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터와 명지대학교 교내연구비의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Ahouissoussi, N. B. C. and Wetzstein, M. E.: *Resource and Energy Economics*, **20**, 1(1997).
2. Alcanix-Monge, J., Cass-Lillo, M. A. D., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A.: *Carbon*, **35**, 291(1997).
3. Ming, Y. and Terry, K. O.: *Applied Energy*, **56**, 3(1997).
4. Jian, S., Mark, J. R. and Massoud, R. A.: *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 2 (1996).
5. Wegrzyn, J. and Gurevich, M.: *Applied Energy*, **55**, 2(1996).
6. Barbosa, M. J. P., Rodrigues, A. E., Saatdjian, E. and Tondeur, D.: *Carbon*, **35**, 9(1997).
7. Brady, T. A., Rostam-Abadi, M. and Rood, M. J.: *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 2(1996).
8. Chang, K. J. and Orhan, T.: *Applied Thermal Engineering*, **16**, 5 (1996).
9. Burchell, T. D.: "Carbon Materials for Advanced Technologies," Pergamon(1999).
10. Pendyal, B., Johns, M. M., Marshall, W. E., Ahmedna, M. and Rao, R. M.: *Bioresource Technology*, **68**, 3(1999).
11. Bose, T., Chahine, R. and St Arnaud, J. M.: U. S. Patent 4,999,330 (1991).
12. Frederick, S. B. and Wando, S. C.: U. S. Patent 5,416,056(1995).
13. Chang, C. H., Seminara, G. J. and Till, A. E.: U. S. Patent 5,461,023 (1995).
14. Park, Y. T.: "Activated Carbon," Dong Wha Ki Sul, 73(1996).
15. Barton, S. S., Dacey, J. R. and Quunn, D. F.: in "Fundamentals of Adsorption," 1st Engineering Foundations Conference, Belfort and Muers, Engineering Foundation, New York, 65(1983).
16. MacDonald, J. A. F. and Quinn, D. F.: *Carbon*, **34**, 9(1996).
17. Lee, B. O.: Ph.D. Thesis, Chonbuk University, Korea(1998).
18. Lowell, S. and Shields, J. E.: "Powder Surface Area and Porosity," 3rd ed., Chapman & Hall(1991).
19. Kim, M. S. and Hong, J. C.: *HWAHAK KONHAK*, **36**, 913(1998).
20. Chen, X. S., Mcenaney, B., Mays, T. J. and Alcaniz-Monge, J.: *Carbon*, **35**, 9(1997).