

금속(Ag, Cu, Co)함유 활성탄소섬유의 미세공도와 금속입자의 거동

임광순 · 엄상용 · 유승곤[†] · Dan D. Edie*

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

클렘슨대학교 화학공학과

(2003년 3월 6일 접수, 2003년 5월 13일 채택)

Microporosity and Behaviors of Metal Particles in Metal (Ag, Cu, Co)-Containing Activated Carbon Fibers

Kwang Soon Yim, Sang Yong Eom, Seung Kon Ryu[†] and Dan D. Edie*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Clemson University, Clemson SC 29634-0909, USA

(Received 6 March 2003; accepted 13 May 2003)

요 약

개질된 석유 피치에 금속(Ag, Cu, Co)염들을 혼합하여 전구체 피치를 만들고 용융방사하여 금속함유 탄소섬유를 만든 후, 이를 수증기로 활성화하여 활성탄소섬유를 만들고 미세공도와 금속 입자의 거동을 관찰하였다. 전구체 피치의 용융방사온도는 금속함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가했다. Co와 Cu가 함유된 탄소섬유는 공기분위에서 400 °C에서부터, Ag이 함유된 탄소섬유는 금속이 함유되지 않은 탄소섬유와 같이 480 °C에서부터 급격히 분해되었다. 금속을 함유하지 않은 활성탄소섬유의 평균 기공과 비표면적은 20 Å, 1,100 m²/g이었다. 금속함유 활성탄소섬유는 금속의 촉매적 가속 때문에 활성화속도가 크고 평균기공직경과 증기공 비율은 커졌으나, 비표면적은 감소하였다. 금속 함유 활성탄소섬유는 1 wt%가 함유되어도 각각의 금속에 대응하는 피크가 나타났다. 활성탄소섬유내에서 은 입자들은 비교적 균일하게 분포되었으나, 구리와 코발트 입자들은 일부가 합체하여 큰 입자를 형성하는 경향을 보였으며, 합체된 구리입자들은 수증기 활성화동안 일부가 섬유로부터 빠져나와 표면에 거대 기공을 남겼다.

Abstract – Metal (Ag, Cu, Co)salts were mixed to reformed petroleum pitches for production of metal-containing carbon fibers. The carbon fiber was steam activated to investigate the microporosity and the behaviour of metal particles in activated carbon fiber. The melt spinning temperature of precursor pitch linearly increased as the metal content increased. Cobalt and copper-containing carbon fibers were decomposed after 400 °C, silver-containing and non-metal containing carbon fibers were decomposed after 480 °C in air. The average pore diameter and specific surface area of non-metal containing activated carbon fibers were 20 Å and 1,100 m²/g. The activation rates of metal-containing carbon fibers increased by catalytic acceleration of metals. Average pore diameter and mesopore fraction of metal-containing activated carbon fiber increased as the metal content increased, however, specific surface area decreased. The metal-containing activated carbon fibers showed peaks corresponding to their own metal. Silver particles were uniformly distributed in activated carbon fibers, while copper and cobalt particles tended to coalesce and some of coalesced copper exited from activated carbon fibers resulting in macropores on the surface of activated carbon fibers during the steam activation.

Key words: Carbon Fiber, Activated Carbon Fiber, Microporosity, Catalytic Acceleration

1. 서 론

균일한 미세공이 주로 발달된 활성탄소섬유는 수증과 대기에서 저분자량의 오염물을 흡착하는데 있어서 흡착능력과 흡착속도가 뛰어나나,

분자량이 큰 오염물을 흡착하기 위해서는 적정량의 증기공(mesopore)도 함유할 필요가 있다. 최근 활성탄 및 활성탄소섬유내의 기공크기를 조절하여 메조포아함량을 늘리기 위한 연구가 활발히 진행 중이다[1]. 메조포아 생성을 위한 방법은 크게 고분자 혼합물과 유기 겔(organic gel)의 탄화, 주형탄화, 촉매활성화가 있다[2]. 고분자 혼합물과 유기 겔의 탄화는 휘발성이 다른 종류의 고분자들의 혼합물을 탄화하는 방법이고, 주형탄화(template carbonization)는 주형 무기물질의 나노공간에서의 유

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: skryu@cnu.ac.kr

기화합물의 탄화와 그 주형으로부터 생기는 탄소의 탈피를 말하며, 촉매활성화는 전구체에 적절한 금속을 침착하여 활성화하는 방법이다. Kyotani[3]는 페놀수지에 활성촉매로서 Co와 항균성 작용제로서 Ag를 함께 첨가하여 중기공 활성탄소섬유를 제조하였는데, 코발트는 중기공을 발달시키지만 은과 합체하는 성질이 있음을 보고하였다. Ozaki 등[4]은 휘발성이 다른 고분자 혼합물을 탄화하여 메조포아 활성탄소섬유를 제조하였다. Ryu 등[5]은 은 입자도 활성화속도를 가속하지만, 은 함유 활성탄소섬유의 평균 기공직경과 비표면적은 은이 1 wt% 함유할 때까지는 함유되지 않은 활성탄소섬유의 평균기공직경과 비표면적이 비슷하다고 보고했다. Eom과 Ryu[6]는 구리와 코발트 함유 활성탄소섬유를 제조하고, 금속의 촉매활성이 미세공들의 기공크기를 확대한다고 보고했다. 그러나 이러한 종류의 연구는 이제 시작단계일 뿐 금속입자들의 함량에 대한 미세공도와 금속입자들의 거동에 대한 연구는 없다. 따라서 본 연구는 금속(Ag, Cu, Co)의 함량별 피치계 탄소섬유 및 활성탄소섬유를 제조하고, 금속의 함량증가에 따른 방사성, 금속입자의 종류에 따른 미세공도와 비표면적의 변화, 금속입자들의 움직임 등을 관찰하고자 수행되었다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 등방성 피치는 납사분해 잔사유(naphtha cracking bottom oil, (주)SK)를 질소 분위기에서 이전에 제시한 바와 같이 390°C, 3시간 및 360°C, 3시간의 2단계 열처리 공정을 통하여 개질되었다[7]. 개질된 등방성 석유계 피치의 물성은 Table 1에 정리한 바와 같으며 연화점 278°C, 벤젠불용분(BI) 98.5%, 퀴놀린 불용분(QI) 1.5%로서 비교적 불순물(QI)이 적었다.

금속원으로는 시약급 silver nitrate (AgNO_3 , 99.8%, M.P. 212°C, 동양화학), Copper(II) acetylacetonate ($[(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2\text{Cu}]$, 97%, M.P. 284-288°C, Aldrich), Cobalt(II) acetylacetonate ($[(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2\text{Co}]$, 97%, M.P. 165-170°C, Aldrich)이다.

2-2. 실험방법

방사용 전구체 피치는 Eom과 Ryu[6]가 제시한 바와 같이 금속화합물 분말을 개질된 등방성 피치와 섞을 때 순수 금속의 무게가 1, 2, 3 wt% 가 되게 준비하였다.

이 프리커서 피치를 스테인리스 스틸망 분배기를 설치한 방사기(방사구 직경 0.5 mm ϕ)에 넣고 미리 측정 한 최적 방사온도, 6.5 kgf/cm² 질소압력에서 95 m/min의 권취속도로 용융 방사하였다. 이 피치 섬유를 300°C, 공기 분위기 산화로에서 2시간 산화하였다. 이 산화섬유를 원형석영관 탄화로에 넣고 질소분위기에서 10°C/min으로 1,000°C까지 승온한 후 30분간 체류하며 탄화하였다. 이 탄소섬유를 800-900°C에서 질소로 희석된 수증기(0.455 Steam/N₂)로 일정시간 활성화하였다.

일반 활성탄소섬유를 Ref라 명명하였고, 1 wt% 금속함유는 Ag 1 wt%, Cu 1 wt%, Co 1 wt%과 같이 표기하였다.

2-3. 분석

등방성 전구체 피치의 연화점은 연화점 측정장치(Mettler FP)로 측정

Table 1. Characteristics of reformed isotropic pitch

Elementary analysis (wt%)			Aromatic ratio (C/H)	Benzene insolubles (BI) (wt%)	Quinoline insolubles (QI) (wt%)	Softening point (°C)
C	H	N	1.07	98.5	1.5	278
79.8	6.2	10.0				

하였으며, 공기 및 질소분위기에서 열분석 장치(TGA: M200S)로 금속함유 탄소섬유들의 열분해온도를 조사하였다[8].

비표면적 측정장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 사용하여 등은 흡착곡선, 비표면적, 평균 기공직경 및 기공분포를 측정하였다.

XRD분석으로 활성탄소섬유 내에 금속의 존재를 확인하였다.

활성탄소섬유의 표면형태는 SEM(Hitachi S-2350)을, 활성탄소섬유 내 금속입자의 분포와 거동은 TEM(Jeol, JEM-2010)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 금속화합물 함량에 따른 방사성

Fig. 1은 금속화합물 함량에 따른 전구체 피치의 방사온도를 보여 주고 있다. 금속화합물을 함유하지 않는 일반 전구체 피치의 최적 방사온도는 318°C 이었고 이는 연화점보다 40°C가 높았다. 금속화합물이 함유되면 방사온도가 금속의 함량에 1차식으로 비례하여 상승하였는데 이것은 전구체 피치의 점도가 높아지기 때문이다. Edie와 Dunham[9]도 등방성 피치의 점도가 클수록 방사온도도 높아진다고 보고하였다. 금속화합물이 함유되면 함유되지 않은 피치보다 용융방사성이 크게 떨어졌으나 방사구내에 스테인리스 스틸망을 설치하여 금속화합물의 분배를 균일하게 함으로서 피치섬유의 절사현상이 크게 감소되었음은 이전에 보고한 바와 같다[10]. 권취기의 회전속도를 증가시키면 피치섬유의 직경은 감소된다. 방사속도를 95 m/min 속도로 유지하여 얻은 피치섬유를 Cho[7]의 방법으로 산화 및 탄화 시킨 결과 평균직경 14 μm 의 탄소섬유를 얻었다.

3-2. 금속함유 탄소섬유의 열 안정성

피치섬유내 금속화합물은 탄화하는 동안 분해 되어 탄소섬유에는 금속만 남게 된다. 이렇게 하여 제조된 금속함유 탄소섬유의 공기분위기에서의 열 안정성을 검토하였다. Fig. 2는 공기분위기에서의 3 wt% 금속함유 탄소섬유의 TGA 분석결과이다. 모든 탄소섬유는 100°C 이후 수분증발에 의한 약 5%의 중량감소가 있는 후, 400°C까지는 거의 중량감소 없이 안정하였다. 그러나 구리함유 탄소섬유는 400°C에서 촉매산화에 의한 분해가 시작되어 중량이 급격히 감소하고, 450°C에서 거의 분해되었다. 은 함유 탄소섬유는 450°C에서 서서히 그리고 500°C에서 급격히 산화분해되었다. 코발트의 경우는 구리와 같이 400°C에서 분해가 시작되었으나 산화속도는 구리보다 느렸다. Fig. 3은 질소 분위기에서의 TGA분석이다. 모든 금속함유 탄소섬유는 역시 100°C 이전에 수분증발에 의한 중량감소가 있는 후, 약 400°C까지는 거의 중량감소 없이 안정하다가 공기 분위기에서와 유사한 중량감소가 발생하여 높

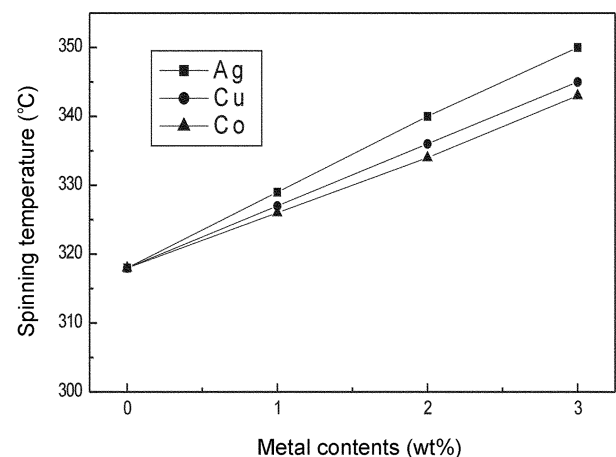


Fig. 1. Spinning temperature of metal-containing pitches.

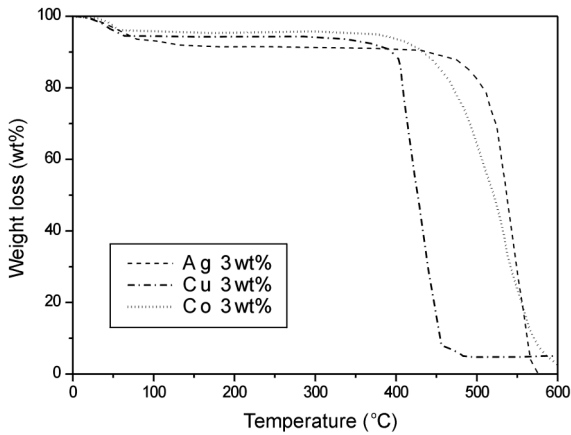
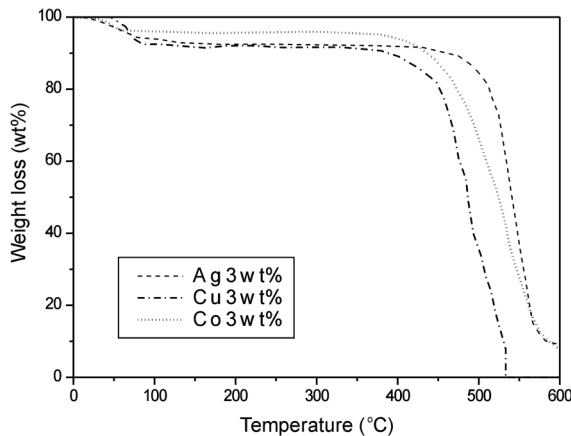


Fig. 2. TGA curves of 3 wt% metal-containing carbon fibers in air.

Fig. 3. TGA curves of 3 wt% metal-containing carbon fibers in N₂.

은 온도에서는 금속의 촉매산화가 진행됨을 알 수 있다. 이는 금속촉매로 인해 탄소섬유내의 산소 관용기의 분해반응을 촉진시켜 섬유의 촉매산화가 진행된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Choi[11]의 연구결과와 비슷한 경향을 보였다.

3-3. 금속함유 활성탄소섬유의 미세공도

Fig. 4는 900 °C에서 Ref와 금속함유 탄소섬유들의 수증기 활성화에 의한 중량감소를 보여 주고 있다. Cu와 Co함유 탄소섬유는 짧은 활성화 시간에도 큰 중량감소를 보여주고 있는데, 구리와 코발트가 활성화를 가속시킨다는 것을 뜻한다. 따라서 금속의 함량증가는 당연히 중량감소를 증가시켰다. 그러나 Ag함유 탄소섬유의 활성화 속도는 일반 탄소섬유의 활성화 속도보다 크지 않음으로서 Ryu 등[5]의 보고와는 달랐다. 이러한 결과는 금속의 촉매활성능력이 원료피치 및 피치의 개질방법 등에 영향 받고 있음을 시사한다. 즉, Ryu 등[5]은 원료피치를 1단 처리(390 °C, 3시간)하였고 연화점이 240 °C이었으나, 본 실험에서는 2단 처리하였고, 연화점도 278 °C로 높았다. 연화점이 높다는 것은 개질피치의 성분이 다르다는 뜻이며, 은 입자는 점성이 높은 성분으로 이루어진 탄소채내에서는 촉매활성이 약함을 알 수 있다.

Fig. 5에는 Ref 및 1 wt%, Fig. 6에는 Ref와 3 wt% 금속함유 활성탄소섬유의 77 K에서의 질소 등온흡착곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, Ref와 Ag함유 활성탄소섬유에서는 전형적인 Type I 곡선을 보여주고 있다. Langmuir Type 이라고 불리는 Type I 곡선은 주로 미세공을 가지는 흡착제에서 흔히 나타나는 전형적인 곡선으로서 Ref 뿐만 아니라 은의 경우는 3 wt%까지 함유해도 발달된 세공들은 모두가

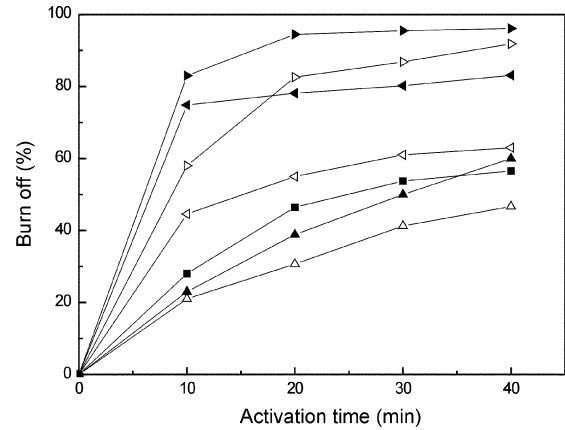
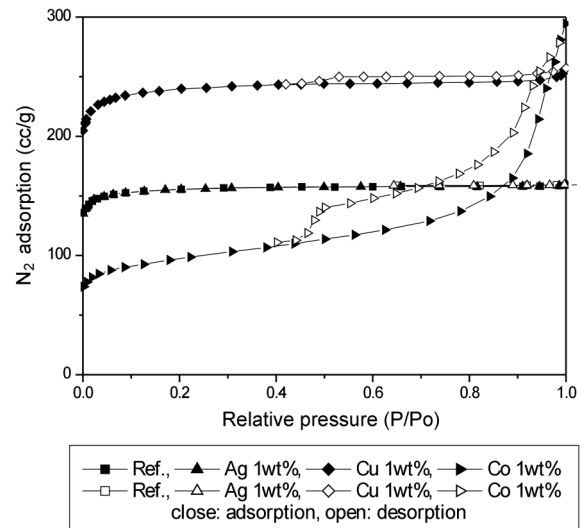
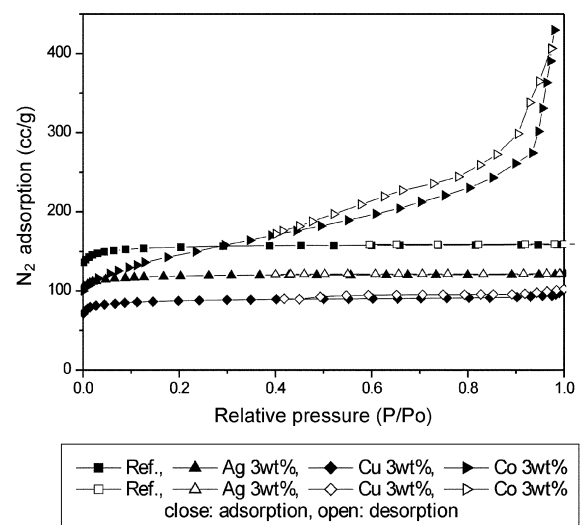


Fig. 4. Burn off of metal-containing carbon fibers at 900 °C.

Fig. 5. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K for 1 wt% metal-containing ACFs.Fig. 6. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K for 3 wt% metal-containing ACFs.

균일한 미세공들임을 알 수 있다. 구리함유 활성탄소섬유에서는 수평의 작은 이력현상(hysteresis)을 포함하는 Type I 곡선을 보이고 있다. 이러한 이력현상은 잘 나타나지 않은 형태이나 Gergg와 Sing[12]이 charcoal 직포의 질소 등은 흡착 곡선에서 발견하고 탄소원자 배열에서 발생하는 흡착 엔탈피의 증가에서 기인한 것으로 설명하였다. 구리함유 활성탄소섬유는 중기공의 증가 보다는 비표면적의 감소로 질소흡착량이 크게 감소하였다. 코발트는 Type IV의 곡선을 보이고 있다. 즉, 상대압력이 0.4 일 때 까지는 흡탈착이 일치하는 단분자 흡착이 일어나다가, 0.4 이후에서는 흡착량의 급격한 증가를 보이며 흡착곡선과 탈착곡선이 일치하지 않는 이력곡선이 나타났다. 이러한 결과는 Eom 등[13]의 연구 결과와도 일치하였다. 이것은 코발트함유 활성탄소섬유에서는 중기공이 많이 발달했으며 이들 중기공의 구조가 탄소의 근본적인 평판(slit)형 미세공에서 벗어나 쐐기(wedge)형으로 변모하였고 또 이들 세공들이 물러져서 평균세공크기와는 별도로 흡착질의 흡·탈착량이 달라지고 있다 [14]. 한편, 비표면적이 비슷하면서도 1 wt% 보다 3 wt% 코발트함유 활성탄소섬유에서 더 큰 질소흡착량을 보이는 것은 금속함량의 증가가 중기공의 분율을 증가시킨 것보다는 세공들을 더 신축성(nonrigid)있게 만드는 것으로 해석된다.

Fig. 7은 900 °C에서 10분 활성화하였을 때의 Ref와 1 wt%와 3 wt% 금속함유 활성탄소섬유들의 기공분포를 나타낸 것이다. Ref, Ag, Cu, 함유 활성탄소섬유는 20 Å이하의 미세공이 발달된 반면, 코발트함유 활성탄소섬유의 경우는 30-50 Å, 100-200 Å에서 각 각의 피크(bimodal)를 나타내었다. 이것은 미세공과 중기공이 모두 발달되었으며, 특히, 3 wt%의 경우는 100-200 Å범위의 중기공이 많이 발달되었음을 알 수가 있다. 이러한 결과들은 앞에서 보여준 등온흡착곡선과 일치하나 bimodal형 세공발달이 특이하였다. Oya 등[1]은 0.22 wt% 코발트를 함유시킬 경우, 평균 45 Å크기의 중기공들이 발달함을 보고하였으나 bimodal형은 아니었다.

Table 2에 Ref와 금속함유 활성탄소섬유들의 비표면적, 평균기공직경 및 메조포아 비율을 정리하였다. 금속의 함량증가에 따라 활성탄소섬유의 중기공함량 증가로 비표면적은 줄어들고, 평균 기공크기는 증가하였다. 코발트함유 활성탄소섬유의 평균세공직경이 약 50 Å으로 증가한 것은 Fig. 7에서 본 바와 같이 100 Å이상의 중기공이 많이 있기 때문이다. 이러한 결과들로부터 금속을 함유하여 활성탄소섬유의 수율을 조절하고 평균세공을 증가 시키거나 혹은 조절할 수 있게 되었다.

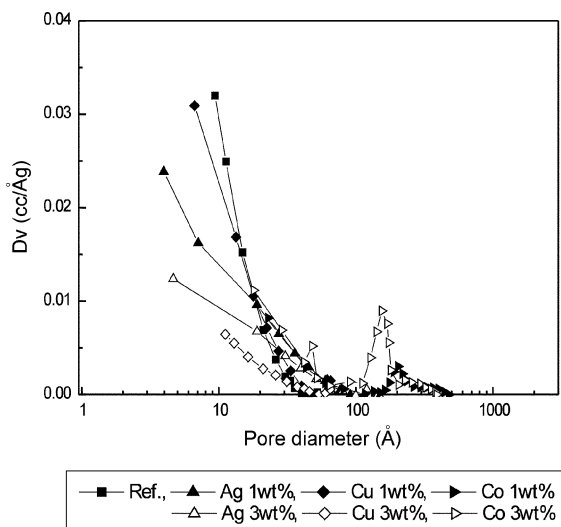


Fig. 7. Pore size distributions of metal-containing ACFs.

Table 2. Characteristics of metal-containing activated carbon fibers

ACFs	BET-SSA (m ² /g)	Average pore dia. (Å)	Mesopore ratio (%)
Ref.	1,100	20	6.0
Ag1 wt%	852	23	11.8
Ag3 wt%	690	24	13.4
Cu1 wt%	963	30	18.1
Cu3 wt%	773	38	20.0
Co1 wt%	560	59	49.2
Co3 wt%	584	62	51.3

3-4. 금속함유 활성탄소섬유내 금속입자의 거동

Fig. 8은 1 wt% 금속함유 활성탄소섬유, Fig. 9는 3 wt% 금속함유 활성탄소섬유들의 XRD 분석을 보여주고 있다. 두 XRD 분석을 비교해 보면, 각각의 금속에 상응하는 새로운 피크들이 XRD곡선에 나타났음을 알 수가 있다. 즉, Ref는 24, 43에서, 1wt% Ag는, 38, 64에서, 1 wt% 구리는 35, 50, 61에서, 1wt% 코발트는 37, 62에서, 3 wt% Ag는 38, 64에서, 3 wt% 구리는 36, 50, 61에서, 3 wt% 코발트는 37, 62에서 각각 금속의 2θ 피크를 보여주고 있으므로, 탄화 및 활성화 후에도 금속입자들이 활성탄소섬유내에 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한, 피크의 세기가 1 wt% 보다 3 wt%가 더 강하게 나타남으로서 피크의 세기는 금속함량에 비례함을 알 수 있다.

Fig. 10은 3 wt% 금속함유 활성탄소섬유의 표면을 관찰한 SEM사진

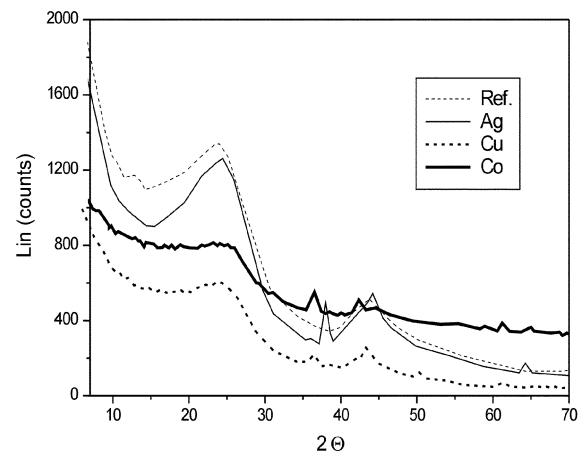


Fig. 8. XRD analysis of 1wt% metal-containing ACFs.

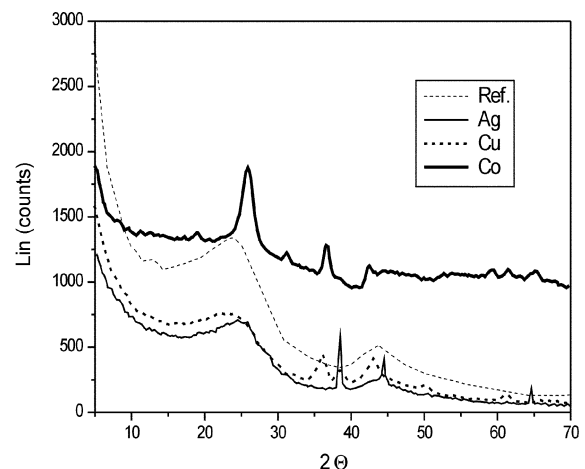


Fig. 9. XRD analysis of 3wt% metal-containing ACFs.

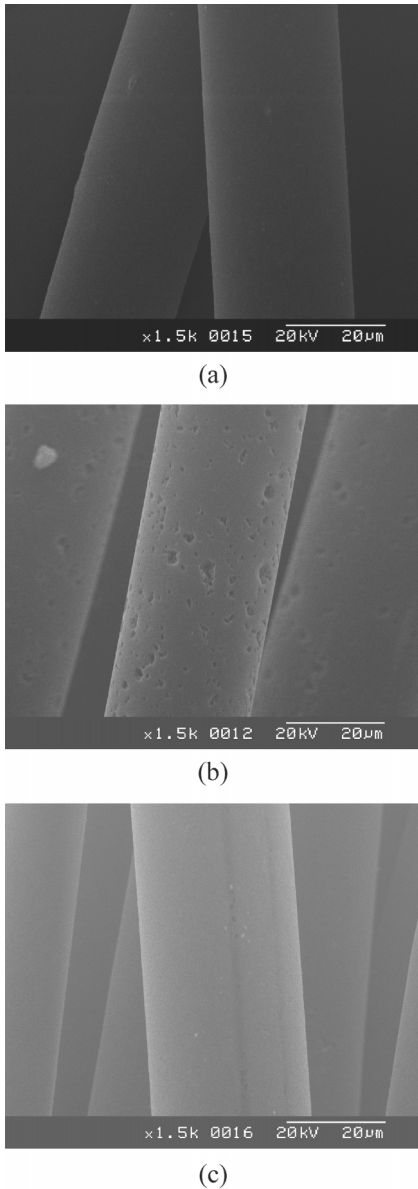


Fig. 10. SEM photos of 3 wt% metal-containing activated carbon fibers (a) Ag 3 wt%, (b) Cu 3 wt% and (c) Co 3 wt%.

이다. 그림에서 알 수 있듯이, 은과 코발트함유 활성탄소섬유의 표면상태는 비교적 Ref의 표면과 비슷하다. 한편, 구리함유 활성탄소섬유는 섬유 겉 표면에 대기공들이 많이 존재하였다. 이러한 거대기공은 구리입자의 촉매활성이 대단히 크거나, 아니면 활성화동안 구리입자들이 함체되고 이들이 섬유의 밖으로 배출되었기 때문으로 추측되지만, 질소의 등은 흡착량이 1 wt% 경우보다 적고 중기공 함량 및 평균기공직경이 코발트보다 작은 결과를 보이는 것은 섬유표면에 발달한 몇 개의 거대기공의 부피는 무수한 미세공에 부피에 비해서 무시할만하며 내부에는 거대기공이 없음을 의미하므로 결국은, 구리 입자들이 함체한 후 섬유 밖으로 배출되었고 그 통로는 다시 막힌 것으로 판단된다.

Fig. 11은 3 wt% 금속함유 활성탄소섬유의 표면을 관찰한 TEM 사진이다. 은 입자는 비교적 균일하게 분포되어 있다. 반면에, 코발트는 일부가 함체되어 비교적 큰 입자를 형성하지만 비교적 균일하게 분포되어 있는 반면에, 구리는 더 큰 입자로 뭉쳐있고, 드문드문 분포되어 있다. 이러한 구리입자의 형태와 분포는 구리함유 활성탄소섬유의 표면에 거대기공이 발달한 것을 SEM 사진이 뒷받침 해준다. 즉, 함체된 구리

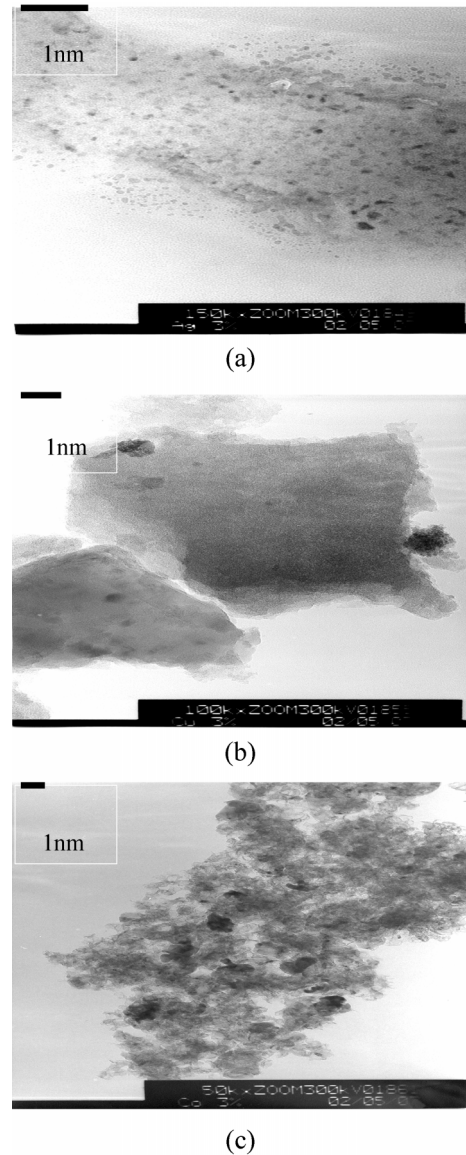


Fig. 11. TEM photos of 3wt% metal-containing activated carbon fibers (a) Ag 3 wt%, (b) Cu 3 wt% and (c) Co 3 wt%.

입자들이 수증기 활성화동안 섬유로부터 배출된 것이 분명하다. Chwastiak과 Lewis 등[15]도 구리가 CuO 산화물 형태로 배출되었다고 보고한 바 있으므로 균일한 분포의 활성탄소섬유를 얻으려면 활성화 공정을 개선해야 하겠다.

4. 결 론

개질 피치에 여러 가지 금속화합물을 첨가하여 용융방사하고 산화, 탄화, 수증기 활성화하여 금속함유 활성탄소섬유를 제조한 후 이들의 미세공도와 금속입자의 거동을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 금속의 함량이 증가할수록 전구체 피치의 방사온도는 높아진다. 이는 금속함량 증가와 더불어 전구체 혼합물내의 불순물의 증가로 인하여 연화점이 증가하고 따라서 점성이 증가하기 때문이다.
- (2) 활성탄소섬유내 금속의 함량이 증가할수록 평균 기공직경과 중기공의 비율이 증가하고, 비표면적은 감소한다. 이것은 수증기 활성화동안 금속입자들이 활성화를 촉진하면서 중기공을 발달시키지만 일부 미

세공은 금속입자들에 의하여 통로가 막혀 질소흡착량을 감소시키기 때문이다. 금속의 함량을 조절하고 활성화 방법을 개선하면 평균 기공 직경을 확대하고도 비표면적이 큰 활성탄소섬유를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

(3) 은 입자는 활성탄소섬유내에 비교적 균일하게 분포되어 있으나 코발트와 구리는 일부가 함체되어 큰 입자들로 존재하였다. 구리함유 활성탄소섬유는 섬유의 표면에 큰 기공이 발달하는 경우가 있는데 이는 함체된 구리입자들이 수증기 활성화 동안 섬유 밖으로 분출되었기 때문으로 믿어진다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지원 한-미 국제공동연구(F01-2000-000-20045-0)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A., "Preparation and Properties of an Antibacterial Activated Carbon Fiber Containing Mesopores," *Carbon*, **34**, 53-57(1996).
2. Hong, E. H., Jung, Y. H. and Lee, K. H., "Preparation of Mesoporous Activated Carbon Fibers by Catalytic Gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(2), 237-240(2000).
3. Kyotani, T., "Control of Pore Structure in Carbon," *Carbon*, **38**, 269-286(2000).
4. Ozaki, J., Endo, N., Ohizumi, W. and Yoshida, S., "Novel Preparation Method for the Production of Mesoporous Carbon Fiber from a Polymer Blend," *Carbon*, **35**, 1031-1033(1997).
5. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N. and Edie, D. D., "Physical Properties of Silver-Containing Pitch-Based Activated Carbon Fiber," *Carbon*, **37**(9), 1619-1625(1999).
6. Eom, S. Y. and Ryu, S. K., "Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Metal-Containing ACFs," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(1), 54-58(2001).
7. Cho, T. H., "Spinning of Silver-Containing Reformed Pitch," Master Dissertation, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea(2000).
8. Kim, C., Lee, S. H., Kim, Y. M. and Yang, K. S., "Oxidative Stabilization Behaviors of Petroleum-Based Isotropic Pitch Fiber Spun by Melt-Blown Method," *Carbon Science*, **2**(3-4), 170-175(2001).
9. Edie, D. D. and Dunham, M. G., "Melt Spinning Pitch-Based Carbon Fibers," *Carbon*, **27**(5), 647-655(1989).
10. Eom, S. Y., Cho, T. H., Cho, K. H. and Ryu, S. K., "Pore Size Distribution of Metal(Ag, Cu, Co)-Containing Activated Carbon Fibers," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 591-596(2000).
11. Choi, S. Y., Kim, K. H. and Ryu, S. K., "Adsorption of Chemical Warfare Agent Simulants by ACF," Proceedings, 6th Int. Sym. on Separation Technology, Tokyo, Japan, Oct. 2-6(2002).
12. Gergg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press Inc., New York, NY(1982).
13. Lee, J. M., "Accessment and Evaluation of Impregnated Activated Carbons," *Carbon Science*, **1**(3-4), 178-190(2001).