

## 숯의 수분 흡착성능 연구

김대완 · 안기선 · 곽이구 · 김홍건 · 유승곤<sup>†</sup> · 이영석\*

전주대학교 탄소융합공학과  
55069 천잠로 303 완산구 전주 전북

\*충남대학교 응용화학공학과

34134 대학로 99, 유성구 대전

(2022년 1월 10일 접수, 2022년 2월 9일 수정본 접수, 2022년 2월 9일 채택)

## A Study on Moisture Adsorption Capacity by Charcoals

Dae Wan Kim, Ki Sun An, Lee Ku Kwak, Hong Gun Kim, Seung Kon Ryu<sup>†</sup> and Young Seak Lee\*

Department of Carbon Convergence Engineering, Jeonju University, Jeonbuk, Jeonju, Wansan-gu,  
Cheonjam-ro 303, 55069, Korea

\*Department of Applied chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Yuseong-gu,  
Daehak-ro 99, 34134, Korea

(Received 10 January 2022; Received in revised from 9 February 2022; Accepted 9 February 2022)

### 요 약

우리나라 전통 숯가마로부터 제조된 숯의 표면형상과 흡착특성을 분석한 후, 습도와 온도를 조절하면서 이들의 수분 흡착성능을 측정하고 황토, 활성탄소섬유 직포 및 활성탄소섬유 종이의 수분 흡착성능과 비교하였다. 숯은 소수성이므로 45% 이하의 습도에서는 수분을 잘 흡착하지 않지만 습도가 증가하면 흡착성능이 서서히 1차식에 비례하여 증가하였다. 황토 분말도 낮은 습도에서는 숯과 유사했지만 습도가 증가하면 흡착성능이 기하급수적으로 증가하면서 Type V 등온흡착곡선을 보였다. 따라서 조선시대에 기상청 직원들이 숯과 황토의 수분 흡착능력을 일기예보에 적용하였다는 기록을 실험적으로 확인할 수 있었다. 활성탄소섬유 직포와 활성탄소섬유 종이는 수분 흡착능력이 월등하고 신속한 반응을 보이므로 습도측정 센서에 적용할 수 있다고 판단된다. 숯 조각의 등온흡착 및 탈착곡선 측정에서 흡착질인 질소의 탈착이 잘 이루어지지 않아 낮은 압력 이력현상(low-pressure hysteresis)이라는 독특한 Type I과 Type IV의 혼합형태를 보이는데, 이는 질소입자가 흡착시에 숯 세공의 틈새를 비비고 들어가 단단히 끼었다가 탈착시에 빠져나오지 않기 때문이다. 숯을 분말로 분쇄하면 이러한 틈새들이 분쇄되어 비표면적이 증가하고 낮은 상대압력에서 흡착질의 탈착량이 증가되었다.

**Abstract** – Surface morphology and adsorption characteristics of charcoals prepared from Korean traditional kiln were analyzed, and their moisture adsorption capacities were examined with respect to humidity and temperature change. Moisture adsorption capacities of red-clay powder, activated carbon fiber fabric (ACF fabric) and activated carbon fiber paper (ACF paper) were also examined to compare with those of charcoals. Moisture adsorption capacity of charcoal was low less than 45% humidity due to its hydrophobic property, but it slowly and linearly increased as increasing the humidity. Moisture adsorption capacity of red-clay powder was similar to charcoal at low level humidity, it increased exponentially as increasing the humidity showing Type V adsorption isotherm. Therefore, the weather forecast annal prepared by employee of weather centre in Joseon Dynasty is experimentally approved. ACF fabric and ACF paper show excellent moisture adsorption capacities, which can be used to humidity measuring sensor. Adsorption isotherm of charcoal slice was peculiar showing the mixed Type I and Type IV due to low-pressure hysteresis that was occurred from embedment of nitrogen in crevice of charcoal. The specific surface area of charcoal increased by grinding charcoal slice to powder, resulted in increasing the desorption amount of adsorbent at low relative pressure.

Key words: Charcoal, Red-clay, Humidity, Activated carbon fiber, Adsorption isotherm

### 1. 서 론

숯(charcoals)은 인류의 시작과 더불어 사용된 가장 오래된 탄소 재료이다. Cooney[1]의 저서에 의하면 서양에서의 숯의 응용 기록은

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: skryu@jj.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1793년 Kehls가 썩은 케양의 나쁜 냄새 제거, 1811년 Bertrand가 동물의 비소 중독에 대한 숯의 방독효과, 1846년 Garrod가 독극물에 대한 동물실험에서 숯을 사용하였다는 등의 기록이 있으나 그들의 연구제목과 문헌은 찾을 수 없다. 1880년 Davis[2]가 금광으로부터 염소용액으로 침출한(clorination reaching)용액에서 숯을 응용하여 금을 흡착, 회수하는 공정을 특허했다. 우리나라에서의 숯의 응용에 관하여는 Lee[3]가 전해내려오는 민간요법을 조사하였고, 동의보감[4] 등에 의료용으로 숯을 응용한 기록이 많이 있다. 조선왕조실록에 동전이나 군사무기를 주조하는데 숯을 응용한 기록이 있고, 특히 선조실록[5] 199권(1606년)에는 축석령(경기도 포천시 소흘읍과 의정부시 자일동의 경계에 위치한 고개)에서 채굴된 은광을 취련하는데 참숯과 송진을 응용하였다는 기록이 있는데 이 기록은 Davis의 특허보다 약 270년이나 앞서 우리 조상들의 과학적 선진기술을 알 수 있다. 한편, 『증보산림경제』 [6] 15권에 숯과 마른 황토로 날씨를 점쳤다는 기록이 있다. 그런데 숯과 같은 다공성 탄소는 소수성(hydrophobic)이므로 근본적으로 수분을 싫어하는 물질이다. 우리나라의 옛 기상청 직원들은 이러한 성질을 알고 마른 황토를 같이 사용한 듯하다. 특히, 조선시대에 중국 명나라 법전을 참고하여 만든 『대명률직해』 [7]에는 서운관(오늘 날 기상청) 직원들이 천문현상을 못 맞추면 곤장을 맞는다는 조항이 있어 날씨 예보에 매우 엄정하였다 한다.

숯은 숯가마에서 구워내는 방법과 온도에 따라 흑탄(검탄)과 백탄으로 분류되는데, 표면과 내부에 무수한 세공들이 발달되어 있고 미세공들이 많이 발달되어 있을수록 표면적이 커서 유기가스 흡착능력이 크게 증가한다. 오늘날은 숯의 성능을 증대시킨 활성탄소(activated carbon)를 대량으로 생산하여 대도시 수도사업소에서의 물 정제를 비롯하여 공기정화, 냉장고 냄새제거, 군사용 독성가스 제거 등 응용분야가 다양하게 발전하고 있다. 최근에는 많은 연구자들이 활성화시에 발달되는 세공의 크기분포를 조절하거나 표면 처리하여 새로운 용도를 개발하는 등 성능 좋은 활성탄소의 개발과 응용연구에 열중하고 있다.

실내의 온도, 습도는 거주자의 쾌적함을 결정짓는 주요한 요인이며 온도, 습도의 조절은 에너지소비와 직결되어 있어 지구온난화에 직접, 간접적인 영향을 미친다. 그러나 한국에서 외기의 온도에 따른 가정 실내에서의 온도, 습도 변화에 대한 연구는 2010년경 이전에는 거의 이루어지지 않은 실정이었지만, 염기선과 이기영[8]이 2010년 3월부터 2011년 2월까지 1년 동안 계절과 주택형태에 따른 거실에서의 온도, 습도를 측정하였다. 측정은 Data Logger (Onset)를 이용하여 30분단위로 측정하고, 외기의 온도, 습도는 기상청 자료를 이용한 결과, 측정기구의 일 평균온도는 24.8 °C, 최저온도는 12.9 °C, 최고온도는 35.5 °C로 나타났으며, 평균 상대습도는 48.9%, 최저 상대습도는 15%, 최고 상대습도는 83%로 보고하였다. 미국 환경

보호국은 인간의 쾌적한 삶을 위하여 실내습도는 30-60%를 유지하는 것이 좋다고 권고하고 있다.

현재 우리나라의 전통 숯은 대부분 충북 진천군 백곡면에서 생산되고 있다. 진천군은 전국 47개 숯가마의 30%인 14곳이 있고 그 중 13곳이 백곡면에 있으며 생산량은 전국의 약 80%에 이른다. 진천군은 매년 숯축제를 개최하면서 숯의 다양한 응용분야를 소개하고 있는데, 숯의 특성인 세공의 크기분포도와 표면적 및 표면형상은 소개하지 않고 있다. 이는 우리나라 전통 숯의 특성분석에 관한 연구가 전혀 없었기 때문이다. 최근에 와서는 흡착재료는 표면적이 큰 것보다는 세공의 크기분포(미세공, 중간세공, 큰세공)가 더욱 중요함이 밝혀지고 있다[9].

본 연구는 우리나라의 전통가마로부터 생산된 숯의 특성을 밝힘과 동시에 숯과 황토가 수분을 얼마나 흡착하는지에 대한 정량적 측정에 목적이 있다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 우리나라의 전통 숯가마 4곳에서 생산된 숯들의 1) 열분석과 2) 원소분석을 실시한 후, 3) 표면형상, 4) 비표면적과 미세공크기분포도 등의 특성을 분석하고, 새로운 타입 탄소흡착제인 활성탄소, 활성탄소섬유와 활성탄소섬유 종이 및 황토의 특성과 함께 5) 이들의 수분 흡착능력을 비교하여 조선시대 서운관 관원들의 행적을 밝혀보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용된 수분 흡착재료는 Fig. 1에 보인 바와 같이 4종의 전통 숯(a: 진천백탄, b: 상록검탄, c: 안성백탄, d: 담양대나무백탄), (e)활성탄소섬유 직포(ACF fabric), (f)활성탄소섬유 종이(ACF-paper, T=200  $\mu$ m, Jiri-san Co.)는 활성탄소 단섬유(L=6 mm,  $\phi$ =5  $\mu$ m)와 abaca 펄프를 혼합하여 만든 종이로 100 mm×100 mm 크기(25 g/m<sup>2</sup>)로 준비하였고, (g)질소를 침지시킨 활성탄소섬유 종이(N-ACF paper)는 앞의 ACF-paper를 200 mm×200 mm 크기로 절단한 후 상온에서 1 M urea(Sigma Aldrich Co.) 용액에 침적하여 30분 동안 초음파처리한 후 건조시키고 둘레를 약 50 mm 제거하여 시료를 100 mm×100 mm 크기로 준비하였다. (h)황토 분말은 보령지역(Boryeong)에서 얻은 패상을 분쇄하여 Tyler 표준체 6 mesh(opening : 3.327 mm)를 통과한 것이고, (i)원형 황토 케이크는 분말을 성형하여 (h: 50 mm 직경과 10 mm 두께) 준비하였다. 각각의 시료는 100 °C로 유지된 건조로에서 2시간 건조한 후, decicator에 넣고 필요한 실험에 적용하였다.

### 2-2. 실험방법

실험에 응용된 시료들은 수분 흡착실험 전에 정밀 전자저울로 정확하게 평량하였고, 물성분석으로는 열분석과 원소분석을 실시하



Fig. 1. Charcoals (a: Jincheon, b: Sangrok, c: Anseong, d: Damyang bamboo), (e) ACF fabric, (f) ACF paper(Jiri-san Co.), (g) N-ACF paper, (h) red-clay powder and (i) red-clay cake (Boryeong).

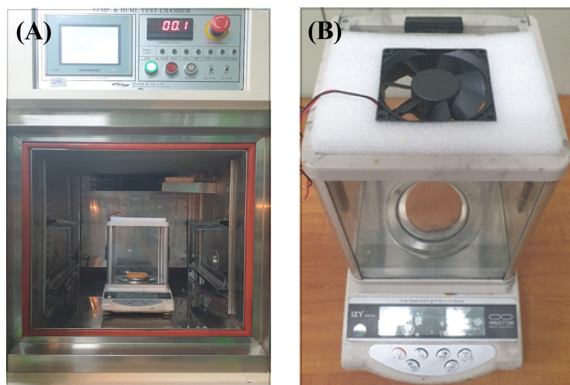


Fig. 2. Photos of experimental apparatus, (A) Thermo-hygrostat and (B) Electronic balance.

였으며, 특성분석으로는 표면형태 및 비표면적과 세공크기 분포도를 측정하였다. 즉, 1) 열분석은 Thermal Analyzer (Mettler-Toledo TGA/DSC1)를 사용하여 질소분위기에서 1000 °C까지 승온하면서 시료의 열 안정성을 검토하고, 2) 원소분석은 Automatic Elemental Analyzer II (Thermo Fisher Scientific, FLASH 2000)를 사용하여 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 및 황(S) 함량을 측정하였으며, 산소(O) 함량은 100%에서 탄소, 수소, 질소, 황의 함량을 뺀 값으로 정하였다. 3) 숯의 표면형태는 이온빔 단면가공기 (Cross section Polisher JEOL, SM-09010)를 사용하여 숯 조각의 단면과 측면에 발달된 세공의

형태를 관찰하였고, 4) 세공특성은 비표면적 측정장치(Micromeritics, ASAP 2400)를 사용하여 77 K에서 질소흡착에 의한 등온흡착, 탈착곡선을 측정한 후, BET식[10]에 의하여 비표면적과 총세공부피를,  $t$ -plot[11]에 의하여 미세공부피를, 세공크기 분포도로부터 Horbath-Kawazoe법[12]에 의하여 평균세공크기를 각각 계산하였다. 5) 수분 흡착실험은 Fig. 2에 보인 항온, 항습장치(Thermo-hygrostat, OSUNG ST CO. OST-THB04-C10)에 시료가 올려진 정밀 전자저울(INNOTEM Co. IZY-220)에 넣고, 25, 30, 35 °C에서 습도를 35%에서 95%까지 증가시키면서 각 습도에서 항온, 항습장치의 공간분위기가 충분히 평형에 이르도록 15분간 체류시킨 후 전자저울의 fan을 낮은 속도로 가동하면서 저울값이 평형상태에 도달한 후 시료의 무게증가를 측정하였다. 수분 흡착은 각 조건마다 14회 실시후 제일 큰 측정치 2개와 제일 작은 측정치 2개를 제외한 10개의 측정치를 평균하여 흡착능력을 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 일반분석

##### 3-1-1. 열분석

Fig. 3에 실험에 사용된 전통 숯들을 비롯한 흡착제들의 질소분위기에서의 열분석 결과를 도시하였다. 숯들은 100 °C에서 1.5%(안성참숯)~4%(담양대나무숯)의 중량감소를 보였는데 이는 상온에서 보관 중에 수분과 미상의 유기가스를 함유하였기 때문이다. 숯

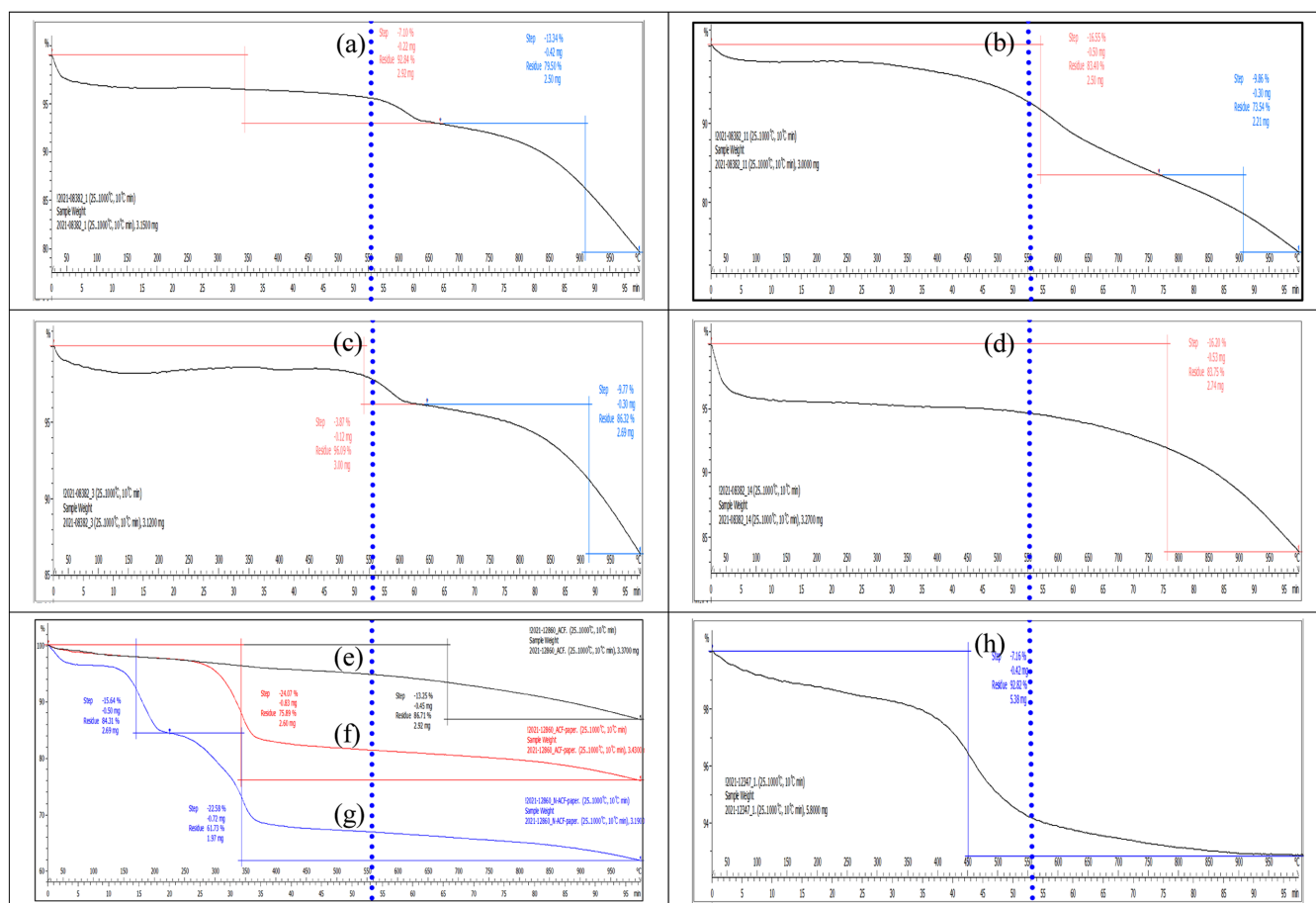


Fig. 3. TGA of charcoals, ACFs, and red-clay in  $N_2$ .

과 같은 다공성 탄소는 소수성(hydrophobic) 물질이므로 습도가 낮은 곳에서는 수분을 잘 흡착하지 않는다. 그러나 유기가스는 잘 흡착한다. 따라서 시료를 어디에서 보관하였느냐에 따라 흡착물질이 다르기 때문에 Fig. 3에서 4% 중량감소를 보인 (d)담양대나무숯이 (c)안성참숯보다 수분을 더 잘 흡착하는 생산물이라고 단정할 수는 없다. 일반적으로 고체물질의 회분량은 회화로(전기로)에서 550~600 °C 까지 가열한 후 남은 잔량(재)의 무게로 정의한다. Fig. 3에서 (a), (c), (d) 백탄들은 500 °C가 지나면 2차 중량감소가 시작되고 600~650 °C에 이르면 멈추는데 이 때의 잔량이 회분이지만 여기에서는 숯에 남아있는 산소나 수소 및 질소원자들이 분해되어 나갔기 때문이다. 한편, Fig. 3(b) 검탄은 300 °C부터 서서히 중량감소가 발생하고 500 °C 이후에는 다소 급격히 중량감소가 일어나는데 이는 백탄은 약 1000 °C에서 생산되지만 검탄은 600~800 °C에서 생산되므로 탄소 이외의 성분이 많기 때문이다. 1000 °C에서의 이들의 잔량은 각각 80, 77, 86, 84 wt%로서 숯들은 질소분위기에서는 1000 °C에서도 상당량의 잔존량을 보여주고 있으며 백탄의 잔존량은 80 wt% 이상임을 알 수 있다.

Fig. 3(e,f,g)에는 근래에 개발된 다공성탄소인 활성탄소섬유 직포(ACF fabric)가 포함되어 있다. 즉, 제일 위에 있는 활성탄소섬유 직포(e)는 상온에서 약간의 수분과 미상의 유기물질을 포함하고 있기 때문에 질소분위기 100 °C에서 약 2 wt% 미만의 중량감소가 일어나며 그 이상의 온도에서도 1000 °C까지 서서히 중량감소가 발생하고 있는데 이 기간에 역시 미상의 유기물질이 탈착하고 약 550 °C부터는 활성탄소섬유 직포 자체가 서서히 분해되고 있음을 알 수 있다. 활성탄소섬유 종이(f)는 활성탄소섬유 직포와 같은 경로로 서서히 중량감소가 발생하다가 260 °C 부근에서 급격히 중량감소가 발생하는데 이는 abaca 펄프의 열분해로 판단된다. 그리고 370 °C에서 펄프의 분해가 완료되었으므로 활성탄소섬유 종이에서의 펄프의 함량은 13-14 wt%임을 알 수 있다. 370 °C 이후에서 활성탄소섬유가 서서히 분해되는 것은 활성탄소섬유가 비록 900 °C에서 생산되었어도 상온에서 보관중에 여러 가지 기체를 흡착하고 어떤 경우는 화학흡착까지 일어나기 때문에 온도 상승에 따라 화학결합되었던 미상의 물질이 조금씩 분해되는 현상이 발생하기 때문으로 판단된다. 질소가 침지된 활성탄소섬유 종이(g)는 수분과 미상의 유기물질이 탈착된 후 140 °C 부터 급격한 중량감소가 발생하는데 이는 질소함유 작용기가 분해되기 때문이며 240 °C 부터 다시 급격한 중량감소가 발생하는데 여기에서는 또 다른 질소작용기와 abaca 펄프가 분해되기 때문이고 역시 370 °C 부터는 활성탄소섬유 자체가 서서히 분해되기 때문이다. 그리하여도 1000 °C에서의 이들의 잔존량은 각각 86.7, 76, 62 wt%이었다.

### 3-1-2. 원소분석

Table 1에 실험에 사용된 숯을 비롯한 흡착제들의 원소분석 결과를 정리하였다. Table로부터 검탄의 탄소함량(C)은 70% 미만이고 산소함량(O)은 약 30%에 이른다. 반면에 더 높은 온도에서 제조된 백탄은 탄소함량이 80% 이상이고 산소함량은 20% 미만이었다.

활성탄소섬유 직포는 탄소함량이 97% 이상이지만 펄프와 섞어 만든 종이에서는 탄소함량이 70% 수준이고 산소함량은 펄프의 영향으로 약 25%가 되었다. urea 용액으로 처리된 질소침지 활성탄소섬유 종이에서는 질소함량이 7.86%가 되었다. 황토 분말의 주성분은 제올라이트이며 이는 알카리, 알카리토금속 및 규산알루미늄 수화물 등의 혼합물로서 탄소함량이 매우 적고 수소 및 산소함량은 각각 0.78%와 6.59%이었다.

### 3-2. 특성분석

#### 3-2-1. 표면특성

실험에 사용된 숯들 중 대표적으로 진천백탄의 종단면과 측면 형태(morphology)를 이온빔 단면가공기를 사용하여 측정된 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 사진으로부터 200 µm 크기로 측정된 단면(a)에는 대기공과 중기공들은 잘 보이고 미세공들은 잘 관찰되지 않지만 (a)의 선택부분을 20 µm 크기로 확대한 사진(b)에서는 중기공 주변에 무수한 미세공들이 발달되어 있음을 알 수 있다. 이러한 세공들의 발달로부터 활성화는 주로 원목의 축방향으로 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 나무들이 성장하면서 나이트가 생기고 나이트 사이는 다소 무르기 때문으로 판단된다. 한편, 200 µm 크기로 측정된 측면(c)에는 세공들을 관찰하기 쉽지 않으나 역시 (c)의 선택부분을 20 µm 크기로 확대한 사진(d)에서는 표면의 반경방향으로 무수한 물결모양 굴곡이 보이며 이 굴곡에는 수 많은 미세공들이 역시 반경방향으로 발달되어 있고 이들이 축방향 미세공들과 관통되어 있음을 알 수 있다. 일반적으로 탄소흡착제에 발달된 세공들의 크기는 세공의 직경크기에 따라 2 nm 이하는 미세기공, 2~50 nm는 중기공, 50 nm 이상은 대기공으로 분류되는데[6], 각각의 흡착 메커니즘은 중기공에서는 모세관 충전이론[13]에 의하여, 미세기공에서는 미세공 충전이론[14]에 의하여 발생하며, 대기공은 외부표면적 역할에 지나지 않아 흡착질의 응축과 증발이 확산이론[15]에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있다. Fig. 4와 같은 관찰은 다른 숯들에서도 동일하게 나타나지만 약 1000 °C에서 생산되는 백탄은 약 600~800 °C에서 생산되는 검탄에 비하여 대기공이 증가하는 동시에 미세공들이 더 많이 발달하였는데, 이는 활성화온도가 증가함에 따라 이미 생성된 미세공들이 합체하여 중기공 내지는 대기공으로 성장하는 반면 공기가 없는 비활성분위기에서 새로운 미

Table 1. Elemental analysis of charcoals, ACF paper, and red-clay

	C	H	N	S	O
(a) White charcoal (Jincheon)	82.00	0.63	1.31	0.00	16.06
(b) Black charcoal (Sangrok)	69.56	0.31	1.22	0.00	28.91
(c) White charcoal (Anseong)	80.90	0.44	1.22	0.00	17.44
(d) White charcoal (Damyang bamboo)	83.70	0.71	1.18	0.00	14.41
(e) ACF fabric	97.62	0.30	0.00	0.00	2.08
(f) ACF paper	72.82	2.24	0.00	0.02	24.92
(g) N-ACF paper	69.11	2.79	7.86	0.01	20.23
(h) Red-clay powder	0.114	0.78	0.00	0.00	6.59

O: obtained from EA [O = 100-(C+H+N+S)].

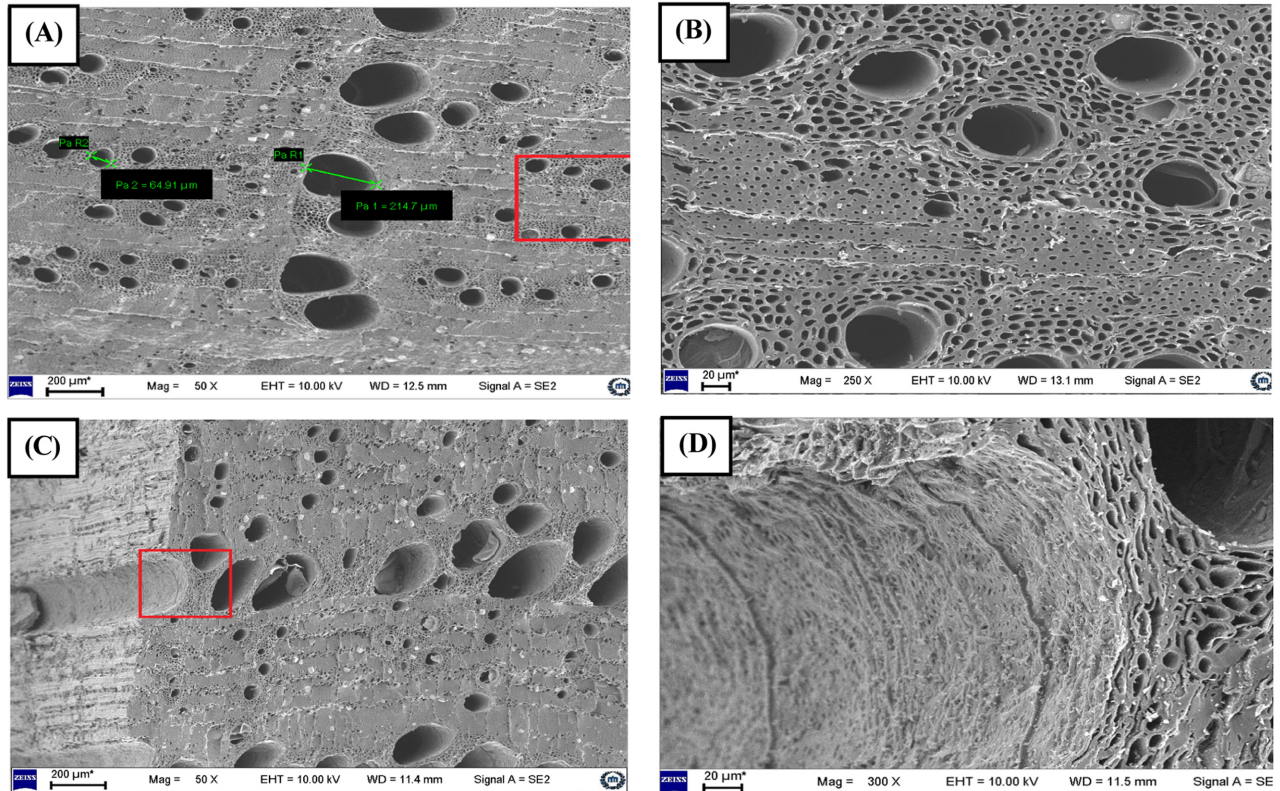


Fig. 4. Morphologies of Jincheon white charcoal: (A) cross section, (B) enlarged view of (A), (C) surface, and (D) enlarged view of (C).

세공들이 생성되기 때문이다. 그리하여 총세공부피를 측정하면 대기공이나 중기공들이 포함되지만 미세공부피가 커야 흡착능력이 증가하게 되므로 가능한 미세공들을 많이 발달시키는 것이 좋다.

### 3-2-2. 세공특성

실험에 사용된 숯과 활성탄소섬유 직포, 활성탄소섬유 종이, 질소를 침지시킨 활성탄소섬유 종이, 황도 분말 및 황도 케이크의 세공특성을 분석하기 위하여 77 K에서의 질소흡착에 의한 등온흡착, 탈착곡선을 측정하여 Fig. 5에 도시하였고, 이들로부터 구한 세공 크기분포도가 Fig. 6에 도시되었다. 등온흡착곡선(adsorption isotherm)들로부터 숯에 발달된 세공들은 대부분 미세공들로서 흡착시에는 전형적인 Type I 을 보여주는데[16], 이는 앞의 표면특성에서 설명한 바와 같이 중기공이나 대기공은 미세기공에 비하여 매우 커서 Type I 그림에 영향을 미치지 못하기 때문이다. 이들 숯의 최대 질소흡착량은 14~72 cm<sup>3</sup>/g 이었다. 한편, 숯의 등온탈착곡선(desorption isotherm)은 드물게 나타나는 현상을 보여주고 있다. 즉, 상대압력을 0.1 이하( $P/P_0 < 0.1$ )로 낮추어도 흡착된 질소가 탈착되지 않을뿐더러 안정백탄은 오히려 흡착시보다 더 많은 흡착량을 보이고 있다. 이러한 현상에 대하여 Arnell[17], Bailey 등[18]은 등온흡착, 탈착곡선의 낮은 압력 이력현상(low-pressure hysteresis)이라 해석하였다. 즉, 어떤 흡착제는 아주 낮은 상대압력에서 탈착등온선이 그림과 같이 흡착곡선을 따르지 않는 경우가 있는데, 예를 들면 무연탄(anthracite coal)으로부터 얻은 활성탄소나 코코넛을 활성화하여 얻은 숯의 경우 아주 충분히 탈기( $10^{-4}$  torr)를 하여도 낮은 상대압력에서 낮은 압력 이력현상을 보인다고 보고하였다. 또한

McEnaney[19]는 활성화가 안된 polyacrylonitrile계 탄소에 상온에서 사염화탄소를 흡착, 탈착시킬 때, Deitz 등[20] 얇게 벗겨낸(exfoliated) 흑연에 크립톤을 흡착, 탈착시킬 때도 같은 현상이 나타난다고 보고하였다. 그리하여 낮은 압력 이력현상을 보이는 흡착, 탈착등온곡선을 Type I 등온흡착곡선으로 분류하기 보다는 Type IV 등온흡착곡선의 전통적인 이력현상 경로와 자주 겹쳐지는 현상으로 해석하기도 한다. Pope 등[21]은 이미 이러한 낮은 압력 이력현상은 흡착되는 입자가 등온흡착동안 팽창(swelling)하였기 때문이고 이 팽창이 흡착제의 구조를 변형시켰다는 것이다. 즉, 팽창된 흡착질 입자가 흡착제 미세공의 약한 부분을 비집고 열어 틈새를 발생시키고 여기에 끼어 더 이상의 흡착질 입자를 받아들이지 못하게 할 뿐만아니라, 이 변형은 완전한 탄성을 갖지 못하여 앞서 흡착된 흡착질 입자들이나 틈새에 갇힌 흡착질 입자들은 등온탈착시에는 아주 천천히 탈출하거나 혹은 전혀 탈착되지 않게 된다고 해석하였다. 다만 탈착온도가 높아지면 탈착이 될 가능성이 있다고 보았다. 그리하여 Bailey 등[18]은 여러 종류의 탄소흡착제에 대하여 탈착온도를 높여가면서 이력현상을 연구한 결과 25 °C의 낮은 온도에서 탈기한 흡착제에서는 등온흡착, 탈착곡선에서 이력현상이 일어나지 않았으나 높은 온도에서 탈기하면 낮은 압력 이력현상이 나타남을 발견하였다. 그러나 이상과 같이 많은 연구자들이 낮은 압력 이력현상을 설명하였지만 탈착시 최대 흡착량보다 증가할 수는 없으므로 안정백탄의 경우는 측정 시료의 양을 증가시키거나 시편을 더 작게 분쇄하는 등 좀 더 다양한 방법으로 비표면적을 측정해야 함을 제시하고 있다. 실제로 담양 대나무숯도 안정백탄과 같이 탈착시에 낮은 압력 이력현상을 보였으나 분말로 분쇄하고 등온흡착,

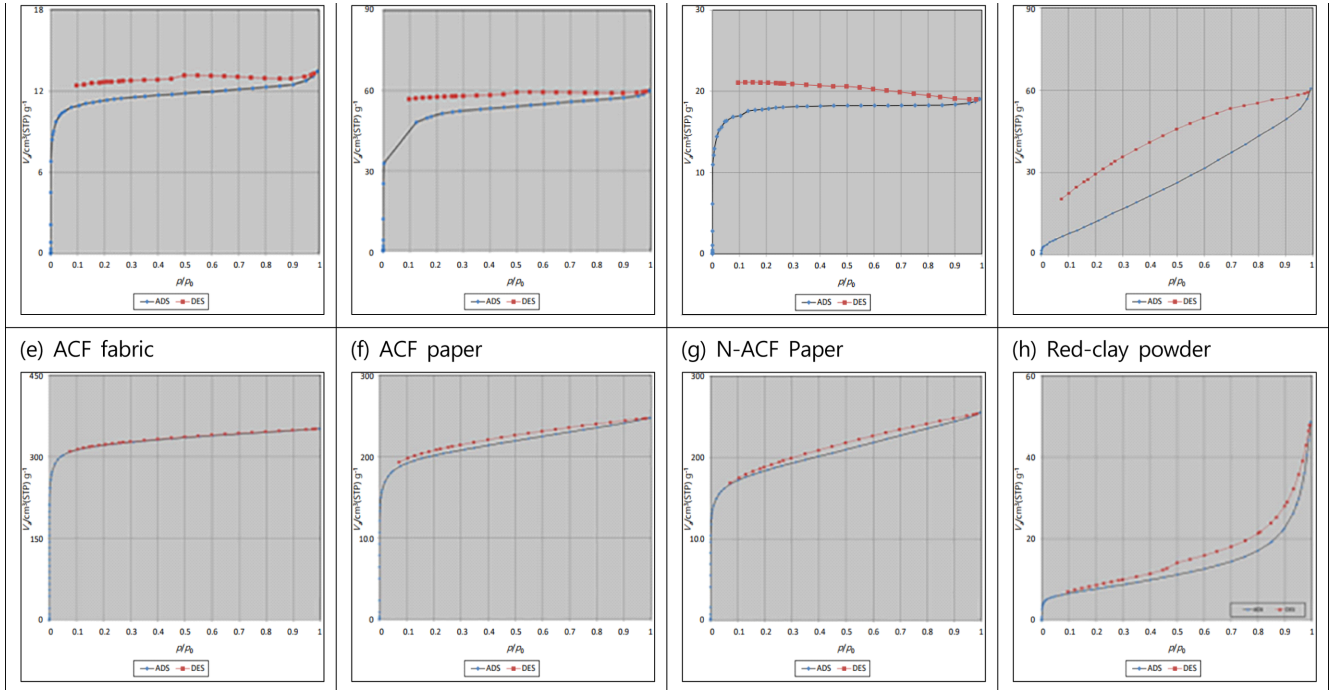


Fig. 5. Adsorption isotherms of  $N_2$  on charcoals, ACF papers, and red-clay powder at 77 K.

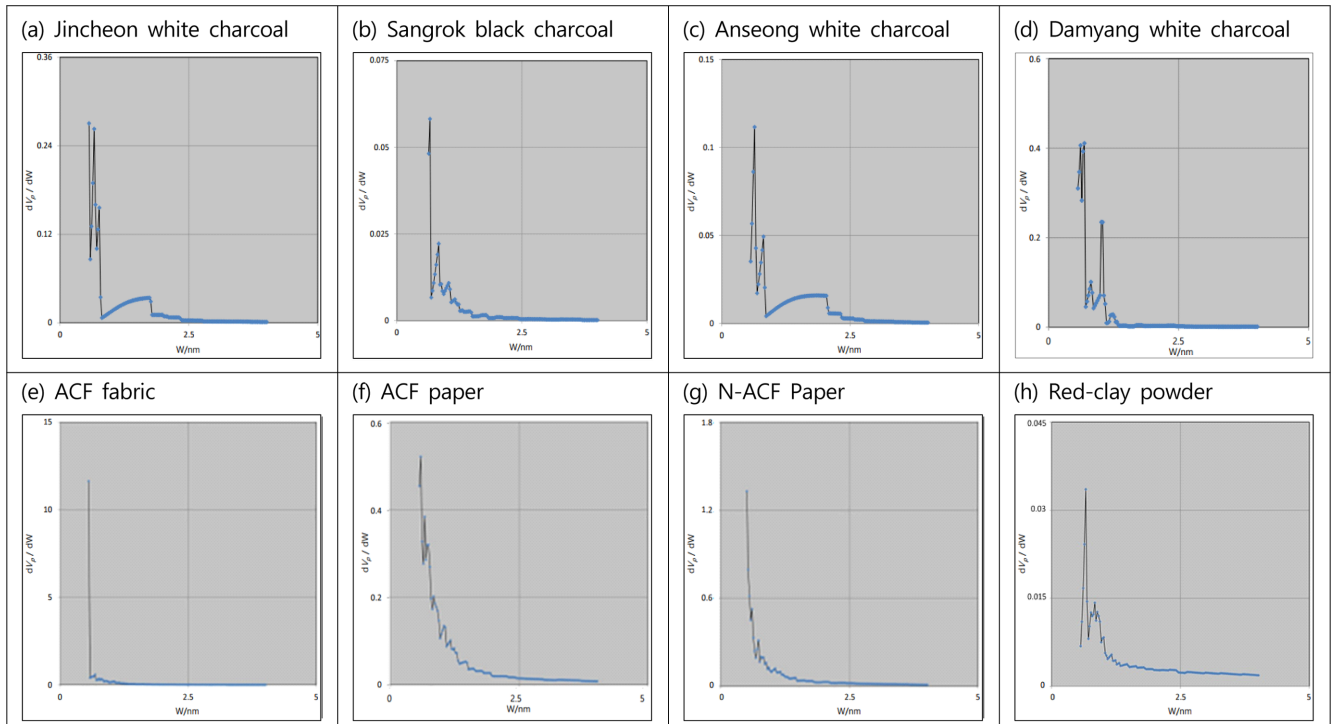


Fig. 6. Pore size distributions of charcoals, ACF papers, and red-clay powder.

탈착곡선을 측정한 결과 Fig.5에 보인 것처럼 낮은 압력 이력현상은 여전히 있으나 탈착시에 안정백탄과 같은 최대흡착량보다 더 많은 흡착량을 보이지는 않았다[22]. 숯은 분말로 분쇄해도 Type I 등온흡착, 탈착곡선을 얻을 수 없었다. 결국 숯은 여러 흡착 Type이 혼재된 독특한 등온흡착, 탈착곡선을 보이고 있다.

활성탄소섬유 직포(ACF fabric)와 활성탄소 분말(AC powder)에

대한 등온흡착, 탈착곡선은 전형적인 Type I 곡선을 보여주고 있고 최대 질소흡착량도 각각 360와 500  $cm^3/g$ 에 이른다. 반면에 활성탄소섬유 종이와 질소를 침지시킨 활성탄소섬유 종이의 최대 질소흡착량은 동일하게 250  $cm^3/g$ 로서 활성탄소섬유 직포보다 흡착능력이 떨어지는 것은 펄프가 함유되어 있기 때문이다. 또한 강화종이의 탈착곡선에서 가벼운 이력현상을 나타내는 것은 중기공에서 나

타나는 전형적 이력현상이라기 보다는 숯에서와 같이 질소흡착질이 활성탄소섬유 종이의 어느 틈을 비집고 들어갔다가 등온탈착시에 뒤늦게 탈착하기 때문으로 판단된다.

황토 분말은 숯 및 활성탄소섬유 직포와는 전혀 다른 등온흡착, 탈착곡선을 보이고 있다. 즉, 황토 분말은 초기에는 적은 양의 단일층(monolayer) 흡착량을 보이면서 전형적인 Type II 곡선을 나타내는데 이는 황토 분말입자는 표면이 매끈한 비다공성(non-porous) 물질로서 질소흡착제로는 흡착성능이 낮다는 뜻이다. 그러나 등온흡착시 질소흡착질이 증가하면 황토 분말입자 사이 공간에 흡착량이 증가하면서 Type V 곡선[23]을 보이고 있다.

### 3-2-3. 세공크기분포도

Table 2에 상기 등온흡착곡선으로부터 구한 특성치가 정리되었다. 표로부터 진천 및 상록숯의 비표면적은 160~175 m<sup>2</sup>/g 수준이었고 80% 이상은 미세공면적, 즉 미세공부피이었다. 대나무숯은 비표면적이 약 270 m<sup>2</sup>/g 으로 참나무보다 크고 미세공부피 비율도 96%나 되었는데 이는 대나무는 속이 비었고 두께가 얇아 활성화가 잘 되었기 때문으로 판단된다. 활성탄소섬유 직포는 1236 m<sup>2</sup>/g 이었는데 펄프와 혼합된 활성탄소섬유 종이는 비표면적이 약 750 m<sup>2</sup>/g 수준으로 감소되었고 여기에 질소를 침착시키면 더 감소하였다. 이들의 외부표면적은 매우 작으므로 발달된 세공이 거의 미세공임을 보여주고 있다. 활성탄소 분말의 경우, 비표면적이 1500 m<sup>2</sup>/g 이상인데 예전에 비하여 활성탄소 제조기술이 개선되었기 때

문에 비표면적이 많이 증가하였고 또한 활성탄소를 분말화하면 중기공들이 파쇄되면서 미세기공들이 노출된 것으로 판단된다. 황토 분말의 비표면적은 27 m<sup>2</sup>/g 에 지나지 않았다. 그러나 비표면적이 적다하여도 수분의 흡착능력이 부족하다고는 단정할 수 없다. 즉, 수분의 흡착능력은 시료의 표면이 친수성이냐 소수성이냐에 의존되고 또한 소수성이라도 분말을 압착, 성형하면 미세분말들 틈새가 미세기공이 되어 흡착능력이 증가될 수 있기 때문이다.

### 3-3. 수분 흡착성능

Fig. 7에 실험에 사용된 숯과 활성탄소섬유 직포, 활성탄소섬유 종이 및 황토의 온도변화 (25, 30, 35 °C)와 습도변화(35~95%)에 대한 수분 흡착능력을 도시하였다. 그림으로부터 숯은 종류에 상관없이 수분 흡착이 불량하고 습도를 증가시키에 따라 1차식으로 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. 숯은 소수성이므로 습도가 낮은 경우에는 흡착성능이 매우 낮고 습도가 높으면 흡착성능이 크게 증가하여 Type III의 등온흡착, 탈착곡선을 보일 것으로 예상되었으나 실제 수분 흡착량은 1차식에 비례하는 것으로 나타났다. Ma 등[24]도 탄소나노튜브/폴리비닐알콜 코팅 광섬유센서로 습도를 측정된 결과와 센서의 임피던스는 습도에 1차식에 비례하여 증가함을 보고하였다.

활성탄소섬유 직포, 활성탄소섬유 종이와 질소를 침지시킨 활성탄소섬유 종이의 수분 흡착은 약 40% 이전의 습도에서는 낮은 친화력을 보이다가 그 이후 95% 습도까지는 기하급수적으로 증가하

Table 2. Characteristics of charcoals, ACF papers, and red clay powder

Adsorbent	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore area (m <sup>2</sup> /g)	External surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cc/g)	Micropore volume (cc/g)	Average pore dia. (nm)
White charcoal Jincheon	160.9	141.2	19.76	0.069	0.055	1.70
Black charcoal Sangrok	175.5	141.0	34.48	0.091	0.055	2.06
White charcoal Anseong	87.4	-	-	0.043	0.042	0.64
White charcoal Damyang bamboo	272.1	-	-	0.112	0.108	0.69
ACF fabric	1236.0	-	(0.043)	0.544	0.501	1.76
ACF paper	748.5	-	(0.061)	0.382	0.320	2.04
N-ACF paper	665.6	-	(0.083)	0.393	0.317	12.36
Red-clay powder	27.2	-	-	0.071	-	10.4

$V_{mi}$ : measured by  $t$ -plot[11],  $d_{av}$ : Horbath-Kawazoe method[12]

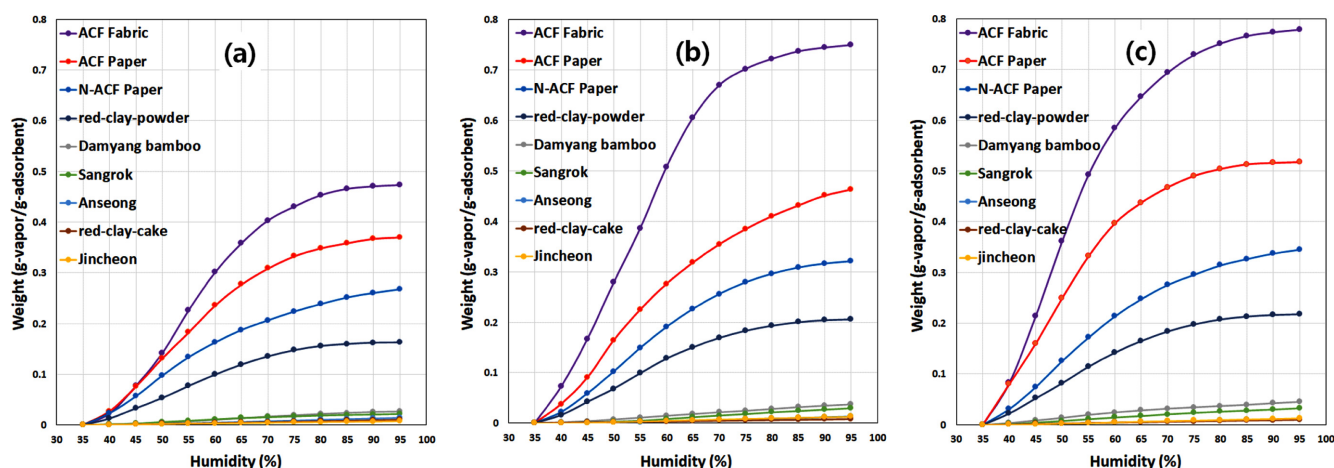


Fig. 7. Adsorption of moisture on charcoals, ACF-papers, and red-clay powder at (a) 25 °C, (b) 30 °C and (c) 35 °C.

면서 Type V 등온흡착, 탈착곡선 형태를 보이고 있다. 질소를 침지시킨 활성탄소섬유 종이의 수분 흡착성능은 질소를 침지시키지 않은 활성탄소섬유 종이보다 훨씬 감소하였는데 이는 질소를 침지시킨 종이는 흡착에 필요한 미세공부피가 줄어들고 따라서 비표면적이 감소하였기 때문이다. 질소를 침지시킨 종이는 대기 중  $\text{CO}_2$  흡착을 목적으로 제조되었으며 수분 흡착성능도 비교해보고자 응용된 것이다. 황토 분말의 수분 흡착능력은 활성탄소섬유 종이보다는 낮았지만 숯보다는 월등히 우수하며 역시 Type V 등온흡착, 탈착곡선 형태를 보이고 있다. 반면에 황토 케이크는 분말보다 수분 흡착성능이 크게 떨어졌다. 따라서 황토는 수분 흡착을 위하여는 분말을 사용함이 적절하다. Duan 등[25]은 점토광물의 일종인 attapulgite로 습도센서를 만들었는데 상온( $25^\circ\text{C}$ ), 0~91.9% 상대압력에서 뛰어난 성능을 보여주었음을 보고하였고, 이규인과 염동우[26]는 아파트 실내 벽을 비단(silk)으로 처리한 경우와 황토로 처리한 경우를 비교하고 황토로 처리한 경우가 실내 환경이 더 쾌적함을 보고하였는데 이는 황토가 온도와 습도를 인간의 삶에 더 친화적으로 조절함을 뜻한다. 이상의 결과로부터 『증보산림경제』[6]에 기술된 바, 조선시대에 서운관들이 숯과 더불어 황토를 기상변화를 예측하는데 응용하였음은 과학적으로 증명되었다고 말할 수 있다.

일반적으로, 온도가 높아지면 흡착질의 탈착이 활성화되므로 흡착성능이 감소하지만 Fig. 7에서 (a)를 (b), (c)와 비교할 때 오히려 증가하였는데 이는 습도가 함께 증가하였기 때문으로 판단된다. Fig. 8에 Fig. 7의 95% 습도에서 온도증가에 따른 활성탄소섬유 종이, 질소 침지 활성탄소섬유 종이, 황토 분말과 대나무숯의 수분 흡착성능을 비교한 결과, 각 흡착제들은 온도가 증가함에 따라 흡착성능이 증가하였지만 증가율은 감소방향으로 진행되어 온도가 더 높아지면 습도가 높아도 수분흡착량은 평형에 도달할 것임을 시사하고 있다. Fig. 7의 습도와 온도변화에 대한 황토분말과 황토 케이크 수분 흡착성능을 확대하여 비교한 결과가 Fig. 9와 같으며 황토를 케이크 형태로 만들어 수분 흡착성능을 측정하기는 적절하지 못함을 알 수 있다. 황토 분말은 일정 습도에서는 온도가 상승함에 따라 수분 흡착성능이 증가하였고 이들의 습도 증가에 대한 흡착곡선은 역시 Type V를 보이고 있으나, 습도가 낮은 곳에서는 황토와 수

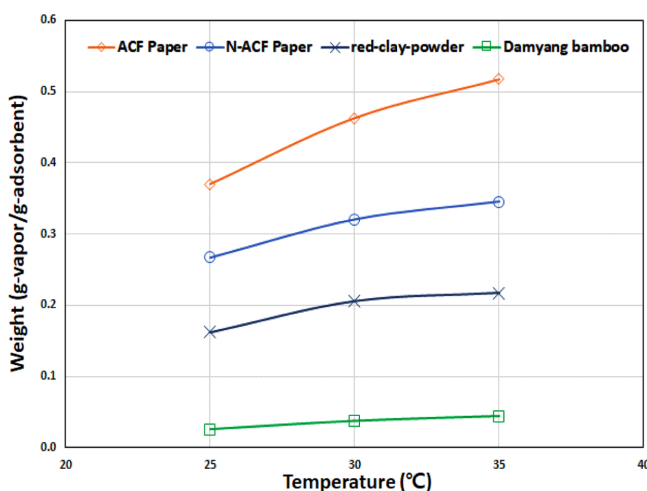


Fig. 8. Adsorption of moisture on various adsorbents with respect to temperature at 95% humidity.

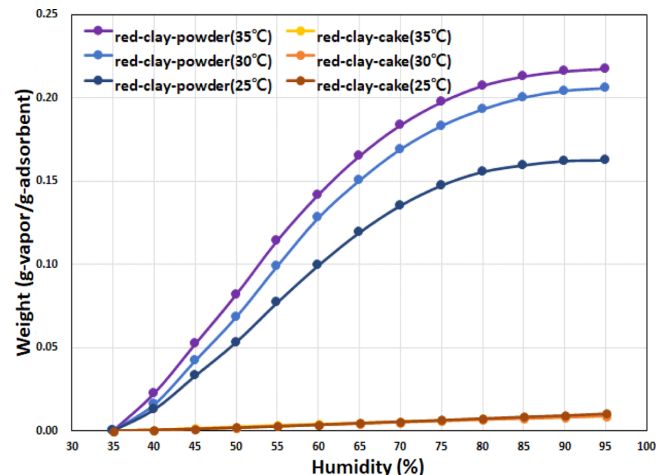


Fig. 9. Adsorption of moisture on red-clay powder and cake with respect to temperature and humidity.

분 사이의 친화력은 약한 것으로 분석되었다.

최근에는 습도를 감지하여 실내의 환경을 더 쾌적하게 유지하고자 하는 습도센서가 많이 개발되고 있다[27-29]. 습도 센서연구는 저항형 세라믹 센서[30]에서 정전용량형 고분자 센서로 발전하고 있는데 이 것은 저항형보다 습도 측정범위가 0~100% 상대압력으로 넓고 직류형으로 작동되며 내환경성이 우수하여 신뢰성이 더 높기 때문이다[31]. 활성탄소섬유는 고분자물질인 PAN(Polyacrylonitrile)으로부터 만들고 무수한 미세공으로 비표면적이 커서 비록 소수성 물질이라도 인간에게 쾌적한 습도범위인 30-60%에서는 효과적으로 적용될 수 있음이 밝혀졌으므로 앞으로 ACF를 적용한 새로운 타입 습도센서가 개발될 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

(1) 우리나라 전통 숯가마로부터 제조된 숯의 표면형상과 흡착특성을 분석한 결과, 백탄은 검탄에 비하여 확실히 열분해온도와 탄소함유량이 높았다. 숯의 표면형상으로부터 활성화는 원료 목재의 축방향을 따라 발생하였으며, 활성화정도가 증가함에 따라 대기공의 벽면에서 반경방향으로 새로운 미세공이 발달하고 이들 미세공들이 서로 관통되어 비표면적을 증가시켰다.

(2) BET 등온흡착, 탈착곡선을 측정한 결과, 숯은 흡착시에는 미세공이 많이 발달된 Type I 을 보이지만 탈착곡선에서는 흡착질이 탈착하지 않고 이력현상을 보이기 때문에 Type IV 이력현상 경로와 겹쳐지는 숯만의 독특한 등온흡착, 탈착곡선을 보였다. 이 때의 낮은 압력 이력(low-pressure hysteresis) 현상은 흡착질이 숯의 미세공 입구를 팽창시켜 끼이고는 탈착시에 빠져나오지 않기 때문이다. 활성탄소섬유 종이는 활성탄소섬유 직포와 마찬가지로 미세공이 많이 발달된 Type I 등온흡착곡선을 보이고, 황토 분말은 흡착시에는 Type II 등온흡착곡선을 보이다가 탈착시에는 Type V 형태로 변화했다.

(3) 상대습도를 35~95% 까지, 온도를 25, 30, 35  $^\circ\text{C}$ 로 증가시키면 따라 숯의 수분 흡착능력은 1차식에 비례하여 증가했으나 그 증가량은 매우 적었고, 숯을 분쇄한 분말은 낮은 압력 이력현상을 완화시켜 수분 흡착량을 증가시킬 수 있다. 활성탄소섬유 직포, 활성

탄소섬유 종이 및 황토 분말의 수분 흡착능력은 수분 45%까지는 아래로 볼록한 모습을 보였지만 그 이상에서는 기하급수로 증가하면서 Type V 형태를 보였다. 따라서 숯 분말과 황토 분말은 수분흡착제로 응용할 수 있으며, 조선시대 서운관에서 숯과 황토를 동시에 일기예보에 응용한 것은 그 과학적 근거가 있었다고 판단된다.

## References

- Cooney, D. O., "Activated Charcoal," *Marcel Dekker, New York*, 33-34(1980).
- Davis, W. N., "Deposition Gold from its Solutions," U. S. Patent 227,963(1880).
- Lee, K. S., "A Study on the Use of Charcoal as a Folk Medicine," Ph.D. Dissertation, Yonsei Univ.(1988).
- Heo, J., "Dong-ui Bogam," Hoolryondogam, (Kwanghae 5, 1613), Daeseong Culture Co., "Dong-ui Bogam," (1988).
- Joseon Dynasty, "Veritable Record of the Joseon Dynasty," Veritable Record of Sunjo, vol. 199(Sunjo 39, 1606).
- Lim, Y. J., "Jeungbo Forest Economy," (Youngjo 42, 1766). Rural Development Administration, "Translation of Old Agriculture Book 6, Jeungbo Forest Economy III," p. 229(2003).
- Jeong, D. J. and Dang, S., "Daemyungyeul Jikhae," Hongmoonkwan (Taejo 4, 1395).
- Yeum, K. S. and Lee, K. Y., "Temperature and Humidity Changes of Indoor Apartment and House during 4 Seasons in Korea," Proceedings of The Korean public health association, p. 126 (2011).
- IUPAC, "Manual of Symbols and Terminology," Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **31**(4), 577-638(1972).
- Zsigmondy, A., "Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung," *Anorg. Chem.*, **71**, 356-377(1911).
- Lippens, B. C. and de Boer, J. H., "Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The *t*-method," *J. Catalysis* **4**, 319-323(1965).
- Horvath, G. and Kawazoe, K., "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon," *J. Chem. Eng.(Japan)*, **16**, 470-475(1983).
- Everett, D. H. and Powl, J. C., "Adsorption in Slit-like and Cylindrical Micropores in the Henry's Law Region. A Model for the Microporosity of Carbons," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 619-636(1976).
- Langmuir, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**(2), 309-319(1938).
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd ed. Academic Press, London, Chap. 1, p. 1(1982).
- Arnell, J. C. and McDermott, H. L., Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Congress on Surface Activity II, p. 113, Butterworths, London (1957).
- Bailey, A., Cadenhead, D. A., Davies, D. H., Everett, D. H. and Miles, A. J., "Low Pressure Hysteresis in the Adsorption of Organic Vapours by Porous Carbons," *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 231-243 (1971).
- McEnaney, B., "Low Pressure Hysteresis in the Sorption of Carbon Tetrachloride Vapour on Polymer Carbons," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 84-94(1974).
- Deitz, V. R. and Berlin, E., "The Interaction of Krypton and an Exfoliated Graphite at 77.4 K," *J. Colloid Interface Sci.*, **44**(1), 57-62(1973).
- Pope, M. I. and Gregg, S. J., "Further Observations on the Specific Surface of Coals," *Fuel* **39**(3), 267-269(1960).
- Kim, D. W., Kwac, L. K., Kim, H. G. and Ryu, S. K., "Measuring Electrical Resistances of ACF Sensors by CO<sub>2</sub> Adsorption in a Small Chamber," *Carbon Lett.*, **32**, 295-304(2022).
- Kiselev, A. V., "Adsorption Properties of Hydrophobic Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **28**(3-4), 430-442(1968).
- Ma, Q. F., Tou, Z. Q., Yong, K. N., Lim, Y. Y., Lin, Y. F., Wang, Y. R., Zhou, M. H., Shi, F. F., Niu, L., Dong, X. Y. and Chan, C. C., "Carbon Nanotube/Polyvinyl Alcohol Coated Thin Core Fiber Sensor for Humidity Measurement," *Sensors & Actuators B: Chemical*, **257**, 800-806(2018).
- Duan, Z. H., Zhao, Q. N., Wang, S., Yuan, Z., Zhang, Y. J., Li, X., Wu, Y. W., Jiang, Y. D. and Tai, H. L., "Novel Application of Attapulgite on High Performance and Low-Cost Humidity Sensors," *Sensors & Actuators B: Chemicals*, **305**, 127534(2020).
- Lee, K. I. and Yeom, D. W., "Study on the Temperature and Humidity Control Performance of Hwang-toh Finish," *J. Korea Ins. Ecol. Archi. Environ.*, **12**(6), 99-106(2012).
- Kanamori, Y., Itoh, E. and Moyairi, K., "Improvement of Sensitivity, and Response Speed of Capacitive Type Humidity Sensors using Partially Fluorinated Polyimide Thin Film," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **427**, 325-335(2007).
- Tetelin, A., C. Pellet, Leville, C. and Kaous, G. N., "Fast Humidity Sensors for a Medical Microsystem," *Sensors & Actuators B: Chemical*, **91**, 211-218(2003).
- Zhang, D. Z., Zong, X. Q. and Wu, Z. L., "Fabrication of Tin Disulfide/Graphene Oxide Nanoflower on Flexible Substance for Ultra Sensitive Humidity Sensing with Ultra Hysteresis and Good Reversibility," *Sensors & Actuators B: Chemical*, **287**, 398-407(2019).
- Yuk, J. H., Kim, Y. H. and Lee, D. C., "A Study on the Development of Ceramic Humidity Sensors," *Proceedings of STRC meetings on Sensor Technology*, **2**(1), 35-307(1991).
- Jung, K. H., "Percolated Pore Networks of Plasma Activated Multiwall Carbon Nanotube for Fast Response, High Sensitivity Capacitive Humidity Sensors," *Master Thesis, Korea University* (2013).

## Authors

**Dae Wan Kim:** Graduate student, Department of Carbon Convergence, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea; daewon78@hanmail.net

**Ki Sun An:** Graduate student, Department of Carbon Convergence, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea; sunan@naver.com

**Lee Ku Kwac:** Professor, Department of Carbon Convergence, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea; kwac29@jj.ac.kr

**Hong Gun Kim:** Professor, Department of Carbon Convergence, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea; hkim@jj.ac.kr

**Seung Kon Ryu:** Professor, Department of Carbon Convergence, Jeonju University, Jeonju 55069, Korea; skryu@jj.ac.kr

**Young Seak Lee:** Professor, Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam University, Daejeon, 34134, Korea; youngslee@cnu.ac.kr