HWAHAK KONGHAK Vol. 36, No. 4, August, 1998, pp. 491-495
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

활성탄소섬유 제조시 활성제(CO_2, 증기)에 따른 영향

박병배† · 유승곤 · 이보성

충남대학교 화학공학과
(1996년 1월 15일 접수, 1998년 5월 12일 채택)

Effects on Activating Agents(CO_2, steam) as Preparating of Activated Carbon Fibers

Byung Bae Park†, Seung Kon Ryu and Bo Sung Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
(Received 15 January 1996; accepted 12 May 1998)

요 약

활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber : ACF)들은 사용된 원료물질과 활성화조건에 따라 서로 다른 활성화 거동과 흡착 특성을 나타낸다. 따라서, 본 실험에서는 PAN과 핏치계 활성탄소섬유를 두 가지 활성화 기체(CO_2, 증기)의 공급속도와 활성화 온도에 따라 활성탄소섬유를 제조하였다. 핏치계 활성탄소섬유들은 대부분이 미세공으로 구성되어 높은 비표면적(2,500 m^2/g이상)을 나타내었다. 활성제로서 증기가 반응성이 이산화탄소보다 약 3배 빨랐으며 핏치계 탄소섬유가 활성제에 대한 반응성이 더 컸다. 증기와 이산화탄소에 의한 평균세공지름의 범위는 약 15-19Å과 12-14Å이며, 이것은 이산화탄소에 의해 활성화된 활성탄소섬유가 더 작고 균일한 미세공특성을 나타냄을 의미한다. 우수한 활성탄소섬유를 제조하기 위한 활성화 최적 조건은 원료물질로 핏치계 탄소섬유를, 온도는 낮을수록(800 ℃), 활성제로는 이산화탄소를, 이산화탄소의 공급속도는 적절한 영역(38 ml/hr)임을 알 수 있었다.

Abstract— Activated carbon fibers(ACF) show different activation behaviors and adsorptive properties, which depend on the activating conditions and starting materials used. So, PAN- and pitch-based activated carbon fibers were prepared by flow rates of varying the activating agents(CO_2 and steam) and temperatures in activation process. The pitch-based activated carbon fibers were microporous materials of high specific surface areas(>2,500 m^2/g). The reactivity in steam as activating agent was about three times faster than in CO_2, the reactivity of pitch-based carbon fibers as starting materials was higher than PAN-based carbon fibers. The ranges of average pore diameter for steam and CO_2 were about 15-17Å and 11-13Å, respectively. It implies that smaller and more uniform micropores are developed in CO_2. Optimum conditions of the activation process for preparing high quality ACF are pitch based carbon fiber as starting material, lower temperature(800 ℃), CO_2 as activating agent, flow rate of 38 ml/hr.

Key words : Activated Carbon Fibers(ACF), Activating Agents(CO_2 and Steam)

1. 서 론

활성탄소섬유의 기공은 여러 변수 중 원료물질과 활성화 방법에 의해 조절되어진다. 물리활성화 즉, 가스에 의한 탄소섬유의 활성화에서 탄소섬유내의 탄소원자는 증기, 이산화탄소 또는 이들의 혼합물들과 높은 온도(보통 800 ℃이상)에서 선택성을 가진 반응을 통해 CO나 $CO+H_2$로 제거되고 그 후 세공을 형성한다[1].

흑연[2, 3], coke[4], chars[5-7] 또는 탄소섬유[8]와 같은 탄소의 서로 다른 형태의 활성화 속도에 대한 문헌에서, 그들은 주어진 온도에서 증기에 의한 반응성이 이산화탄소보다 크다는 것을 보여준다. 그러나, 활성제가 세공의 발달에 미치는 영향을 좀더 분석한다면 결과는 확실한 경향성을 보여주지 못하고 있다. 실제로, Tomkov[5] 등은 일반적인 burn-off에서 이산화탄소와 증기에 의해 brown coal coke를 활성화할 때 증기가 더 큰 중간세공의 발달을 가져와 큰 흡착능력, 세공크기분포를 보인다고 발표했다. 또한 Kühl[4] 등은 900-1,100 ℃에서 증기와 이산화탄소에 의해 활성화된 서로 다른 cokes에서 증기에 의한 BET 비표면적이 이산화탄소를 사용하였을 때 보다 더 큼을 보였다. 하지만, 이 경향성은 Wigmans[9]에 의한 것과 반대가 되는데, 그는 이산화탄소가 미세공을 확대시켜서, 증기보다 더 큰 세공크기를 가져온다고 발표했다. 또한, Ryu[8] 등은 핏치계 탄소섬유의 활성화시 이산화탄소에 의해 활성화된 섬유의 미세공 부피가 증기에 의해 활성화된 때보다 더 크다는 것을 발견하였는데, 그들은 증

†E-mail : bbpark@hanbat.chungnam.ac.kr

기가 이산화탄소보다 미세공의 더 큰 확대(즉, 중간세공이 됨)를 가져온다고 주장하였다.

이를 종합해보면, 예측할 수 있는 것은 이산화탄소 분자크기가 증기분자보다 더 크기때문에 기공계를 통한 분산이 더 어렵고 느리게 되며, 미세공으로의 접근을 제한하고, 더 느린 가스화 속도를 가져오게 된다는 것이다. 그러나, 비록 이산화탄소에 의한 가스화 속도가 증기에 비해 더 느리다는 것에는 논란의 여지가 없지만 기공 발달에 대한 영향, 특히 미세공발달에 대한 이들 활성제가 미치는 영향은 명확한 경향성을 따르지 않는 것 같다.

따라서, 본 연구에서는 핏치계와 PAN계 탄소섬유를 원료로 하여 활성탄소섬유를 제조할 때 활성제로서의 증기와 이산화탄소에 대한 영향을 비교 고찰하고 특히 기공의 발달과 구조, 이에 따라 나타나는 비표면적, 세공부피 등의 특성을 연구하고자 한다.

2. 실 험

본 실험의 원료물질로는 핏치계 탄소섬유의 경우, 열처리된 등방성 석유계 핏치를 300 ℃에서 용융방사한 후 분당 1 ℃의 승온속도로 290 ℃로 승온한 후 1시간 안정화하고 1,000 ℃에서 0.5시간 탄화시킨 탄소섬유를 사용하였으며, PAN계 탄소섬유의 경우는 (주)태광의 시판용 탄소섬유(TZ-307)를 원료로 사용하였다. 이들의 물성치는 Table 1에 나타내었다. 각각의 탄소섬유를 Fig. 1의 평형관상로에서 각 실험당 원료 5 g을 사용하여, 활성화 온도 800, 850, 900 ℃에서 이산화탄소와 증기의 공급속도를 조절(10-100 ml/hr)하면서 반응시간에 따라 활성화하여 활성탄소섬유를 제조하였다. 증기의 공급은 물의 공급량으로 조절하였으며 carrier gas로는 질소를 이용하였다. 제조된 활성탄소섬유는 무게를 측정하여 burn-off를 계산하였고 흡착장치(Quantachrome Autosorb)를 이용하여 77 K에서 질소의 등온흡착선, 비표면적(S_{BET}), 총 세공부피 등을 구하였다.

Table 1. Properties of starting materials

※PAN-based carbon fiber

Fiber type	T.S (MPa)	T.M (GPa)	U.E (%)	Yield (g/m)	Density (g/cm^3)	Diameter (μm)
TZ-307	3530	245	1.4	0.80	1.8	5

※Pitch-based carbon fiber

Fiber type	T.S (MPa)	T.M (GPa)	T.R (GN/m^2)	Density (g/cm^3)	Diameter (μm)
round	1100	69	5.1	1.65	20

T. S : Tensile strength　　T. M : Tensile modulus
U. E : Ultimate elongation　　T. R : Torsional rigidity

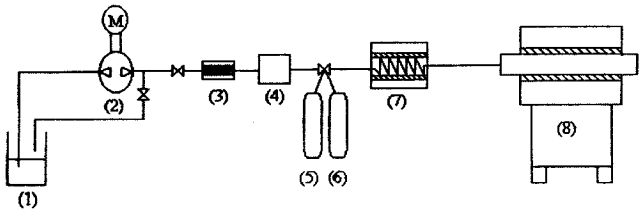

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.
(1) Water bath　(2) Peristaltic pump　(3) Flow meter
(4) Steam generator　(5) N_2　(6) CO_2
(7) Heater　(8) Activation furnance

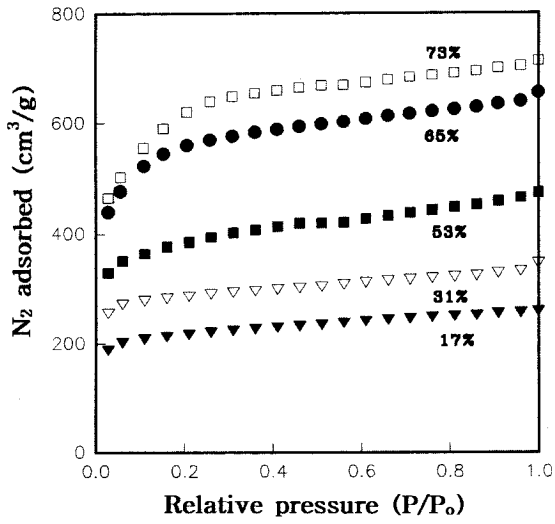

Fig. 2. Nitrogen(77 K) adsorption isotherms of pitch-based ACF with burn-off(steam, 20 ml/hr).

3. 결과 및 고찰

3-1. 원료에 따른 영향

Fig. 2로부터 활성화된 모든 ACF의 등온흡착곡선들은 모두가 Brunauer, Deming, Deming and Teller(BDDT)[10]가 흡착등온선을 다섯가지 type으로 분류해 놓은 것 중 Type I을 보여준다. Type I은 Langmuir type이라고도 하는데 주로 미세공만이 발달된 흡착제의 경우에 나타난다. 따라서 PAN계와 핏치계 탄소섬유에 발달된 세공들은 burn-off에 관계없이 대부분 미세공임을 알 수 있었다. Burn-off란 활성화 전의 탄소섬유에 활성화된 탄소섬유의 중량감소 백분율의 비를 나타낸 것이다.

낮은 상대압력에서의 흡착량증가는 미세공채움(micropore filling) 메카니즘에 의하여, 그리고 높은 상대압력에서 나타내는 평평한 부분의 기울기는 미세공이 아닌 중간세공 또는 표면에서의 다층흡착에 기인한 것이다[11]. 따라서, 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분의 기울기가 수평에 접근하므로 미세공이 아닌 평면이 극히 적음을 알 수 있었다. Burn-off가 약 50 %를 넘으면 평평한 부분의 기울기가 약간 상승함으로서 약간의 mesopore들이 발달되어 있음도 또한 짐작할 수 있었다.

원료에 따른 활성화 거동을 관찰하기 위해 PAN계와 핏치계 탄소섬유를 증기에 의해 온도별로 활성화할 때 반응시간에 따른 burn-off를 비교한 것이 Fig. 3이다. 각 활성화 온도에서 PAN계 탄소섬유가 핏치계 탄소섬유보다 낮은 반응성을 보였다. 800 ℃에서는 활성화시간에 따라 burn-off가 선형적으로 증가하는데 반응성은 핏치계 탄소섬유가 약 3배 정도 빨랐다. 850 ℃로 온도가 상승하면서 핏치계 탄소섬유의 경우 초기에 급격히 증가하다 1 hr 이후에는 완만한 C자형의 곡선을 나타내며, PAN계의 경우는 800 ℃와 같이 선형적으로 증가한다. 높은 온도(900 ℃)에서는 PAN과 핏치계 탄소섬유 모두 초기에 급격히 burn-off가 증가하다가 완만해지는 형태를 보이며 활성화시간에 따른 반응성의 차이는 점차로 줄어들게 된다.

3-2. 활성화 온도에 따른 영향

Fig. 4에서는 핏치계 탄소섬유의 증기에 의해 활성화시 온도별 세공부피에 대한 영향을 나타내 보았다. 800 ℃에서는 burn-off에 따라 초기에는 세공부피가 크게 증가하여 다른 처리온도보다 큰 세공부

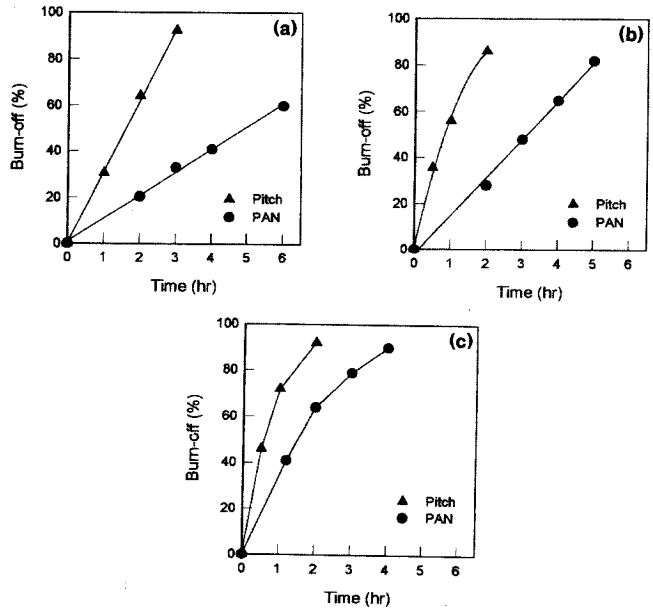

Fig. 3. Comparison of burn-off for the pitch- and PAN-based carbon fibers(flow rate of steam=58 ml/hr).
(a) 800 ℃, (b) 850 ℃, (c) 900 ℃

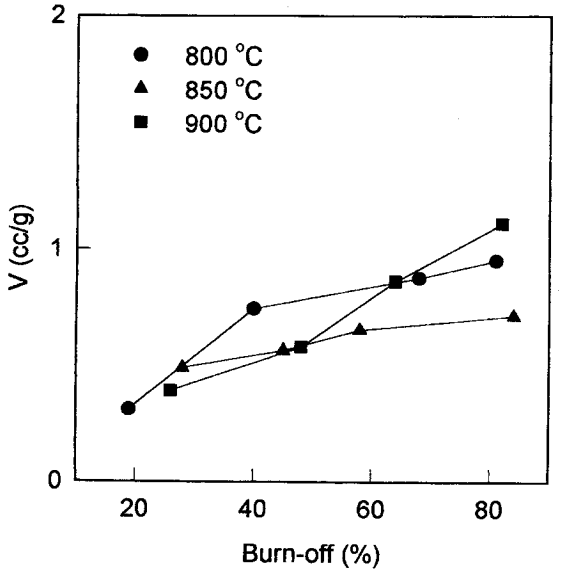

Fig. 4. Evolution of pore volume as a function of burn-off with different temperature(steam, 20 ml/hr).

피를 나타내지만 burn-off가 40 %를 넘게 되면 완만하게 증가한다. Burn-off가 증가하면서 대체로 세공부피는 증가하게 되는데, 900 ℃의 활성화 온도에서 60 %이상의 burn-off를 가진 활성탄소섬유를 제외하고 800 ℃의 활성화 온도에서 처리된 활성탄소섬유가 더 큰 세공부피를 나타냈다. 이것은 뒤에서 언급할 비표면적값과도 연관된 결과인데 즉, 낮은 온도에서 활성화한 것이 대부분의 미세공으로 인해 높은 세공부피를 나타내는데 반해 높은 온도로 갈수록 이들이 좀 더 큰 세공으로 발달되면서 오히려 전체적으로 낮은 세공부피를 가져오게 되는 것이다.

이는 Fig. 5에서도 유추해 볼 수 있는데 Fig. 5는 활성화 온도에 따른 세공의 발달을 구체적으로 제시하고자, 활성화 온도를 달리하여 제조된 같은 burn-off(60 %)를 갖는 활성탄소섬유의 평균세공 크기

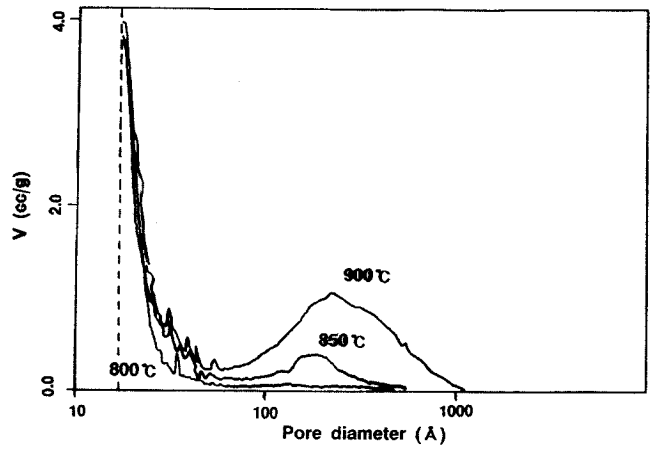

Fig. 5. Desorption pore volume with different activation temperature (steam, burn-off : 60 %).

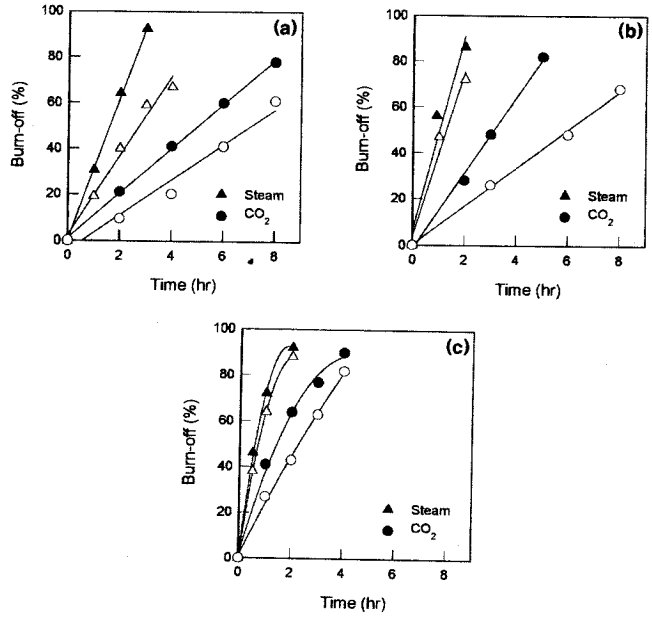

Fig. 6. Evolution of burn-off with CO_2 and steam for the pitch-based carbon fibers(flow rate : Hollow=20 ml/hr, Solid=58 ml/hr).
(a) 800 ℃, (b) 850 ℃, (c) 900 ℃

에 따른 세공부피를 도시한 것이다. 같은 burn-off에서도 낮은 온도에서 활성화한 것이 좀더 작은 미세공이 대부분을 차지하게 되어 이에 따라 높은 세공부피를 나타내는데 반해, 높은 활성화 온도에서는 미세공의 발달뿐만이 아니라 미세공의 합체로 인해 중간 세공으로 발달하여 이들이 전체 세공부피 중에서 차지하는 비중이 커지면서 세공부피를 감소시키게 되는 것이다. 이것은 Amoros 등[12]이 제시한 결과와도 일치한 경향을 보여주는 것이며 같은 burn-off를 가진 활성탄소섬유들도 활성화온도나 활성화시간을 달리했을 때 발달하는 미세공의 구조나 크기가 다름을 말해주고 있다.

3-3. 활성제로서 이산화탄소와 증기에 따른 영향

핏치계 탄소섬유를 증기와 이산화탄소를 활성제로 하여 제조할 때 각 활성화 온도별 반응시간에 따른 burn-off를 Fig. 6에 나타내었다. 상대적으로 높은 온도일수록 빠른 시간안에 모두 높은 burn-off에 도달하였으며, 이것은 활성화에 대한 온도의 영향을 보여준다. 두

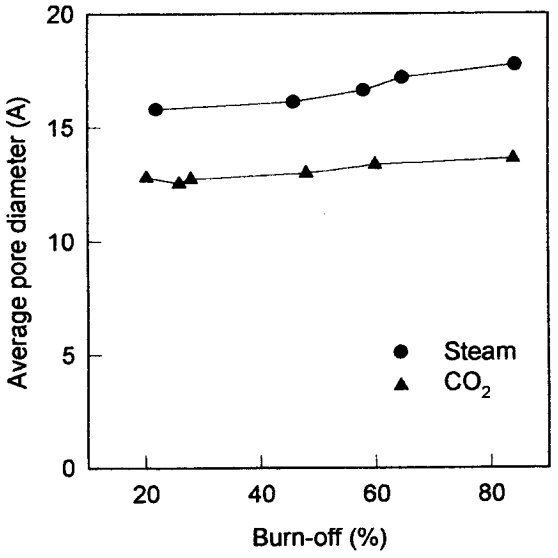

Fig. 7. Variation of average pore diameter according to burn-off for the pitch-based carbon fibers with steam and CO_2(850 ℃).

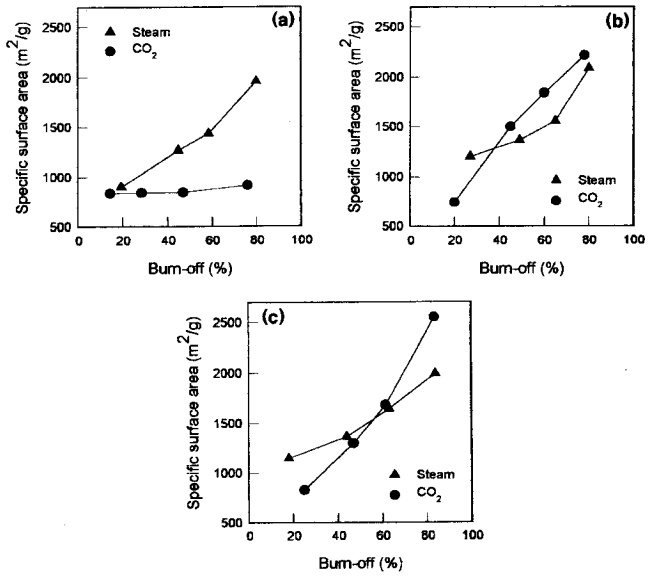

Fig. 8. Variation of specific surface area as a function of burn-off for pitch-based carbon fibers(850 ℃).
(a) flow rate=20 ml/hr, (b) 38 ml/hr, (c) 58 ml/hr

활성제 중 증기가 이산화탄소에 비해 여러 활성화 온도에서 대략 반응성이 약 3배정도 컸으며, 이것은 앞의 서론에서 언급한 흑연, coke, chars 또는 탄소섬유와 같은 탄소의 서로 다른 형태의 활성화 속도에 대한 문헌에서, 그들이 주어진 온도에서 증기에 의한 반응성이 이산화탄소보다 크다는 것과도 일치하는 결과이다.

증기에 의해 활성화된 경우 800 ℃에서는 활성화 시간의 변화에 따라 burn-off가 거의 직선적으로 증가하지만 활성화 온도가 상승함에 따라 초기에는 급격히 증가하다 그 이후엔 완만하게 증가한다. 하지만, 이산화탄소에 의해 활성화된 경우는 반응성이 낮아 전 온도 범위에서 활성화 시간에 따른 burn-off는 대부분 직선적으로 증가하게 된다.

이산화탄소와 증기에 대한 서로 다른 세공발달구조를 알아보기 위해 Fig. 7에서 증기와 이산화탄소에 의해 활성화된 핏치계 활성탄소섬유의 burn-off에 따른 평균세공지름의 변화를 나타내었다. Burn-off가 증가하면서 평균세공지름은 증가하지만 일정범위의 균일한 값을 갖게 되며 증기에 의해 활성화된 탄소섬유의 평균세공지름이 15-19Å인데 비해 이산화탄소에 의해 활성화된 것은 더 균일하고 작은 평균세공지름(12-14Å)을 보이고 있다.

증기에 의해 활성화된 탄소섬유가 평균세공지름이 큰 이유는 활성화시 미세공의 발달도 가져오지만 동시에 중간세공으로의 세공확대에 따라 큰 평균세공지름을 갖게 되며, 이것은 이산화탄소에 비해 증기가 미세공뿐만 아니라 중간세공도 동시에 형성시킴을 의미한다.

3-4. 이산화탄소와 증기의 공급속도에 따른 영향

Fig. 6의 결과에서 활성제의 공급속도에 따른 burn-off 값은 증기와 이산화탄소 모두 각각의 활성화 온도에서 공급속도에 따라 burn-off는 증가함을 보였다. 하지만, 증기의 경우 800 ℃를 제외하고 850, 900 ℃에서 활성화 초기에는 공급속도를 크게 하면 burn-off가 증가하지만 어느 정도 활성화가 진행되어 burn-off의 증가를 가져오게 되며 증기의 공급속도를 크게 해도 burn-off가 증가하지 않는 반면, 이산화탄소의 경우는 모든 온도범위에서 활성화 시간에 따라 공급속도를 크게 하면 burn-off의 증가를 가져 왔다.

Fig. 8은 활성화 반응온도를 일정(850 ℃)하게 한 후 각각 증기와 이산화탄소의 공급속도를 달리했을 때 얻어진 시료를 77 K에서 질소흡착으로 측정한 비표면적(S_{BET})을 burn-off에 대하여 나타낸 것이다. 원료물질로 사용된 PAN계와 핏치계 탄소섬유의 비표면적값에서 대부분의 PAN계 활성탄소섬유는 500 m^2/g이하의 값을 나타내었는데 이것은 활성화시 섬유자체가 너무 가늘어 활성화시 균일한 활성화가 일어나는 것이 아니고 일부분의 섬유자체가 날아가 버려 높은 비표면적을 나타내지 못하였다. 따라서 일정이상의 비표면적을 갖는 핏치계 탄소섬유에 대해서만 논하고자 한다.

활성제만의 영향을 알아보기 위해 반응온도를 850 ℃로 고정시킨 후 증기와 이산화탄소의 공급속도를 달리하였을 때 나타나는 비표면적 값은 대부분이 burn-off의 증가에 따라 즉, 활성화 시간에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 전반적으로 800-2,600 m^2/g 정도의 높은 비표면적 값을 보였다.

증기와 이산화탄소의 공급속도에 따른 각각의 비표면적 값은 공급속도가 낮은 범위내(20 ml/hr)의 경우, 이산화탄소가 burn-off에 따라 완만한 증가를 보이지만 약 800 m^2/g정도의 거의 같은 비표면적 값을 갖는 것에 비해 증기는 burn-off에 따라 900-2,000 m^2/g정도의 비표면적을 나타냈다. 이는 이산화탄소가 증기에 비해 분자량의 차이로 인한 탄소입자의 기공계를 통한 분자의 분산이 느려 낮은 반응성을 유발하는데 원인이 있다.

공급속도가 커지게(38, 58 ml/hr) 되면 burn-off에 따라 비표면적 값이 모두 증가하게 되는데 이산화탄소에 의해 활성화된 핏치계 탄소섬유가 증기에 비해 burn-off가 50 %이상에서 비표면적이 크게 증가한다. 이것은 표면분산과 반응성뿐만 아니라 세공발달특성에서 앞에서 언급한 증기가 미세공과 함께 중간세공으로 발전하는데 비해 이산화탄소는 미세공과 비교적 작은 중간세공을 유지한채 세공의 발달을 가져옴을 뜻하고 따라서 비표면적이 크고 평균세공직경이 더 작게 되는 것으로 해석된다.

활성탄소섬유의 비표면적 값에서 증기에 의한 것이 최대 2,000-2,200 m^2/g 나타내는데 비해 이산화탄소에 의한 것이 약 2,600 m^2/g 정도의 높은 비표면적을 나타냈다. 이것은 활성제로서 증기가 이산화탄소에 비해 짧은 시간에 높은 burn-off를 나타내지만, 동일한 burn-off의 가진 이산화탄소와 증기에 의해 활성화된 탄소섬유의 기공발달구조나 비표면적이나 세공부피 등의 세공특성은 이산화탄소에 의

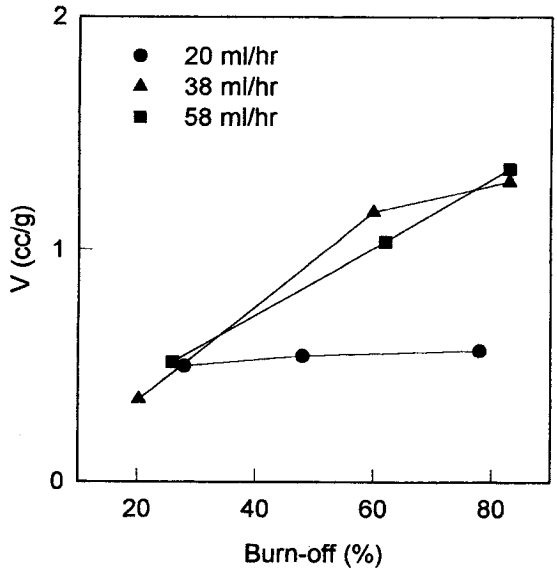

Fig. 9. Evolution of pore volume as a function of burn-off with different flow rate of CO_2(850 ℃).

해 활성화된 것이 더 우수함을 뜻하는 것이다.

높은 비표면적 값을 나타내는 활성제로서 이산화탄소의 공급속도에 따라서 세공부피의 변화를 알아본 것이 Fig. 9이다. 공급속도가 낮은 20 ml/hr의 경우는 앞의 비표면적에서와 같이 세공부피가 burn-off에 따라 완만하게 증가하지만 나머지 공급속도의 경우 세공부피는 크게 증가한다. 그런데, 공급속도가 38 ml/hr인 경우는 공급속도를 58 ml/hr로 더 증가시킨 것보다 오히려 세공부피가 약 30-80 % burn-off영역에서 크게 나타나는데, 이것은 활성제의 공급속도를 일정이상 증가시켜도 burn-off에 따른 세공발달특성에 영향을 주지 못함을 의미한다. 즉, 이산화탄소의 공급속도에 따른 미세공부피는 초기의 burn-off에서는 공급속도에 별 영향을 미치지 않지만 burn-off가 커질수록 공급속도를 크게 하는 것이 큰 미세공부피를 가져오지만 일정이상의 공급속도는 오히려 미세공부피를 감소시키게 된다는 것이다.

4. 결 론

핏치와 PAN계 탄소섬유를 원료로 하여 활성탄소섬유를 제조할 때 활성제로서의 증기와 이산화탄소에 대한 영향을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 핏치계 탄소섬유가 PAN계 탄소섬유에 비해 활성제에 대한 반응성이 크고, 핏치계와 PAN계 활성탄소섬유 모두 증기 활성제가 이산화탄소를 사용한 경우에 비해 반응성이 약 3배정도 더 크다.

(2) 이산화탄소에 의해 활성화된 활성탄소섬유가 더 작고 균일한 미세공특성을 나타낸다[평균세공지름 : 12-14 Å (CO_2) 15-19 Å (steam)].

(3) 활성화온도는 낮을수록, 활성제의 공급속도는 일정한도까지에서 세공부피의 증가를 가져왔다.

(4) 반응성에 비해 burn-off에 따른 비표면적은 증기에 의해 활성화된 것이 최대 2,200 m^2/g정도를 나타내지만 이산화탄소에 의해 활성화된 것은 2,600 m^2/g 이상의 높은 값을 나타낸다.

(5) 최적 활성화 조건은 원료물질로 핏치계 탄소섬유를, 활성화 온도는 800 ℃, 활성제로 이산화탄소를 사용, 이산화탄소의 공급속도는 38 ml/hr에서 우수한 활성탄소섬유를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoekcli, H. F.: "Active Carbon", New York, p.14(1988).
2. Walker, Jr., P. L., Rusinko, Jr., F. and Austin, L. G.: "In Advances in Catalysis", Academic Press, New York, Vol. XI, p.133(1959).
3. Henning, G. R.: *Chemistry and Physics of Carbon,* **2**, 33(1966).
4. Kühl, H., Kashani-Motlagh, M. M., Mühlen, H. J. and van Heek, K. H.: *Fuel,* **71**, 879(1992).
5. Tomkov, K., Siemieniewska, T., Czechowski, F. and Jankowska, A.: *Fuel,* **56**, 121(1977).
6. DeGroot, W. F. and Richards, G. N.: *Carbon,* **27**, 247(1989).
7. Lu, G. Q. and Do, D. D.: *Carbon,* **30**, 21(1992).
8. Ryu, S. K., Jin, H., Gondy, D., Pusset, H. and Ehrburger, P.: *Carbon,* **31**, 841(1993).
9. Wigmans: *Carbon,* **27**, 13(1989).
10. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. and Teller, E.: *J. Amer. Chem. Soc.,* **62**, 1723(1940).
11. Everett, D. J. and Powl, J. C.: *Faraday Trans. I,* **72**, 619(1976).
12. Cazorla-Amoros, D., Ribes-Perez, D., Roman-Martenez, M. C. and Linares-Solano, A.: *Carbon,* **34**, 869(1996).