

화학적 처리에 의한 PAN계 활성탄소섬유(ACF)의 세공특성

이종규, 이병희, 홍익표, 이규동, 김제영
환경에너지연구부문, 산업과학기술연구소(RIST)

Microporosity and adsorption characteristics against N₂ of PAN-based ACFs by the chemical treatment

J.G.Lee, B.H.Lee, I.P.Hong, K.D.Lee, J.Y.Kim
Envir.& Energy Dep, RIST

1. 서론

환경문제가 점점 심각해짐으로써 이를 해결해보기 위하여 여러 시도가 이루어지고 있는데 그 중에서 흡착에 의한 방법이 비중을 더해가고 있다.

즉, 흡착현상은 오염물질을 제거하는등 환경기술과 밀접한 관계를 가지고 있다. 지금까지 개발된 흡착제로는 천연적인 제올라이트와 인위적인 흡착제로 대별된다. 좋은 성능의 흡착제를 개발하기 위하여 흡착제내의 기공의 크기와 분포를 연구하는 움직임이 활발히 진행중이다.

흡착제의 기공은 표면적을 높여줄뿐만 아니라 반응과 흡착에 있어서 아주 중요한 구조이다. Pore에 대한 IUPAC의 분류에 의하면 pore width에 따라 micropore (w < 2nm), macropore (2nm<w<50nm), mesopore (w>50nm)로 분류한다. 또한 pore size distribution은 pore에 있어서 중요한 정보이다.

Activated carbon fibre(ACF)는 매우 재미있고 중요한 흡착제로써 granulated activated carbon(AC)보다 균일한 pore size와 pore volume을 가지고 있고, AC보다 유기분자에 있어서 우수한 흡착속도와 성능을 가지고 있다. PAN계 ACF는 mesopore는 거의 없으며 균일한 micropore만이 있다고 보고하고 있다[1].

ACF를 제조하는 방법에는 여러가지가 있지만 특히 세공의 발달을 향상시키려는 연구가 많이 진행되어왔다. PAN계 ACF를 화학적 처리시 세공구조의 특성에 대하여 질소흡착등은선으로 고찰하고자 한다.

2. 이론

2-1. t-plot

Lippens와 de Boer에 의하여 제시된 t-plot은 흡착제의 pore구조를 알수 있는 중요한 정보를 제공해주는 간단하고 직접적인 방법이다[2].

$$t(A) = \left(\frac{13.99}{\log p_o/p + 0.034} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

윗식의 t의 계산은 hexagonal close packing, 즉 nitrogen의 single molecular layer의

두께를 3.54 Å 이라는 가정하에서 성립한다.

2-2. Dubinin-Radushkevich plot

micropore에서의 물리흡착의 복잡미묘성을 생각해볼때 pore filling의 과정을 일반적인 수식적표현으로 나타내기에는 불가능하다. pore size가 아주 협소하게 분포된 microporous carbon의 경우에 있어서 제시된 특성곡선은 다음의 식(2)과 같다 [3].

$$V/V_p = \exp[-(A/E)^2] \tag{2}$$

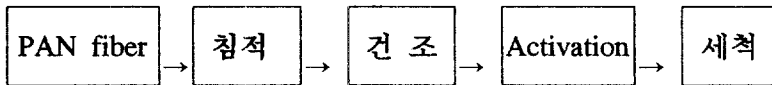
$$A = RT \ln(p_o/p) \tag{3}$$

$$V/V_p = \exp[-B(T/\beta)^2 \log^2(p_o/p)] \tag{4}$$

$$\log V = \log V_p - D \log^2(p_o/p) \tag{5}$$

3. 실험

PAN계 탄소섬유를 230°C에서 1시간 30분동안 안정화공정을 거친후에 일정량의 섬유를 KOH용액(2, 3, 4mol)에 24시간 침적시켜 50-60°C에서 건조하여 furnace에서 온도와 시간을 변화시켜서 activation을 행한 후에 알카리 성분을 제거하기 위하여 물로 세척하여 활성탄소섬유를 제조 하였다.



제조한 ACF의 세공구조 해석은 270°C에서 2시간동안 ACF의 표면의 이물질을 제거하고 coulter사의 omnisorb BET측정장치로 질소흡착등온선을 측정하였다.

4. 결과 및 토론

화학적 처리(KOH solution)에 의한 ACF의 흡착등온선은 Fig.1에서 보여주고 있다. 각 흡착등온선은 P/Po가 0.2 이하에서 saturation에 도달하는 것으로 보아 type I의 형태이다. 또한 hystereses를 보이지 않았으므로 micropore만이 존재함을 알수 있었다.

Rodriguez Reinoso et.al.[4]이 제안한 nonporous carbon상에서 흡착된 nitrogen layer, t,를 이용하여 Fig.2를 도시하였다. 모든 t-plot은 비슷한 형태를 보여주고 있으며 낮은 t영역에서는 원점을 지나고 0.3 nm부근에서 변곡점을 보여주고 있다. micopore volume, Wt(N₂),은 높은 t영역에서 외삽한 직선의 접점이며, total specific surface area, St,는 MP method에서 낮은 t영역에서의 기울기이며, external surface area, Sext,는 반경이 10 Å 이상인 pore가 있는 multilayer 영역, 즉 높은 t 영역에서의 기울기로 구하여 구하였다. Table 1에서 이들의 데이터를 보여주고 있다.

micropore에서의 흡착은 낮은 P/Po에서 일어나므로 DR eq.은 P/Po가 0.2이하에서

얻어진 데이터에 적용하여 도시하였다.

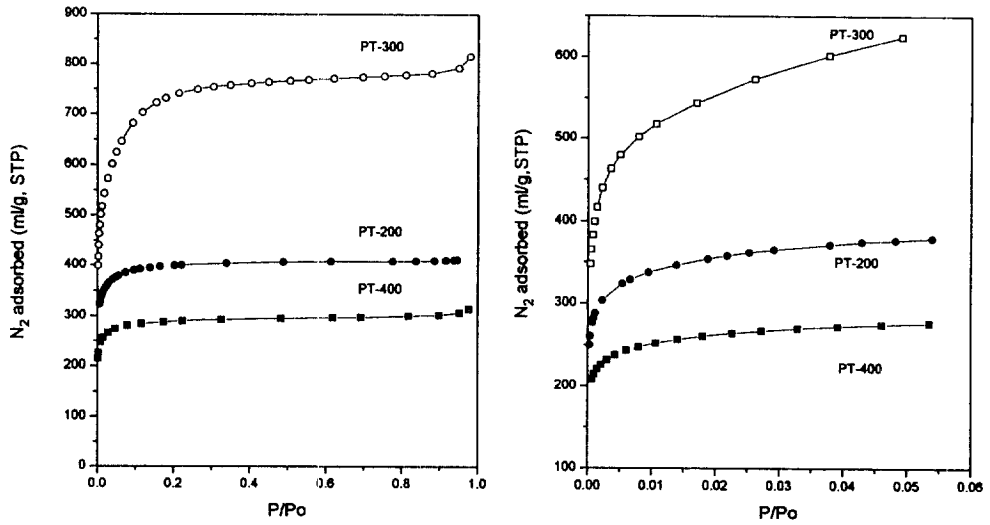


Fig. 1 N₂ adsorption isotherms of PAN-based ACFs at 2, 3, 4 mol KOH

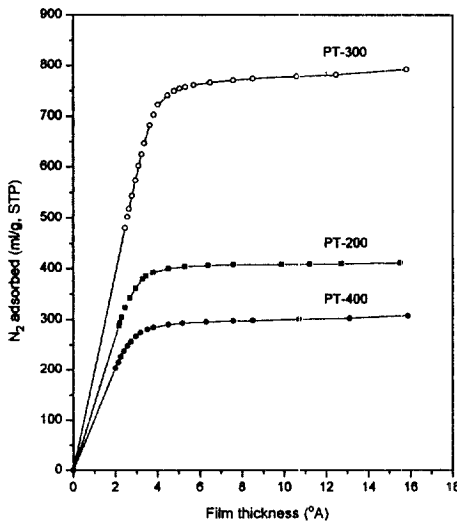


Fig.2 t-plots for N₂ isotherm for PAN-based ACFs at 2, 3, 4mol KOH

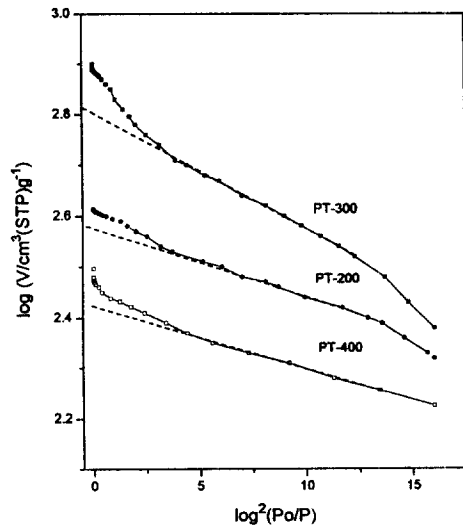


Fig.3 Detailed DR plots for PAN-based ACFs at 2, 3, 4mol KOH

Table 1. Micropore parameters from nitrogen adsorption

	Wt(N ₂), ml/g	S _{BET} , m ² /g	St, m ² /g	Sext, m ² /g
PT-200	0.4785	1290	1451	237.6
PT-300	0.612	2605	2348	905.7
PT-400	0.3698	987	1079	138.1

5. 참고문헌

- [1] K.Kaneko, T.Suzuki and K.Kakei, Carbon, 140, p238-295(1989)
- [2] de Boer, J.H.,Lippens, B.C.Linsen, B.G.,Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A., and Osinga, T.V. (1966) J. Colloid Interf. sci., 21, 405
- [3] M.M. Dubinin, Chem.Rev., 60, 235(1960)
- [4] F.Rodriguez Reinoso, J.M.Martin Martinez, C.Prado Burguete, J.Phys.Chem. 91, p515-516(1987)