

PAN 계 활성탄소 섬유 의 세공 발달 특성 (1) - 安定化 및 炭化 -

박종학 · 조병린

인하대학교 화학공학과
(1991년 4월 12일 접수)

Characteristics of Pore Development for Activated Carbon Fiber from Poly Acrylo-nitrile (1) - Stabilization and Carbonization -

Jong-Hak Park and Byung-Rin Cho

Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received April 12, 1991)

요 약

Poly acrylo-nitrile 系 섬유를 전구체로 하여 比等溫過程에 의한 安定化 및 炭화를 昇溫速度를 달리한 TGA(thermogravimetric analysis) 방법으로 연구하였다. 安定化過程에서 cyclization 과 脫水素 反應은 炭化過程中 細孔發達을 결정하는 주요한 要因이었으며, 細孔 및 比表面積은 炭化過程의 400 °C 이상에서 형성되기 시작하였다.

Abstract : Thermogravimetric measurements have been carried out to investigate the stabilization and carbonization of copolymer of acrylonitrile(95 wt %) and methyl acrylate(5 wt %) at various heating rates. The cyclization and dehydrogenation during the stabilization were important factors to determine pore development in the carbonization process. The pore and the specific surface area during the carbonization began to develop at the temperature higher than 400 °C.

1. 서 론

吸着現象을 이용한 吸着劑의 응용은 현대에 이르러서 공기정화, 폐수의 고도처리 등 환경분야는 물론 공업적으로도 용제회수 및 촉매 등에 광범위하게 적용되고 있다.

그러나 炭素系 吸着劑의 대표적인 活性炭[1]은 제한된 比表面積과 넓은 細孔分布로 인하여 미량물질의 흡착분리나 다성분 혼합물의 선택적 흡착조작에는

한계가 있다. 또한 활성탄은 형태가 粉末狀 또는 粒狀이므로 흡착설비가 대형화하고 장치운전에 있어서도 channeling 현상과 급격한 압력손실이 큰 부담이 되고 있는 실정이다.

이와같은 活性炭의 단점을 보완할 수 있는 炭素系 吸着劑로 주목되고 있는 것이 纖維狀 活性炭, 즉 活性炭纖維(Activated Carbon Fiber, ACF)이다. 活性炭纖維의 特性은 比表面積이 크며 細孔半徑 5~14Å 범위의 균일한 細孔分布를 갖는다[2]. 纖維의

직경은 아주 작기 때문에 吸着時 내부의 물질이동 저항을 최소화하여 吸着速度가 매우 신속하다[3].

活性炭素纖維의 출발원료는 cellulose 계, phenol 계, polyacrylonitrile(PAN)계 및 pitch계 등이 사용되며 제조방법은 기존의 탄소섬유를 活性化하는 방법과 安定化 및 炭化過程을 活性炭素纖維의 特性에 맞게 제어하여 活性化하는 방법이 있다[4]. 후자의 방법이 경제적인 活性炭素纖維의 제조법으로 공업적 관심이 되고 있으며 대부분의 活性炭素纖維는 이 방법으로 제조된다.

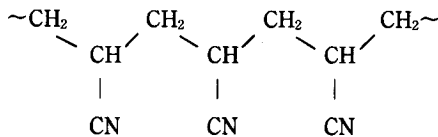
그러나 炭素纖維의 제조에 관한 많은 문헌[5~7]과 安定化 단계에서 炭化 단계까지 기계적 물성 및 구조변화에 대하여서는 많은 연구[8~10]가 있지만 活性炭素纖維의 물성 측면에서의 연구는 없는 실정이다.

本研究에서는 앞에서 언급한 바와 같이 많은 장점을 가지고 있는 活性炭素纖維를 제조하기 위한 安定化 및 炭化 단계를 실제공정에 적용될 수 있도록 非等溫過程으로 수행하였다. 그리고 각 過程에서 吸着劑로서의 주요 特性들이 어떻게 형성, 진행되는가를 조사하여 최적조건을 밝히고자 하였다.

2. 理 論

炭素纖維나 活性炭素纖維의 제조에 사용되는 PAN 계 전구체의 組成[11]은 최소한 acrylonitrile이 85 wt % 이상이고 共重合體를 만들기 위하여 vinyl acetate 나 monovinyl compound 등을 일부 첨가한다. 그 까닭은 安定化過程에서 cyclization 온도를 PAN의 용융점(317 °C)이하로 낮추기 위해서이다.

PAN의 구조는 아래의 분자식과 같이 극성이 큰 nitrile group을 가지고 있어서 cross links로서 작용하는 강한 쌍극자-쌍극자 힘의 요인이 되어 PAN계 섬유는 높은 이온성 용매에만 녹으며 다른 高分子纖維에 비하여 용융점이 높아 炭素纖維나 活性炭素纖維의 전구체로서 적합한 特性이 있다[12~13].



2. 1. 安定化過程

炭素纖維나 活性炭素纖維의 제조에 있어서 고온처리 조건에서 纖維의 본래 형태를 유지시키고 강도를 증가시키기 위해서 安定化過程, 즉 不熔化處理를 행한다. 이 때의 구조변화를 살펴보면 Fig. 1[14]에서와 같이 cyclization, 脫水素 및 酸化反應이 동시에 진행되어 不溶性 構造인 ladder구조로 바뀌게 된다. 이 과정은 공기 중에서 200~300 °C 범위의 온도에서 행해지며 ladder 구조로의 산소 도입량은 PAN의 cyclization 정도의 척도가 되며 炭素纖維의 경우 50 % 정도의 cyclization 에서 최대의 tensile strength를 갖고 이 때의 산소 도입량은 10 % 정도로 알려져 있다.

2. 2. 炭化過程

炭火過程은 不活性 분위기에서 300~1000 °C의 처리온도로 열분해 서키는 過程으로 이 때에 比表面積 및 細孔이 구체적으로 나타난다. Fig. 1에서와 같이 PAN의 구조에 있는 성분중 非炭素物質들과 일부의 炭素가 열분해되어 氣體狀態(H₂O, HCN, NH₃, CO, CO₂, H₂ 등)로 방출된다.

炭素纖維의 경우 昇溫速度는 1~5 °C/min 정도로 느리게 昇溫하는데, 이것은 분해물질의 급격한 방출로 인한 구조 손상을 예방하기 위한 조치이다. 휘발성 물질은 1,000 °C 이하에서 거의 방출되고 6 % 미만의 질소만 잔존하게 된다.

3. 實 驗

3. 1. 試 料

시료는 acrylonitrile 95 wt % 와 methyl acrylate 5 wt %의 비율로 공중합된 2.8 denier의 Toraya社의 炭素纖維 제조용 PAN系 纖維를 전구체로 사용하였다.

3. 2. 實驗方法

3. 2. 1. 安定化 反應

시료의 크기가 가로 1.4 cm, 세로 3 cm가 되도록 석영으로 제작된 직사각형 모양의 2 중틀에 고정시킨 다음 Fig. 2의 장치에서 공기를 표준상태의 부피로 300 cm³/min의 유속으로 공급하면서, 승온 속도를

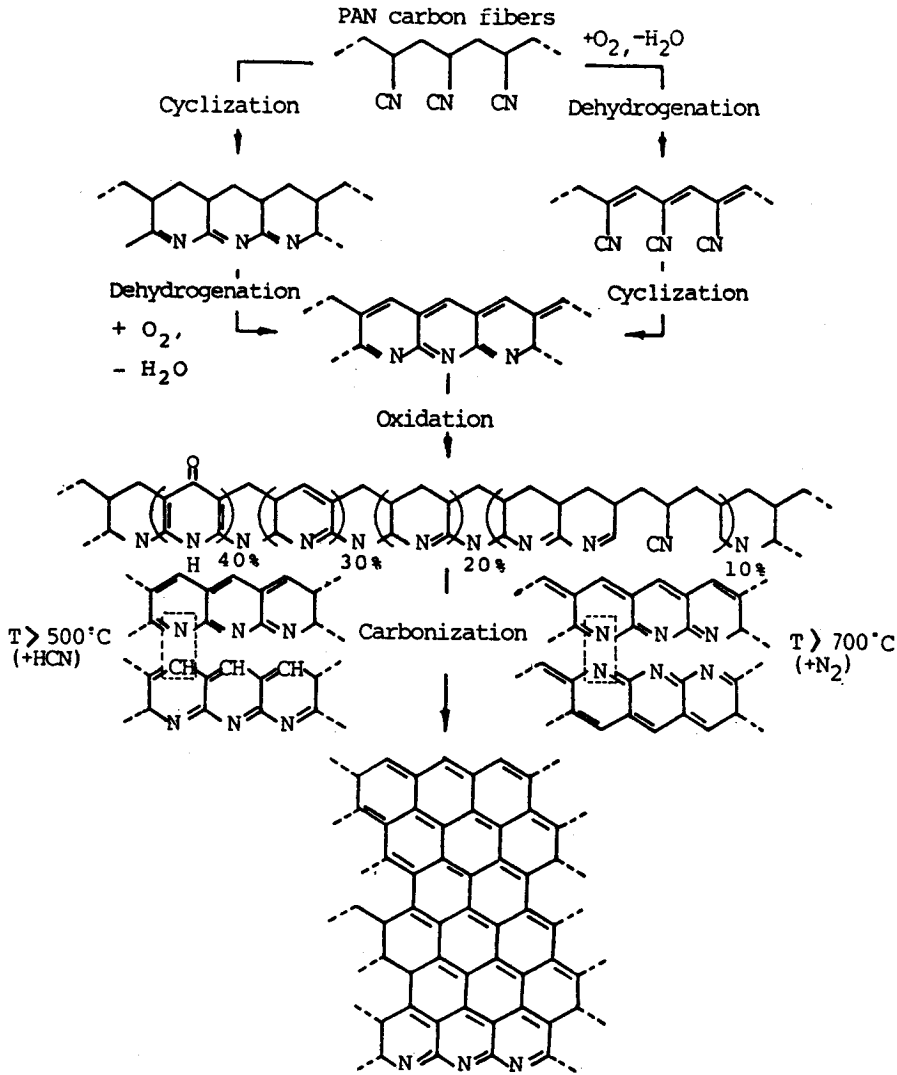


Fig. 1. Mechanisms of the stabilization chemistry and subsequent pyrolytic carbonization⁶⁹⁾.

0.3 °C/min, 0.5 °C/min, 0.7 °C/min, 1 °C/min 및 2 °C/min 으로 TGA temperature-program system 을 작동시켜서 상온에서 300 °C 까지 각각의 TGA 曲線을 얻고 각기 다른 조건에서 얻어진 시료는 다음 단계인 炭化反應의 시료로 하였다.

3. 2. 2. 炭化反應

Fig. 2 의 장치에 반응로 내부의 시료와 반응가스가 잘 접촉할 수 있도록 밑바닥과 측면에 작은 구멍이 뚫려있는 내경 1.5 cm, 높이 2 cm 의 cylinder 형 석

영반응기를 micro balance 와 연결하여 장착하였다. 이 반응기에 安定化過程에서 얻어진 시료 5 종을 각각 100 mg 씩 취하고 수분 및 산소를 제거한 N₂ 가스를 10~15 분간 통과시켜서 반응관 내의 공기를 제거하고 N₂ 가 계속 공급되는 분위기에서 TGA temperature-program system 으로 10 °C/min 의 昇溫速度로 1000 °C 까지 가열하여 炭化하였다.

이 결과로부터 質量損失이 비교적 적으며 炭化過程에서 比表面積 및 細孔이 잘 형성되는 최적 安定化條件을 결정하고 최적 安定化 조건에서 얻어진 시료로

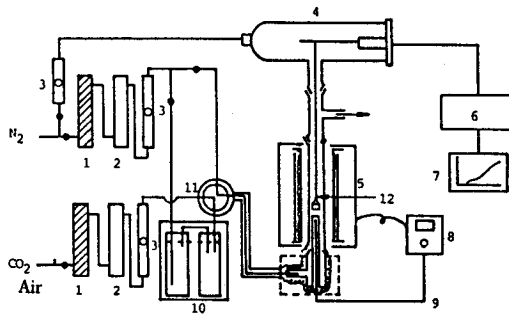


Fig. 2. Schematic diagram of CF and ACF gasification system.

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1. Deoxygen column | 8. Temperature programmer |
| 2. Silica gel | 9. Thermocouple |
| 3. Flowmeter | 10. Steam generator |
| 4. Electrobalance | 11. 4-way valve |
| 5. Furnace | 12. Sample |
| 6. Amplifier | |
| 7. Recorder | |

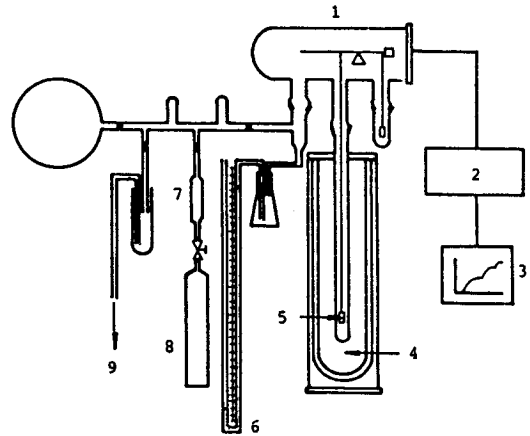


Fig. 3. Schematic diagram of N₂ adsorption system.

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1. Electrobalance | 6. Manometer |
| 2. Amplifier | 7. Flowmeter |
| 3. Recorder | 8. N ₂ cylinder |
| 4. Liquid N ₂ bath | 9. Vacuum pump |
| 5. Sample | |

승온속도를 3 °C/min, 5 °C/min, 7 °C/min 및 10 °C/min 으로 각각 달리하여 炭化시켜 炭化과정에서의 比表面積 및 細孔容積 변화를 300 °C 에서 1,000 °C 까지 온도별로 조사하였다.

3. 3. 分 析

출발 원료인 PAN 系 纖維와 安定化 및 炭化反應에 따른 성분변화는 각 단계에서 얻어진 시료를 CHN 원소분석기(CHN corder MT-3, Yanaco)로 炭素, 水素, 窒素, 酸素 등의 元素組成을 분석하고 灰分の 함량은 KSE-3075[15]에 따라 분석하였다.

또한 安定化過程에서 승온속도가 PAN 의 구조변화에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해서는 DTA(Rigaku, TG8110)분석을 행하고 각 過程에서 화학적 구조변화를 알아보기 위해 X-선 회절분석(phillips, PW-1700 X-ray diffracto meter)을 하였다.

시료의 micro pore volume 은 Fig. 3 과 같은 흡착 장치를 사용하여 Kelvin 式에 기초를 둔 Dollimore 와 Heal 法으로 계산하고 比表面積(S_{BET})은 比表面積 측정장치(Quanta Chrome, MS-8)로 측정하였다.

4. 結果 및 考察

4. 1. 安定化過程의 反應特性

昇溫速度를 1~5 °C/min 의 5 가지로 달리하여 공기 존재하에서 PAN 시료를 열시차 분석한 결과를 Fig. 4 의 DTA 曲線으로 나타내었다. 승온속도가 빨라짐에 따라 발열 peak 는 높은 온도 영역으로 이동하여 모두 PAN 의 融點(317 °C) 이하에서 발열 peak 가 나타남을 볼 수 있다.

이는 시료가 熔融되지 않는 상태에서 열에 안정한 ladder구조로 전환될 수 있음을 보여준다. 또한 PAN 의 安定化過程에서 DTA 曲線의 발열면적은 cyclization 에 의한 것이며 발열면적이 넓고, peak 가 어느 정도 완만한 경우가 더욱 안정된 ladder 구조를 형성하여 열안정성이 우수해진다고한 Manocha 등[16]의 연구결과와 비교해 보면 本 研究에서의 시료인 PAN 系 纖維는 炭素纖維나 活性炭纖維의 전구체로서 적합한 것임을 시사해 준다.

Fig. 5 는 安定化 처리과정에서 昇溫速度(0.3~2 °C/min)가 시료의 가스화에 대하여 어떤 영향을 주는가를 조사한 TGA 曲線으로 승온속도에 따라 가스화 진행과정에 차이가 있음을 볼 수 있다.

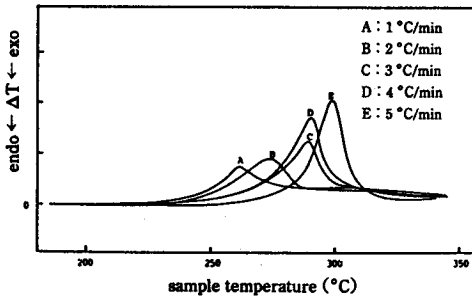


Fig. 4. DTA thermograms of 5 mg PAN in air.

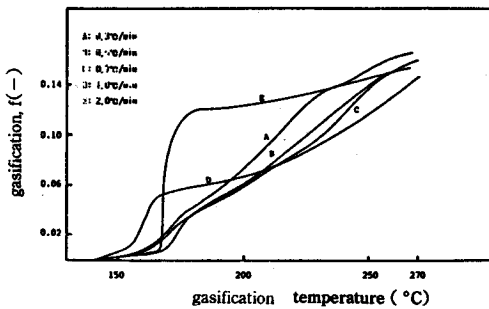


Fig. 5. TGA thermograms of temperature-programmed gasification of PAN in air for stabilization.

Fig. 4와 5로 부터 安定化過程에서 승온속도가 느리면 cyclization 이 낮은 온도에서 부터 시작되어 脫水素反應과 거의 같은 속도로 진행되고, 승온속도가 빨라지면 安定化過程 초기단계에서 脫水素反應이 급격히 일어나고 반대로 cyclization 은 높은 온도에서 급격하게 진행되는 경향이 나타났다.

Fitzer 등[17]은 安定化 조건이 PAN系 탄소섬유의 강도에 미치는 영향을 조사하여 非等溫 安定化過程의 昇溫速度 1°C/min 부근에서 安定化한 PAN系 탄소섬유가 가장 양호한 강도를 나타내었다고 보고하였다. 이와 같이 安定化 條件은 탄소섬유의 물성에 중요한 영향을 주는 데 活性炭素纖維의 물성인 比表面積 및 細孔에도 중요한 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

4. 2. 炭化過程의 特性

4. 2. 1. 安定化 條件의 영향

각기 다른 승온속도의 安定化過程을 거친 시료에 대하여 승온속도 10 °C/min 로 1000 °C 까지 炭化過

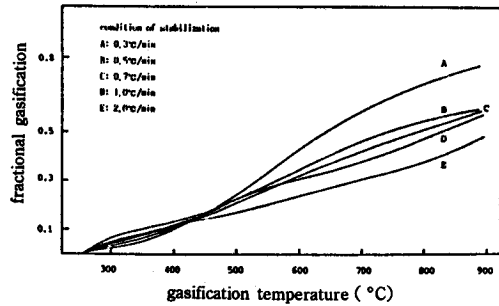


Fig. 6. TGA thermograms of temperature-programmed (10 °C/min) gasification of PAN in N₂ for carbonization.

程을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PAN의 분자식은 (C₃H₃N)_n으로 이론상 각 원소의 질량비가 C : 67.9%, H : 5.69%, N : 26.38%이며 Fig. 1을 보면 炭化過程에서 방출되는 가스는 수소와 질소만이 아니라 탄소도 빠져 나간다.

炭化過程에서 적정 수준 이상의 가스화(질량손실)가 일어난다면 이것은 安定化가 제대로 이루어지지 않았다고 볼 수 있으며 동시에 炭素收支의 측면에서도 불리하다. Fig. 6의 TGA 曲線을 보면 安定化過程에서의 승온속도가 느릴수록 炭化過程에서의 가스화(질량손실)률이 증가하는 경향을 보이며 특히 安定化過程의 승온속도가 0.3 °C/min 이었을 경우에 가스화율이 아주 커서 炭素纖維 제조조건으로는 부적합한 것으로 판단된다.

그러나 活性炭素纖維 제조 측면에서는 적절한 炭素收支가 유지되면서 미세한 細孔이 많이 형성될 수 있는 조건이 유리하므로 가스화율이 어느 정도 높은 것이 많은 細孔을 발달시켜 유리할 것으로 예상된다.

4. 2. 2. 比表面積과 細孔 發達

Fig. 7과 8은 炭化過程의 승온속도가 比表面積 및 細孔 증가에 미치는 영향을 조사한 것으로 이 때 사용한 시료는 4. 2. 1.의 고찰에서 얻은 결과로부터 0.5 °C/min의 승온속도로 安定化한 것이다.

炭化過程의 열처리 온도별로 比表面積과 細孔容積을 측정해 본 결과 400 °C 이상의 온도에서 比表面積과 細孔容積이 현저하게 증가하기 시작하였다.

이것은 安定化過程과 炭化過程의 TGA 曲線에 나타난 바와 같이 가스화되어 방출된 가스의 자리

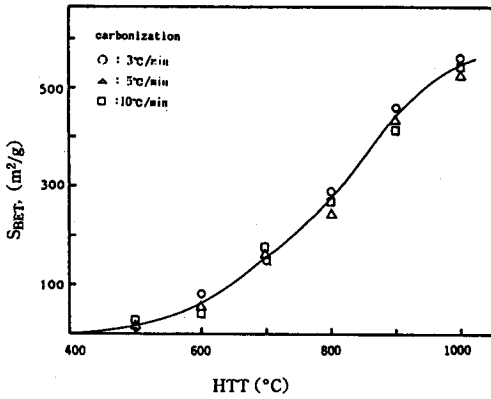


Fig. 7. Specific surface areas(S_{BET}) vs. heat treatment temperature(HTT) during carbonization, stabilization: $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to $260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

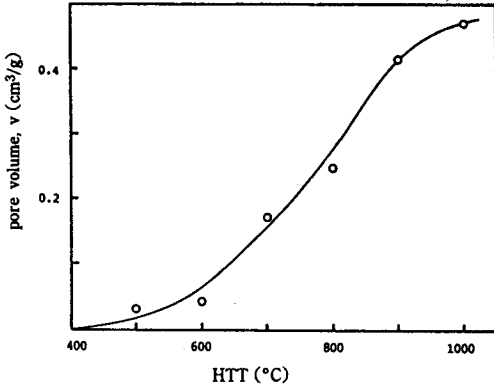


Fig. 8. Pore volume vs. heat treatment temperature (HTT) during carbonization, stabilization: $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ carbonization: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ up to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

만큼 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이전에서도 N_2 흡착법으로는 측정되지 않는 미세한 細孔들이 형성되었을 것이나 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상부터 현저하게 발달되는 것으로 생각된다.

Fig. 7 을 보면 比表面積이 승온속도에 관계없이 Fig. 8 의 처리온도에 따른 세공용적 곡선과 같은 경향을 보이고 있다. 이것은 炭素纖維의 比表面積은 주로 micro pore 에 의존함을 잘 나타내고 있다.

그러므로 승온속도의 영향은 細孔容積의 경우에도 마찬가지로일 것으로 생각하여 단일 승온속도($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)에 대한 곡선을 Fig. 8 에 나타내었다.

4. 2. 3. 累積細孔容積 및 分布

4. 2. 2. 에서와 같이 炭化過程에서의 승온속도는 전체적인 比表面積과 細孔容積에는 거의 영향을 주지 않지만, Fig. 9 와 10 을 보면 승온속도가 빠를수록 반경이 큰 細孔이 더 많이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 等溫過程과는 달리 非等溫過程에서는 열확산 및 방출가스의 확산저항 때문에 細孔内部와 表面에서의 가스化 反應速度의 차이로 승온속도가 빠를수록 표면에서의 反應이 상대적으로 활발히 진행되어 큰 細孔이 많이 생겼으리라 생각된다.

$10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 일정한 승온속도로 炭化過程의 最高溫度를 달리하였을 때의 細孔容積 및 그 分布를 나타낸 Fig. 11 과 12 를 보면 낮은 온도에서는 細孔半徑이 6 \AA 이하에 집중되었다가 온도가 높아지면 점차적으로 반徑이 큰 細孔이 발달함을 알 수 있으며 이것은 온도상승에 따라 細孔徑이 확장되어가는 방식으로 발달하는 것으로 해석된다.

4. 3. 成分變化 및 構造變化

시료에서 炭化過程까지의 성분변화를 Fig. 13 에 도시하였다. 안정화과정에서는 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이후에 炭素의

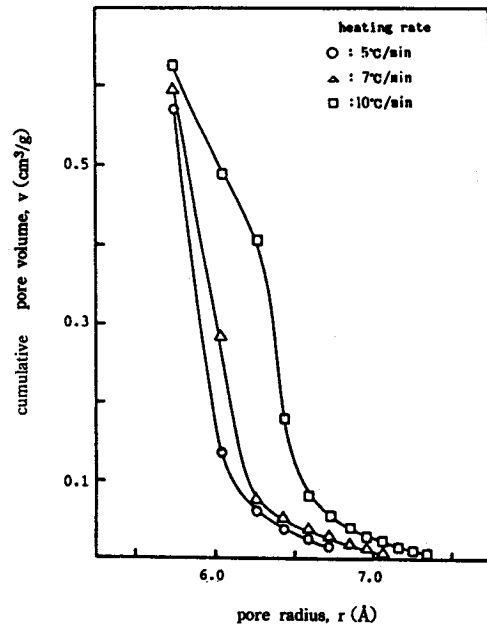


Fig. 9. Cumulative pore volume distribution of carbon fiber carbonization. ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

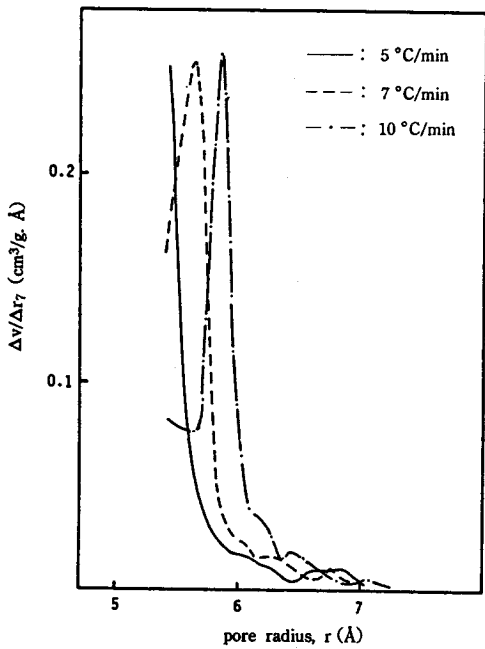


Fig. 10. The distribution of pore volume of carbon fiber after carbonization. (T=1000 °C)

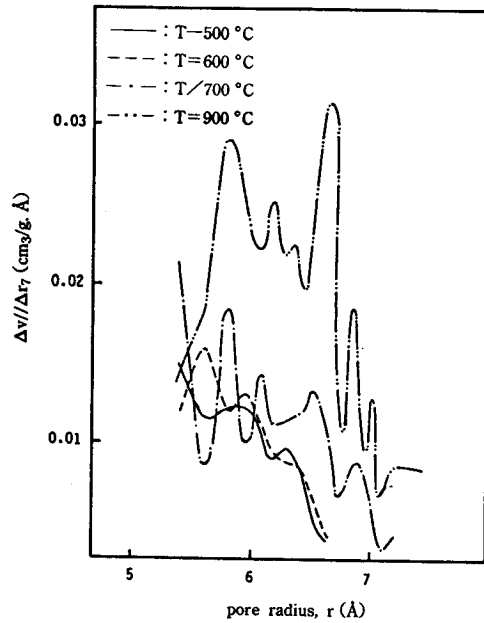


Fig. 12. The distribution of pore volume of carbon fiber during carbonization. (T=1000 °C)

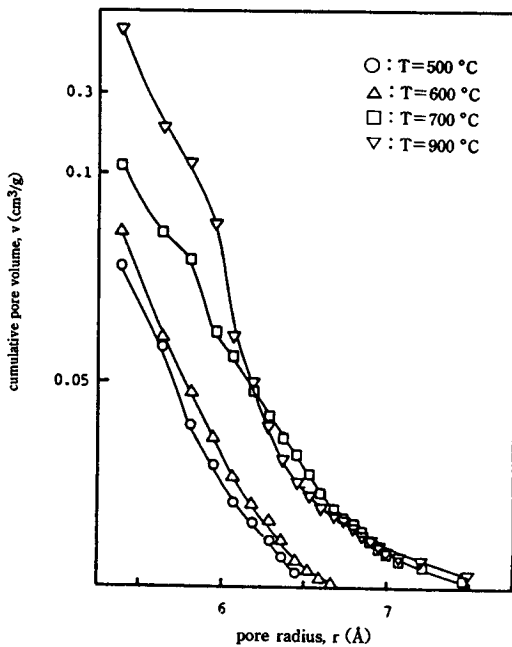


Fig. 11. The distribution of cumulative pore volume of carbon fiber during carbonization. (φ=10 °C/min)

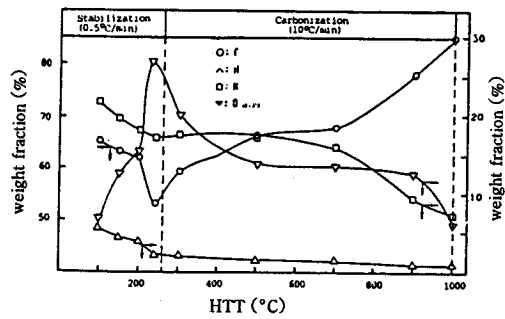


Fig. 13. Changes of weight fraction of each compound during heat treatment temperature (HTT).

조성비가 급격히 감소하는데 이것은 산소의 결합에 따른 상대적 비율 감소라고 판단되며, 탄화과정에서는 炭素의 조성비는 탄화가 진행됨에 따라 85% 까지 증가하고 다른 성분들의 조성비는 감소하는데 이것은 Fig. 1에서와 같은 반응이 탄화과정에서 진행되고 있음을 알 수 있다.

X-선 회절분석 결과인 Fig. 14를 보면 흑연구조를 나타내는 peak인 002 지점이 안정화과정에서 부터

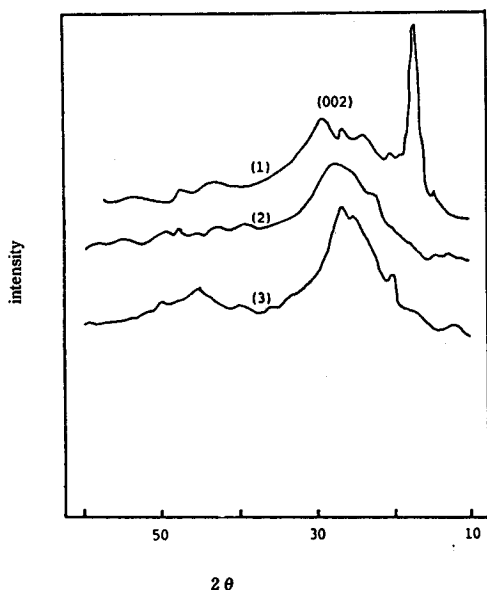


Fig. 14. X-Ray diffraction patterns of PAN.

- (1) virgin PAN Fiber
- (2) after stabilization
- (3) after carbonization

탄화과정까지 증가됨을 볼 수 있으며 이 과정동안 PAN은 선형구조에서 ladder 구조로 또한 흑연성구조로 전환됨을 확인할 수 있다.

5. 結 論

본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 안정화과정에서 cyclization 과 脫水素反應이 炭化過程에서의 物性を 결정하는 중요한 因子로 작용하였다.
2. 炭化過程의 승온속도는 比表面積 및 細孔容積에는 거의 영향이 없었으며, 比表面積 및 細孔은 400 °C 이상에서 형성되었다.

3. 炭化過程에서의 細孔은 半徑 6 Å 전후에서 집중 발달되었고 승온속도가 빠를수록 半徑이 큰 細孔이 발달하였다.

참 고 문 헌

1. 工業操作シリーズ, No. 7, “吸着”, 化學工業社 (1971).
2. Economy, J., Lin, R. Y., *Applied polymer symposia*, **29**, John Wiley, 199(1976).
3. J. B. Donnet, R. C. Bansal, “Carbon fibers” Marcel Dekker, New York, 260(1984).
4. Fitzer, E., Müller, *Carbon*, **82**, 253(1982).
5. 宮道一夫, 岡本正雄, 石塚修, 片山將道, *SEN-I GAKKAISHI*, **22**, 538~547(1966).
6. 宮道一夫, 岡本正雄, 石塚修, 片山將道, *SEN-I GAKKAISHI*, **22**, 548~551(1966).
7. 宮道一夫, 片山將道, *SEN-I GAKKAISHI*, **23**, 7, 245~343(1967).
8. E. Fitzer, D. J. Müller, *Carbon*, **13**, 1-E, 63-69 (1975).
9. W. J. Burlant, J. L. Parsons, *J. Polymer science*, **22**, 249-256(1956).
10. Ruey. Y. Lin, James. Economy, *Applied Polymer Symposium*, **21**, 143~152(1973).
11. O. Neil, D. J. Intern, *J. Polymeric Material*, **7**, 293 (1979).
12. Banett, I., “U.S. Patent 2, 913, 802”(1959).
13. Boseci, “Jap. patent 39, 2316”(1961).
14. K. Morita, “Ext. Abstr. Intern. Symp. on Carbon”, 321(1982).
15. 韓國規格協會, “K.S.E.”, 3075(1972).
16. L.M. Manocha, O.P. Ball, *Fiber Science and Technology*, **13**, 206(1980).
17. E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine, *Carbon*, **24**, 387 (1986).