

〈研究論文(學術)〉

“이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 학술연구조성비에 의하여 연구되었음”

PAN 선구체로부터 활성 탄소섬유의 생산과 분석(II)

김진홍 · 최중열 · 박병기 · 정경락* · 김공주

전북대학교 공과대학 섬유공학과

*전북대학교 공과대학 화학공학과

(1992. 9. 23 접수)

Preparation and Analysis of Activated Carbon Fiber from PAN Precursor(II)

Jin-Hong Kim, Joung-Youl Choi, Pyong-Ki Pak,
Gyeong-Rak Jheong* and Gong-Ju Kim

*Department of Textile Engineering, College of Engineering,
Chonbuk National University, Chonju, Korea*

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chonbuk National University, Chonju, Korea*

(Received September 23, 1992)

Abstract—For manufacturing a high sorptive ACF, we used orthogonal array experimental design to get optimum condition.

The ability of ACF was measured by CCl_4 adsorption and showed those manufacturing conditions were effective in the order of treatment time>oxidative gas>treatment temperature.

The optimal condition presented the maximum adsorption rate was at 900°C for 6 minutes with $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas in the PAN based ACF manufacturing process. The adsorption rate of developed ACF in this experiment was over 100%.

1. 서 론

본 연구는 최근 과학기술에 관한 공통과제가 환경보전, 정보, 에너지, 생명과학에 집중되어 있을 뿐만 아니라, 공업화와 사회환경 오염에 의한 공해 문제가 심각하게 대두되고 있는 실정을 감안하여 흡착, 탈착 기능이 우수한 ACF를 개발하려고 했다.

일반적으로 탄소섬유 생산과정에서 PAN은 산화, 탄화, 흑연화와 같은 3단계로 열분해 한다고 알려져 있다.

PAN 섬유를 산화해 주면 고온으로 열처리하는 동안 절단이 방지되고 니트릴기의 환상화를 촉진시켜 안정화된 PAN이 형성된다. 또 구조적으로 가교와

작용기를 형성하기 때문에 열적으로 안정한 물질이 된다. 그런데 발열반응과 산화 시간을 제어하기 위하여 thermal oxidation 과정에 앞서 chemical pretreatment를 행한 다음 안정화(내염화)시켜 주므로써 더 효과적으로 안정화된 PAN을 얻게 된다.¹⁾

본 연구에서는 PAN 선구체에 preoxidation(화학적 처리)을 행하여 안정화시킨 PAN을 이용하여 온도, 처리시간, 분위기 가스 등을 변화시켜 높은 흡착성 ACF를 제조했다.

일반적으로 탄소섬유 제조시 낮은 온도(low temperature)로 처리해 줄수록 더 많은 양의 미세한 pore들이 표면에 형성되지만, 높은 온도로 처리해 주면 표면적은 증가할지 모르나 pore의 지름이 커

저서 흡착에 유용한 미세 pore들은 줄어든다.

Didchenko²⁾에 의하면 낮은 온도에서 열처리한 탄소섬유는 많은 미세공들이 표면에 분포하여 표면적과 부피가 커지지만, 높은 온도에서 처리한 ACF는 미세공들이 녹아 평균 pore의 지름이 커지기 때문에 흡착에 유효하지 않은 표면을 갖게 된다고 보고하였다. 즉 ACF를 만드는 온도가 더 큰 영향을 준다.

Spencer³⁾ 역시 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 낮은 온도로 열처리 했을 때 즉 900~1000°C에서 최고의 porosity를 나타낸다고 보고했다.

본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 산화성 가스를 이용하여 PAN based Activated Carbon Fiber를 만들고, 실험계획법^{4,5)}을 이용하여 최대흡착량이 나타나는 최적조건을 찾고자 했다.

본 실험에서는 ACF의 흡착성을 CCl_4 흡착량으로 측정했고 많은 연구 문헌⁶⁻¹⁰⁾과는 달리 연속생산방식을 채택했기 때문에 실용화할 때 크게 기여할 것으로 생각된다.

ACF는 환경오염 방지나 폐수처리 뿐만 아니라 방독면 및 위생분야에 사용되는 재료이기 때문에

응용분야가 넓어, 정수용, 공기 청정용, 의학용, 필터용, 군사용, 민방위용, 경찰용, 소방용 등 그 수요가 막대하다. 그런데 이에 소요되는 절대량의 소재를 수입에 의존하고 있기 때문에 ACF를 개발한다면 수입 대체 효과 뿐만 아니라 수 많은 민·관·군용 신제품 개발이 가능하다고 생각된다.

2. 실험

2.1 시 료

본 실험에 사용한 시료는 PAN(12K, 6.5 g/denier)을 퍼클로로에틸렌으로 정련하고, glycerol에 탄화촉진제 NaOH 2 meq/g을 첨가하여 180°C에서 4분간 preoxidation시킨 다음, N_2 분위기 하에서 260°C로 3시간 30분동안 열처리하여 안정화시킨 시료를 토우(tow) 상태로 사용했다.

2.2 시약 및 가스

다음과 같은 1급 시약과 시판 가스를 사용하였다.
Sodium hydroxide(NaOH) - Shinj, pure chemicals Co. LTD

Glycerol($CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$) - OSAKA 藥理化學工業(주)

Perchloroethylene(C_2Cl_4) - 照和化學(주)

Nitrogen (N_2) 가스

Carbon dioxide (CO_2) 가스

2.3 실험기구

* 초저속 모터: 시료를 continuous system으로 처리하기 위하여 세영전기에서 특수제작한 저속모터를 사용했다.

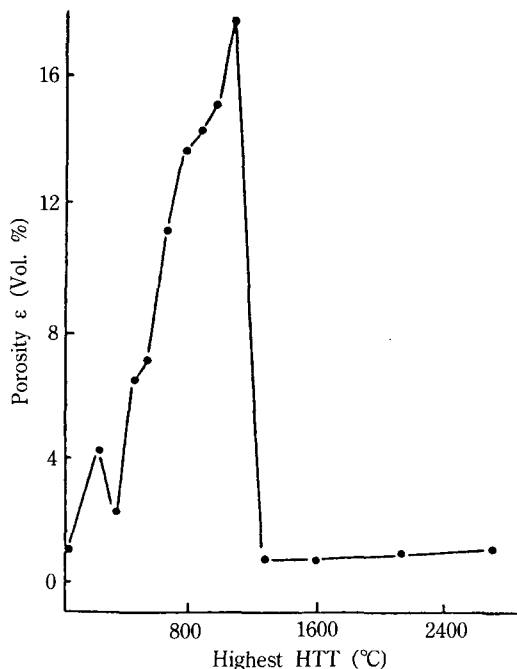
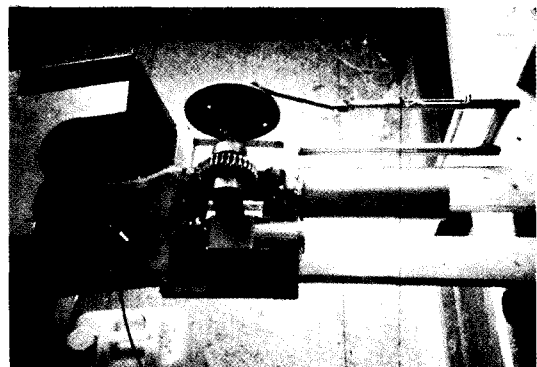
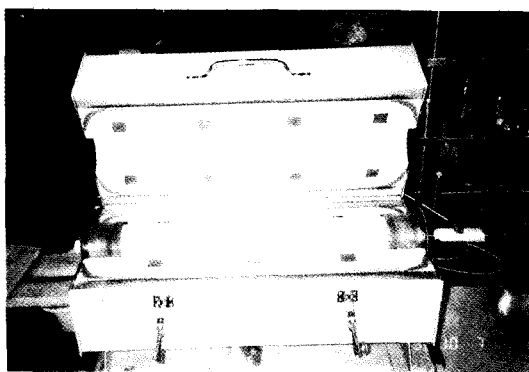


Fig. 1. Variation of open porosity of PAN carbon fiber ϵ at 25°C as a function of heat treatment temperature.³⁾

* Electronic Balance : 소수점이하 4자리까지 측정할 수 있는 A & Company Limited 저울로써 흡착된 시료의 무게를 측정하는 공정에서 사용하였다.

* High Temperature Furnace : CM Furnaces INC.에서 제작한 1400°C까지 열처리할 수 있는 전기로로써 탄화와 활성화 공정에서 사용했다.



* Dry Oven : International Engineering Co.에서 제작한 오븐으로 시료를 건조시키는 공정에서 사용했다.

* 데시게이터 : 시료를 냉각시키고, CCl₄를 흡착시키는 공정에서 사용했다.

2.4 실험장치

안정화된 PAN 섬유를 초저속 모터에 연결하고

계속적으로 탄화와 활성화가 진행되도록 Fig. 2와 같이 설치했다.

산화성 가스는 99%짜리 CO₂와 N₂를 사용했고, CO₂/H₂O 혼합가스는 Fig. 2와 같은 장치로 공급했다. 사용한 산화성 가스의 양은 다음과 같다.

$$\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1 : 5 (6 \text{ l/min})$$

CO₂/H₂O = super heated water vapor가 혼합된 CO₂ 가스를 2 l/min으로 공급

$$\text{CO}_2 = 2 \text{ l/min으로 공급}$$

2.5 처리인자와 수준의 결정

안정화된 PAN 섬유를 탄화와 활성화시킬 때 처리온도, 처리시간, 분위기 가스 등 인자를 선택하고, 흡착량 변화를 알기 위해서 3수준 직교배열표를 이용하여 실험을 계획하고 실시했다.

3가지 인자와 각 인자의 수준은 Table 1과 같다.

2.6 직교배열표에 의한 실험의 배치

예비실험 결과 A, B, C 세 인자는 교호작용이 없기 때문에 인자 A는 1열, B는 2열, C는 3열, 오차항은 4열에 배치했다.

2.7 흡착량 측정

탄화와 활성화 공정에서 실험계획법을 통하여 얻

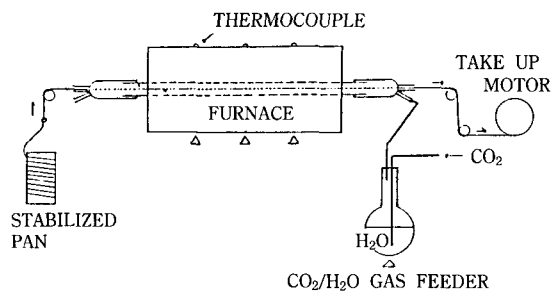


Fig. 2. Carbonization and Activation process.

Table 1. Factor and Level of experiment

Factor	Level	1	2	3
A	treat. temp.(°C)	800	900	1000
B	treat. time.(min)	20	30	40
C	oxidative gas	CO ₂ /H ₂ O	CO ₂	CO ₂ /N ₂

은 시료에 CCl_4 의 흡착량을 측정하여 시료에 대한 무게비로 흡착량 데이터를 얻었다.

2.8 SEM에 의한 표면관찰

ACF를 SEM(Scanning Electron Microscope)로 촬영, 그 표면을 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 직교배열표의 결과 분석

직교배열표에 의한 실험조건으로 실험을 5회 반복하고 그 시료들의 흡착량을 측정하여 평균값을 계산한 결과 Table 3의 데이터를 얻었다.

Table 2. $L_9(3^4)$ orthogonal array

Treat. No	Column No.				Experimental condition	Data
	1 (temp.)	2 (time)	3 (atmosphere)	4		
9	0 (800)	0 (6)	0 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	0	$A_0B_0C_0=(0, 0, 0)$	$y_{000} =$
6	0 (800)	1 (30)	1 CO_2	1	$A_0B_1C_1=(0, 1, 1)$	$y_{011} =$
1	0 (800)	2 (40)	2 CO_2/N_2	2	$A_0B_2C_2=(0, 2, 2)$	$y_{022} =$
4	1 (900)	0 (20)	1 CO_2	2	$A_1B_0C_1=(1, 0, 1)$	$y_{101} =$
5	1 (900)	1 (30)	2 CO_2/N_2	0	$A_1B_1C_2=(1, 1, 2)$	$y_{112} =$
2	1 (900)	2 (6)	0 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	1	$A_1B_2C_0=(1, 2, 0)$	$y_{120} =$
7	2 (1000)	0 (20)	2 CO_2/N_2	1	$A_2B_0C_2=(2, 0, 2)$	$y_{202} =$
3	2 (1000)	1 (6)	0 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	2	$A_2B_1C_0=(2, 1, 0)$	$y_{210} =$
8	2 (1000)	2 (40)	1 CO_2	0	$A_2B_2C_1=(2, 2, 1)$	$y_{221} =$
	A	B	C	e		T =

Table 3. $L_9(3^4)$ experimental data

Treat. No	Column No.				Experimental condition	Data
	1 (temp.)	2 (time)	3 (atmosphere)	4		
9	0 (800)	0 (6)	0 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	0	$A_0B_0C_0=(0, 0, 0)$	$y_{000} = 40.3$
6	0 (800)	1 (30)	1 CO_2	1	$A_0B_1C_1=(0, 1, 1)$	$y_{011} = 30$
1	0 (800)	2 (40)	2 CO_2/N_2	2	$A_0B_2C_2=(0, 2, 2)$	$y_{022} = 37.7$
4	1 (900)	0 (20)	1 CO_2	2	$A_1B_0C_1=(1, 0, 1)$	$y_{101} = 50.5$
5	1 (900)	1 (30)	2 CO_2/N_2	0	$A_1B_1C_2=(1, 1, 2)$	$y_{112} = 33.3$
2	1 (900)	2 (6)	0 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	1	$A_1B_2C_0=(1, 2, 0)$	$y_{120} = 113.8$
7	2 (1000)	0 (20)	2 CO_2/N_2	1	$A_2B_0C_2=(2, 0, 2)$	$y_{202} = 23.6$
3	2 (1000)	1 (6)	0 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	2	$A_2B_1C_0=(2, 1, 0)$	$y_{210} = 78.3$
8	2 (1000)	2 (40)	1 CO_2	0	$A_2B_2C_1=(2, 2, 1)$	$y_{221} = 115.4$
	A	B	C	e		T = 524.9

Table 4. ANOVA

Source	S	ϕ	V	F_0	$F_{(0.05)}$	$F_{(0.01)}$
A	2379.42	2	1189.71	22.69*	19	99
B	5734.25	2	2867.13	54.57*	19	99
C	4196.43	2	2098.22	39.94*	19	99
e	105.07	2	52.54			
T	12415.15	8				

위의 결과를 종합하여 분산분석표를 작성한 결과 다음 Table 4를 얻었다.

1000°C에서 super heated 수증기와 CO₂를 혼합한 가스로 활성화시키면 심한 무게감소와 etching으로 인하여 절단되기 때문에 연속처리 방식으로는 실험이 불가능했다. 때문에 실험계획법을 약간 변형하여 CO₂/H₂O의 분위기 하에서 절단되지 않고 처리해 줄 수 있는 6분으로 시간을 변경하여 처리했다.

위의 분석에서 보는 바와 같이 모든 인자들이 유의하게 나타났고 실험 No. 2 즉, 900°C, 6분, CO₂/H₂O로 처리한 시료가 가장 많은 흡착량을 나타냈다. 이 시료는 1000°C에서 처리한 시료와는 달리 강도면에서 문제가 없었으며 흡착량이 100%를 상회하는 결과를 얻을 수 있었다.

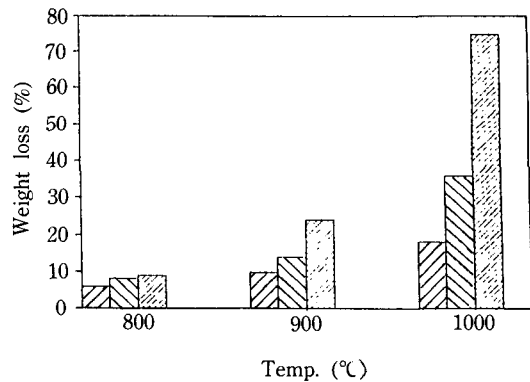


Fig. 3. Weight loss versus temperature change (during 6 min).
 □, CO₂/N₂; ▨, CO₂; ▩, CO₂/H₂O

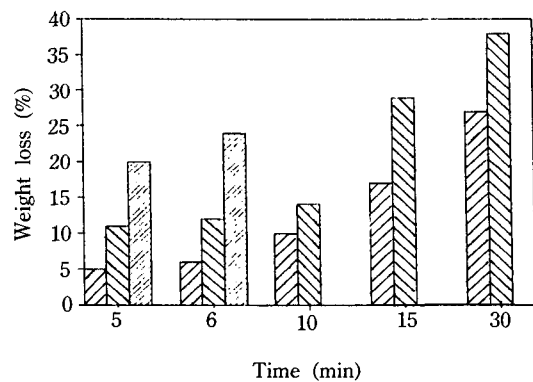


Fig. 4. Weight loss versus time change (at 900°C).
 □, CO₂/N₂; ▨, CO₂; ▩, CO₂/H₂O

3.2 반응에 따른 무게의 감소

실험계획법에서 얻은 정보를 토대로 다음과 같은 변화를 관찰하였다.

본 실험에서는 미세공들을 CF표면에 많이 분포시키려고 낮은 온도 (800~900°C)에서 처리했는데, Donnet¹¹⁾의 설명대로 oxidation 단계에서 완전하게 안정화가 이루어졌다면 CO, CO₂의 방출이 있을 수 없지만, 아직 안정화가 덜된 부분이 있어서 열처리하는 동안 이 부분이 탄화하면서 CO, CO₂의 방출 및 탈수소화 반응이 진행되기 때문에 질소 분위기만으로 무게감소가 일어났다고 믿어진다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 super heated water vapor(H₂O)와 혼합된 CO₂ 가스를 이용하여 활성화시킬 경우, 800°C에서는 9%, 900°C에서는 25%가 감소했고, 1000°C에서는 76%로 감소하여 연속 생산방식으로는 ACF를 생산할 수 없었다. 또한 산화가스의 종류별로 무게 감소율을 나타내면 CO₂/H₂O > CO₂ > CO₂/N₂ 순서로 무게감소가 일어났다.

Fig. 4에는 1000°C에서 CO₂/H₂O로 처리하려고 시도했으나 시료가 절단되어 비교할 수 없었기 때문에 900°C로 변경 처리하여 무게감소량과 시간의 관계를 검토했다.

이에 관련해서 일본탄소재료학회는 수증기와 불활성기체를 혼합하여 활성화시키면 CO와 H₂가 발생된다고 기술하였다. 그러나 그 외의 반응 메커니즘에 대해서는 언급된 연구 결과가 없다.

3.3 활성화에 의한 흡착량 증가

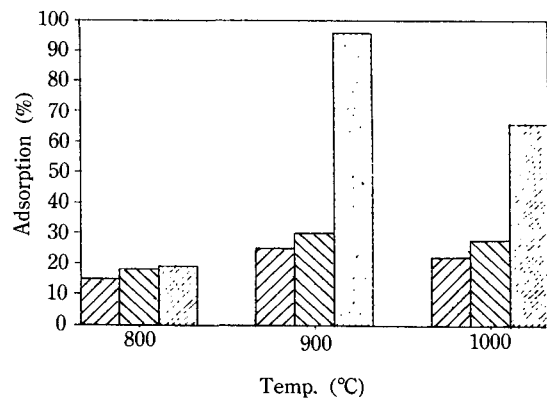


Fig. 5. Relationship between adsorption and treating temp. (during 6 min).
 □, CO₂/N₂; ▨, CO₂; ▩, CO₂/H₂O

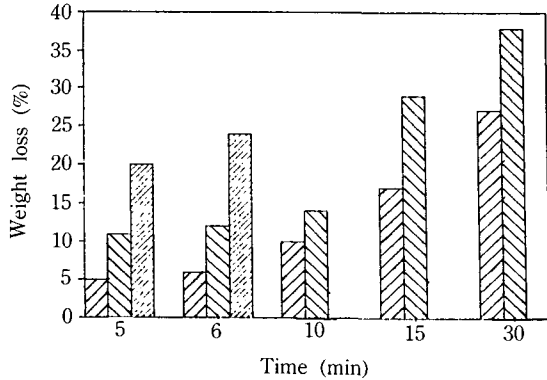


Fig. 6. Change of adsorption versus treating time at 900°C.

□, CO₂/N₂; ▨, CO₂; ▤, CO₂/H₂O

활성화반응이 진행됨에 따라 CF 표면에 pin hole 모양의 미세한 pore들이 분포되고, 이러한 미세 pore들은 흡착에 관여하게 된다. Fig. 5는 낮은 온도에서 CF를 처리할 때 산화성 가스의 종류와 흡착량의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 처리온도가 높아짐에 따라 흡착량은 증가했지만 고온으로 처리했을 경우 그래프의 경향을 볼 때 pore의 지름이 커져서 표면적과 무게 감소량은 증가하지만 흡착량은 감소할 것이라고 생각된다.

Fig. 6는 900°C에서 처리시간의 경과에 따른 흡착량 변화를 나타낸 것으로 CO₂/H₂O를 산화성 가스로 사용했을 경우, 처리시간이 6분을 경과하면 시료가 절단되었다. 또한 시료를 CO₂로만 처리했을 경우 시간이 경과할 수록 시료가 약해지고 분진이 날리는 현상을 관찰할 수 있었다.

본 실험을 통하여 확인된 바와 같이 CF표면에 흡착하는데 유효한 pore를 형성시킬 수 있는 산화 가스는 CO₂/H₂O이며, 6분이상 처리할 수 없었고, 900°C로 탄화 및 활성화 시켰을 때 가장 높은 흡착률을 나타냈다.

3.4 SEM 관찰결과

Economy와 Lin¹²⁾은 페놀수지계 탄소섬유를 표면 처리하면 지름이 약 7~16 Å 범위인 세공들이 만들어진다고 보고했다. Yum¹³⁾도 산화성 가스로 표면을 처리하면 전자현미경으로 관찰하기 어려운 10~20 Å의 미세한 세공들이 형성된다고 보고했다.

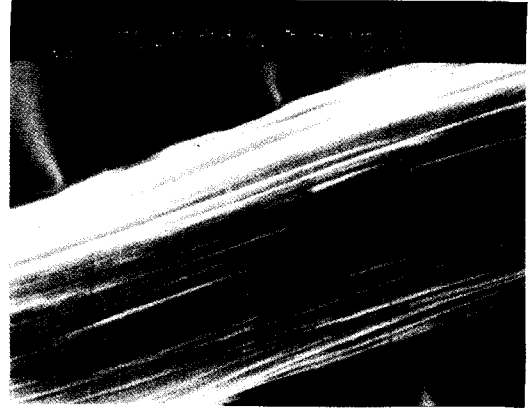


Photo 1. SEM of untreated PAN precursor.

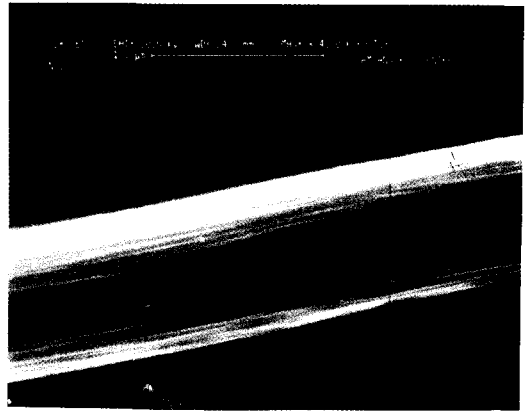


Photo 2. SEM of ACF treated with 900°C, 6 min, CO₂/H₂O.

Photo 1은 처리하지 않은 PAN 선구체의 SEM 사진이고, 아래 사진은 ACF를 활용한 SEM 사진으로 미세공은 관측할 수 없지만 pitting(지름이 큰 pore)은 관찰할 수 있었다. 이러한 pitting은 흡착과 무관할 뿐만 아니라, 표면에 많이 분포될 수록 강도가 떨어져서 Photo 3과 같은 조건에서는 연속생산 방식으로 제조할 수 없었다.

Photo 2는 900°C에서 CO₂/H₂O 가스로 6분동안 처리한 ACF의 SEM 사진(×4000)인데, 흡착에 유용한 10~20 Å 크기의 미세한 pore는 관찰할 수 없었다. 하지만 시료무게에 대한 CCl₄ 흡착률이 100%를 상회하는 것으로 볼 때 20000배 이상의 고배율이라면 관찰이 가능할 것으로 믿는다.

Photo 3은 1000°C에서 CO₂/H₂O 가스로 6분간

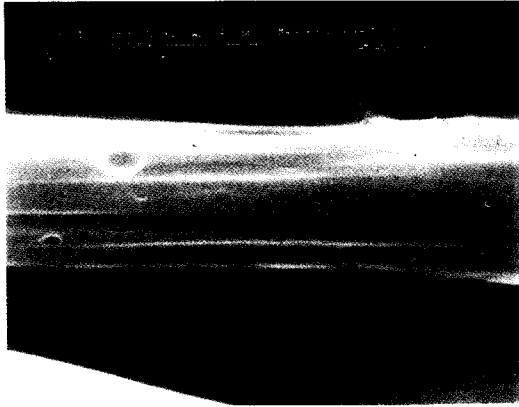


Photo 3. SEM of ACF treated with 1000°C, 6 min, CO₂/H₂O.

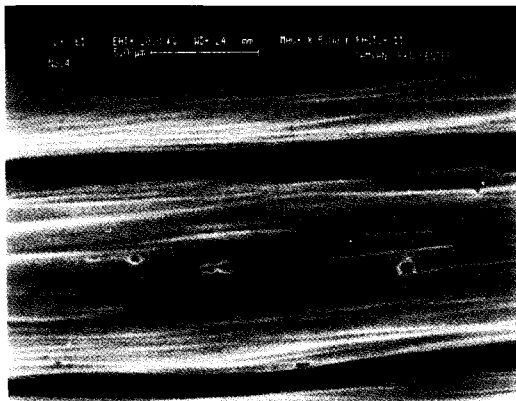


Photo 4. SEM of ACF treated with 1000°C, 6 min, CO₂/N₂.

탄화 및 활성화시킨 ACF의 SEM 사진($\times 5000$)인데, 사진에서 보는 바와 같이 pore(pitting)들의 지름이 크게 생성되어 흡착률이 떨어졌으며, 심한 무게감소가 일어나고 절단도 발생하여 연속생산방식으로는 제조할 수 없었다.

Photo 4는 1000°C에서 CO₂/N₂ 가스로 6분간 탄화 및 활성화시킨 ACF의 SEM사진($\times 5000$)인데, 이 시료의 흡착률은 23.6%로 나타났다.

흡착에 유용한 pore는 지름이 10~20 Å이므로 현재 촬영가능한 최고 5000배의 배율로는 그 pore를 관찰할 수 없었다. 그러나 SEM사진에서 관찰된 pitting들은 심한 무게 감소를 초래했고 흡착에는 관여하지 않는다는 것을 CCl₄ 흡착실험을 통하여 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 3 수준 직교배열법으로 ACF제조 실험을 행하고, 그 결과를 분석했을 때 인자들은 처리시간>산화가스의 종류>처리온도의 순서로 유의했으며 최대흡착율을 나타내는 최적조건은 900°C, 6 min, CO₂/H₂O이었고 그 때의 흡착률은 100%를 상회했다.

2. 낮은 온도(900°C)로 CF를 열처리 했을 때 산화가스의 종류와 흡착량의 관계는 CO₂/H₂O>CO₂>CO₂/N₂의 순서로 나타났다.

3. 처리시간이 경과함에 따라 점차 무게가 감소했고, 산화가스의 종류와 무게 감소의 관계는 CO₂/H₂O>CO₂>CO₂/N₂의 순서임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. F. L. Cook, "Synthesis and Thermal Characteristics of Polyacrylonitrile Models", Ph.D. Thesis, Ga. Inst. of Technol. (1975).
2. R. Didchenko, Carbon and Graphite Surface Properties Relevant to Fiber reinforced Composites, AFML-TR-68-45, Air Force Materials Laboratory, February 1968.
3. D. H. T. Spencer, M. A. Hooker, A. C. Thomas and B. A. Mapier, Proc. 3rd London Conf. on Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London, p. 467, 1971.
4. 박성현, 현대실험계획법, 대영사, 503-520, 1987.
5. 田口玄一, 실험계획법, 丸善, 524, 1976.
6. Huttinger, *et al.*, Biomaterials, 1, 67 and 73 (1980), and 6th London Int. Carbon and Graphite Conf. (1982).
7. S. Ohmori, *Seni Gakkaishi*, 41, 167-172 (1985).
8. E. Richer, E. Poliarczyk, K. B. Harden and K. Knoblauch, *Erdol-Erdgas-Kohle*, 102, 512-516 (1986).
9. W. J. Ashe, *High Resolut. Chromatograph*, 7, 282-283 (1984).
10. M. Joshica, T. Nogami and H. Mikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1454-1459 (1984).
11. J. B. Donnet, *Carbon*, 20, 267 (1982).
12. J. Economy and R. Y. Lin, *Appl. Polymer Symposia*, 29, 199 (1976).
13. M. S. Yum, Thesis, Chungnam National Univ., (1985).