

<연구논문>

활성탄소섬유의 미세기공 특성화

진향교 · 이정민 · 유승곤*

한국화학연구소 화학공학연구부
*충남대학교 화학공학과
(1993년 10월 30일 접수)

Characterization of the Microporosity of Activated Carbon Fiber

Hang-Kyo Jin, Jung-Min Lee and Seung-Kon Ryu*

Chemical Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

(Received October 30, 1993)

요 약 - 비표면적이 다양한 피치계 활성탄소섬유에 질소와 이산화탄소를 흡착시켜 분석하여 기공특성을 고찰하였다. 질소 등온흡착선은 전형적인 Type 1이었고 이산화탄소 등온흡착선은 위로 볼록한 곡선이었다. 비표면적이 증가할 때 BET 상수, C는 감소하였고 협미세기공부피(narrow micropore volume)은 비슷하였으나 평균기공직경, 기공크기 분포의 폭, 광미세기공부피(wide micropore volume), 총미세기공부피(total micropore volume), 총기공부피(total pore volume), 외부표면적(external surface area)는 증가하였다. 전체기공부피 중 미세기공부피는 97% 이상으로서 활성탄보다 미세기공이 잘 발달되어 있었다.

Abstract - The adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide(273 K) was performed on a series of activated carbon fiber. The adsorption isotherm of nitrogen was typical type 1 and that of carbon dioxide was convex. As the specific surface area increases, there are linear increases in BET constant C, mean pore diameter, the width of pore size distribution, wide micropore volume, total micropore volume, total pore volume and external surface area, however, narrow micropore volume was nearly constant. The total micropore volume fraction in total pore volume is above 97% .

1. 서 론

활성탄소섬유는 탄소재질 흡착제 중의 하나로서 많은 면에서 활성탄과 비슷한 물성을 나타내므로[1] 섬유상 활성탄이라 불리기도 한다. 활성탄소섬유의 전구체로는 세블로오즈, 폴리아크릴로니트릴, 페놀수지, 피치등이 이용되는데 이들은 적당한 방법으로 안정화된 후 활성탄과 유사한 공정으로 탄화 및 활성화된다. 활성탄과 비교할 때 활성탄소섬유는 확산거리가 짧아 흡착 및 탈착 속도가 빠르고 가공성이 우수하여 부직포, 직물, 종이 등의 여러 형태로 제조될 수 있다. 이러한 활성탄소섬유의 장점을 이용하여 To-

yobo사는 하니컴 형태로 제작된 유기용제 농축장치 등을 개발하여 CFC, 유기용제 등을 회수하고 있고 Miyak & Suzuki 등은 지하수에 함유된 TCE을 제거하는 공정을 개발한 바 있다. 아직 활성탄소섬유의 가격이 활성탄보다 10배 이상 고가인 문제점이 있지만 우수한 물성 때문에 활성탄의 대체품으로 자리잡고 있다. 그런데 활성탄의 경우 기체흡착 및 액체흡착을 행하여 흡착성능에 결정적인 영향을 끼치는 기공구조를 해석하고 있지만[2] 활성탄소섬유의 경우는 기공물성을 측정할 체계적인 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고체기공구조 해석에 널리 사용되는 질소 및 이산화탄소를 등온흡착시켜 흡착자

료를 BET식, α_s -plot, Gurvitch법칙, Dubinin-Radushkevich식 등으로 해석하여 활성탄소섬유의 기공물성을 살펴보았다.

2. 이론적 배경

고체의 기공을 해석하는 방법으로는 XRD, TEM 등을 이용하는 기기분석 방법과 기체흡착 또는 액체흡착을 이용하는 흡착 방법이 있다. 활성탄소섬유는 결정체가 아니므로 XRD 분석이 어렵고 기공이 상당히 작아서 TEM 분석 역시 불확실하다. 따라서 질소, 이산화탄소, 물, 유기물 등의 흡착자료를 적당한 식으로 해석하여 기공도를 추정하고 기공구조를 나타내는 각종 인자들을 평가하는 방식이 바람직할 것이다. 고체 흡착체의 기공크기는 IUPAC의 기공직경기준에 의해 2 nm 이하는 미세기공(micropore), 2~50 nm은 중기공(mesopore), 50 nm 이상은 대기공(macropore)으로 분류된다[4]. 대기공은 비표면적이 매우 작으므로 흡착량 면에서는 중요하지 않지만 전달 통로 역할을 하므로 확산속도에 영향을 끼친다. 중기공은 미세기공으로의 통로 역할 및 모세관 응축을 한다. 대부분의 활성탄에서 중기공의 비표면적은 비교적 작지만 필요에 따라서는 상당히 높게 (200 m²/g 이상) 제조할 수도 있다. 활성탄 비표면적의 대부분은 미세기공이 차지하고 있으며 따라서 대부분의 흡착은 미세기공에서 이루어진다. 미세기공의 직경이 작으므로 모세관 응축은 일어나지 않으며 매우 낮은 압력에서 기공이 포화된다. 보통 활성탄 비표면적의 90~95% 이상이 미세기공에 해당된다. 그런데 Carrott 등은 미세기공을 다시 둘로 구분하여 매우 낮은 상대압(0.02 이하)에서 질소흡착이 완결되는 협미세기공과 보다 높은 상대압(0.2까지)에서 질소흡착이 완결되는 광미세기공으로 구별된다고 보고했다[3]. 그리고 Gregg와 Sing은 기공크기가 분자크기의 2배 이내일 때는 흡착제-흡착질간의 상호작용에 의해 흡착력이 강화되어 매우 낮은 상대압에서도 채워진다고 주장했으며 이를 일차미세기공채움(primary micropore filling)이라고 표현하고 기공크기가 2~5배일 때의 흡착을 이차미세기공채움(secondary micropore filling)이라 표현했는데 상기 Carrott 등의 주장과 비교하면 협미세기공은 일차미세기공채움으로, 광미세기공은 이차미세기공채움으로 채워진다고 생각할 수 있다. Brunauer

등의 등온 흡착선 분류에 의하면 micropore로 구성된 흡착체는 고압에서 수평에 가까운 고압 평형부를 보인다[5]. 원주형 모델에서 기공의 폭 대 분자의 충돌 반경의 비가 3 이하(slit model에서는 2 이하)일 때는 interaction potential이 강화되어 흡착엔탈피가 커지므로 매우 낮은 압력에서 미세기공이 채워지게 되며 따라서 등온흡착선은 원점에서 급격하게 상승하여 Type 1 등온흡착선을 나타내게 된다. Type 1의 등온흡착선이 고압에서 수평에 가까운 평형부를 보이는 현상에 대해 초기의 고전적인 관점에서는 기공벽이 매우 좁아서 벽면에 단분자층 이상을 수용할 수 없기 때문이라고 생각했다.

고체의 비표면적을 산출하는 식으로서 Brunauer 등[5]은 두번째 흡착층 이상에서는 흡착열이 응축열과 같고 기화-응축조건이 같으며 포화증기압에서는 고체표면에서의 응축량이 무한대라는 가정을 하여 Langmuir식을 다분자층에 적용시킬 수 있는 소위 BET식을 제안하였다.

$$\frac{P/P_0}{n \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} (P/P_0) \quad (1)$$

y축을 $(P/P_0)/(n(1 - P/P_0))$, x축을 P/P_0 로 정하여 그 래프를 그리면 기울기 $S = \frac{C-1}{n_m \cdot C}$, 절편 $i = \frac{1}{n_m \cdot C}$ 이 되므로 n_m, C 은 다음과 같이 산출된다.

$$n_m = \frac{1}{S+i} \quad (2)$$

$$C = \frac{S}{i} + 1 \quad (3)$$

비표면적, A 는 다음 식으로부터 산출된다.

$$A = L \cdot n_m \cdot A_m \quad (4)$$

식 (3)에서 산출된 C 값을 다음 식 (5)에 대입하면 순흡착열(net heat of adsorption), Q_n 을 구할 수 있다.

$$q_1 - q_L = R \cdot T \cdot \ln C \quad (5)$$

BET 상수, C 값을 이용하면 등온흡착선의 특성을 알 수 있다. 등온흡착선의 변곡점은 C 가 2 이상일 때 존재하며 C 가 커질수록 변곡점은 확실해진다. C 가 9일 때 변곡점에서의 흡착량은 BET식의 단분자층 흡착용량(monolayer capacity)과 같으며 C 가 9를 초

과하면 변곡점에서의 흡착량은 BET식의 단분자층 흡착용량을 최대 15% 정도까지 초과한다. BET 상수, C를 이용해 다음 식에 적용시키면 흡착등온선의 x축 변곡점, X_F 를 구할 수 있다.

$$X_F = (P/P_0)_F = \frac{(C-1)^{2/3}-1}{(C-1)+(C-1)^{2/3}} \quad (6)$$

X_F 값을 BET식에 대입하면 변곡점에서의 n/n_m 값, Y_F 를 구할 수 있다.

$$Y_F = (n/n_m)_F = \frac{1}{C} [(C-1)^{1/3} + 1] [(C-1)^{2/3} - 1] \quad (7)$$

그런데 경우에 따라서는 BET식으로 산출한 비표면적 수치의 신빙성이 의문시 되었다. 이론상으로는 1g의 탄소를 단분자 두께로 펼쳐 놓아 양면으로 기체가 흡착되도록 했을 때 얻을 수 있는 최대 비표면적은 2,630 m²/g이지만 일부 활성탄의 경우 3,000 m²/g 이상의 값을 나타내므로 이론수치를 초과한다. 상기 문제점과 Gurvitsch식[6]이 Type I의 등온흡착선에 잘 적용된다는 사실로부터 Dubinin 등[7]과 Piece 등[8]은 미세기공내에서의 흡착형태는 표면덮음(surface coverage)이라기 보다는 기공채움(pore filling)이라고 제안했다. 미세기공채움기구(micropore filling mechanism)의 기초는 Polany potential theory에 근거하는데 이 이론에서는 표면에서 야기되는 흡착력은 증력장과 유사하다고 생각되었다. 흡착력장은 adsorption potential, ϵ 로 표현되었으며 ϵ 는 피흡착제 한 분자를 자유기체상으로부터 표면의 한 점까지 이동시키는데 소모되는 등온일로 정의되었다.

기공크기 분포가 정규분포를 갖는다고 가정했을 때 실험자료를 근거로 해 Dubinin과 Radushkevich는 다음 Dubinin-Radushkevich식(이하 D-R식으로 약칭)을 유도하였다.

$$\ln W = \ln W_0 - k \left(\frac{RT}{\beta} \cdot \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (8)$$

$\ln W$ 를 $\left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$ 에 대해 그리면 y축의 절편으로부터 미세기공부피, W_0 를 구할 수 있고 기울기로부터 k 가 산출되는데 이 k 는 흡착제의 기공크기 분포의 폭을 나타내는 지수이다. 77 K에서 측정된 질소 등온 흡착 자료를 D-R식에 적용하면 고압부위에서 직선

편기현상이 일어나며[9] burn-off가 증가할수록 편기량은 커져서 외삽에 의한 기공크기 측정이 불확실해진다. 273 K 또는 293 K에서 측정된 이산화탄소 흡착자료를 D-R plot하면 질소의 D-R plot보다 선형적이므로 기공부피산출을 정확히 할 수 있다. 물론 burn-off가 클 때 높은 상대압에서 편기가 있기도 하지만 그 이유는 아직 확실히 규명되지는 않았다. 이산화탄소의 경우 측정온도인 273 K에서 상대압이 매우 낮으므로 험미세기공에서만 흡착이 된다고 알려져 있다[10]. 물론 확산제한의 문제만 배제할 수 있다면 77 K에서 매우 낮은 압력에서 질소를 흡착시켜도 험미세기공의 물성을 측정할 수 있을 것이다. Dubinin 등은 D-R식과 Dubinin-Astakhov식으로부터 기공의 평균반경, x 를 다음과 같이 산출했다[11].

$$x = k/E_0 \quad (9)$$

여러 흡착 실험에서 한 피흡착제가 동일 재질의 다양한 흡착제들에 대해 유사한 흡착등온선으로 나타나는 경우가 있다. 환언하면 흡착능은 다를지라도 등온흡착선의 모양은 비슷하다는 의미인데 여기에서 표준등온흡착선의 개념이 유도되었다. 즉, 무세공 표준흡착제 상에서 얻어진 표준등온흡착선과 시료의 등온흡착선을 비교하는 여러 방법이 제안되었다. 그 중 한 가지로서 Sing은 총미세기공부피를 측정하는 α_s plot을 제안했다[12]. 무기공 흡착제의 물리 흡착에서 $P/P_0 = 0.4$ 에 해당되는 흡착량, $n_{s(0.4)}$ 로 흡착량, n 을 나눈 값을 α_s 라 하면, α_s 와 P/P_0 간의 표준 α_s 곡선을 구할 수 있다. 다음 단계로서 기공이 발달되어 있는 시료의 물리 흡착량, n 을 흡착압력 P/P_0 에 해당하는 표준 α_s 곡선 상의 α_s 값에 대해 plot하면 발달되어 있는 기공의 상태를 알 수 있다[14]. 미세기공이 존재하면 낮은 α_s 에서 흡착력이 강화되는데 높은 α_s 값으로부터의 외삽에 의한 절편값으로부터 미세기공부피를 구할 수 있다. Type 1의 흡착등온선이 고압부에서 수평하다면 포화압 근처에서의 흡착량, n_s 는 미세기공의 부피가 되며 고압부의 직선이 경사지면 미세기공은 외부표면(external surface)이나 중기공 이상 크기의 기공이 혼합되어 있음을 의미한다. 외부표면적(external surface area)을 외부표면이나 중기공(mesopore) 이상 크기의 기공이 나타내는 표면적이라고 정의한다면 탄소계 흡착제의 경우 중기공이 차지하는 면적이 상대적으로 크므로 외부표면적을 중

기공의 표면적이라 할 수 있다[15]. α_s plot의 다층 범위 직선부의 기울기로부터 중기공 이상 크기의 표면적을 나타내는 고체의 외부표면적, S_{ext} 를 다음 식으로 구할 수 있다[15, 16].

$$S_{ext} = b_a \times L \times a_m \times \frac{M}{\rho \times \frac{n_s(0.4)}{n_s^0}} \quad (10)$$

$$\text{질소의 경우 } S_{ext} = 1766.87 \times b_a \quad (11)$$

흡착제의 burn-off가 클 때 질소 등온흡착선이 Type 1이고 P/P_0 가 1로 접근할 때 흡착량이 어느 한계치에 도달한다면 D-R plot는 높은 상대압에서 상부로 편차가 있지만 α_s plot에서는 이 편차가 없으므로 보다 정확한 기공부피 측정 방법이라 할 수 있다. 저압부위의 D-R plot는 고압 부위의 α_s plot보다 낮은 기공부피를 나타내는데 그 이유는 D-R plot이 일차미세 기공채움만 산출하나 α_s plot은 이차미세 기공채움도 함께 산출하기 때문이다[17]. 따라서 험미세 기공부피와 광미세 기공부피를 합한 수치인 총미세 기공부피는 77 K에서의 질소 등온흡착 자료를 α_s plot에 적용시켜 구할 수 있다. 광미세 기공부피는 총미세 기공부피에서 험미세 기공부피를 제하여 산출하는데 2차미세 기공채움에 해당된다.

활성탄소섬유의 기공은 주로 미세기공으로 구성되어 있기 때문에 총기공부피를 구하는 방법으로는 3 nm 이상의 기공에 적용시킬 수 있는 수은침투법보다는 기체흡착법을 이용한 다음의 Gurvitch식이 바람직하다[6].

$$\text{총기공부피} = \frac{\text{흡착된 피흡착제의 중량}}{\text{피흡착제의 액체 비중}} \quad (12)$$

3. 실험

3.1. 실험재료

실험에 사용한 활성탄소섬유는 일본 Osaka Gas(주)의 등방성 피치계 활성탄소섬유 부직포 FN-200PS 계열로서 활성탄소섬유 100%로 구성되어 있다. Table 1에 실험에 사용한 활성탄소섬유의 비표면적을 나타내었다.

비표면적은 본 연구에서 77 K에서 질소흡착을 행하여 BET식으로 산출한 수치이다. 질소가스는 한국

Table 1. Specification of activated carbon fiber

Sample	Manufacturer	Specific surface area
FN-200PS7	Osaka Gas(Japan)	920
FN-200PS10	〃	1,236
FN-200PS15	〃	1,494
FN-200PS20	〃	1,852

가스공업(주)의 research grade로서 순도는 99.999% 이상이었으며 이산화탄소가스는 Matheson사의 Coleman grade로서 순도는 99.99% 이상이었다.

3.2. 기체흡착

기체흡착은 Cahn electrobalance(Model C-2000, readability 10^{-7} g)를 사용한 gravimetric system에서 행하였는데 압력은 diaphragm vacuum gauge(MKS 270B, 10^{-3} ~ 1000 torr)과 Ion Vacuum Gauge(MKS 290, 10^{-3} ~ 10^{-8} torr)으로 측정하였다. 진공탈기는 rotary vacuum pump 및 oil diffusion pump로 행했다.

20 mg 정도의 시료를 알루미늄편상에서 300°C , 8 시간 진공탈기시켰다. 탈기가 완료되어 흡착계의 절대압력이 10^{-3} torr 이하로 감소되면 가열로를 제거하고 시료를 실온까지 냉각시켰다. 질소흡착의 경우 액체질소(77 K), 이산화탄소 흡착의 경우 얼음물(273 K) Trap을 사용하여 계의 온도를 일정히 유지시키면서 기체를 흡착시켰는데 흡착상대압력의 범위는 질소의 경우 0~1, 이산화탄소는 0~0.02이었다. 보통 5~30분내에 흡착평형점에 도달했다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 등온흡착선

비표면적의 크기에 따른 활성탄소섬유의 기공물성을 비교하기 위하여 77 K에서 측정된 활성탄소섬유의 질소 등온흡착선을 Fig. 1에 나타냈다. Brunauer는 등온흡착선을 5가지 형태로 분류했는데[5, 18] 본 실험의 활성탄소섬유들은 미세기공으로 구성되어 있음을 의미하는 Type 1 형태를 나타냈다. 비표면적이 가장 작은 FN-200PS7의 경우 낮은 상대압에서 흡착이 거의 완결되었으며 높은 상대압에서는 흡착량이 거의 증가되지 않았다. 이 현상은 FN-200PS7의 기공은 직경이 상당히 작은 미세기공으로 구성되어 있으므로 반대편 기공벽의 흡착력장이 중첩되어 흡착포텐셜이

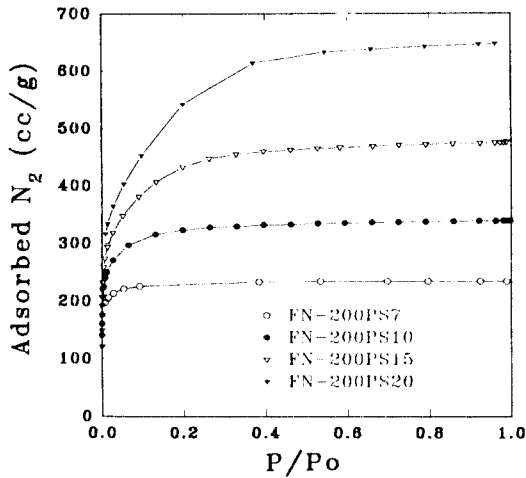


Fig. 2. Carbon dioxide adsorption isotherm.

강화되어 있음을 의미한다[13]. FN-200PS10의 등온흡착선은 FN-200PS7의 등온흡착선보다 knee 직경이 크지만 고압부의 등온흡착선은 거의 수평을 유지하고 있다. 이 현상은 저압에서의 급격한 흡착량 증가를 나타내는 험미세기공의 영향과 아직 흡착되지 않은 흡착질과 이미 흡착된 흡착질간의 상승효과를 나타내는 광미세기공의 영향이 합산되어 있는 형태이다. 가장 비표면적이 큰 FN-200PS20의 경우 고압부의 등온흡착선이 압력축과 평행하지 않고 상부로 상승하여 중기공이 존재함을 보여준다. 따라서 등온흡착선으로부터 활성탄소섬유의 비표면적이 커지면 미세기공의 크기분포가 광범위해지고 중기공 이상 크기의 기공이 점차 생성함을 알 수 있다[13].

273 K에서 측정된 각 활성탄소섬유의 이산화탄소 등온흡착선을 Fig. 2에 나타냈다. 이산화탄소의 포화 증기압이 273 K에서 34.4 기압으로서 대기압보다 높기 때문에 등온흡착측정 상대압은 0~0.02 범위로서 상당히 낮았으며 흡착등온선은 위로 약간 볼록한 형태를 나타냈다.

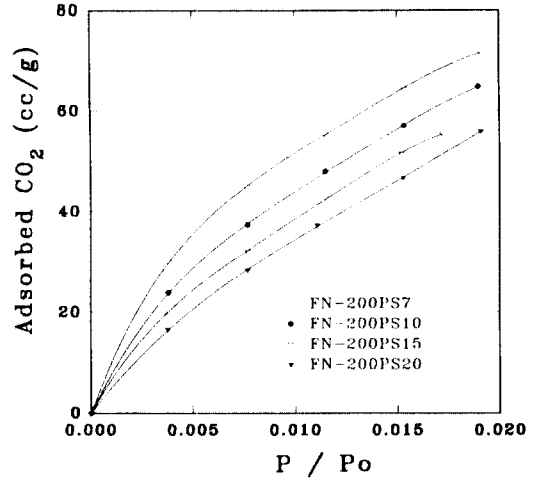


Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherm.

4.2. BET식

질소 등온흡착 자료를 BET식으로 산출한 BET 상수 C, 순흡착열(net heat of adsorption)과 등온흡착선의 x, y축 변곡점인 X_f 및 Y_f 를 Table 2에 나타냈다. 비표면적이 증가하면 BET 상수, C는 감소하였는데 이 결과는 비표면적이 증가함에 따라 변곡점이 점차 불분명해 짐을 수치적으로 나타낸 것이다. C값이 9를 상당히 초월하므로 활성탄소섬유의 비표면적 측정시 'B점 측정법'은 부정확한 값을 나타낼 것이다. X_f 및 Y_f 는 비표면적이 증가함에 따라 같이 증가하였다. Y_f 자료는 변곡점의 흡착량이 BET식의 단분자층 흡착량을 13%까지 초과하였는데 이는 문헌상의 15%와 유사한 결과이다[14]. X_f 값이 증가하는 것으로부터 흡착포텐셜의 중첩 영향은 비표면적이 증가함에 따라 점차 감소한다고 할 수 있다. 순흡착열과 활성화에너지와의 관계는 다음 식으로 나타내진다.

$$E_d = Q - E_a \tag{13}$$

Q : 순흡착열, E_a : 흡착의 활성화에너지, E_d : 탈착의

Table 2. Parameters from BET equation

Sample	Specific surface area (m ² /g)	BET Constant, C		Net heat of adsorption (J/gmole)		Inflection point	
		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	X _f	Y _f
FN-200PS7	920	1,738	96	4,776	2,925	1.075	0.076
FN-200PS10	1,236	547	68	4,036	2,705	1.104	0.107
FN-200PS15	1,494	401	55	3,836	2,570	1.112	0.117
FN-200PS20	1,852	192	37	3,367	2,313	1.132	0.143

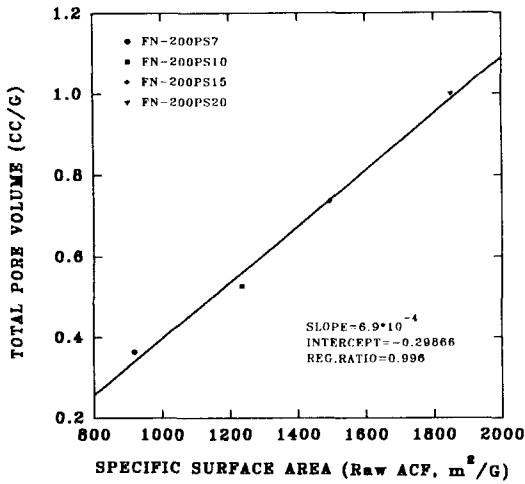


Fig. 3. Total pore volume.

활성화에너지

물리흡착은 비활성 흡착이기 때문에 순흡착열과 탈착의 활성화에너지는 동일값이며 흡착열이 크면 탈착하기도 어려워진다. 본 활성화탄소섬유의 경우 비표면적이 작을수록 순흡착열이 크며 이는 흡착포텐셜이 크다는 것을 의미한다. 이산화탄소 등온흡착자료를 BET식에 적용하는 것은 큰 의미는 없지만 비표면적이 증가하면서 C값은 감소하여 질소흡착의 경우와 마찬가지로 등온흡착선의 변곡점이 불분명해지는 추세를 보였다.

4.3. 총기공부피(Total Pore Volume)

745 torr 이상에서는 흡착량 증가가 미미하였으므로 745 torr에서의 질소흡착량을 액체질소의 비중, 0.808로 나누어 산출한 총기공부피를 Fig. 3에 도시했다. 총기공부피는 비표면적의 크기에 선형적으로 비례하였고 그 상관관계식을 일차식으로 가정했을 때 산출한 기울기, 절편, regression ratio를 그림에 나타냈다. Regression ratio가 0.996으로서 총기공부피는 비표면적의 크기에 거의 선형적으로 비례한다고 볼 수 있었다.

4.4. 협미세기공(Narrow Micropore Volume)

협미세기공을 측정하기 위해서 사용되는 피흡착체로는 흡착온도가 높아(273 K) 매우 작은 기공내에서의 흡착현상이 활성화될 수 있고 측정 상대압이 매우

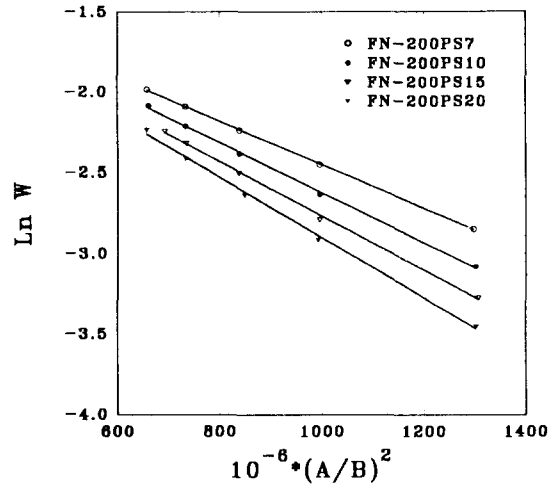


Fig. 4. Dubinin-Radushkevich plot of carbon dioxide adsorption isotherm.

낮은(0.02 이하) 이산화탄소가 선호되며 해석적으로는 낮은 상대압에서 적용시킬 수 있는 D-R식이 바람직하다[15]. 질소흡착의 경우는 저온에서 협미세기공으로의 확산저항이 있기 때문이며 이 현상은 77 K 및 90 K에서 질소흡착 결과로부터 밝혀진 바 있다[17]. Fig. 2를 D-R plot으로 나타낸 그림이 Fig. 4이다. D-R plot은 비표면적이 낮을 때는 전체 상대압 범위에서 선형적이므로 협미세기공부피를 명확하게 구할 수 있다. Dubinin의 미세기공채움이론(theory of micropore volume filling)은 균일한 미세공 탄소계 흡착제에 대한 것인데 표면이 불균일해지면 D-R plot은 직선에서 편기된다. 본 시료의 경우 비표면적이 증가하면 D-R plot의 기울기가 증가되면서 직선성에서 점차 편기되어 아래로 볼록하게 되면서 Rand 분류의 (b) 형태로 진이되었다. 이 현상은 활성화탄의 경우 D-R plot는 burn-off가 낮을 때 저압부에서 직선이었다가 burn-off가 증가하면 곡선형으로 진이된다는 Master 등이 보고한 결과와 유사하였으며 광미세기공부피가 증가하고 협미세기공부피는 감소함을 의미한다[10].

D-R식으로 구한 협미세기공부피를 Fig. 5에 도시했다. 비표면적의 증가에도 불구하고 협미세기공부피는 완만한 증가를 나타내어 0.33~0.36 cc/g였다. 따라서 비표면적이 대폭 증가해도 새로운 협미세기공은 소량 생성되거나 기존 협미세기공의 직경이 증가함을 의미한다. 비표면적과 협미세기공과의 상관관계식을

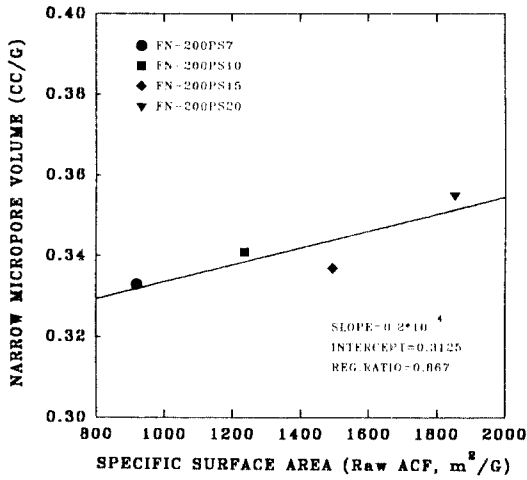


Fig. 5. Narrow micropore volume.

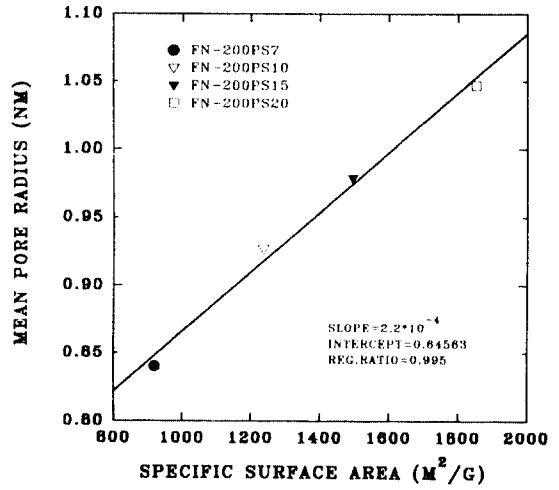


Fig. 7. Mean pore radius.

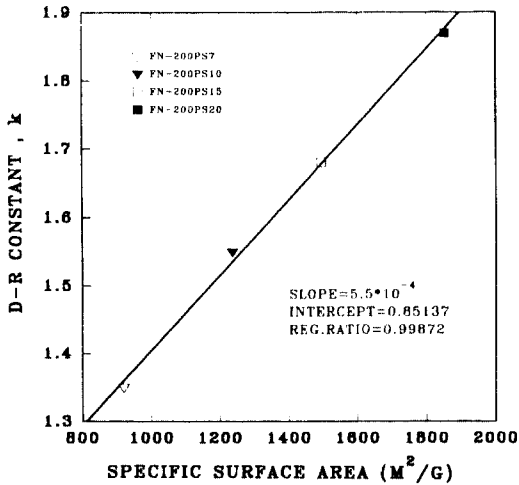


Fig. 6. Dubinin-Radushkevich constant, k .

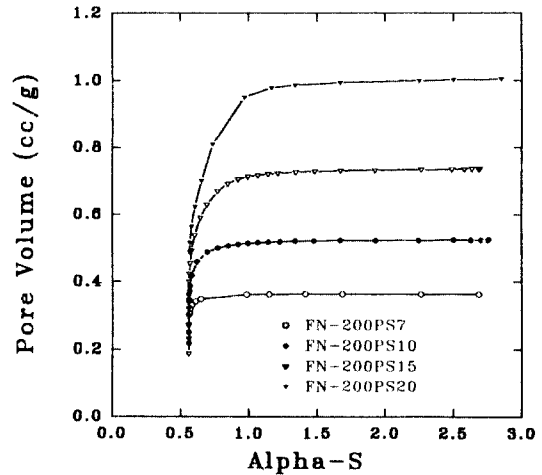


Fig. 8. α plot.

일차식으로 가정했을 때 산출한 기울기, 절편, regression ratio 를 Fig. 5에 나타냈다. regression ratio가 0.8674로서 1차식에 잘 적용되지는 않았다.

4.5. 평균기공반경(Mean Pore Radius)

기공의 gaussian 분포의 폭을 나타내는 k 값을 D-R plot에서 산출하여 Fig. 6에 도시했다. 본 활성탄소섬유의 경우 비표면적이 증가하면서 k 가 증가되었는데 이는 기공크기 분포가 넓어지고 불균일도가 증가됨을 의미한다. 비표면적과 k 와의 상관관계식을 일차식으로 가정했을 때 산출한 기울기, 절편, regression ratio를

그림에 나타냈는데 1차식의 regression ratio가 0.999로서 거의 직선관계가 있으므로 k 는 비표면적의 크기에 비례한다고 할 수 있다. k 값으로부터 산출한 평균기공반경을 Fig. 7에 도시했다. 비표면적과 평균기공반경과의 일차식 regression ratio가 0.995로서 평균기공반경은 비표면적의 크기에 비례하여 거의 선형적으로 증가하였다. 이 현상은 비표면적이 증가하면 험미세기공의 직경이 커지며 심지어는 중기공으로 전환된다는 활성탄의 경우와 유사하다[17].

4.6. 총미세기공부피(Total Micropore Volume)

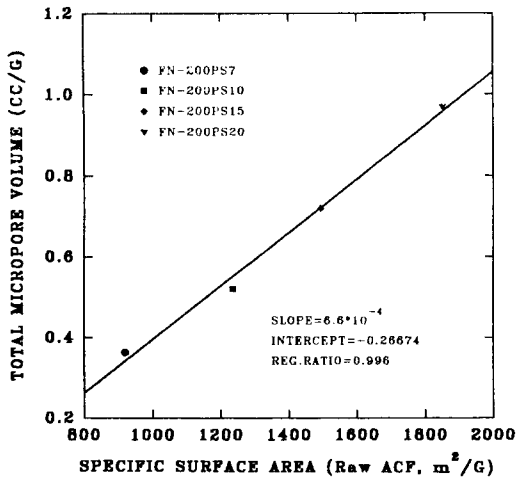


Fig. 9. Total micropore volume.

Fig. 8에 ACF의 α_s plot을 도시했는데 표준물질로는 Rodr guez-Reinoso 등이 제시한 무기공 활성탄을 선택하였다[16]. 비표면적이 낮은 FN-200PS7의 α_s plot은 넓은 범위의 압력에서 선형적이었다. $\alpha_s = 0.57(P/P_0 = 0.02)$ 일 때 α_s plot은 상부로 급격히 증가하였는데 그 이유로는 일차미세기공채움 영향 때문이거나 표준흡착등온선의 자료가 불완전하기 때문이라고 생각된다. FN-200PS7의 α_s plot은 일차미세기공채움의 전형적인 예를 나타내는 것으로서 Y축의 절편으로부터 구한 총미세기공부피는 D-R식으로 구한 험미세기공부피와 비슷했다. 등온흡착선의 경우처럼 비표면적이 증가함에 따라 변곡점의 P/P_0 및 고압수평부의 기울기가 증가하였는데 이 현상은 광미세기공에서의 2차미세기공채움이 일어남을 의미한다.

α_s plot으로부터 구한 총미세기공부피를 Fig. 9에 나타냈다. 원료 활성탄소섬유의 경우 비표면적의 증가에 따라 총미세기공부피는 0.363에서 0.970 cc/g까지 비례하여 증가하였다. 비표면적과 총미세기공부피와의 상관관계식을 일차식으로 가정했을 때 산출한 기울기, 절편, regression ratio를 Fig. 9에 나타냈다. Regression ratio가 0.996으로서 총미세기공부피는 비표면적의 크기에 비례하여 거의 선형적으로 증가함을 나타낸다.

4.7. 광미세기공부피(Wide Micropore Volume)

광미세기공부피는 총미세기공부피에서 험미세기공

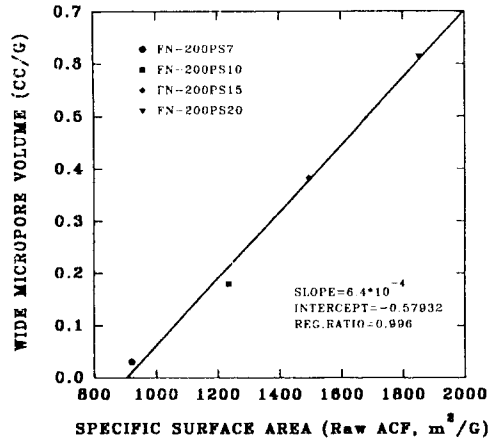


Fig. 10. Wide micropore volume.

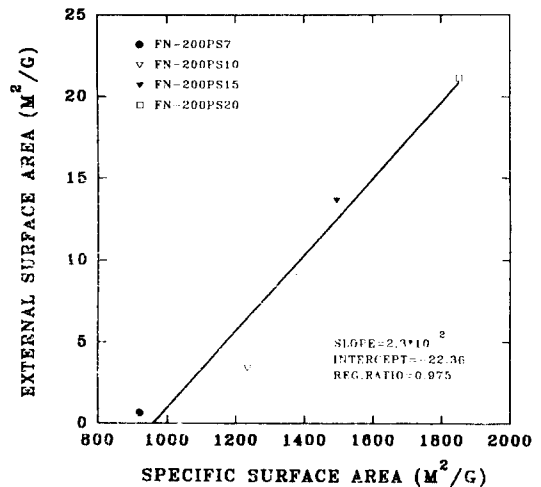


Fig. 11. External surface area.

부피를 뺀 수치가 되는데 Fig. 10에 나타냈다. 비표면적과 총미세기공부피와의 1차식 상관관계 regression ratio가 0.996으로서 광미세기공은 거의 비표면적에 비례하여 증가했다. 비표면적이 증가되면 험미세기공부피는 거의 일정하나 광미세기공부피, 총미세기공부피, 총기공부피는 선형적으로 증가하는 추세를 나타냈는데 이것은 활성탄의 불성과 유사하다[10].

4.8. 외부표면적(External Surface Area)

Fig. 11에 α_s 식으로부터 산출한 외부표면적을 도시했다. 비표면적의 증가에 따라 외부표면적도 증가하였으나 활성탄소섬유의 기공은 주로 미세기공으로

Table 3. Pore volume of activated carbon fiber

Sample	Specific surface area (m ² /g)	NMV (cc/g)	WMV (cc/g)	TMV (cc/g)	TPV (cc/g)	NMV/TPV	WMV/TPV	TMV/TPV
FN-200PS7	920	0.333	0.030	0.363	0.363	0.917	0.083	1.000
FN-200PS10	1,236	0.341	0.179	0.520	0.526	0.648	0.340	0.989
FN-200PS15	1,494	0.337	0.383	0.720	0.763	0.458	0.520	0.978
FN-200PS20	1,852	0.355	0.615	0.970	1.000	0.355	0.615	0.970

구성되어 있고 증기공 및 대기공이 적기 때문에 그 양은 적었다. 전체 비표면적 중 외부표면적이 차지하는 분율은 1% 이내로서 상당히 낮았다.

4.9. 기공구성을

협미세기공, 광미세기공, 총미세기공이 전체 기공 중에 차지하는 분율을 Table 3에 나타냈다. 비표면적이 증가하면 총미세기공부피 분율은 미량씩 감소하였지만 총기공부피의 97% 이상을 차지하여 활성탄의 90~95%보다 상당히 높아 미세기공이 활성탄보다 잘 발달되어 있음을 밝혀준다. 비표면적이 증가하면서 협미세기공부피 분율은 급격히 감소하는 반면 광미세기공의 분율은 급격히 증가하였는데 이는 Fig. 7에서 평균기공직경의 증가 현상에서 예상된 결과라 할 수 있다. 본 활성탄소 섬유유의 경우 비표면적이 920 m²/g 이상일 때는 총미세기공부피가 협미세기공부피보다 크므로 흡착활성화 영향(activated diffusion effect)이 없다고 할 수 있다.

5. 결 론

피치계 활성탄소섬유에 질소 및 이산화탄소를 등온흡착시켜 기공을 분석하여 고찰해 본 결과 다음 결론을 얻었다.

질소 등온흡착선은 비표면적의 크기에 무관하게 Type 1 형태였으나 비표면적이 증가하면 등온흡착선 knee의 반경이 증가하여 고압수평부 도달압력이 증가하고 고압수평부의 기울기도 증가하였으며 BET 상수, C가 감소하여 등온흡착선의 변곡점이 불분명해졌다.

기공물성은 비표면적 크기와 많은 관련이 있었다. 비표면적의 크기에 비례하여 광미세기공부피, 총미세기공부피, 총기공부피, 외부표면적, 평균기공반경, 기공크기 분포폭 등은 거의 선형적으로 증가하여 1차

식으로 나타낼 수 있었으며 협미세기공부피는 0.33~0.36 cc/g으로서 거의 일정하였다. 따라서 피치계 활성탄소섬유의 기공물성은 1차식을 이용하여 비표면적의 크기로부터 예측할 수 있을 것이다. 활성탄소섬유의 기공이 비표면적의 증가에 따라 나타내는 추세는 일반 활성탄의 추세와 비슷하였지만 활성탄소섬유의 미세공도는 97% 이상으로서 활성탄보다 높기 때문에 기공물성변화가 보다 선형적이라고 생각된다. 비표면적이 920 m²/g 이상일 때 흡착활성화 영향은 없었다.

NOMENCLATURE

- A_m : 단분자층 완성시 피흡착제 한 분자가 나타내는 평균 면적 (질소의 경우 -196°C에서 0.162 nm²)
- b_a : α plot의 고압부 기울기
- C : BET 상수
- D-R : Dubinin-Radushkevitch
- E_a : 흡착특성에너지(characteristic energy of adsorption)
- i : BET plot의 Y축 절편
- k : micropore 부피의 정규분포 폭을 나타내는 지수
 $= (13.028 - 1.53 \times 10^{-5} \times E_a^{3.5})$ KJ·nm/mole
- L : 아보가드로 상수
- M : 피흡착제의 분자량
- n : 흡착제 단위 g당 흡착된 피흡착제의 몰수
- NMV : narrow micropore volume
- n_m : monolayer capacity
- $n_{s(0.4)}$: $P/P_0 = 0.4$ 에서 무기공 표준물질의 흡착량
- n_s° : 무기공 표준물질의 monolayer capacity
- P : 측정압력
- P_0 : 측정온도에서 피흡착제의 포화증기압
- Q_n : 순흡착열(net heat of adsorption)

- R : 기체상수
 S : BET plot의 기울기
 S_i : structural constant
 $= 2.303^2 \times k^2 \times R^2$
 S_{ext} : external surface area
 TMV : total micropore volume
 TPV : total pore volume
 W : 액체 부피로 환산한 흡착량
 $= n/\rho^*$
 WMV : wide micropore volume
 X_f : 등온흡착선 변곡점의 X 축 값
 Y_f : 등온흡착선 변곡점의 Y 축 값
 α_s : $= n/n_{s(0.4)}$
 β : affinity(또는 similarity) 계수
 ρ^* : micropore에서의 피흡착제의 액체 밀도
 ϵ : adsorption potential

참고문헌

1. K. Tai and N. Suzudo, *Kobunshi Kako* **35**(8), 384-8 (1986).
2. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Simieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
3. P. J. M. Carrott, R. A. Roberts and K. S. W. Sing, *Carbon* **25**, 59 (1987).
4. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **31**, 578 (1972).
5. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
6. L. Gurvitsch, *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **47**, 805 (1915).
7. (a) M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zhur. Fiz. Khim.* **23**, 1129 (1949); (b) M. M. Dubinin, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **9**, 101 (1955).
8. C. Pierce, J. W. Wiley and R. N. Smith, *J. Phys. Chem.* **53**, 733 (1952).
9. J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso and R. Torregrosa, *Langmuir* **3**, 76-81 (1987).
10. J. Masters Kenneth and McEnaney Brian, *J. Colloid and Interface Sci.* **95**(2) (1983).
11. M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli, *J. Colloid and Interface Sci.* **70**(1), (1980).
12. K. S. W. Sing, *Proc. Int. Symp.*, 1969 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill, Butterworths, London 1970), p. 25.
13. F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon and Coal Gasification* (J. L. Figuereido and J. A. Moulijn, ed., Martinus Nijhoff Dordrecht, The Netherland, 1986), p. 601.
14. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Academic Press, London, 1982), 2nd ed.
15. M. Jaroniec, R. Madey, J. Choma, B. McEnaney and T. J. Mays, *Carbon* **27**(1), 77-83 (1989).
16. F. Rodríguez-Reinoso, J. M. Martín-Martínez, C. Prado-Burguete and B. McEnaney, *J. Phys. Chem.* **91**(3), 515 (1987).
17. F. Rodríguez-Reinoso, J. Garrido, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio and R. Torregrosa, *Carbon* **27**(1), 23-32 (1989).
18. S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Demming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).