

## 벤젠 증착에 의해 제조된 활성탄소섬유의 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 분자체 성질

문승현<sup>†</sup> · 심재운

한국에너지기술연구원

(2005년 4월 1일 접수, 2005년 6월 17일 채택)

### Molecular Sieve Properties for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> of Activated Carbon Fibers Prepared by Benzene Deposition

SeungHyun Moon<sup>†</sup> · JaeWoon Shim

Korea Institute of Energy Research

**ABSTRACT :** The activated carbon fibers of different surface area and pore structures were modified by carbon deposition from the pyrolysis of benzene, in an attempt to obtain carbon molecular sieves of high adsorption capacity and selectivity for the separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixtures. The ACF's molecular sieves prepared from different temperature and time were tested by the static adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas, and their pore structures were characterized by the N<sub>2</sub> adsorption isotherms. We are able to prepare ACF molecular sieve with good selectivity for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation and showing acceptable adsorption capacities from the change of porosity by carbon deposition of pyrolyzed benzene.

**Key Words :** Gas Separation, Methane, Carbon Dioxide, Activated Carbon Fiber, Chemical Vapour Deposition

**요약 :** CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 혼합가스로부터 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 비표면적과 기공구조가 다른 일련의 활성탄소섬유에 벤젠을 CVD하여 기공 크기를 조절하였다. 벤젠 증착 온도 및 증착 시간을 변화시켜 제조한 ACF 분자체의 흡착 선택도를 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 흡착을 통해 측정하였으며, 그 기공구조를 질소흡착에 의한 흡착동온선으로부터 조사하였다. 열분해로 생성된 탄소는 활성탄소 섬유의 기공 크기를 크게 변화시켰으며, 벤젠 CVD에 의해 제조된 ACF 분자체는 CH<sub>4</sub>의 흡착량을 크게 감소시키며 CO<sub>2</sub>에 대해 우수한 흡착선택도를 보여주었다.

**주제어 :** 기체분리, 메탄, 이산화탄소, 활성탄소섬유, 화학증착법

## 1. 서 론

이산화탄소를 분리, 회수하는 기술로는 흡수법, 증류법 등의 습식법과 막분리법 등의 건식법이 연구되고 있으나, 설비비와 운전비가 많이 소요되고, 제품 순도를 높이는데 한계가 있다는 단점이 있다. 반면, 흡착율리를 이용한 흡착 공정은 적은 투자비와 에너지 비용, 적절한 흡착제의 선택에 의해 고순도의 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있다.<sup>1,2)</sup> 흡착에 의한 분리 공정은 공정에 사용된 흡착제의 선택적 흡착 성질에 의존하여 흡착량과 흡착속도가 결정되므로 적절한 흡착제의 선택이 매우 중요하다 하겠다.

탄소분자체 (carbon molecular sieve, CMS)는 활성탄과 비슷하나 수 Å의 가스 분자의 크기에 가까운 기공들이 균일하게 존재한다는 특징이 있다. 따라서, 가스 분자의 3차원적 임계분자크기가 흡착제 표면의 기공 크기보다 작다면

탄소분자체에 의해 선택적으로 흡착될 수 있다. 상업용 분자체 (molecular sieve)인 제올라이트와 비교해, 탄소분자체는 판상분자에 대한 선택도, 높은 소수성, 높은 내산 및 내염기성과 수 백도에 이르는 고온에서도 구조적으로 안정하다는 점에서 장점을 갖고 있다고 할 수 있다.<sup>3)</sup>

탄소분자체를 제조하고 그 기공크기를 조절하는 방법으로는 탄소 전구체의 열분해에 의한 것과 기존의 기공을 활성화, 화학증착(CVD), 그리고 열수축에 의해 개선하는 것으로 나눌 수 있다.<sup>4)</sup> 탄소분자체에 대한 기존의 연구들로는 활성탄을 열처리하여 미세공 탄소의 분자체를 제조하고 그 특성을 연구한 것,<sup>5)</sup> 활성탄을 KOH로 처리한 후 고온에서 휘발성유기물로 탄소분자체를 제조한 것,<sup>6)</sup> 기존의 탄소분자체와 활성탄 등의 시료에 벤젠을 이용하여 CVD법을 수행한 것<sup>7)</sup> 등이 있다. 이와 같이 분자체 특성을 지닌 탄소물질의 제조방법으로는 특정용액에 침전시켜 세공경을 조절하거나, 휘발성유기 화합물을 시료의 세공 벽에 증착시키는 방법이 주로 이용되고 있다. 이 중 화학증착법은 탄화 물질에 탄화수소가 포함되어 있는 가스를 고온에서 통과시켜 탄화수소의 열분해에 의해 발생된 열분해 탄소를

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: shmoon@kier.re.kr

Tel: 042-860-3221

Fax: 042-860-3134

활성탄과 같은 탄화물질의 기공 벽에 중착 시켜 제조하게 된다. 따라서, 적절한 분자 크기의 탄화수소 선택과 열분해 온도 및 중착 시간이 세공경 조절에 중요한 변수라 할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 대표적 온실가스인 이산화탄소를 메탄과의 혼합 가스로부터 선택적 흡착에 의해 고순도로 회수하는 흡착 공정에 활성탄소섬유를 흡착제로 이용하였으며, 이산화탄소의 순도와 회수율을 높이고자 벤젠을 중착가스로 한 CVD에 의해 활성탄소섬유의 기공크기를 조절하였다. 또한, 여러 조건에서 제조된 활성탄소섬유 분자체의 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>에 대한 선택적 분리도, 흡착속도 및 CO<sub>2</sub>의 흡착능을 조사하여 벤젠 증기에 의한 세공경의 조절 가능성과 영향을 분석하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 CVD

실험에 사용된 흡착제는 일본 Osaka gas 사에서 제조된 상업용 pitch계 섬유상 활성탄(Activated Carbon Fibers, ACF)으로, 비표면적과 기공부피 등이 다른 네 종류의 것(이하 OG-A7, OG-A10, OG-A15, OG-A20)이다. ACF는 제공된 상태 그대로를 110°C의 진공 건조 오븐에서 24 hr 건조하여 사용하였다. ACF의 구조적 특성은 시료를 150°C에서 4시간 동안 탈기시킨 후 Micromeritics ASAP 2010을 이용해 77K에서 질소 흡착을 통해 구하였다.

활성탄소섬유의 세공경을 조절하기 위하여 회발성 유기 물질인 벤젠을 사용하였다. 벤젠의 화학증착은 bubbler에서 일정한 농도로 유지되는 벤젠 증기와 질소를 250 cc/min의 유량으로 2.5 g이 들어 있는 고온로에 흘려보내면서 수행하였다. Thermocouple이 장착된 내경 4 cm, 길이 50 cm인 석영관에 질소를 흘려보내면서 10°C/min으로 원하는 온도로 가열한 후, 일정량의 벤젠을 ACF가 들어 있는 가열된 반응로에 일정한 시간동안 공급하면서 벤젠에 의한 CVD를 수행하였다.

### 2.2. CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 흡착 실험

흡착량의 측정은 흡착시 압력의 변화를 측정하는 정적부피법(volumetric method)으로 수행되었으며, 실험장치는 Fig. 1과 같다. 로딩 칼럼과 흡착칼럼은 두께 10 mm의 플라스틱으로 제작하였으며, 로딩 칼럼과 흡착칼럼의 부피는 각각 100 mL와 99.8 mL이다. 흡착칼럼에는 질량을 측정한 ACF 흡착제를 충진하게 되는데 본 실험에서는 1 g씩 사용하였다. 실험장치 내의 압력측정을 위해 로딩 칼럼과 흡착칼럼에 연결한 digital pressure gauge를 사용하였다. 기체는 로딩 칼럼을 거쳐 흡착칼럼으로 유입되어 흡착이 일어나게 되며, 흡착평형을 판정하는 기준은 압력의 변화가 없고, 기상의 조성이 변하지 않는 상태를 흡착평형상태로 하였다. 흡착 전·후의 가스 농도는 가스분석기(ULTRAMAT6, Giemans Co. Ltd.)에 의해 측정되었다. 흡착칼럼에서의 흡착량 n은

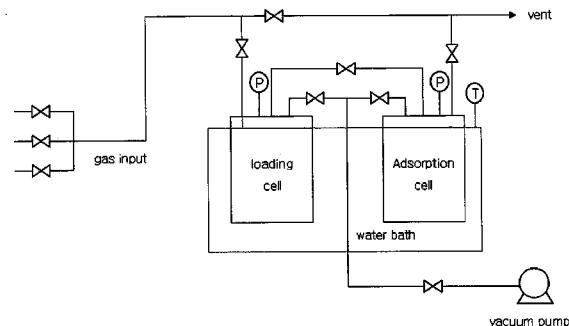


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption apparatus.

흡착 전·후의 농도와 압력을 측정하여 다음의 이상기체방정식에 의한 물질수지식으로 구하였다.

$$\frac{P_{L0}V_{L0}}{RT_{L0}} = \frac{P_{L1}V_{L1}}{RT_{L1}} + \frac{P_A V_A}{RT_A} + n \quad (1)$$

여기서, 하첨자 L과 A는 각각 기체공급용기와 흡착용기를 나타내고, 0과 1은 각각 기체공급용기에 흡착기체를 공급하기 전후의 상태를 나타낸다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 평형흡착

77K에서 질소 흡착을 통해 측정한 활성탄소섬유의 흡착 등온선을 Fig. 2와 3에 나타내었으며, 이로부터 계산된 구조적 특성을 Table 1에 요약하였다. 상업용 제품 그대로 제공된 이들 시료의 비표면적과 기공부피는 각각 907~1914 m<sup>2</sup>/g와 0.36~1.06 cc/g의 범위에 있었다. 또한, 계산된 활성탄소섬유의 미세공이 차지하는 비표면적이 총 표면적의 87~96%인 것으로 보아 활성탄소섬유가 주로 미세기공으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 비표면적과 평균기공지름의 크기는 OG-A20이 가장 커 있으나, 네 종류의 활성탄소섬유 모두 16~20 Å 범위의 매우 작은 기공들로 흡착제 가스에 대해 분자체 효과를 나타낼 수 있는 적당한 크기임을 알 수 있다. 이러한 기공 구조는 대기공(macropore) - 중기공(mesopore) - 미기공(micropore)로 이어지는 복잡한 흡착 경로를 갖는 흡착제와 비교해 흡착질에 대해 짧은 확산 경로를 제공하므로 빠른 흡착속도를 보이게 된다. Fig. 2의 흡착등온선들은 활성탄소섬유 모두 IUPAC 분류로 가파른 knee를 갖는 type I으로 매우 작은 기공도를 갖고 있음을 보여준다. 흡착량은 작지만 OG-A7과 OG-A10이 OG-A15와 OG-A20에 비해 더 가파른 흡착등온선을 보이는 것으로 보아 더 작은 기공도를 갖고 있는 것으로 생각된다. Fig. 3은 벤젠 CVD 처리한 활성탄소섬유의 등온 흡착곡선으로 type I을 보이지만 질소 흡착량이 감소하는 결과를 보여주었다. 특히, OG-A7에서의 등온흡착곡선이 상대적으로 크게 감소하였으며, 저압에서의 이력현상(hysteresis)을 보여주었다. 이는 벤젠 열분해 탄소가

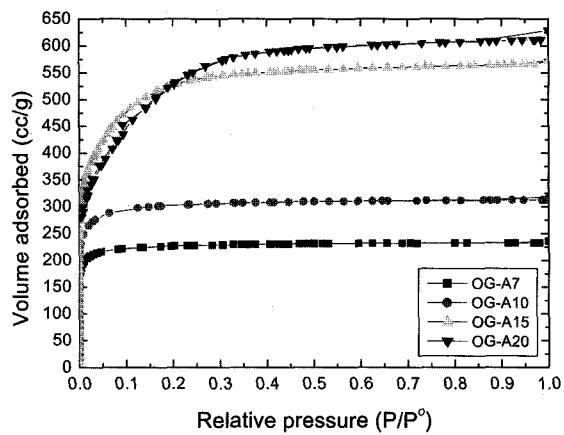
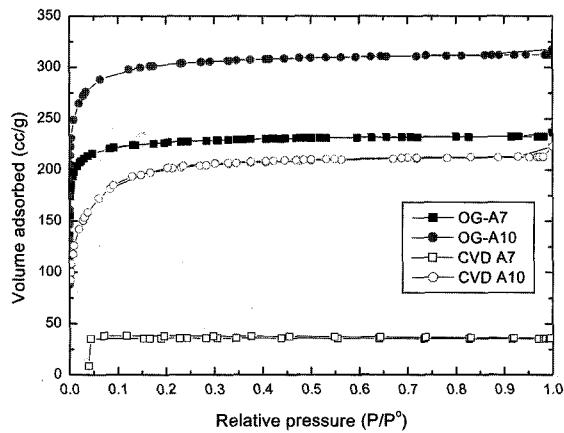
Fig. 2.  $N^2$  adsorption isotherms of various as-received ACFs.Fig. 3.  $N^2$  adsorption isotherms of as-received and CVD ACFs.

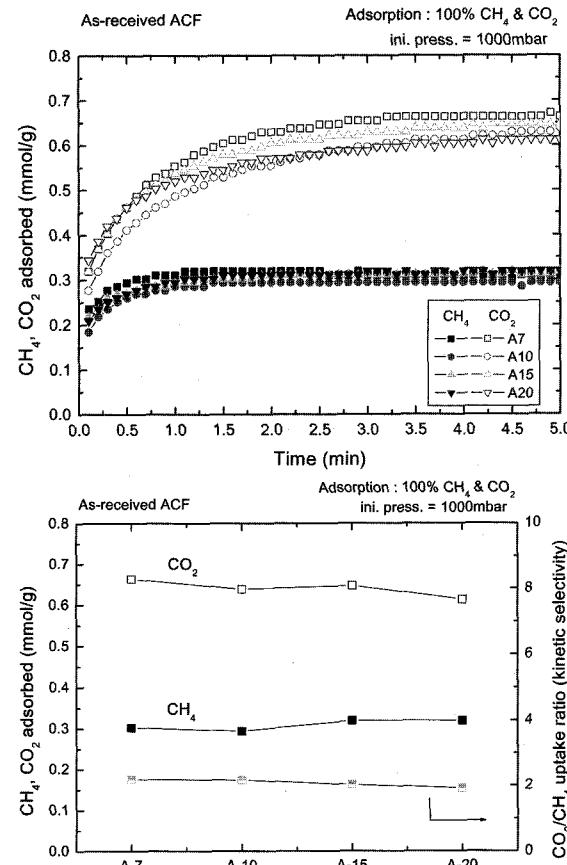
Table 1. Properties of pitch-based ACFs

Item ACF	Surface area ( $m^2/g$ )	Total pore volume (cc/g)	Pore diameter ( $\text{\AA}$ )
OG-A7	907	0.36	16.1
OG-A10	1210	0.5	16.4
OG-A15	1462	0.7	19.4
OG-A20	1914	1.06	20.3

활성탄소섬유의 기공에 잘 증착되어 구조적 변화를 일으켰음을 나타낸 것이라 할 수 있다. 일반적으로 탄소 물질을 고온에서 활성화할 때, 활성화 시간이 길어질수록 미세 기공의 파괴에 의해 중기공이 발달하게 되며, 이때의 등온 흡착곡선은 type IV를 나타내며, 특징으로 중기공의 형성에 의한 이력현상을 보이게 된다.<sup>8,9)</sup> 그러나 중기공에서의 모세관응축(capillary condensation)에 의한 이력현상과는 달리, Fig. 3의 저압에서의 이력현상은 유기물이 분자체 탄소(CMS)에 흡착될 때 기공입구와 흡착질 분자 크기의 관계에 의해 나타나는 비가역성에 의한 것과 동일한 것으로 보인다.<sup>10)</sup> 즉, 흡착체에 존재하는 대부분의 기공들이 흡착질 분자 크기에 매우 근접하거나 작다는 것을 나타낸 것이라 생각된다. 질소의 kinetic diameter가 0.36 nm이고, 이산화탄소의 분자경은 그보다 작은 0.33 nm임을 감안하면 질소 흡착등온 결과에서의 흡착량의 감소가 이산화탄소 및 메탄

의 흡착량 감소와 동일한 결과를 나타내리라고는 생각되지 않는다. 따라서 CVD처리한 활성탄소섬유에는 질소가 접근하기 어려운 크기의 기공이 존재할 수 있으므로 다음의  $CO_2$ 와  $CH_4$  흡착 결과와 같이 겸토하는 것이 타당하다고 생각된다.

Fig. 4는 4종류의 제공된 그대로의 활성탄소섬유를 이용하여  $CO_2$ 와  $CH_4$ 를 흡착시킨 결과로 실온, 1000 mbar 하에서 수행되었다. 제공된 그대로의 활성탄소섬유 모두 2분 내에 흡착질로 포화되는 빠른 흡착속도를 보여주었다. 또한,  $CO_2$ 에 비해  $CH_4$ 의 포화흡착 도달 시간이 빠른 것으로 나타났다. 메탄의 경우 각각의 활성탄소섬유에 대해 5분에서의 흡착량이 약 0.3 mmol/g 근처로 거의 차이가 없음을 보였으나, 이산화탄소의 흡착량은 0.6~0.65 mmol/g으로 약간의 차이를 보였다. 즉, 다른 활성탄소섬유에 비해 상대적으로 비표면적이 작고 기공크기가 작은 OG-A7에서의 흡착량이 커서, 메탄에 대한 이산화탄소의 흡착선택도(adsorption selectivity,  $CO_2/CH_4$ )가 2.2로 나타났다. 활성탄과 마찬가지로 활성탄소섬유도 활성온도, 활성가스, 원료물질에 따라 다양한 세공구조와 비표면적을 갖게 되므로<sup>9,11)</sup>  $CO_2$ 와  $CH_4$ 의 흡착 결과도 흡착제의 구조적 성질에 영향을 받게 된다. Table 1의 결과를 보면 OG-A7에서 OG-A20로 갈수록 비표면적이 커지지만 전체 기공부피

Fig. 4. Equilibrium adsorption curves of  $CH_4$  and  $CO_2$  for various as-received ACFs.

에 대한 미세공이 차지하는 비율은 반대의 경향을 보이고 있다. 이 두 결과는 메탄과 이산화탄소의 흡착이 흡착제의 비표면적 보다는 미세공 부피에 더 큰 영향을 받고 있다는 것을 나타낸 것이라 생각된다. 따라서, 메탄보다 분자 크기가 더 작은 이산화탄소의 흡착선택성을 높여 두 가스를 효율적으로 분리하기 위해서는 평균 기공크기가 작으면서도 미세공 부피가 상대적으로 큰 OG-A7이 가장 유리할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 벤젠 CVD한 활성탄소섬유에 대한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 흡착 결과이다. 800°C에서 1시간 동안 동일한 조건에서 벤젠 CVD한 시료에 대해 상온, 1000 mbar에서 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>를 흡착하였다. 제공된 그대로의 ACF와 비교해 벤젠 처리한 시료에서는 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 흡착량 차이에서 큰 변화를 보여주었다. 즉, 메탄의 흡착량이 벤젠으로 처리한 후 크게 감소하였다. 이러한 결과는 벤젠의 열분해에 의한 탄소가 ACF의 기공에 증착되어 기공 크기가 좁아졌음을 의미한다. 벤젠 CVD에 의해 변형된 이 미세기공들은 메탄이 흡착되기는 어렵지만 이산화탄소를 흡착하기에 매우 적절한 크기인 것으로 판단된다. 제공된 그대로의 ACF에 대한 Fig. 4의 결과와 비교해 보면, 비표면적이 큰 시료에 의해 비교적 작은 기공크기와 미세기공부피비가 높았던 OG-A7, OG-A10에서 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 흡착량 차이가 크게 나타났다. 특히,

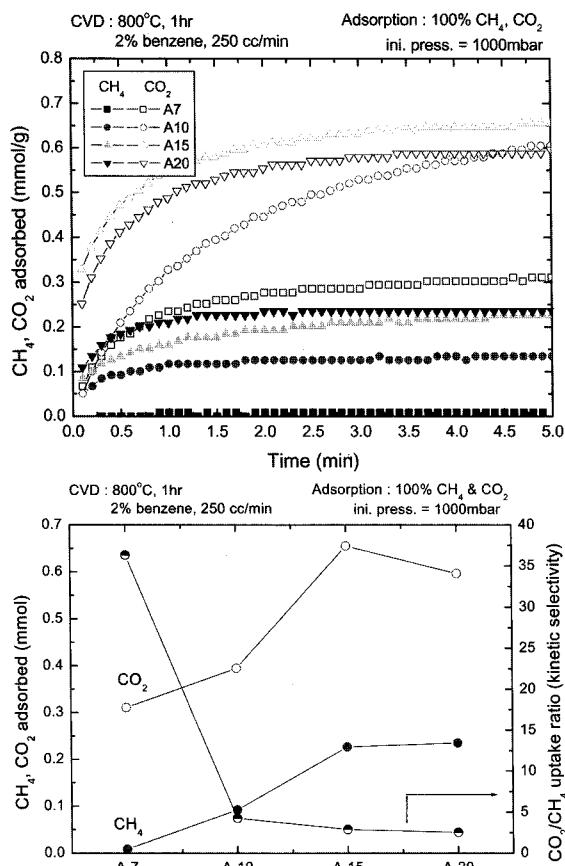


Fig. 5. Equilibrium adsorption curves of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> for various CVD ACFs.

1시간 동안 CVD한 OG-A7은 메탄을 거의 흡착하지 않아 다른 종류의 ACF에 비해 가장 높은 흡착분리도를 나타내었다. 반면, OG-A15와 OG-A20에서는 메탄 흡착량이 약간 감소하였으나 이산화탄소의 흡착에 변화가 없는 것으로 보아 더 긴 벤젠 처리 시간이 필요할 것으로 생각된다. 이러한 결과는 ACF의 비표면적이 크고 기공이 넓을수록 메탄의 흡착을 배제시킬 수 있는 기공 크기로 조절하기 위해서는 더 많은 CVD 시간이 요구된다는 것을 의미한다. 따라서, OG-A7과 같이 비표면적은 작지만 평균 기공크기가 작고 전체 기공부피에서 미세공 부피가 차지하는 비율이 높은 흡착제를 선택하는 것이 벤젠 CVD에 의한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 분리도를 높이는 효과를 극대화 시킬 수 있을 것으로 판단된다.

벤젠 CVD 과정에서 열분해 탄소의 과도한 증착은 오히려 기공을 막음으로써 전체 흡착량의 감소를 가져올 수 있으므로, ACF가 이산화탄소에 대해 큰 흡착량을 유지하면서 메탄에 대해 높은 분리도를 나타내는 최적의 증착 시간을 결정하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 벤젠 CVD의 경우 열분해에 의한 탄소의 증착속도는 온도, 벤젠의 농도, 벤젠 유량, 증착시간 등과 같은 변수들에 의해 달라지므로, 본 실험에서는 벤젠의 농도와 유속을 고정시키고 증착시간을 달리하여 보았다. Fig. 6은 OG-A7을 800°C에서 벤젠의 증착 시간을 조절하여 제조한 시료에 대한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 흡착 평형 결과를 나타낸 것이다. 벤젠 CVD 시간을 길게 가져감에 따라 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 흡착량이 감소하는 결과를 보였다. 흡착 시간 5분에서의 메탄의 흡착량은 30분 처리한 ACF에서 약 0.15 mmol로 처리하지 않은 ACF에 비해 50%로 감소하였으며, 60분 처리한 시료에서는 거의 흡착이 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이산화탄소의 흡착량 변화도 메탄과 유사하게 증착시간이 지남에 따라 감소하는 것으로 나타났으나, 30분 처리한 ACF의 흡착량이 미처리 ACF에 비해 증가하였으며, 40분, 50분, 60분으로 처리하면서 각각 15%, 30%, 50%로 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 경향은 기존의 활성탄을 CVD로 처리하였을 때 메탄과 이산화탄소의 흡착량이 동시에 크게 감소한 결과는 상이한 결과로 흡착되는 분자가 대기공에서 미세기공으로 이어지는 2원적(bidispersion) 흡착경로를 갖는 활성탄과는 달리 활성탄소 섬유의 표면에는 비슷한 크기의 micropore들이 외부에 직접 노출되어 있기 때문으로 생각된다. 즉, 거의 균일한 크기의 micropore에 벤젠의 열분해로 생성된 탄소의 증착이 발생하면서 좁아진 기공 입구로 인해 메탄이 흡착될 수 있었던 기공들이 이산화탄소를 흡착할 수 있는 기공 크기로 대치되면서 발생한 것으로 판단된다. 흡착 결과를 근거로 계산된 흡착량 대비 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 흡착선택도는 60분 처리한 시료의 경우에서 메탄의 흡착이 거의 보이지 않아 약 37로 가장 큰 값을 보였다. 따라서, 이산화탄소의 흡착량이 감소하였지만, 메탄과의 완전한 분리를 위해서는 60분 정도에서 벤젠 CVD를 수행하는 것이 적절할 것으로 생각된다.

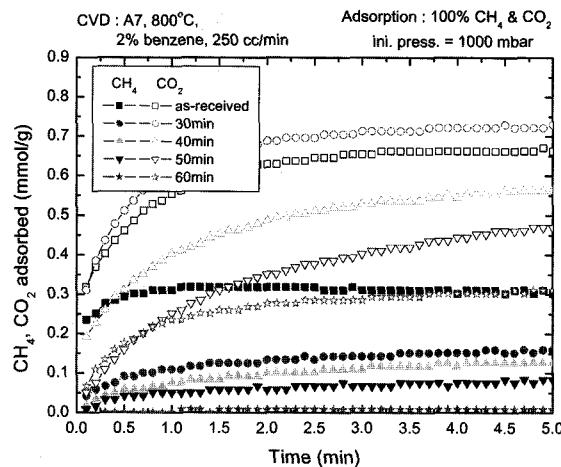


Fig. 6. Effect of CVD time for  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  adsorption on ACFs.

Fig. 7은 같은 벤젠 농도 흐름에서 1시간 동안 CVD 온도를 달리하여 얻은 OG-A7의 흡착평형 결과이다. 다른 시료들에 비해 상대적으로 높은  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 동안 CVD로 제조한 ACF에서 메탄의 흡착량이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 본 실험결과에는 보이지 않았으나  $700^{\circ}\text{C}$  이하에서 제조된 시료에서는 메탄과 이산화탄소의 흡착량이 미처리 시료와 차이가 없는 것으로 또한 나타났다. 이는 벤젠으로부터 생성된 열분해 탄소가 저온에서 보다 비교적 고온에서 비교적 짧은 시간에 ACF의 기공 구조에 큰 변화를 유발하였다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 기존의 활성탄에 대한 결과<sup>12)</sup>를 보면, 활성탄소섬에의 기공구조 변화는 벤젠의 확산속도와 열분해 탄소의 증착속도와의 관계가 온도에 크게 의존한다는 것을 보여준다. 즉, 저온에서의 벤젠 CVD는 반응속도보다는 확산속도가 지배적이므로 기공 내에 열분해 탄소가 균일하게 증착될 것으로 생각되나, 고온에서는 반응속도가 확산속도보다 빨라 열분해 탄소의 증착이 외부 표면이나 기공 입구에서 발생할 것으로 판단된다. 따라서 기존의 micropore 부피를 보존하면서 분자체 효과

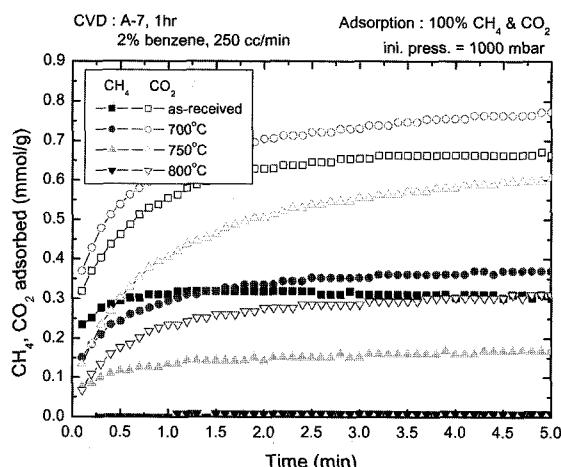


Fig. 7. Effect of CVD temperature for  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  adsorption on ACFs.

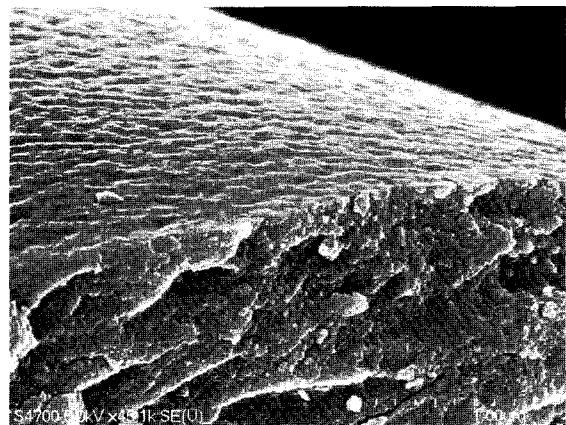


Fig. 8. SEM photographs of benzene deposited ACF at  $800^{\circ}\text{C}$  for 60 min.

를 극대화시키는 기공크기를 제조하기 위해서는 열분해 탄소의 증착이 기공의 내부에서 일어나기 보다는 주로 기공 입구에서 일어나도록 기공확산율속(pore diffusion limitation) 단계에 상당하는 kinetic 영역에서 일어나도록 조건을 조절하는 것이 바람직하다 하겠다. 본 실험에서는 이러한 과정이 비교적 높은 CVD 온도인  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해 탄소의 증착을 조절함으로 이루어질 것으로 판단된다.

Fig. 8은 벤젠 CVD 후의 OG-A7의 단면과 표면을 전자 현미경 (SEM, scanning electron micrographs)으로 관찰한 것이다. 벤젠 CVD를 1시간 동안 겪은 OG-A7의 표면은 메탄의 흡착량이 급격하게 감소하는 결과를 보였음에도 표면적으로는 처리되는 않은 것과 거의 비슷한 것으로 보인다. 이는 ACF에 존재하는 기공들이 수 Å에 지나지 않아 고배율의 전자현미경에서는 관찰하기 어렵기 때문으로 생각된다. 그러나, ACF의 단면을 비교한 결과에서는 섬유 주변으로의 두께 변화가 없는 것으로 보아 고온에서의 증착 조건임에도 불구하고 외부표면에서의 열분해 탄소의 증착은 일어나지 않은 것으로 보인다. 이는 CVD 처리한 탄소섬유의 단면적을 광학적으로 관찰한 결과,<sup>13)</sup> 저온에서 제조된 섬유는 처리되지 않은 섬유의 표면처럼 등방성(isotropic)인데 반해 비교적 고온에서 제조된 섬유는 비등방(anisotropic)을 보였다는 것과는 상이한 것이다. 즉, 이들의 결과는 고온에서는 열분해 탄소의 증착이 주로 섬유의 외부표면에서, 저온에서는 섬유의 micropore 벽면에서 주로 일어난다는 것을 나타낸다. 그러나, 이들의 결과는 부적절한 CVD 조건, 특히 열분해 온도와 시간의 조합을 잘못 선택하므로서 발생한 것으로 생각되며, 본 실험의 결과를 종합해 볼 때 고온에서도 섬유의 외부표면이 아닌 주로 기공의 입구에서 열분해 탄소의 증착이 일어나는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 활성탄소 섬유의 분자체 효과를 증대시키는데 있어서 벤젠 CVD에 의한 기공 크기 조절이 가능함을 확인하였다. 증착 온도, 증착 시간, 벤젠 농도와 같은 변수

의 조합에 따라 다양한 기공구조의 ACF 분자체가 제조되었으며, 메탄의 흡착을 감소시키고 이산화탄소를 선택적으로 흡착하는 ACF 분자체를 800°C에서 1시간 처리하여 얻을 수 있었다. 다양한 비표면적과 기공크기를 갖는 ACF 중에서 큰 비표면적 보다는 비교적 작고 균일한 기공크기를 갖는 ACF에서 비교적 짧은 시간의 벤젠 CVD에서도 우수한 흡착선택도를 보이는 ACF 분자체를 얻는데 유리하였다. 전자현미경의 관찰결과 벤젠 열분해에 의한 탄소의 증착은 저온에서 보다 비교적 고온(800°C)에서 ACF의 기공 입구에 일어나는 것으로 생각되며, 더 세밀한 증착 조건을 통해 흡착능을 유지하면서 CO<sub>2</sub>에 대해 뛰어난 흡착선택도를 나타내는 ACF 분자체를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

### 참고문헌

- Ruthven, D. M., Farooq, S., and Knaebel, K. S., Pressure Swing Adsorption, VCH, New York(1994).
- Yang, R. T., Gas Separation by Adsorption Process, Butterworths, Boston(1987).
- Walker Jr., P. L., Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York, 2, pp. 257(1966).
- Miura, K., "Performance of molecular sieving carbon with controlled micropores," *Catal. Soc. Jpn.*, **41**(1), 25~30 (1999).
- Verma, S. K. and Walker Jr., P. L., "Alteration of molecular sieving properties of microporous carbons by heat treatment and carbon gasification," *Carbon*, **28**(1), 175~184(1990).
- Hu, Z. and Vansant, E. F., "Carbon molecular sieves produced from walnut shell," *Carbon*, **33**(5), 561~567 (1995).
- Kawabuchi, Y., Kawano, S., and Mochida, I., "Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour depositin of benzene," *Carbon*, **34**(6), 711~717(1996).
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., and Stoeckli, F., Active Carbon, Marcel Dekker, New York(1988).
- Donnet, J. B. and Bansal, R. C., Carbon Fibers, Marcel Dekker, New York(1990).
- Carrot, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., and Cansado, I. P. P., "Characterization of porous solids V," *Studies in surface science and catalysis*, Unger, K. K., Kreysa, G. and Baselt, J. P. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **128**, pp. 332~331(2000).
- Ryu, S. K., "Porosity of Activated Carbon Fibers," *High Temperature-High Pressure*, **22**, 345~354(1990).
- Freitas, M. M. A. and Figueiredo, J. L., "Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons," *Fuel*, **80**, 1~6(2001).
- Kawabuchi, Y., Kishino, M., Kawano, S., Whitehurst, D. D., Mochida, I., "Carbon deposition from benzene and cyclohexane onto active carbon fiber to control its pore size," *Langmuir*, **12**(17), 4281~4285(1996).