

폴리아크릴로니트릴계 활성나노탄소섬유의 기공특성이 이산화탄소 흡착에 미치는 영향

이다영 · 조세호 · 김예솔 · 이영석[†]

충남대학교 공과대학 정밀응용화학과

(2013년 3월 12일 접수, 2013년 5월 7일 수정, 2013년 5월 11일 채택)

Influence of the Pore Properties on Carbon Dioxide Adsorption of PAN-based Activated Carbon Nanofibers

Dayoung Lee, Seho Cho, Yesol Kim, and Young-Seak Lee[†]

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received March 12, 2013; Revised May 7, 2013; Accepted May 11, 2013)

초록: Polyacrylonitrile(PAN) 고분자 용액으로부터 전기방사된 고분자 나노섬유를 다양한 농도의 KOH 용액을 이용하여 다공성 나노탄소섬유를 제조하였으며, 그에 따른 세공 구조 및 이산화탄소 흡착 특성을 평가하였다. PAN 용액으로부터 제조된 활성나노탄소섬유는 KOH 활성화 농도가 증가함에 따라 섬유 직경이 감소하였으며, 표면의 산소 관능기가 증가하는 경향을 보였다. 또한 질소 흡착에 따른 세공특성을 분석한 결과 KOH 활성화 농도 증가에 따라 활성나노탄소섬유의 비표면적이 증가하고, 미세공은 4 M KOH로 활성화한 나노탄소섬유가 가장 많았으며, 중간세공은 8 M KOH로 활성화한 활성나노탄소섬유가 가장 많았다. 또한 0, 25 °C에서 KOH 활성화제의 농도가 BET 및 XPS에서 나타난 것처럼 이산화탄소 흡착을 강화시키도록 세공 및 표면 특성에 영향을 주었다.

Abstract: In this study, polyacrylonitrile (PAN)-based porous carbon nanofibers were prepared from PAN polymer solution by electrospinning and KOH activation with various concentrations, and the characterization of pore structures and carbon dioxide adsorption was investigated. Manufactured PAN-based activated carbon nanofibers tend to decrease diameter and increase surface oxygen functional groups depending on the increasing concentration of KOH solution. In addition, according to the results of nitrogen adsorption for pore properties analysis, it indicated increase of the specific surface area in conformity with increasing concentration of KOH solution. Micropore volume of treated activated carbon nanofibers (ANCF) by 4 M KOH was the largest compared with other samples and mesopore volume of treated ANCF by 8 M KOH was the largest volume, respectively. The concentration of KOH effects textural and surface properties, as represented by BET and XPS, which enhance carbon dioxide adsorption capacity at 0 and 25 °C.

Keywords: polymer, polyacrylonitrile, carbon dioxide, KOH, adsorption.

서 론

최근 급속한 산업발달과 인구증가로 인하여 에너지의 수요가 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 따른 환경오염으로 동식물의 종과 개체 수가 급속히 감소되고 있다. 특히 지구 온난화에 따른 기후변화는 국제 사회에서 매우 심각한 문제로 대두되고 있다. 지구 온난화란 지표 부근의 대기와 바다의 평균 온도가 장기적으로 상승하는 현상으로 지구 표면의 온도 상승과 해수면 상승을 초래하고, 이는 다시 강수량을 변화시켜 가뭄, 홍수, 태풍, 허리케인 등의 기상이변을 일으킨다. 이러한 현상들은 인류를 포함한 지구상 생물의 생존에 심각한

위협이 된다.

이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 이산화질소(N₂O), 수소화불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆) 등의 온실기체는 현재 온난화의 주요 원인으로 알려져 있다. 그 중 이산화탄소의 지구 온난화 지수는 가장 낮지만, 6대 온실가스 배출량 중 약 80% 이상을 차지하고 있기 때문에 가장 문제가 되는 gas로 분류된다. 따라서 OECD(organization for economic cooperation and development) 가입국들이 이산화탄소 감축을 위한 정책 수립과 기술개발을 활발히 진행하고 있다.¹

이산화탄소 처리기술에는 크게 막 분리법, 흡수법, 흡착법과 같은 회수 방법이 있다. 막 분리법은 비교적 장치가 간단하고 그 조작이 용이하지만 고가의 분리막에 비하여 안정성이 낮고 대용량의 배출가스를 처리하는데 어려움이 있으며, 흡수법은 대용량 가스를 처리할 수 있지만 장치의 부식이 심

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

하다. 그에 반하여 흡착법은 공정이 간편하고 흡착제의 재사용 및 자원회수의 장점으로 인하여 경제성이 우수하다. 흡착법에 의한 이산화탄소 처리기술에 있어서 흡착제 선정이 매우 중요하다. 현재, 이산화탄소 분리를 위해 다공성 탄소재료, 유기금속 화합물, 제올라이트 등의 고체 흡착제가 주로 이용되고 있다. 그 중 다공성 탄소재료는 활성화 공정에 따라 기공 크기 및 특성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 대부분 미세 기공으로 이루어져 있어 넓은 비표면적을 가진다. 특히, 다공성 탄소재료 중 활성나노탄소섬유는 가공이 편리하고 다양한 형태로 제작이 가능할 뿐만 아니라 높은 내열성과 흡착 및 탈착 속도 그리고 사용수명이 길다는 장점이 있다.²

탄소섬유는 금속보다 물리적 성질이 뛰어난 고강도 탄소섬유 개발까지 이르게 되었고, 이러한 탄소섬유의 우수한 물성을 이용하여 다양한 산업분야에 응용되고 있다.³ 탄소섬유는 크게 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile(PAN)), 피치(pitch), 셀룰로오스(cellulose)계로 구분할 수 있다. 특히 PAN 고분자로부터 제조된 탄소섬유는 다양한 방법을 통하여 미세한 섬유로 제작이 가능하며 우수한 인장강도 때문에 섬유 복합재의 강화제로 널리 사용되고 있다.^{4,5} 한편, 이러한 탄소섬유를 유해가스 흡착 및 수처리용으로 이용하기 위해서는 비표면적을 증대시키는 활성화 과정이 필요하며, 일반적으로 섬유 직경이 되도록 작을수록 여러 공정에서 유리한 것으로 알려져 있다. 전기방사는 섬유의 직경을 수십 나노에서 수백 나노미터 사이 크기까지 조절이 가능하며 섬유의 표면이 매끄러워 형태적인 결함이 적다. 또한 섬유 직경이 작아 마이크로 섬유의 열처리에서 발생하는 불균일 구조인 코어-셸 구조가 생기지 않아 섬유의 내부까지 열이 고르게 전달되어 탄소섬유 제조 후 강도가 향상될 수 있는 장점이 있다.⁶ 또한 이러한 탄소섬유는 다양한 활성화제를 이용하여 쉽게 높은 비표면적 및 균일한 기공특성을 확보하고 활성 반응면적을 증대시킴으로써 단위 중량당 활성점(active site(AS))이 극대화될 수 있다. 주로 사용되는 활성화법은 수증기, 이산화탄소, 산소와 같은 산화성 기체를 이용한 물리적 활성화법과 KOH, NaOH, ZnCl₂와 같은 화합물을 이용한 화학적 활성화법으로 분류된다. 이러한 활성화법은 탄소재료의 표면에 세공을 도입하여 비표면적을 증대시킨다. 특히 KOH 등의 알칼리화합물을 이용하면, 2000 m²/g이 넘는 비표면적을 갖는 탄소재료 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.⁷ 이러한 탄소재료의 활성화 방법은 선택적 흡착제를 개발하는데 효과적인 방법으로 활용되어 왔다.

본 연구에서는 PAN 용액으로부터 전기방사법을 이용하여 고분자 나노섬유를 제조하고, 이로부터 제조된 PAN계 나노탄소섬유의 KOH 활성화 농도에 따른 세공 형성 및 구조 변화를 고찰하고 그 흡착 특성을 평가하고자 하였다. 또한 이렇게 제조된 활성나노탄소섬유의 미세공이 0, 25 °C에서 이산화탄소 흡착에 미치는 영향을 알아보았다.

실 험

재료. 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile(PAN), Aldrich, molecular weight(Mw) 150000)을 섬유 제조를 위한 고분자 전구체로 사용하였으며, 용매로 *N,N*-디메틸포름아미드(*N,N*-dimethyl formamide(DMF), Aldrich)를 사용하였다. 또한 섬유상에 세공을 도입하고 비표면적을 증대시키기 위하여 수산화칼륨(potassium hydroxide(KOH), Samchun)을 활성화제로 사용하였다.

실험방법. 고분자 섬유(Polymer Fiber)의 제조: PAN을 DMF 용매에 질량대비 10 wt%로 혼합하고 45 °C에서 4시간 동안 교반하여 균일한 상태의 고분자 용액을 제조하였다. 또한 나노섬유를 제조하기 위해서 방사용액을 실린지에 넣은 후 실린지의 모세관 팁에 양전하를, 집속롤러에는 음전하를 접촉시켜 원통형 집속롤러에 고전압 발생기를 이용하여 방사하였다. 전극간 거리(tip-to-collector distance(TCD)) 10 cm, 인가전압 18 kV, 용액의 유출 속도 1 mL/h, 집속롤러의 회전 속도 50 rpm으로 고정하였다. 방사 후 회수가 용이하도록 알루미늄 호일로 집속롤러를 감싸서 실험을 하였다.

고분자 나노섬유의 안정화 및 열처리: 방사된 아크릴 섬유로부터 탄소섬유를 제조할 때, 1000 °C 이상에서 탄소화 처리를 하기 전에 PAN 섬유의 열안정성을 향상시키기 위하여 200~300 °C의 온도 구간에서 안정화(산화)처리를 하게 된다. 안정화처리의 목적은 PAN이 고온에서 탄화하기 전에 용융되는 것을 방지하기 위한 것이며 200~300 °C에서 열처리하면 분자 내의 니트릴기(nitrile groups)가 환반응을 일으켜 공액이중결합을 가진 사다리형 구조의 PAN을 얻게 된다. 또한 산소나 공기 중에서 열처리하면 분자간의 가교결합이 형성된다. 사다리형 구조의 공액이중결합과 분자간의 가교결합은 PAN을 불용, 불용한 열안정성이 뛰어난 물질로 만든다.⁸ 따라서 탄소섬유의 물성은 PAN의 분자구조 및 분자배열과도 직접적 관계가 있기 때문에 원하는 물성의 탄소섬유를 얻기 위해서는 안정화처리 공정의 제어가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 전기방사를 통하여 제조된 나노탄소섬유를 안정화시키기 위하여 승온속도 1 °C/min으로 하였고, 260 °C에서 4시간 동안 공기 분위기로 안정화하였다. 또한 안정화된 섬유를 분해, 중축합, 방향족 고리화 등의 안정된 결합으로 재편성하기 위하여 승온속도 5 °C/min으로, 1050 °C에서 1시간 동안 질소분위기에서 탄화하였다. 이에 안정화 및 열처리 공정을 거친 나노탄소섬유를 CCF로 명명하였다.

활성화를 통한 세공 형성: 본 실험에서는 상기 방법으로 제조된 나노탄소섬유의 활성점을 극대화하기 위하여 활성화 공정을 통하여 탄소재료의 비표면적, 기공 구조 등을 제어함으로써 활성 반응 면적을 증대시키고자 하였다. 즉, 열처리과정을 거쳐 제조된 나노탄소섬유를 1g당 1, 2, 4, 및 8 몰농도(molarity(M))의 KOH용액 20 mL에 넣고 4시간 동안 25 °C

에서 회전속도 150 rpm으로 교반하였으며, 그 후 750 °C에서 3시간 동안 질소 분위기에서 활성화하였다. 이에 활성나노탄소섬유를 KOH 활성화제의 농도에 따라 1-KACF, 2-KACF, 4-KACF, 및 8-KACF로 각각 명명하였다.

제조 시료의 분석. 전기방사 나노섬유와 활성나노탄소섬유의 표면형상을 전기방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), Hitachi, S-5500, KBSI)으로 확인하였다. 활성나노탄소섬유의 등은 흡착곡선 및 비표면적과 세공구조는 비표면 측정장치인 ASAP 2020 (micromeritics)을 사용하였다. 이를 사용하여 질소 흡착 등온선은 -196.15 °C에서, 이산화탄소 흡착 등온선은 0, 25 °C에서 각각 측정하였다. 또한 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy(XPS))을 사용하여 활성화 정도에 따른 탄소표면에서의 관능기 변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

KOH 활성나노탄소섬유의 물리화학적 특성. 다양한 KOH 농도에 따라 활성화된 1-KACF, 2-KACF, 4-KACF 및 8-KACF의 표면형상 이미지를 Figure 1에 나타내었다. 표면형상 이미지를 통하여 매끄러운 고분자섬유의 표면이 KOH 활성화 농도가 증가함에 따라 거칠어짐을 알 수 있었다.^{9,10} 이 결과는 Béguin과 Mochida 등이 보고한 바와 같이, 나노탄소

섬유 표면과 활성화제인 KOH가 반응할 때 나노탄소섬유 표면의 탄소가 가스화되는 과정으로 설명될 수 있다. 탄소의 가스화 과정에서 표면의 폐공이 열린 후, 세공 표면탄소의 가스화로 기공이 발달하는 과정 동안에 나노탄소섬유 표면의 탄소가 소모되는데, 활성화도가 강할수록 원료 탄소의 소모를 또한 현저히 커지고 이로 인하여 나노탄소섬유의 거칠기가 증가한다.¹¹⁻¹⁸ 또한 PAN계 활성나노탄소섬유의 KOH 활성화 처리 전·후 표면 화학적 특성 변화를 살펴보기 위하여 각 시료에 대한 XPS 스펙트럼과 표면화학 조성을 Table 1과 Figure 2에 나타내었다. KOH 활성화 표면에 대하여 Table 1에 표면의 C1s와 O1s 원소비(atomic percent (at%))를 나타내었고, Figure 2에 700 eV까지 구간에서 각 원소별 결합에너지를 측정된 결과를 나타내었다. 샘플별 검출 원소의 함유량은 각각 CCF에서 C 92.6, O 3.2 at%, 1-KACF에서 C 93.5, O 6.5 at%, 2-KACF에서 C 93.6, O 6.4 at%, 4-KACF에서 C 92.0, O 8.0 at% 그리고 8-KACF에서 C 91.5, O 8.5 at%가 검출되었다. 또한 1-KACF와 2-KACF 표면의 산소 관능기는 거의 비슷하였으며, 나머지 시료에 대해서는 KOH 활성화 농도 증가에 따라 표면의 산소 관능기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소섬유 표면에 C=C 또는 C-H 결합들이 분해되어 O=C 또는 COOH와 같은 산소관능기들이 새롭게 형성되어 표면의 산소 관능기가 증가하고 그에 따라 O/C 비율이 증가한 것으로 판단된다. Figure 2에서 KOH 활

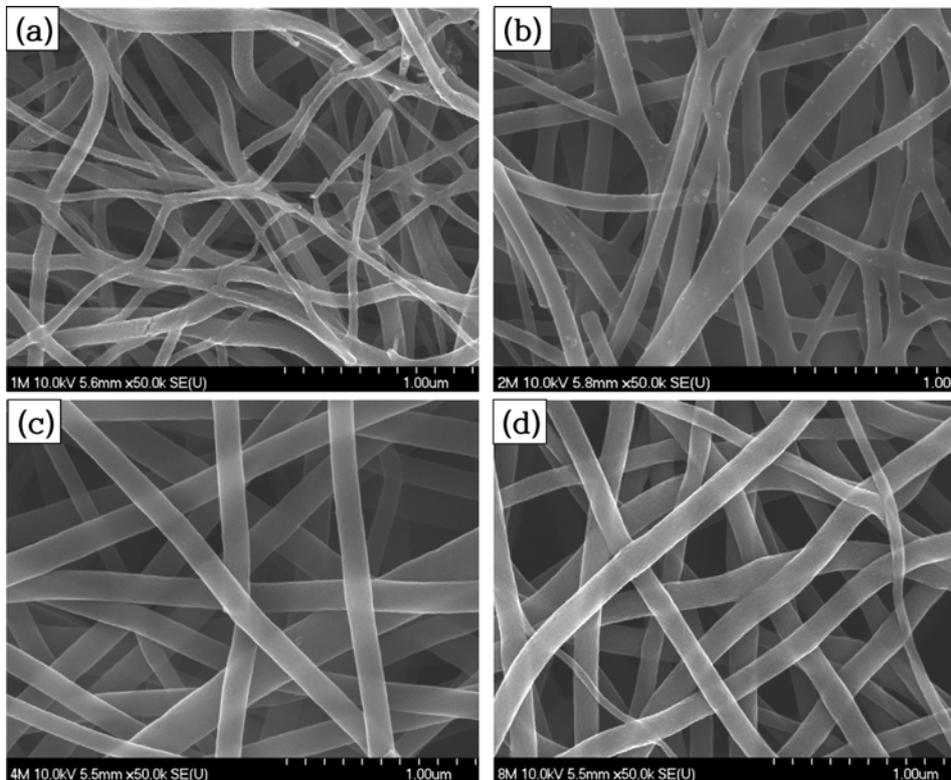


Figure 1. SEM images of (a) 1-KACF; (b) 2-KACF; (c) 4-KACF; (d) 8-KACF samples.

Table 1. Results of XPS Analysis of Surface C1s and O1s Elemental Composition in atomic%

Sample	Elemental contents (Atomic percent)		O/C (at%)
	C1s	O1s	
CCF	92.6	3.2	3.46
1-KACF	93.5	6.5	6.95
2-KACF	93.6	6.4	6.83
4-KACF	92.0	8.0	8.70
8-KACF	91.5	8.5	9.29

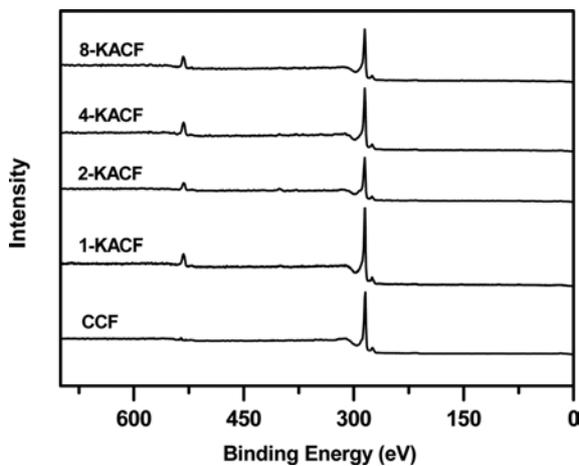


Figure 2. XPS survey spectra of KOH activated carbon nanofibers.

성화 농도 증가에 따라 O1s 피크 강도가 증가하는 것으로써 이를 다시 확인할 수 있었다.^{19,20}

KOH 활성화에 따른 나노탄소섬유 표면의 관능기를 확인하기 위하여 C1s, O1s 스펙트럼을 각각 Figure 3과 Figure 4에 나타내었고, 각 스펙트럼에 대한 성분별 분해 결과를 Table 2에 정리하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 C-C(sp²), C-C(sp³), C-O, C=O 피크의 함량은 KOH 활성화하지 않은 CCF에서 각각 72.1, 19.8, 6.3, 1.9%를 나타내었다. 또한 1-KACF는 각각 72.6, 16.9, 6.6, 3.7%를 나타내었고, 2-KACF는 각각 70.8, 17.5, 8.5, 3.2%를 나타내었으며, 4-KACF는 각각 68.8, 18.6, 9.3, 3.3% 그리고 8-KACF는 각각 66.1, 20.4, 9.6, 3.9%로 나타났다. 위의 결과와 같이 CCF, 2-KACF, 4-KACF, 8-KACF에서 C-C(sp²)와 C-C(sp³)의 피크 함량의 합이 각각 91.8, 88.3, 87.4, 86.5%로 점차 감소하였고, 1-KACF는 C-C(sp²)의 피크 함량이 CCF, 2-KACF의 피크 함량과 ±1.8%로 비교적 비슷하였으며 C-C(sp³)의 피크 함량은 KOH 활성화 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

산소관능기(C-O, C=O) 피크 함량의 합은 각각 8.2, 10.3, 11.7, 12.6, 13.5%로 점차 증가하였다. 이는 C-C(sp²)와 C-C(sp³) 결합이 KOH 활성화에 의해 산소관능기(C-O, C=O)가 생성되어진 것으로 사료된다.^{19,22} O=C, O-C, R-O*-C=O, O*=C-OH 피크의 함량은 CCF에서 각각 28.8, 32.9, 34.3, 4.0%를 나타내었다. 또한 1-KACF에서 각각 28.8, 32.9, 34.3, 4.0%를 나타내었고 2-KACF에서 각각 31.0, 46.7, 17.7, 4.6%를 나타내었으며, 4-KACF에서 각각 38.2, 35.1, 20.6, 6.0%

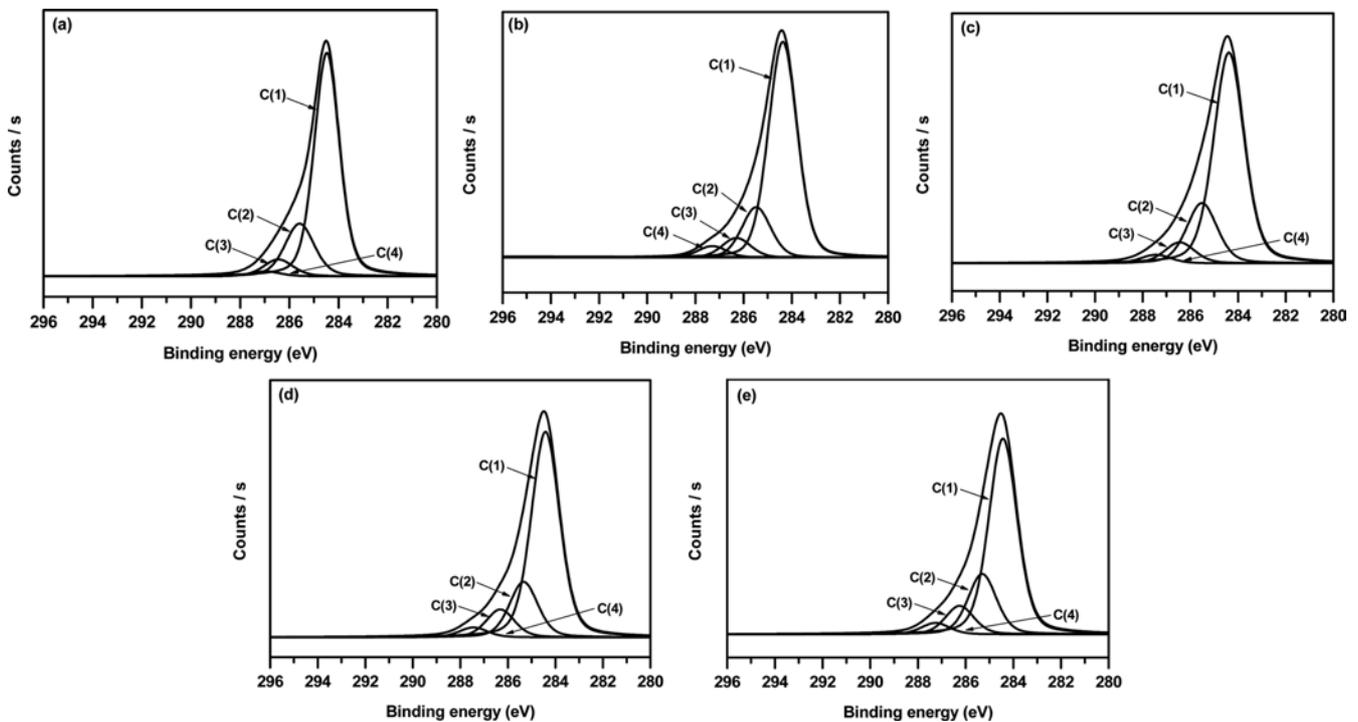


Figure 3. Deconvolution of the core level C1s spectra: (a) CCF; (b) 1-KACF; (c) 2-KACF; (d) 4-KACF; (e) 8-KACF.

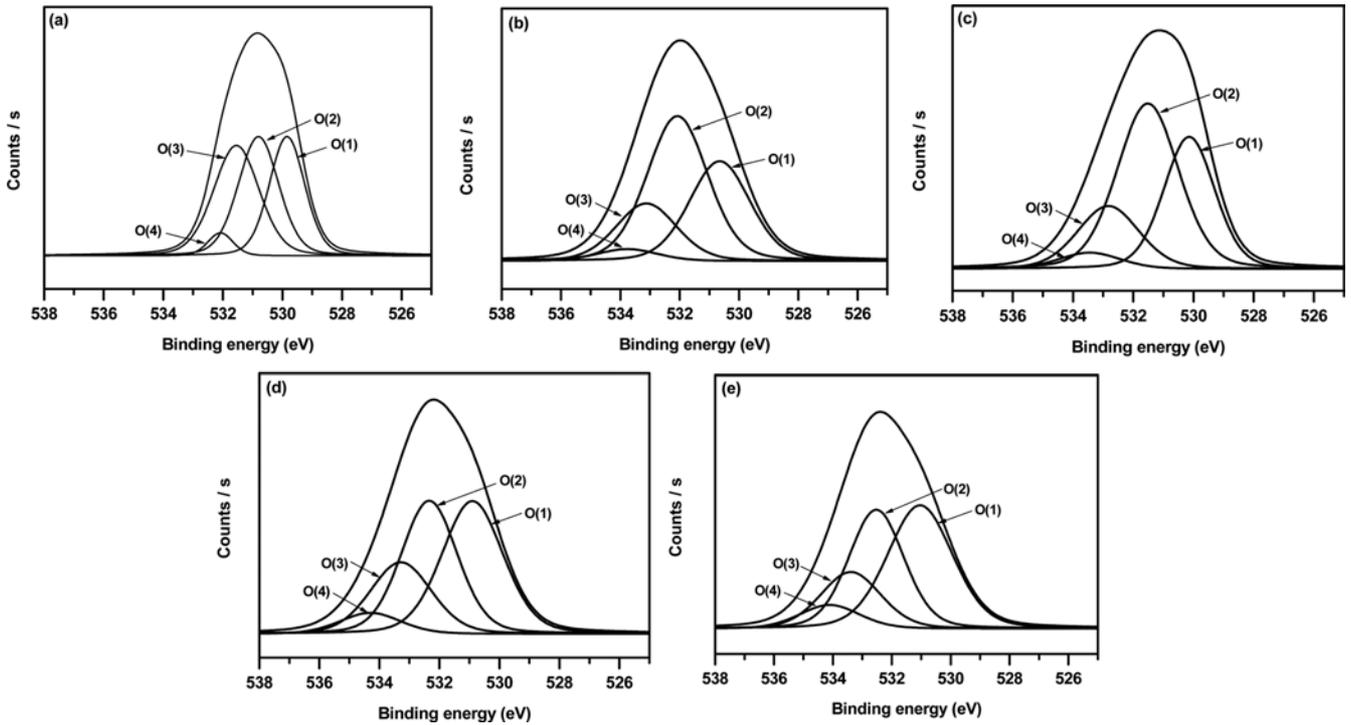


Figure 4. Deconvolution of the core level O1s spectra: (a) CCF; (b) 1-KACF; (c) 2-KACF; (d) 4-KACF; (e) 8-KACF.

Table 2. C1s and O1s Parameters of Non-treated and KOH Activated Carbon Nanofibers

Component	Assignment	Peak position (eV)	Concentration (%)				
			CCF	1-KACF	2-KACF	4-KACF	8-KACF
C(1)	C-C(sp ²)	284.4	72.0	72.6	70.8	68.8	66.1
C(2)	C-C(sp ³)	285.5	19.8	16.9	17.5	18.6	20.4
C(3)	C-O	286.3	6.3	6.6	8.5	9.3	9.6
C(4)	C=O	287.3	1.9	3.7	3.2	3.3	3.9
O(1)	O=C	530.1	28.8	31.8	31.0	38.2	41.4
O(2)	O-C	532.3	32.9	46.1	46.7	35.1	33.8
O(3)	R-O ⁻ -C=O	533.3	34.3	18.3	17.7	20.6	17.5
O(4)	O [*] =C-OH	534.1	4.0	3.8	4.6	6.0	7.3

그리고 8-KACF는 각각 41.4, 33.8, 17.5, 7.3%를 나타내었다. 이것으로부터 KOH 활성화 농도 증가에 따른 산소 관능기 증가는 활성화 과정 중에 나노탄소섬유의 탄소와 KOH의 -OH 관능기에 의하여 반응한 것으로 여겨진다.

활성나노탄소섬유의 기공특성. 고분자 섬유로부터 제조된 다공성 나노탄소섬유는 미세공이 우세하게 발달한 경우에 낮은 압력에서 미세공이 채워질 때까지 기체 흡착이 계속되고 미세공이 채워진 후에는 거의 흡착되지 않는다. 하지만, 중간세공이 발달한 경우에 미세공이 채워진 후에도 중간세공이 채워질 때까지 기체 흡착이 계속 일어난다. KOH 농도별 활성화된 나노탄소섬유의 질소가스 흡탈착 등온선을 Figure 5

에 나타내었다. 1-KACF, 2-KACF 그리고 4-KACF의 흡착등온곡선은 0.05 P/P₀(상대압력)미만에서 질소 흡착량이 크게 증가하고 0.05 P/P₀ 이상에서는 질소 흡착량의 변화가 크지 않아 미세공이 많이 발달됨을 알 수 있다. 또한 4-KACF는 초기 흡착량이 많고 변곡점이 완만하기 때문에 미세공과 중간세공이 1-KACF와 2-KACF보다 더 많이 발달했음을 확인할 수 있다. 8-KACF의 흡착등온곡선은 질소 흡착량이 0.05 P/P₀ 이상에서 서서히 증가하며, 탈착곡선에 보이는 이력곡선에서 미세공이 1-KACF, 2-KACF 및 4-KACF보다 더 발달했음을 확인할 수 있다.²³⁻²⁵

1-KACF, 2-KACF 4-KACF 및 8-KACF의 기공 특성을

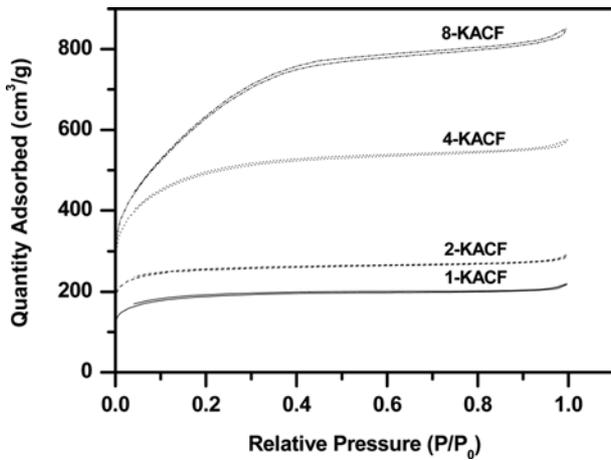


Figure 5. N₂ adsorption-desorption isotherms of KOH activated carbon nanofibers at -196.15 °C.

Table 3에 정리하여 나타내었다. Table 3에서 알 수 있듯이, KOH 활성화 농도 증가에 따라 1-KACF의 비표면적보다 각각 1.4, 2.6, 3.3배 이상 증가하였다. 이는 KOH의 K가 탄소와 층간화합물을 쉽게 형성하고 가열시 K가 탄소내부로 확산하여 층간 간격을 넓혀줌으로써 미세공을 형성시켜주는 특성 때문인 것으로 판단된다. 김 등은 이를 응용하여 과잉의 KOH를 야자껍질이 원료인 탄소와 혼합하여 매우 높은 비표면적을 가지는 활성탄을 제조하고 그 반응 기구에 대하여 보고 하였다.²⁶ 즉, KOH에 의한 활성화는 탄소로 이루어진 흑연나노섬유의 내부에 KOH가 침투하여 다음의 식 (1)~(3)과 같은 반응을 거친다.



탄소 층 내부에 침투한 KOH는 활성화 온도에서 열처리되는 동안 K₂O를 형성하고 고온에서 활성화 시 생성된 K₂O는 탈수화 반응을 통해 다시 K로 환원되며, K₂O가 환원된 만큼

Table 3. Textural Properties of the KOH Activated Carbon Nanofibers

Sample	S _s (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	R _{mes} (%)
1-KACF	694	0.34	0.29	0.05	15
2-KACF	977	0.44	0.32	0.12	27
4-KACF	1774	0.87	0.39	0.48	55
8-KACF	2308	1.29	0.10	1.19	92

S_s: BET Specific surface area, V_t: Total pore volume, V_{mic}: Micropore volume, V_{mes}: Mesopore volume, R_{mes}: Mesopore volume ratio.

탄소 감량으로 인해 탄소 내부에 기공이 형성된다. 또한 환원된 K가 탄소 내부로 침투하여 탄소와 층간 화합물을 쉽게 형성함과 동시에 탄소내부 공간을 넓혀 주기 때문에 KOH 양이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 것으로 판단된다.²⁷

활성화 시 탄화물과 활성화제의 질량비는 탄소화 공정에서 매우 중요한 인자라 할 수 있으며, 질량비의 증가에 따라 비표면적도 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 질량비가 너무 클 경우에는 약품의 과도한 침식 작용으로 미세공의 붕괴를 가져와 비표면적이 오히려 감소하는 경향을 나타낸다.²⁸ 이는 본 실험에서도 확인할 수 있는데, 1-KACF, 2-KACF, 4-KACF 및 8-KACF의 미세공 부피는 각각 0.29, 0.32, 0.39, 0.10 cm³/g으로 1-KACF에서 4-KACF까지는 미세공 부피가 증가하다가 8-KACF에서 미세공 부피가 감소하는 경향을 Table 3에서 관찰할 수 있었다. 8-KACF가 미세공 부피 감소에도 불구하고 비표면적이 증가하는 것은 나노탄소섬유가 과도하게 활성화되어 미세공 간의 합체로 중간세공이 형성되었다는 것을 판단할 수 있었으며, 이는 중간세공 부피 비율이 각각 12, 28, 37%로 증가율이 커지는 것으로 확인할 수 있다.²⁸

KOH 활성화 농도에 따른 기공 특성을 상세하게 알아보기 위하여 Figures 6과 7에 각각 미세공 분포도를 계산한 밀도 함수이론(density functional theory: DFT)과 중간세공 분포도를 계산한 BJH 기공 분포도(Barrett-Joyner-Halenda pore distribution)를 나타내었다. Figure 6의 DFT 그래프에서 좁은 미세공인 0.56~0.61 nm의 기공은 0.19 cm³/g 이상으로 4-KACF가 가장 많았고, 0.71~0.76 nm의 기공은 0.16 cm³/g 이상으로 2-KACF가 가장 많이 발달함을 확인할 수 있다. 즉, 세공너비가 2 nm 이하인 미세공의 발달은 4-KACF가 가장 우세함을 알 수 있다. 이로부터 특히 이산화탄소 흡착이 가장 잘 일어나는 2 nm 이하의 좁은 미세공이 4-KACF에 가장 많이 분포되어 있어 4-KACF가 이산화탄소 흡착량이 가장 많

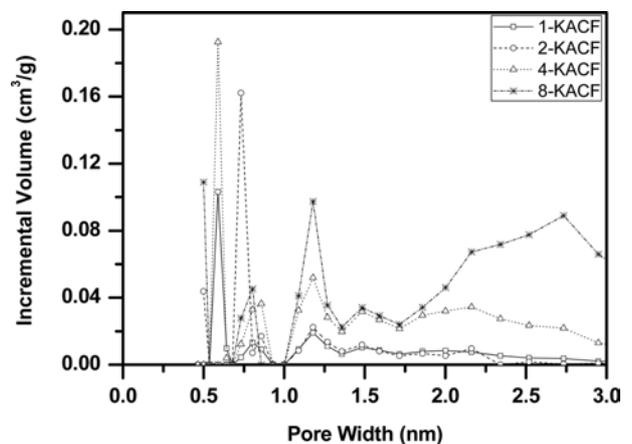


Figure 6. Density functional theory (DFT) pore size distribution of KOH activated carbon nanofibers in the range of less than pore diameter 3 nm.

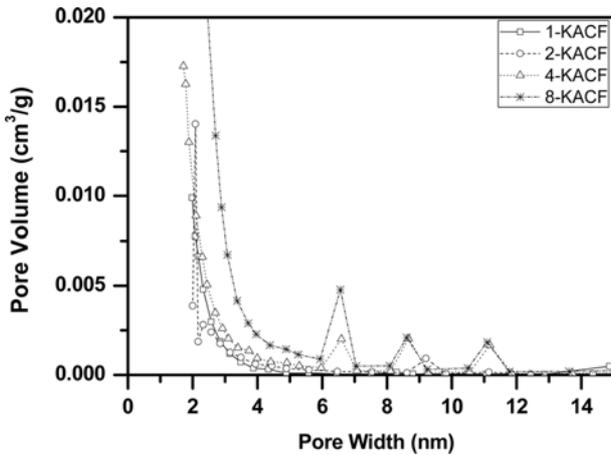


Figure 7. Barrett-Joyner-Halenda pore distribution (BJH) pore volume distribution of KOH activated carbon nanofibers in the range of less than pore diameter 15 nm.

을 것이라고 예상할 수 있다.²⁹ 한편, 2.0 nm 이상의 기공은 8-KACF가 가장 많았다. 이는 질소 등은 흡탈착 그래프에서 8-KACF의 중간세공이 많이 발달했다는 것과 같은 결과를 나타내고 있다.

또한 Figure 7의 BJH 기공 분포도 그래프에서 알 수 있듯이, 2~15 nm 범위의 중간세공이 8-KACF, 4-KACF, 2-KACF 그리고 1-KACF 순으로 발달했으며, 공통적으로 2~3 nm 범위의 기공이 많이 발달함을 확인할 수 있었다. 이는 KOH 활성화 농도 증가에 따라 활성나노탄소섬유의 중간세공이 주로 발달했기 때문으로 여겨진다.

KOH 활성나노탄소섬유의 이산화탄소 흡착 특성. Figures 8과 9에 각각 0과 25 °C에서의 이산화탄소 흡탈착 그래프를 나타내었다. 0 및, 25 °C에서의 이산화탄소 흡착량은 모두 4-KACF, 2-KACF, 8-KACF 그리고 1-KACF 순으로 많았다. 4-KACF가 이산화탄소 흡착량이 가장 많은 것은 4-KACF가 이산화탄소 흡착이 잘 되는 좁은 미세공이 우세하게 발달했기 때문이며 이를 Figure 6에서 확인할 수 있었다. 또한 2-KACF가 4-KACF보다 초기 흡착량이 높은 것을 보아 2-KACF가 좁고 기다란 기공(slit pore)이 발달하였음을 알 수 있다.³⁰ 하지만, 4-KACF가 2-KACF보다 미세공이 많이 발달했으므로 압력이 증가할수록 4-KACF의 이산화탄소 흡착량이 2-KACF보다 커지는 것을 관찰할 수 있다.³⁰ Table 3에서 나타낸 것과 같이 8-KACF는 이산화탄소를 흡착하는 미세공이 가장 적게 분포하고 중간세공은 매우 높은 비율로 발달되어 있으며, 1-KACF는 8-KACF보다 미세공은 많이 분포되어 있지만 비표면적이 23%이상 작다. 따라서 비표면적이 매우 낮은 1-KACF가 0 및 25 °C에서의 이산화탄소 흡탈착량이 모두 가장 낮았다.

또한 흡착등온선에서 보여주는 것처럼, 1-KACF에서 이력곡선이 나타나는 이유는 병목모양의 기공(bottleneck pore)이 발달하여 흡착되었던 질소 기체가 탈착 시 기공을 빠져나오

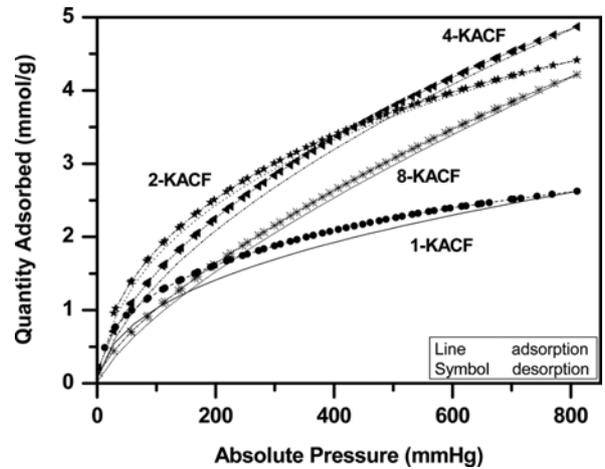


Figure 8. CO₂ adsorption-desorption isotherm of KOH activated carbon nanofibers at 0 °C.

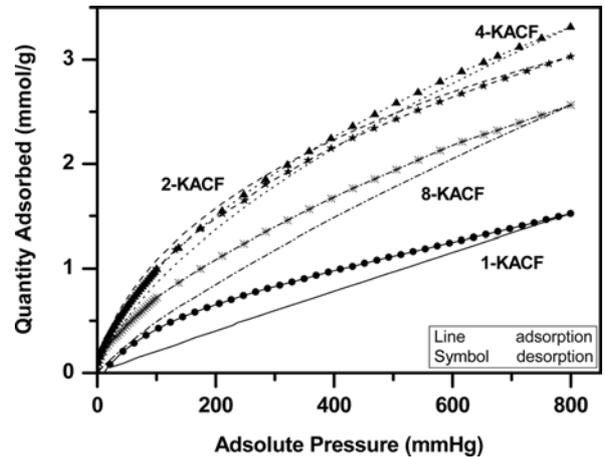


Figure 9. CO₂ adsorption-desorption isotherm of KOH activated carbon nanofibers at 25 °C.

기 어렵기 때문일 것으로 판단된다. 이때 에너지가 더 큰 25 °C에서 활성나노탄소섬유와 이산화탄소 사이의 인력으로 인해 탈착이 잘 되지 않아 이력곡선이 더 많이 나타난다는 것을 알 수 있다.³¹ Figures 8과 9를 비교해보면 모든 시료의 이산화 흡착량이 0에서 보다 25 °C에서 더 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 흡착온도가 증가함에 따라 피흡착질 기체의 진동이 증가하여 운동 직경이 증가하기 때문으로 사료된다.^{32,33}

결론

본 연구에서는 KOH 활성화 농도에 따른 활성나노탄소섬유의 기공특성이 이산화탄소 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 질소 등은흡착 특성과 이산화탄소 흡착량을 분석, 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. KOH 활성화 농도가 증가할수록 섬유의 표면이 거칠어지는 경향을 나타냈으며, 표

면 산소관능기 양은 8 M KOH의 경우 8.5 at%로 가장 많았다. KOH 농도가 4 M일 때 미세공(0.39 cm³/g)과 중간세공(0.48 cm³/g), 비표면적(1774 m²/g)이 1과 2 M에 비하여 증가하였으나, 8 M의 경우 미세공(0.10 cm³/g)은 감소하는 반면 중간세공(1.19 cm³/g)과 비표면적(2308 m²/g)은 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이산화탄소 흡착량은 미세공이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 미세공이 잘 발달된 4 M KOH 활성나노탄소섬유가 0 °C에서 4.87 mmol/g, 25 °C에서 3.31 mmol/g으로 가장 많았다.

참 고 문 헌

1. Y. S. Jo and Y. Y. Kang, *J. Environ. Policy*, **5**, 1 (2006).
2. B. C. Bai, S. Cho, H. R. Yu, K. K. Yi, K. D. Kim, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 776 (2013).
3. J. Kim, S. Lee, B. C. Ku, and Y. S. Chung, *Text. Sci. Eng.*, **48**, 226 (2011).
4. D. J. Jang and S. J. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 396 (2010).
5. J. G. Kim, S. C. Kang, E. J. Shin, D. Y. Kom, J. H. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47 (2012).
6. O. K. Park, J. H. Kim, S. Lee, J. H. Lee, Y. Chung, J. Kim, and B. C. Ku, *Polymer(Korea)*, **35**, 472 (2011).
7. J. H. Shin, S. Y. Lim, S. K. Kim, D. H. Peck, B. R. Lee, and D. H. Jung, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 769 (2011).
8. D. Y. Kim, Y. C. Kim, and C. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 518 (1958).
9. N. Yusof and A. F. Ismail, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **93**, 1 (2012).
10. X. Huang, *Materials*, **2**, 2369 (2009).
11. C. L. Liu, W. S. Dong, G. P. Cao, J. R. Song, L. Liu, and Y. S. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, **611**, 225 (2007).
12. M. Endo, B. J. Lee, Y. A. Kim, Y. J. Kim, H. Muramatsu, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *New J. Phys.*, **5**, 121 (2003).
13. Y. J. Kim, Y. Horie, Y. Matsuzawa, S. Wzaki, M. Endo, and M. Dresselhaus, *Carbon*, **42**, 2423 (2004).
14. A. Ahmadpour and D. D. Do, *Carbon*, **34**, 471 (1996).
15. T. Otowa, Y. Nojima, and T. Miyazaki, *Carbon*, **35**, 1315 (1997).
16. M. A. Lillo-Rdenas, D. Cazorla-Amors, and A. Linares-Solano, *Carbon*, **41**, 267 (2003).
17. S. H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, and I. Mochida, *Carbon*, **42**, 1723 (2004).
18. E. Raymundo-Pinero, P. Azas, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amors, A. Linares-Solano, and F. Bguin, *Carbon*, **43**, 786 (2005).
19. H. R. Yu, J. G. Kim, J. S. Im, T. S. Bae, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 674 (2012).
20. J. W. Lim, E. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 116 (2012).
21. Z. B. Zulamita, C. M. Francisco, and M. C. Carlos, *J. Power Sources*, **219**, 80 (2012).
22. B. Lindsay, M. L. Abel, and J. F. Watts, *Carbon*, **45**, 2433 (2007).
23. Y. S. Lee, Y. H. Kim, J. S. Hong, J. K. Suh, and G. J. Cho, *Catal. Today*, **120**, 420 (2007).
24. M. J. Jung, E. Jeong, S. Cho, S. Y. Yeo, and Y. S. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **381**, 152 (2012).
25. M. J. Jung, E. Jeong, Y. Kim, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1315 (2013).
26. J. H. Kim, J. G. Kim, I. P. Hong, and S. S. Lee, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **34**, 668 (1996).
27. H. M. Yu, Y. G. Min, G. H. Lee, J. H. Byeon, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 321 (2012).
28. Y. S. Lee, *Phys. High Tech.*, **17&18**, 18 (2004).
29. C. G. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 140 (2010).
30. S. Dhakal and A. K. Raut, *Energy Policy*, **38**, 3781 (2010).
31. Martunus M. R. Othman and W. J. N. Fernando, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **138**, 110 (2011).
32. H. R. Yu, S. Cho, B. C. Bai, K. B. Yi, and Y. S. Lee, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **10**, 278 (2012).
33. M. G. Plaza, A. S. Conzlez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, *Appl. Energ.*, **99**, 272 (2012).