

저농도 이산화탄소 포집을 위한 초미세 탄소섬유 흡착제 제조 연구

Preparation of Activated Carbon Fiber Adsorbent for Low Level CO₂

김 동 우 · 정 등 원 · 조 영 민*

경희대학교 환경응용과학과

(2016년 11월 26일 접수, 2016년 12월 8일 수정, 2016년 12월 19일 채택)

Dong Woo Kim, Dong Won Jung and Young Min Jo*

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University

(Received 26 November 2016, revised 8 December 2016, accepted 19 December 2016)

Abstract

Adsorption is a plausible technology using solid adsorbents for dry capture of carbon dioxide (CO₂). In general, narrow size distribution of tiny pores and surface chemical functionalities of solid adsorbents enhance the adsorption capacity of gaseous CO₂ molecules. In order to utilize the advantages of fibrous adsorbents, this work prepared activated carbon nanofibers (ACNFs) via the electrospinning process using a polymer precursor of polyacrylonitrile (PAN). The spun fibers were 390 nm to 580 nm in thickness with an average surface area of 27.3 m²/g. The surface structure was improved by a programmed thermal activation at 800°C in CO₂ atmosphere. It was also found that the nitrogen-groups including pyrrole and pyridine were created during the activation facilitating the selective adsorption as forming enhanced active sites. The finally obtained adsorption capacities were 2.74 mmol/g for pure CO₂ flow and 0.74 mmol/g for 3000 ppm.

Key words : Electrospinning, Nanofiber, ACF, Carbon dioxide, Adsorption

1. 서 론

다중이용 실내공간에서의 이산화탄소를 가장 안정적이고 효과적으로 포집할 수 있는 방법은 건식흡착법이다(Yi, 2009). 건식흡착법은 흡착제의 이용 후 탈착이 쉬워 재사용에 유리하고, 인체에 유해한 2차오염물

질이 발생하지 않기 때문에 실내공기질을 제어하는 데 있어 경제적, 환경적으로 적합한 기술이다(Harrison, 2004).

건식포집체로 사용할 수 있는 흡착제는 제올라이트, 금속유기구조체(MOFs), 다공성 탄소물질 등이 있다. 제올라이트는 이산화탄소 흡착에 유리한 다공성 표면 구조를 가지고 있지만, 표면의 친수성이 매우 강하여 이산화탄소를 선택적으로 흡착하는 데 어려움이 있다(Lee *et al.*, 2011). MOFs는 높은 이산화탄소 흡착능을

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-201-2485, E-mail : ymjo@khu.ac.kr

보이지만, 매우 비싼 가격과 낮은 열안정성 때문에 실내공기질을 제어하는데 실제로 적용하기에는 한계점을 가지고 있다(Liu *et al.*, 2012). 활성탄이나 활성탄소 섬유와 같은 다공성 탄소물질은 다른 가스물질 흡착제에 비해 흡착 용량은 낮을 수 있지만, 수분에 대한 저항성이 높기 때문에 실내 환경에 유리하게 적용할 수 있으며, 상대적으로 TSA(Temperature Swing Adsorption)에 의한 재생성이 우수한 것으로 알려져 있다(Ntiamoah *et al.*, 2016).

활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)는 고분자 섬유를 불활성 분위기에서의 탄화과정을 거친 후, 활성화제를 적용하여 고온에서 활성화시켜 제조한 탄소질의 섬유이다. 활성탄은 균일한 세공형성이 일어나지 않고 식물뿌리 형상의 세공이 형성되는 반면, 활성탄소섬유는 균일한 형상과 크기의 세공으로 구성되어 있다. 또한 활성탄소섬유는 활성화과정을 거치면서 초미세공(micropore) 위주의 세공이 생성되기 때문에 전체 세공 가운데 초미세공이 차지하는 비율이 활성탄에 비하여 높다. 또한 세공의 깊이가 낮기 때문에 흡착속도가 빠르고, PSA(Pressure Swing Adsorption)나 TSA 공정에 의한 탈착 재생이 용이하다는 장점이 있다. 이러한 흡탈착 상의 장점과 2차오염물질이 발생하지 않으므로 다중이용시설의 실내공기질 관리에 적합하다고 본다.

전기방사(Electrospinning)는 활성탄소섬유의 전구체가 되는 고분자 섬유를 제조하는 방법 중 하나이다(Andrady, 2008). 고분자물질을 용매에 녹여 제조한 용액에 고전압을 가하여 용액 내에서의 반발력을 유도하여 나노스케일의 섬유까지 제조가 가능한 방사법이다. 전기방사법은 전구체물질, 전기방사 조건을 조절하기 쉽기 때문에 원하는 물리화학적 특징을 가진 섬유를 얻기에 유리하다. 일반적으로 제조되는 micro-scale의 활성탄소섬유 대비 외부 표면적이 넓어 활성화제섬유의 접촉효율이 좋기 때문에 건식으로 물리적 활성화를 하는 데 있어서 에너지 효율이 좋다. 또한 기존 ACF보다 짧은 확산거리를 확보하여 흡착속도가 빠르고 탈착효율이 높은 장점이 있다. 특히 섬유의 직경이 1 μm 정도로 제조된다면 표면 용매의 증발 조건에 따라 나노세공(nanopore)을 구성할 수 있고, 이를 통하여 다양한 기능을 첨가할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 polyacrylonitrile (PAN) 고분

자 전구체를 이용하여 전기방사법으로 나노섬유를 실험실 규모로 직접 제조함으로써 이산화탄소 분자에 친화적인 화학작용기를 표면에 구성하고, 동시에 넓은 비표면적과 세공분포를 확보하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 PAN 섬유 제조

본 연구에서는 Polyacrylonitrile(PAN; Mw = 150,000 mol/g, Sigma-Aldrich, USA)와 N,N-Dimethylformamide(DMF, Daejung, Korea)를 각각 고분자와 용매로 이용하였고, PAN을 DMF 용매로 그림 1에 도시한 1 kV/cm의 고전압에서 직류전기를 이용하여 방사시켰다. 이때, collector까지의 거리는 8.5 cm로 설정하였고, 1 mL/hr의 압출량으로 최대 10시간까지 방사하였다. Needle tip은 0.33 mm의 직경을 가지며, 스테인리스 재질의 needle adaptor에 연결하여 사용하였다. 이때 방전용 전극은 adaptor에 연결하였으며, 원통형 collector에 접지하여 100 rpm으로 회전시키며 방사된 섬유를 수용하였다. 일반적으로 전기방사 chamber 내의 습도는 방사되는 섬유의 표면의 거칠기와 세공의 구조에 영향을 주는 주요 요소이며, 본 연구에서는 30% 이상의 상대습도 분위기를 유지함으로써 표면적을 넓히고자 하였다(Park *et al.*, 2007).

2.2 활성화 공정

전기방사로 제조된 PAN 섬유를 고온에서 활성화를 진행하기 이전에 열적으로 안정적인 구조를 가지기 위하여 공기 분위기의 전기로를 이용하여 200°C에서 4

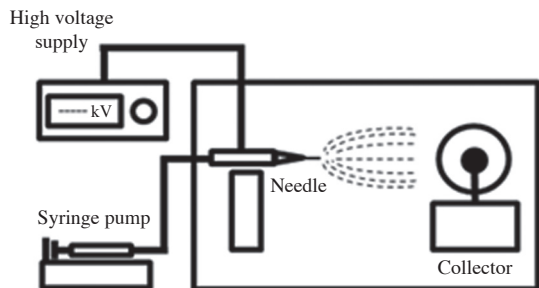


Fig. 1. Schematic diagram of electrospinning set-up.

시간 동안 산화를 진행하였다. 표면이 산화되어 안정적인 구조를 가지게 된 섬유의 활성화는 600~800°C에서 진행하였다. 시험 대상 온도에 도달하면, 고순도 이산화탄소(99.999%)를 공급(유량: 150 mL/min)하면서 활성화를 수행하였다. 완성된 활성탄소섬유가 공기 중에서 산화됨으로써 손상되지 않도록 완전히 냉각될 때까지 불활성분위기를 유지시켰다.

2.3 섬유흡착제의 특성 분석 및 이산화탄소 흡착 실험

활성탄소섬유 시료의 비표면적과 세공구조는 질소등온흡착법으로 분석하였다(Belsorp mini 2, Bel, Japan). 또한 활성탄소 섬유의 직경 및 외형을 전계방출형주사전자현미경(FE-SEM, LEO SUPRA 55, Germany)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 흡착제의 표면화학적 특성은 X-선 광전자 분광분석기(XPS, K-Alpha, USA)를 이용하여 관찰하였으며, 활성탄소섬유 표면에 형성된 표면화학작용기(SNFs: surface nitrogen functionalities)를 질소화합물 중심으로 분석하였다.

또한 제조된 활성탄소섬유상 흡착제의 이산화탄소 최대 흡착능(100% CO₂) 및 저농도(3000 ppm)에서의 선택도를 고찰하였다. 흡착시험용 반응기는 내경 1 cm, 길이 15 cm인 약 12 cm³의 고정충진층 형태로 설계하였으며, 시험 농도는 공기로 희석하여 공급하였다. 흡착 반응기 내의 흡착제가 포화될 때까지 반응기로부터 유출되는 이산화탄소의 농도를 비분산적외선 센서(CO₂ engine K30, Esense air, USA)를 이용하여 실시간으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기방사법을 이용한 미세섬유 제조

본 연구에서는 전기방사를 통해 고분자 소재의 나노 섬유를 제조한 후 활성화함으로써 나노스케일의 다공성 활성탄소섬유를 시험제조하였다. 이때 활성화 조건을 다양하게 조절하여 섬유의 표면세공구조 및 표면화학을 조절하여 기체상의 이산화탄소 흡착포집에 유리한 특성을 얻는 데 초점을 맞추어 방사조건을 선택하였다. 전구체로 사용한 물질은 PAN이며, 전구체 물질로 선택한 이유는 높은 분자량을 가지고 있으므로 초미세섬유를 제작하기 유리하다. 분자량이 클수록 고분자의 엉킴현상(entanglement)이 증가하여 같은 양으로 더 높은 점도를 얻을 수 있어 전기방사 시 더 매끈하고 Beads가 없는 섬유를 얻을 수 있기 때문이다(Li and wang, 2013). 또한 약 20%의 질소를 함유하고 있어 흡착제 제조 시 유리한 표면화학적 특성을 얻을 수 있을 것이라고 판단하여 전구체로 선정하였다.

활성화 온도 및 시간 조절을 통해 표면의 세공을 발달시키고 질소작용기를 재배열함으로써 이산화탄소의 선택적 흡착에 긍정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 기대하였다. 초미세 섬유 흡착제의 제조는 전기방사를 통한 전구체 제조, 산화(안정화), 활성화과정으로 구분할 수 있으며, 전구체의 제조는 sub-micron의 섬유를 제작하기 위한 조건으로 10% PAN/DMF 용액을 1 kV/cm의 전기장 조건에서 방사하여 drum type collector를 통해 포집하였다. 표 1에 요약한 방사조건으로부터 500~600 nm의 섬유를 균일하게 얻을 수 있었으며, 용매가 빠르게 휘발하여 섬유형태에 영향을 끼치지 않도록 설

Table 1. Preparation condition of test fibrous adsorbents.

Sample ID	Manufacture condition		
	Spinning cond.	Oxidation cond.	Activation cond. (Act. agent, Temp., Heat rate, Act. time)
PAN		—	—
OXI-PAN			—
ACNF-600/15	10 wt.% 1 mL/hr	Air	CO ₂ , 600°C, 10°C/min, 15 min
ACNF-700/15	1 kV/cm 100 rpm	200°C 4 hr	CO ₂ , 700°C, 10°C/min, 15 min
ACNF-800/15			CO ₂ , 800°C, 10°C/min, 15 min
ACNF-800/30			CO ₂ , 800°C, 10°C/min, 30 min

정하였다(Park *et al.*, 2007). 또한 제조된 섬유의 열안정성을 향상시키고자 산화과정을 거치도록 하였다(Chen and Harrison, 2002). 산화과정은 200°C에서 4시간 동안 진행하였고, 표면작용기가 nitrile기에서 다른 형태의 작용기로 변하는 것을 XPS 분석을 통하여 확인할 수 있었다(그림 6 참조).

활성화제에 따라 이산화탄소나 수증기를 사용하는 기체 활성화제를 이용한 건식활성화와 KOH 또는 NaOH와 같은 알칼리금속류의 활성화제를 이용한 습식 활성화로 분류해 볼 수 있다. 본 연구에서는 제조과정에서 세척과정을 생략한 건식방법을 선택하였으며, 이산화탄소를 활성화제로 적용하였다. 이산화탄소 가스에 의한 활성화를 통하여 알칼리금속 활성화제 가운데 가장 활성화효율이 좋은 것으로 알려진 KOH와 비슷한 비표면적을 확보함과 동시에 더 작은 세공을 형성하기 때문에 흡착제 제조에 있어 유리한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다(Lee and Wang, 2013). PAN 기반 섬유는 질소 분위기에서 탄화를 시키면 고정탄소 비율이 크게 증가하여 탄소섬유의 특징을 살릴 수 있으며, 600°C 이상에서 열처리함으로써 표면활성

화를 얻을 수 있는 것으로 나타났다(Sun *et al.*, 2005; Figueiredo, 1999). 실제로 본 연구에서 700°C 이상의 온도분위기가 표면탄소작용기들의 분해를 더 활발하게 유도하여 다양한 화학구조로 변환되고, 흡착제로서의 비표면적이 상승하는 것으로 관찰하였다.

3.2 표면 및 세공구조

전기방사 방법으로 제조되는 PAN 섬유의 외형은 산화-활성화 과정을 거치면서 그림 2에서 상세하게 관찰할 수 있는 바와 같이 변화되는 모습을 보이고 있다. 즉, 직조된 섬유(Raw-PAN)는 500~600 nm의 직경으로 시작하였으나, 산화 및 열처리 온도가 증가할수록 나노섬유의 직경은 계속 감소하여 100 nm까지 가늘어졌다. 열처리 과정을 거치면서 고분자 화합물질로 구성되어 있는 조직의 특성상 shrinkage 현상이 발생하면서 섬유의 외형적인 부피축소가 일어나는 것으로 판단된다. 동시에 온도가 올라감에 따라 활성화제인 이산화탄소와 나노섬유의 표면과의 반응이 활발해지기 때문에 표면 거칠기 또한 영향을 받는 것으로 사료된다. Raw-PAN과 OXI-PAN의 경우에는 표면에 약간의 굴

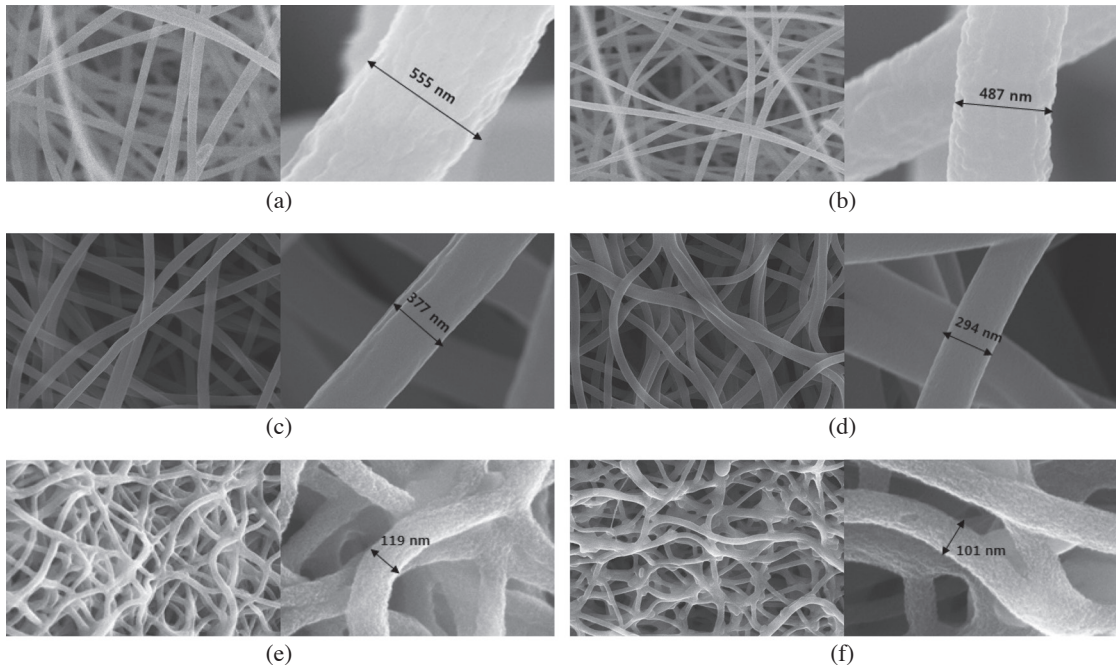


Fig. 2. SEM images of (a) Raw-PAN, (b) OXI-PAN, (c) ACNF-600/15, (d) ACNF-700/15, (e) ACNF-800/15, (f) ACNF-800/30.

Table 2. Textural properties and CO₂ adsorption capacities.

Samples	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} /V _{meso}	d _{avg} (nm)	Q _{CO₂} (mmol/g)
Raw-PAN	27.3	0.26	0.004	0.24	0.017	38.1	0.02
OXI-PAN	41.8	0.48	0.008	0.46	0.017	46.3	0.07
ACNF-600/15	47.2	0.11	0.013	0.10	0.13	22.1	1.26
ACNF-700/15	253.57	0.16	0.11	0.08	1.38	2.65	1.83
ACNF-800/15	300.32	0.27	0.13	0.04	3.25	2.00	2.74
ACNF-800/30	746.87	0.89	0.40	0.46	1.17	4.77	2.20

곡이 있지만 BET분석 결과 세공이 거의 없는 매끈한 표면을 가지고 있는 것으로 나타났고, 탄화 및 활성화 를 진행한 600°C에서 제조된 섬유에서는 mesopore가 다수 형성되어 있는 것으로 측정되었다.

한편 그림 2의 전자현미경 관찰결과를 보면, 700°C 에서 제조된 ACNF-700/15 (d)에서는 ACNF-600/15 (c)보다 mesopore의 형성이 더 많이 이루어졌을 것으로 추측되지만 표 2에서와 같이 실제 비표면적을 측정 해 본 결과, 큰 변화는 없었다. 그러나 800°C 이상에서 제조한 섬유에서는 표면의 거칠기가 눈에 띄게 변화되었다. BET 분석 결과에서도 micropore 및 mesopore의 형성이 활발하게 이루어지는 것으로 나타났다. 표 2는 각 시료에 따른 질소등온흡착 결과를 BET, BJH, 그리고 MP 식을 적용하여 산출해낸 결과이다. 열처리가 진행될수록 비표면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 700°C 미만의 온도에서 제작된 시료들은 매우 적은 micropore의 증가율을 보였으나, 700°C 이상에서 제작된 시료는 눈에 띄게 많은 양의 micropore가 형성 되었음을 확인하였다. 또한 초미세공의 증가에 따라 비표면적 또한 크게 상승하여 초미세공의 비율과 절대 량이 비표면적에 큰 영향을 끼치는 것을 확인하였다. 이는 700°C 이상에서 활성화제인 이산화탄소와 섬유의 넓은 외부표면에서 상호 간에 활발한 반응이 일어나면서 고온으로 올라갈수록 세공의 형성이 증가한 것으로 사료된다.

일반적으로 기체 분자 흡착에 직접적으로 영향을 끼치는 세공은 크기에 따라 크게 3가지로 분류되며, 2nm 이하의 세공을 micropore, 2~100 nm의 세공을 mesopore, 100 nm보다 큰 섬유를 macropore라고 칭한다 (IUPAC, 1972). 그림 3(a)는 micropore의 세공분포를 나타낸 것이며, micropore의 형성이 가장 활발한 온도는 800°C이었으며, 800°C에서 장시간 유지할수록 micro-

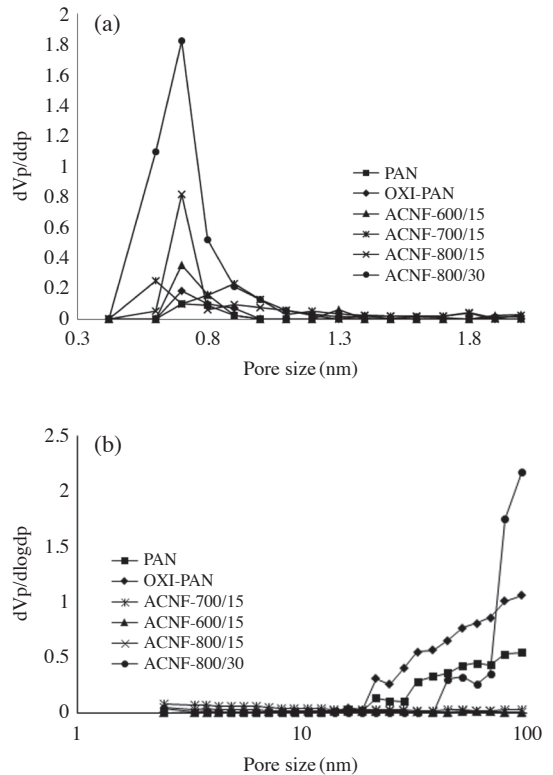


Fig. 3. Pore size distribution of (a) micropore (under 2 nm) (b) mesopore (from 2 nm to 100 nm).

pore가 보다 더 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 800°C 이상에서 표면탄소 구조가 활발하게 분해되면서 결합구조 형태를 발생시키고, 그에 따라 세공의 생성량이 많아진다. 이러한 고온에서의 반응이 오래 지속될수록 세공의 절대량은 증가되는 것으로 추정된다.

또한 세공분포에서 볼 수 있듯이 활성탄소섬유 표면에 형성되어 있는 micropore는 대부분 1 nm 이하로 존재하고 있었으며, 세공의 직경은 평균 0.7 nm이다. 이

산화탄소 흡착에 유리한 이론적 세공크기는 0.7 nm 이하이므로 적절한 세공이 다량 형성된 것으로 사료된다 (Lee and Park, 2013; Lee and Jo, 2009).

열처리 이전의 전구체 및 산화과정만 거친 시료들은 2 nm 이하의 세공이 거의 존재하지 않으며, 10 nm 이상의 세공 위주로 분포하는 것을 알 수 있었다. 이는 활성화 과정이 진행되기 전이므로 방사과정과 열에 의한 수축으로 인하여 10 nm 이상의 mesopore가 형성된 것으로 판단된다. 반면에 활성화가 진행된 시료들은 활성화 과정에서 이산화탄소와의 표면반응으로부터 10 nm 이상의 큰 세공들과 표면이 붕괴되거나 수축되면서 이형질 구조가 형성되고, 그 현상들에 의하여 micropore가 탄생하는 것으로 사료된다.

3.3 표면 화학적 특성

이산화탄소를 흡착함에 있어서 표면세공구조뿐만 아니라 표면화학적 특성 또한 이산화탄소의 흡착효율에 지대한 영향을 미친다. 특히 고농도 이산화탄소 흡착이 아닌 저농도 이산화탄소 흡착을 위해서는 흡착제 표면을 구성하고 있는 원소 및 작용기들이 필연적으로 작용할 수밖에 없다. 이를 확인하기 위해 XPS를 이용하였으며 이를 통해 표면화학적 특성의 분포와 이산화탄소 흡착에 유리한 특성인 질소작용기를 정성/정량적으로 확인하였다. PAN의 이론적 질소함량은 약 20%이며, 표면에 존재하는 질소작용기도 20%로 전체적으로 균일하게 분포하고 있다. XPS 측정을 통해 확인한 결과, OXI-PAN은 산화 후의 PAN이며 질소의 함량에는 큰 차이가 없으며 탄소의 비율이 감소하고 산소의 상대적인 함량이 증가한 것으로 나타나는 바, 표면이 산화되어 화학적으로 안정적인 구조로 변한 것을 확인할 수 있다(그림 4).

전체적으로 표면 질소의 함량은 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하며, 활성화 시간이 증가함에 따라 감소한다. 그림 5는 표면 질소작용기에 의해 방출된 전자의 개수를 측정된 결과이며 이를 통해 표면에 단위 면적당 존재하는 질소 작용기의 양을 확인할 수 있다. 또한 이를 분석하여 어떠한 질소 작용기가 존재하는지 확인하였다. 그림 6은 질소작용기의 정성적 분석을 위하여 N1 스펙트럼의 404~396 eV 범위를 자세히 표현한 그래프이다. 기존에 nitrile기만 존재하던 섬유는 산화가 진행됨에 따라 헤테로 고리 형태를 띠는 pyridine

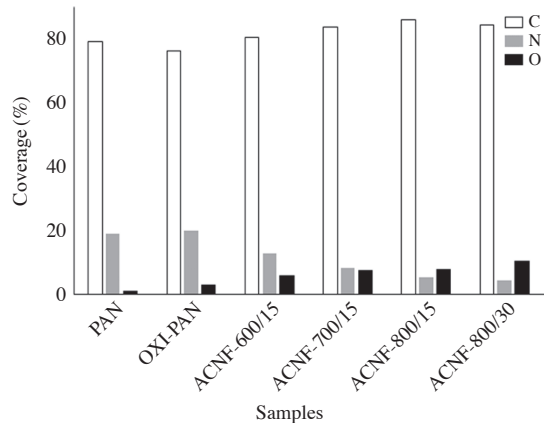


Fig. 4. Surface chemical functional group of test adsorbents.

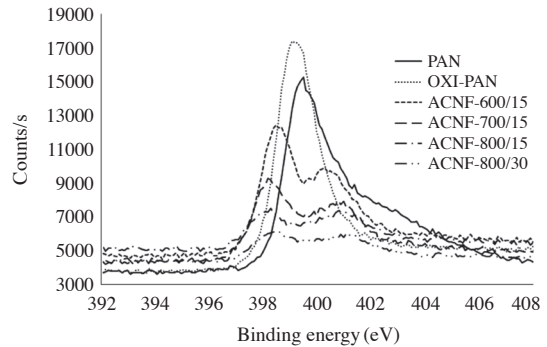


Fig. 5. XPS N1 spectrum of fibrous adsorbents.

type의 작용기로 일부가 변화되는 것을 확인할 수 있었다(그림 6(a, b)). 또한 활성화가 고온에서 진행될수록 표면에 존재하던 nitrile기는 pyrrole기와 pyridine기로 더 많이 전환되었고, 더 높은 온도에서 활성화가 진행될수록 pyrrole의 비율이 높아짐을 확인하였다(그림 6(c, d, e)). 800°C에서 유지되는 시간에 따른 작용기 종류의 커다란 변화는 없으며, 질소의 양적 변화만 있는 것을 확인할 수 있었다(그림 6(e, f)).

3.4 이산화탄소 흡착능 평가

그림 7은 100% 이산화탄소를 이용하여 1 bar까지 승압시키면서 최대 흡착능을 도출해 보았다. 전체 시료 가운데 순수 이산화탄소 흐름(100%)에서 가장 높은 흡착량을 보여준 흡착제는 ACNF-800/15이며, 흡착

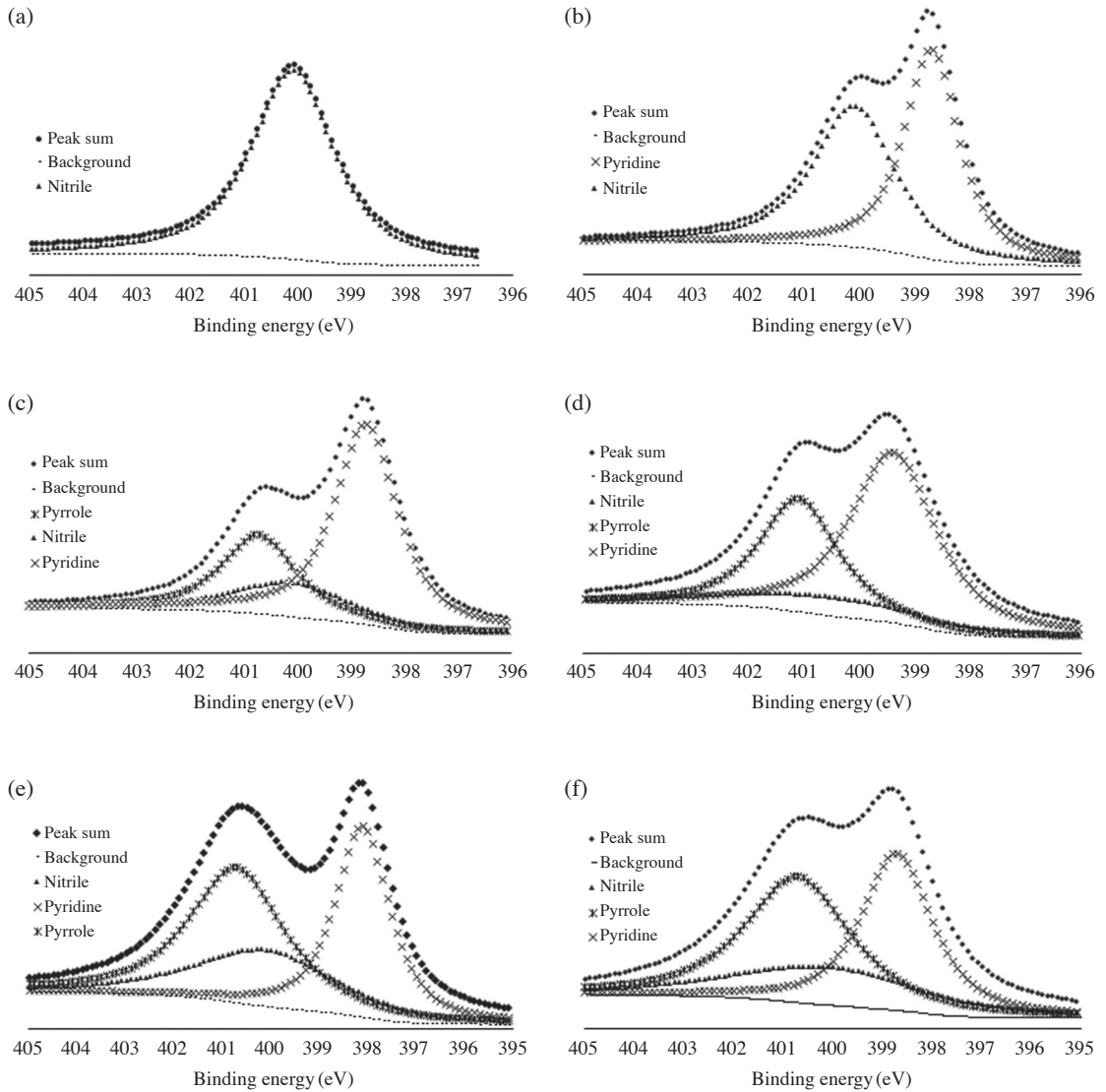


Fig. 6. XPS nitrogen spectrum of (a) Raw-PAN, (b) OXI-PAN, (c) ACNF-600/15, (d) ACNF-700/15, (e) ACNF-800/15, (f) ACNF-800/30.

될 수 있는 양은 2.74 mmol/g로 산출되었다. 전구체 물질인 PAN 섬유와 OXI-PAN 섬유의 경우 다량의 질소 작용기를 포함하고 있지만 물리적인 흡착이 일어날 수 있는 조건인 미세공이 거의 존재하지 않는 바, 실제로도 낮은 흡착능을 보여주었다. 활성화된 흡착제 시료의 경우에는 활성화 온도가 상승할수록 비표면적이 상승하였고, 표면 질소작용기 또한 Nitrile기에서 이산화탄소 흡착에 유리한 화학적 특성을 가지고 있는 Pyri-

dine이나 Pyrrole기로 치환되었기 때문에 더 높은 흡착 효율을 보이는 것으로 판단된다. ACNF-800/15는 ACNF-800/30에 비해 낮은 비표면적을 가지고 있지만 약 1.3배 가량의 질소작용기를 유지하고 있기 때문에 상업에서 더 높은 이산화탄소 흡착 효율을 보인다.

표 3은 다른 연구자들이 얻은 활성탄소섬유 흡착제를 이용하여 순수 이산화탄소 흐름에 대한 흡착능을 시험한 결과를 요약하여 비교한 것이다. ACF-3은 10~20

μm 범위의 두께로 구성되어 있으며, 탄소섬유를 900°C 이상의 온도에서 고농도 KOH로 활성화시킨 시료이다. 비표면적으로 2,318 m²/g까지 향상시키고, micro-pore 비율이 90% 정도로서 CO₂ 흡착에 유리하게 설계되어 있는 바, 1 bar의 압력으로 최대 5.68 mmol/g의 흡착량을 얻은 것으로 나타나 있다. 한편, KEV-750-3은 상대적으로 가늘게 제조된 5 μm의 탄소섬유를 750°C의 이산화탄소 분위기에서 3시간 이상 활성화시켜 개질한 시료이다. 비표면적은 1,240 m²/g이며, 표면에 질소작용기를 약 5% 함침시킴으로써 CO₂ 흡착량을 극대화시키고자 하였다. 즉, 탄소섬유를 활성화시켜 흡착제로 활용함에 있어서 표면화학구조를 개질하여 약산성인 CO₂ 분자와의 상호인력을 향상시킴으로써 선택도 높은 포집효과를 얻고자 하였다. 본 연구에서 제조한 시료(ACNF-800/15)의 경우, 다른 흡착제에 비해 최대흡착량은 비교적 적은 편이지만 짧은 시간과 낮은 온도에서 활성화를 시킬 수 있으므로 제조 시 에너지 효율이 좋으며, 새로운 첨가제를 넣어주지 않고 섬유원 소재의 질소성분을 이용한다는 점에서 경제성을 갖

출 수 있을 것으로 판단된다.

3.5 저농도 이산화탄소에 대한 등온흡착연구

저농도 이산화탄소 흡착량 고찰은 산업현장에서 발생하는 고농도의 이산화탄소 포집뿐만 아니라 지하철, 백화점 등과 같은 다중이용시설의 공간에서 발견되는 낮은 농도의 이산화탄소 수준을 관리하는 장치에 적용 가능한가를 판단하기 위함이다. 또한 3000 ppm의 저농도 흡착실험을 통하여 이산화탄소 분자에 친화적인 표면 활성점이 있는지를 고찰해 보았다. 그림 8은 3000 ppm에서 이산화탄소 흡착량을 측정한 결과이며, 그림 9는 100% 이산화탄소를 이용하여 측정한 최대흡착량과 3000 ppm 이산화탄소를 이용하여 측정한 흡착량을 비교한 값이며, 저농도에 적용하였을 때 유지되는 흡착성능을 상대적인 비율로 나타낸 그래프이다.

가장 높은 흡착량을 보여준 시료는 ACNF-800/15였으며, 100% 이산화탄소 흡착실험 대비 27%의 효율로 다른 연구자들에 의해 제시되었던 흡착제보다 더 높은 비율로 흡착량이 유지되었다. ACNF-800/15의 경우, 이산화탄소 흡착에 유리한 질소작용기인 pyrrole이나 pyridine기의 비율이 높고, micropore/mesopore의 비율이 3.25로 다른 시료들에 비해 월등히 높기 때문에 저농도에서 이산화탄소에 대한 흡착선택도가 높은 것으로 사료된다. 따라서 저농도 이산화탄소의 포집에는 표면세공 구조뿐만 아니라 표면화학적 특성이 각각 관계되며, 비표면적과 micropore의 비율 및 표면질소작용기의 종류와 총량이 이산화탄소 흡착에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이는 이산화탄소 포집에 유리한 크기의 세공이 형성되고, 질소작용기로 인한 알칼리성 활성점이 증가하여 이산화탄소 분자들을 보다 적극적으로 포집할 수 있기 때문이다(Adelodun *et al.*, 2014).

또한 기준에 측정되었던 활성탄(0.02 mmol/g)이나 다른 방법으로 제조된 ACF(0.4 mmol/g)에 비해 저농

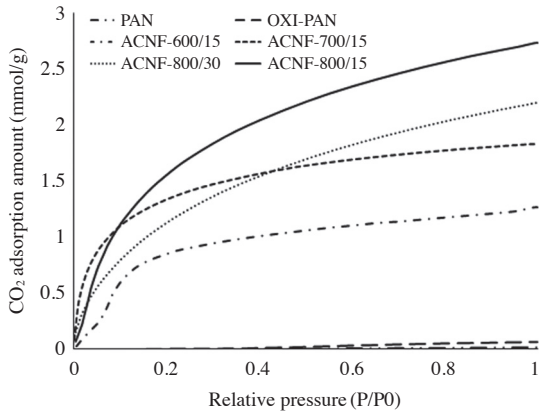


Fig. 7. CO₂ adsorption amount of nanofibrous adsorbents.

Table 3. CO₂ adsorption capacity of fibrous adsorbents.

Sample ID	Type	Condition	Ads. capacity (mmol/g)	References
UCF A5/1	Modified ACF	100%	3.4	(Diez <i>et al.</i> , 2015)
MCF A7/1	Modified ACF	100%	3.1	(Diez <i>et al.</i> , 2015)
ACFK-3	ACF	100%	5.68	(Lee <i>et al.</i> , 2013)
KEV-750-3	Modified ACF	100%	6.58	(Choma <i>et al.</i> , 2016)
Apitch (4 : 1)	Composite	100%	2.26	(An <i>et al.</i> , 2009)
ACNF-800/15	ACF	100%	2.74	Present work

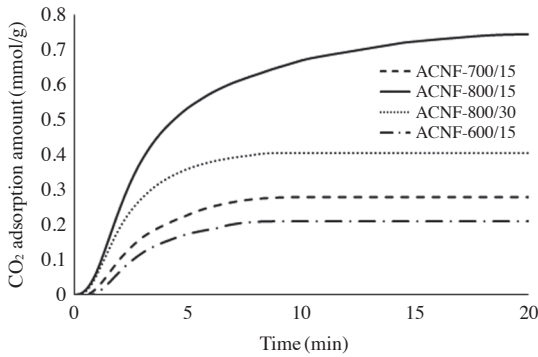


Fig. 8. CO₂ accumulated adsorption amount of nanofibrous adsorbents at 3000 ppm.

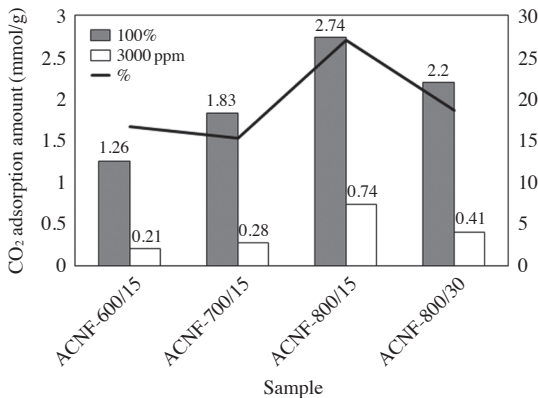


Fig. 9. Comparison of CO₂ adsorption amount 100% with 3000 ppm.

도에서 우수한 포집능력(0.74 mmol/g)을 보였다. 이는 기존의 연구들에서 발견되었듯이 질소작용기를 포함한 많은 알칼리 활성점이 표면에 형성되고, 고온에서 이산화탄소 가스 흐름을 조성해줌으로써 0.7 nm 이하의 미세공 형성이 활발하게 이루어짐에 따라 이산화탄소에 대한 화학적 친화도가 증가하였기 때문이라고 사료된다(Hwang *et al.*, 2015; Adelodun and Jo, 2013; Lee and Jo, 2009).

4. 결 론

전기방사방법을 통하여 sub-micron 크기의 섬유를 제조하고, 활성화시킴으로써 효과적인 가스흡착제를

구성하였는 바, 기존 micro-scale의 활성탄소섬유에 비하여 기체-고체 접촉효율이 향상되어 단시간에 더 많은 세공과 비표면적을 형성할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 고분자 전구체물질은 질소를 20% 이상 함유하고 있는 PAN으로서 내재되어 있는 질소성분을 활성화를 거치면서 재구성하여, 이산화탄소 흡착에 유리한 작용기인 pyrrole이나 pyridine기로 전환하였다. 동시에 활성화 조건을 조절하면서 1 nm 이하의 micropore의 비율을 mesopore 대비 3.25배까지 향상시켰다. 이렇게 제조된 섬유흡착제는 CO₂ 흡착량을 2.74 mmol/g 까지 증가시킬 수 있었다. 다중이용실내공간에서 발견될 수 있는 3,000 ppm 수준의 저농도 흐름의 실험에서는 순수 이산화탄소에 비하여 27%의 흡착량을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2015R1D1A1A01060182).

References

- Adelodun, A.A. and Y.M. Jo (2013) Integrated basic treatment of activated carbon for enhanced CO₂ selectivity, *Applied Surface Science*, 286, 306-313.
- Adelodun, A.A., Y.H. Lim, and Y.M. Jo (2014) Stabilization of potassium-doped activated carbon by amination for improved CO₂ selective capture, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 151-159.
- An, H., B. Feng, and S. Su (2009) CO₂ capture capacities of activated carbon fibre-phenolic resin composites, *Carbon*, 47(10), 2396-2405.
- Andrady, A.L. (2008) *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, John Wiley & Sons, Inc, U.S.A.
- Chen, J. and I. Harrison (2002) Modification of Polyacrylonitrile (PAN) Carbon Fiber Precursor via Post-Spinning Plasticization and Stretching in Dimethyl Formamide (DMF), *Carbon*, 40, 25-45.
- Choma, J., L. Osuchowski, M. Marszewski, A. Dziura, and M. Jaronie (2016) Developing microporosity in Kevlar®-derived carbon fibers by CO₂ activation

- for CO₂ adsorption, *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 17-22.
- Diez, N., P. Alvarez, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, and R. Menedez (2015) CO₂ adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different method, *Chemical Engineering Journal*, 281, 704-712.
- Figueiredo, J.L., M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, and J.J.M. Orfao (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37, 1379-1389.
- Harrison, D.P. (2004) The Role of Solids in CO₂ Capture: a Mini Review, *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies Vancouver, Canada*, 1101-1106.
- Hwang, S.H., H.S. Park, D.W. Kim, and Y.M. Jo (2015) Preparation of Activated Carbon Fiber Adsorbent for Enhancement of CO₂ Capture Capacity, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(6), 538-547.
- IUPAC (1972) *Manual of symbols and terminology*, appendix 2, Part 1, Colloid and surface chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 31, 578.
- Lee, H.M., H.R. Kang, K.H. An, H.G. Kim, and B.J. Kim (2013) Comparative studies of porous carbon nanofibers by various activation method, *Carbon*, 14(3), 180-185.
- Lee, K.M. and Y.M. Jo (2009) Ambient adsorption of low-level carbon dioxide by metal treated activated carbon, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(4), 316-324.
- Lee, S.W., Y.S. Na, C.D. An, and M.G. Lee (2011) Adsorption Characteristics of Water Vapor on Zeolite, *Journal of the Environmental Sciences*, 20(5), 667-672.
- Lee, S.Y. and S.J. Park (2013) Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers, *Journal Colloid and Interface Science*, 389, 230-235.
- Li, Z. and C. Wang (2013) One-dimensional nanostructures electrospinning technique and unique nanofibers, *springer, U.S.A.*
- Liu, J., P.K. Thallapally, B.P. McGrail, D.R. Brown, and J. Liu (2012) Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks, *The Royal Society of Chemistry*, 41, 2308-2322.
- Ntiamoah, A., J. Ling, P. Xiao, P.A. Webley, and Y. Zhai (2016) CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO₂-Rich Gas for Regeneration, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(5), 1401-1412.
- Park, S.J., S.H. Lim, J.M. Lee, S.Y. Park, and H.J. Kim (2007) Preparation of Polyacrylonitrile-based Carbon Nanofibers by Electrospinning and Their Capacitance Characteristics, *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 205-212.
- Sun, J., G. Wu, and Q. Wang (2005) The effects of carbonization temperature on the properties and structure of PAN-based activated carbon hollow fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2155-2160.
- Yi, C.K. (2009) Advances of Post-combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent, *Korean Chemical Engineering Research*, 48(2), 140-146.