

Research Paper

실내공기질 지표 이산화탄소 농도제어를 위한 흡착연구

Jie Wang · 조영민 · 오종민 · 허정숙

경희대학교 환경응용과학과

Adsorption Study of IAQ Index CO₂

Jie Wang · Young Min Jo · Jongmin Oh · Jeong Sook Heo

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University

요약: 본 연구는 실내공기질의 평가지표인 이산화탄소를 효과적으로 제어하기 위해, 활성탄소 나노섬유를 이용한 흡착-제어기술을 연구하고자 하였다. 연구는 PAN(Polyacrylonitrile) 전구체 용액을 사용한 전기방사(electrospinning) 방법으로 제조된 나노섬유를 고온에서 활성화하여 비표면적과 미세공 부피를 증가시켰다. 다음 단계로, 제조된 활성탄소 나노섬유 표면을 70% HNO₃로 산화처리한 후, TEPA(tetraethylenepentamine)용액으로 함침시킴으로 섬유표면의 알칼리성을 증진시켰다. 일련의 조건으로 제조된 활성탄소 섬유들에 대한 이산화탄소(3000 ppm)의 흡착능을 평가하는 실험을 진행하였다. 활성화 시간(30분, 60분, 90분)이 길어질수록 섬유 표면의 비표면적과 총 세공부피가 증가하였는데, 섬유표면의 비표면적은 308.4 m²/g에서 839.4 m²/g으로 증가하였고, 총 세공부피는 7.882 cm³/g에서 27.50 cm³/g으로 증가하였다. TEPA 함침 할 경우, 미세공의 막힘으로 인해 활성탄소섬유의 비표면적과 세공부피가 크게 감소하였지만, HNO₃ 산화처리에 의해 아민량이 6.42%에서 17.19%로 증가한 결과, 이산화탄소 흡착능을 향상시킬 수 있는 것으로 분석되었다. 결론적으로, 활성탄소 섬유에 대한 60분간 활성화 과정과 HNO₃와 TEPA 함침 처리 등의 일련의 과정을 거친 흡착제(60-ANF-HNO₃-TEPA)의 저농도(0.3%) 이산화탄소(N₂ 가스와 혼합)의 흡착능이 가장 우수한 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 실내공기 중 저농도 이산화탄소도 효율적으로 흡착-제어할 수 있는 기술로 활용될 수 있으리라 사료된다.

주요어: CO₂ 흡착, 전기방사 (Electrospinning), HNO₃ 산화, TEPA (tetraethylenepentamine), 활성탄소섬유

Abstract: In this study, electrospun nanofibers made of PAN (polyacrylonitrile) were activated through a physical method to obtain an optimized pore structure. In particular, to enhance the surface alkalinity, the activated carbon fibers (ANFs) were impregnated with tetraethylenepentamine (TEPA) with the aid of HNO₃. Then, the low level (3,000 ppm) CO₂ adsorption capacity for each ANF sample was evaluated. The specific surface area of ANFs increased from 308.4 m²/g to 839.4 m²/g and the total pore volume increased from 7.882 cm³/g to 27.50 cm³/g. Although the TEPA

First Author: Jie Wang, Tel: +82-31-201-2485, E-mail: vasila5@naver.com, ORCID: 0000-0002-8428-261X

Corresponding Author: Jeong Sook Heo, Tel:+82-31-201-2125, E-mail: jsheo1986@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2913-7716

Co-Authors: Young Min Jo, Tel:+82-31-201-2485, E-mail: ymjo@khu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-2882-0321

Jongmin Oh, Tel:+82-31-201-2607, E-mail: jmoh@khu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-1104-5867

Received: 17 April, 2020. Revised: 27 May, 2020. Accepted: 27 May, 2020.

impregnation reduced the specific surface area and pore volume of the ANFs due to blocking of micropores, the HNO_3 pre-oxidation enhanced the amino groups tethered, increasing the amine content from 6.42% to 17.19%, and finally, increased the adsorption capacity of CO_2 . This study showed that the sample 60-ANF- HNO_3 -TEPA, which was activated for 60 minutes and was impregnated with HNO_3 and TEPA, had the best adsorption capacity for low level (0.3%) CO_2 (in a binary mixture with N_2).

Keywords : CO_2 Adsorption, Electrospun Nanofibers, HNO_3 Oxidation, Tetraethylenepentamine (TEPA), Activated Carbon Fibers (ANFs)

I. 서론

이산화탄소는 인간의 일상 활동과 가장 밀접하게 접촉할 수 있으므로 향시 관리·제어가 필요하며, 여러 나라에서 실내공기질 관리법상 실내공기 오염물질의 평가지표로 규정하고 있다. 미국, 일본, 중국 및 한국에서는 실내환경의 이산화탄소 농도를 1,000 ppm 이하로 유지할 것을 권고하고 있다. 또한, 미국 산업안전보건국(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)과 미국정부산업위생사협회(American Conference of Government Industrial Hygienists, ACGIH)에서는 이산화탄소 노출임계값을 8시간 기준 5,000 ppm으로 정하고 있다. 미국 캘리포니아와 텍사스 주의 학교 교실의 실내환경 조사 결과에 의하면, 이산화탄소의 평균농도가 1,000 ppm을 초과했으며, 텍사스의 경우, 조사된 전체 교실 중 약 21% 교실에서 이산화탄소 농도가 3,000 ppm 이상인 것으로 나타났다(Satish et al. 2012). Vehvilainen et al. (2016)은 실내 환기시스템의 작동 유·무에 따른 이산화탄소 농도 변화를 실험한 결과, 환기시스템의 작동 상태에서 이산화탄소 농도가 446 ~ 1,452 ppm이었으나, 환기시스템이 작동되지 않은 상태에서 이산화탄소의 최고농도가 4,917 ppm에 도달하였다.

이산화탄소 제어 방법으로 흡착에 의한 제어기술이 가장 효율적인 것으로 알려져 있으며, 다양한 연구가 진행되고 있다. 이산화탄소를 제어하는 흡착제의 종류는 다양한데, 그 중 활성탄소섬유(Activated Carbon Fibers, ACFs)가 큰 흡착효율, 빠른 흡착속도 및 가공이 용이한 구조를 가지고 있는 특성이 있다

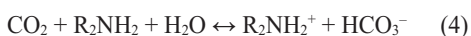
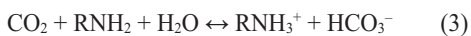
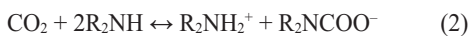
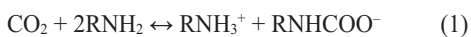
(Wang & Li 2014). 또한, 활성탄소섬유는 흡착제 표면에 대한 화학적 처리과정에서, 산소작용기 및 질소작용기의 화학적 유형과 수량에 따라, 흡착제 표면은 산성과 알칼리성의 화학적 특성이 달라지며, 이는 이산화탄소의 흡착에 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다(Wang & Li 2014).

흡착제 표면에 산소작용기를 도입하기 위한 방법은 액체 산화제를 이용하는 액체산화법과 산소, 오존 등 산화성 기체를 이용하는 기체산화법이 있다. 그 중 액체산화법은 낮은 온도에서도 기체산화보다 더 많은 산소를 탄소섬유 표면에 도입할 수 있으므로, 표면개질 연구에 많이 사용되고 있다(Rivera-Utrilla et al. 2011; Thakur & Thakur 2015). 일반적으로 액체 산화제는 H_2O_2 , HNO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 등이 사용된다. HNO_3 으로 산화처리할 경우, 활성탄소섬유의 표면 거칠기를 증가시킴으로써 산소농도가 크게 증가하였으며, 산성활성그룹($-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)이 증가하였다(Tran et al. 2008; Zhang et al. 2009; Tiwari et al. 2011). Ros et al. (2002)은 HNO_3 와 H_2SO_4 를 이용하여 탄소섬유의 표면산화 연구를 진행하였는데, 탄소섬유의 표면구조를 HNO_3 으로 부식시킬 때, 비교적 일정하게 산화가 진행됨을 확인하였다.

흡착제 표면의 알칼리성을 증가시키는 방법은 산성작용기를 제거하거나 중화시키는 방법과 산성작용기를 적절한 알칼리성 작용기로 대체하는 방법이 있는데, 이에 상응하는 처리방법은 각각 열처리 및 알칼리성 시약으로 개질을 하는 것이다(Shafeeyan et al. 2010). 800 ~ 1,000°C 온도에서 탄소섬유 표면의 산

소작용기는 대부분 분해될 수 있으므로, 불활성 상태에서 고온열처리법은 탄소섬유 표면의 일부 산소작용기를 선별적으로 제거하는데 사용된다(Nausika et al. 2016; Pascal et al. 2018; Rajagopalan & Balakrishnan 2018). 또한, 알칼리성 시약을 사용한 탄소섬유 표면의 개질은 함침법(wet-impregnation)과 그래프팅법(grafting)이 있는데, 함침법이 이산화탄소의 흡착량과 아민 로딩(loading) 효율에 있어서 그래프팅법 보다 우수한 것으로 분석되었다(Ye et al. 2012; Rao et al. 2018). 함침법에서 아민은 비공유결합을 통해 운반체에 물리적으로 부착되어, 목표로 하는 흡착물질에 대한 운반체의 친화력을 향상시킨다(Plaza et al. 2007). 물리적인 함침에 사용되는 아민물질로는 PEI (Polyethylenimine), TEPA (Tetraethylenepentamine), MEA (Monoethanolamine) 등이 있으며, 그 중 TEPA는 높은 아민 밀도를 가지고 있으므로 함침법에 적합한 것으로 연구된 바 있다(Masoud et al. 2019). 유기아민용액 TEPA, TETA (Triethylenetetramine) 및 DETA (Diethylenetriamine) 등이 고체 운반체에 대한 화학적 개질시약으로 사용되었을 경우, 운반체의 이산화탄소 흡착량을 실험한 결과, TEPA가 흡착 성능이 가장 높았다(Jiao et al. 2016).

TEPA는 두 개의 일차아민(primary amines, RNH₂)과 세 개의 이차아민(secondary amines, R₂NH)을 함유하는 선형분자로, 아민이 이산화탄소와 반응하는 메커니즘을 식 (1) ~ (4)에 제시하였다(Ye et al. 2012). 이산화탄소 흡착에 있어서 수분의 영향은 저농도 이산화탄소의 흡착보다 고농도 이산화탄소의 흡착에서 주로 발생하는 것으로 보고된 바 있다(Wang et al. 2015). Yu & Chuang(2017)의 연구에 의하면, 혼합 가스에서 CO₂는 H₂O보다 TEPA막에 더 빨리 흡착되는 것으로 조사되었다.



본 연구는 전기방사(electrospinning) 방법에 의해 제조된 나노섬유를 이용하여 고온에서 활성화를 통해 비표면적과 미세공 부피를 증가시킨 후, HNO₃와 TEPA로 섬유의 표면을 연속적으로 개질함으로써 실내공기 중 이산화탄소에 대한 흡착선택도를 향상시키 고자 하였다. 또한, 제조한 흡착제의 물성분석을 통해 흡착에 기여하는 물리·화학적 특성을 분석하였으며, 흡착제의 최대 이산화탄소 흡착능과 등온흡착 모델을 평가하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 흡착제 제조 및 분석 방법

전기방사용 전구체 용액은 PAN (Polyacrylonitrile)과 DMF (N, N-dimethyl formamide)의 혼합물(10 wt. %)로 구성하였으며, 실온에서 24시간 동안 교반한 후, 전기방사 장치로 전압 18 kV에서 1 mL/h의 속도로 10시간 동안 방사시켜 나노섬유를 제조하였다. 제조된 나노섬유는 200℃에서 4시간 동안 가열하여 안정화(stabilization)를 시켰다. 반응기 안에서 고순도 질소가스를 200 ml/min의 일정 속도로 주입하면서, 5℃/min의 승온속도로 800℃까지 나노섬유를 가열시킨 다음, 질소가스 대신 이산화탄소 가스를 200 ml/min의 속도로 주입시키고, 15분 후 다시 질소가스로 바꾸어 주입하면서 실온상태로 냉각시키면서 섬유의 표면활성화를 실시하였다. 또한, 다음 단계로 70% HNO₃으로 80℃에서 1시간 동안 산화 처리한 후, 0.5 wt.% TEPA로 실온에서 6시간 동안 함침을 실시하였다. Table 1에 시료의 준비과정에 대한 설명과 시료의 ID를 제시하였다.

질소 흡·탈착법을 적용한 BET 측정기(BELSORP-mini II, Japan)를 이용하여 제조한 흡착제의 비표면적과 세공 특성 등 물리적 특성을 분석하였다. 또한, HNO₃와 TEPA로 활성탄소 나노섬유의 표면처리시, 발생할 수 있는 표면의 화학적 조성변화는 XPS (Thermo Electron, K-Alpha)를 이용하여 분석하였고, 질소와 산소에 대한 피크의 분리과정을 통하여 작용기의 결합형태 및 종류를 분석하였다.

Table 1. Sample identification codes of modified adsorbents and corresponding preparation conditions

Sample ID	Description of sample preparation
30-ANF	30 min heating;
30-ANF-T	30 min heating; 0.5 wt.% TEPA impregnation
30-ANF-H	30 min heating; HNO ₃ oxidation
30-ANF-HT	30 min heating; HNO ₃ oxidation; 0.5 wt.% TEPA impregnation
60-ANF	60 min heating;
60-ANF-T	60 min heating; 0.5 wt.% TEPA impregnation
60-ANF-H	60 min heating; HNO ₃ oxidation
60-ANF-HT	60 min heating; HNO ₃ oxidation; 0.5 wt.% TEPA impregnation
90-ANF	90 min heating;
90-ANF-T	90 min heating; 0.5 wt.% TEPA impregnation
90-ANF-H	90 min heating; HNO ₃ oxidation
90-ANF-HT	90 min heating; HNO ₃ oxidation; 0.5 wt.% TEPA impregnation

2. 이산화탄소 흡착시험

이산화탄소에 대한 흡착선택도 평가를 실험하기 위해, 이산화탄소 3,000 ppm(0.3%, 혼합가스: N₂) 주입과 상압조건에서 Figure 1과 같은 실험장치를 이용하여 흡착량을 측정하였다. 흡착반응기는 내경 10 mm 실린더형으로 제작하였으며, 흡착제를 충전한 후, 실험을 진행하였다. 반응기 전·후의 이산화탄소 농도는 전용검출기(SenseAir, Sweden)로 측정하였고, 측정된 데이터는 실시간 저장되어 정량분석을 하였다. 이산화탄소 흡착량은 연속흐름 공정에 대한 파과곡선을 이용하여 다음과 같은 물질수지식으로 부터 산출하였다(Lim 2014).

$$q = \frac{QC_0}{MV_m} \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C_i}{C_0}\right) dt \right] \quad (1)$$

여기서, q는 활성탄소섬유의 단위 무게당 이산화탄소 흡착량(mmol/g), Q는 반응기 입구에서의 공급 가스 유량(200 mL/min), M은 흡착제의 질량(g), V_m

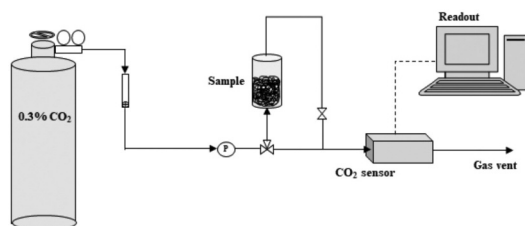


Figure 1. A schematic diagram of the CO₂ adsorption test set-up.

는 가스의 몰부피(22.4 L/mol), C₀는 반응기 입구에서의 이산화탄소 농도(ppm), C_i는 반응기 출구에서의 이산화탄소 농도(ppm), t는 CO₂ 흡착반응시간(s)을 의미한다.

III. 결과 및 고찰

활성탄소 나노섬유의 이산화탄소 흡착능을 향상하고자, HNO₃와 TEPA를 이용하여 흡착제 표면의 개질을 실시한 후, 표면의 특성을 분석하였다. 다중이용실내공간의 환경 중에서 종종 관찰되는 농도 수준의 이산화탄소 3,000 ppm를 공급하였으며, 제조된 흡착제의 이산화탄소 포집효율을 분석한 바, 아래의 결과를 도출할 수 있었다.

1. 흡착제의 특성 분석

흡착제의 비표면적은 입자의 세공크기나 공극률에 따라 결정되며, 기체의 선택적 흡착능과도 밀접한 관계가 있다. 함침법의 경우, 크기가 큰 알칼리성 분자는 흡착제의 외부 표면과 기공 내부 표면에 로딩(loading)되어, 흡착제 표면의 기공 크기를 감소시키거나 기공을 막힐 수 있게 한다(Chiang et al. 2017). 따라서, 비표면적이 크고 기공부피가 큰 다공성 운반체가 일반적으로 함침법에 적합하다(Jiao et al. 2016). Table 2는 기체 흡착에 있어서 시험용 흡착제

Table 2. Textural characteristics of test adsorbents

Sample	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _{total} (cm ³ /g)	^c V _{meso} (cm ³ /g)	^d V _{micro} (cm ³ /g)	^e V _{micro} /V _{total} (%)
30-ANF	308.40	7.882	7.802	0.137	1.74
30-ANF-T	100.70	0.466	0.364	0.010	2.15
30-ANF-H	270.90	0.205	0.125	0.105	51.30
30-ANF-HT	113.60	0.230	0.231	0.032	13.90
60-ANF	673.70	15.610	15.500	0.254	1.63
60-ANF-T	249.20	0.207	0.190	0.047	22.50
60-ANF-H	583.70	0.463	0.295	0.229	49.50
60-ANF-HT	278.80	0.284	0.264	0.052	18.30
90-ANF	839.40	27.500	27.530	0.301	1.09
90-ANF-T	113.00	0.246	0.170	0.015	6.01
90-ANF-H	474.10	0.427	0.173	0.180	42.20
90-ANF-HT	55.98	0.907	0.753	¹ ND	ND

¹ND refers to not-detectable; ^aSpecific surface area, measure using by BET method;

^bTotal pore volume;

^cTotal mesopore volume, determined by BJH plot;

^dTotal micropore volume, determined by MP plot;

^eThe fraction of micropore volume

의 비표면적과 세공 특성 등 물리적 특성을 분석한 결과이다. 활성화 시간이 30분에서 90분으로 길어지면, 제조된 활성탄소 섬유의 비표면적은 308.4 m²/g에서 839.4 m²/g으로 증가하였고, 총 세공부피는 7.882 cm³/g에서 27.50 cm³/g으로 증가하였다. 활성화 후, 탄소섬유는 주로 중세공(mesopore) 구조인 것으로 나타났다. Table 2에 제시된 바와 같이, 시료 60-ANF-T의 V_{micro}/V_{total}은 중세공의 큰 감소로 인해 1.63%(60-ANF)에서 22.5%로 증가하였다. TEPA로 처리되어 개질된 모든 흡착제의 비표면적이 감소되는 경향을 보였다. 다른 한편, HNO₃ 산화처리된 흡착제 표면을 침식함으로써 균열이나 미세공극 등을 형성하여 V_{micro}/V_{total}을 증가시켰다(Tiwari et

al, 2011; Han et al, 2018; Mahardiani et al, 2019). Table 2의 결과를 살펴보면 시료 30-ANF-H, 60-ANF-H 및 90-ANF-H에 대한 V_{micro}/V_{total}은 각각 51.30%, 49.50% 및 42.20%로 나타났다.

활성화 시간과 개질 방법의 조건에 따라 제조된 흡착제에 대하여 질소를 포함한 작용기의 형태를 XPS를 통하여 분석하였다. Table 3에 제조된 흡착제 표면의 구성 원소 조성비율과 탄소함량에 대한 산소와 질소의 함량비율을 제시하였다. 이러한 분석결과를 통해 질소의 함량이 얼마나 증가했는지를 파악할 수 있다. 활성탄소 섬유를 이루고 있는 탄소원소 C와 화학적으로 흡착제 표면이 활성화된 산소 O와 질소 N을 대표적으로 분석할 수 있었다. 활성탄소 섬유는

Table 3. XPS analysis of elemental compositions and atomic ratios of test adsorbents

Element (%)	Elementary composition (%)			Atomic ratio (%)	
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	O _{1s} /C _{1s}	N _{1s} /C _{1s}
30-ANF	89.12	5.16	5.72	5.79	6.42
60-ANF	90.33	3.76	5.91	4.16	6.54
90-ANF	89.46	3.82	6.72	4.27	7.51
60-ANF-T	84.20	5.01	10.79	5.95	12.81
60-ANF-H	81.50	12.02	6.48	14.75	7.95
60-ANF-HT	77.41	9.28	13.31	11.99	17.19

대부분 탄소가 이루어졌기 때문에 모든 시료에서 탄소의 함량이 가장 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 활성화 처리시간의 연장에 따른 질소함량의 변화는 크지 않았지만, TEPA 함침처리 후에는 질소함량이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 특히, TEPA로 처리된 시료에 비해 HNO₃-TEPA로 연속적으로 처리된 시료의 질소함량비가 더 높은 것으로 분석되었다. 함침물질은 일반적으로 쌍극자(dipole-dipole) 상호작용, 반데르발스 힘(van der Waals forces), 수소결합(hydrogen bonding), 산-염기(acid-base) 상호작용 또는 이온교환(ion exchange) 메커니즘을 통해 탄소와 상호작용하여 흡착제 표면에 로딩되는 것으로 파악되었다(Houshmand et al. 2011). 따라서, HNO₃ 처리 후, 흡착제 표면상의 산성작용기의 증가는 함침용액 TEPA와 산-염기 상호작용을 강화시켜서, 흡착제 표면의 TEPA 로딩량, 즉, 질소함량을 증가시킨 것으로 분석되었다.

Figure 2는 흡착제의 표면 처리방법에 따른 시료들 각각의 N_{1s} 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 30-ANF, 60-ANF 및 90-ANF의 스펙트럼 곡선 변화와 피크위치가 모두 일치한 바, 활성화 시간의 연장은 흡착제 표면의 질소작용기의 함량 및 유형을 변화시키지 않는 것으로 해석된다. HNO₃ 산화처리된 시료 60-ANF-H의 스펙트럼이

약간 다르게 분석된 것은 HNO₃ 처리과정에서 소량의 질소가 도입되었기 때문인 것으로 사료된다. TEPA로 함침된 시료에서 더 높은 질소작용기 함량이 분석되었고, 또한, 연속적으로 HNO₃ 산화된 시료 60-ANF-HT에서 질소가 가장 고르게 분포하는 것으로 나타났다.

Figure 3은 wide scanning spectrum 분석을 통해, 표면 염기도를 향상시키는 주요 역할을 하는 질소작용기(394~410 eV 구간)의 결합에너지와 강도 등 정량분석을 한 결과이다. 개질된 흡착제의 파형 분석 결과, pyridine-type N (BE=398.1), pyridone/pyrrole (BE=400.3), quaternary-N (BE=401.5) 및 oxidized-N (BE=402.8) 등의 질소작용기가 지지체인 활성탄소섬유 표면에 형성된 것을 확인할 수 있다(Lim et al. 2016). 또한, Table 3의 질소원소에 대한 정량분석을 바탕으로 질소를 포함한 작용기의 면적을 계산한 결과, 60-ANF-HT (14030) > 60-ANF-T (10394) > 60-ANF-H (6443.6) > 60-ANF (5906.6) 순으로 나타났다. 따라서, 루이스 염기성을 갖는 작용기가 활성탄소섬유 표면에 도입됨으로써, 약산성인 이산화탄소와의 산-염기 반응을 유도하여, 이산화탄소 분자에 대한 흡착선택도를 향상시키는 중요한 활성 흡착점으로 작용한 것으로 사료된다.

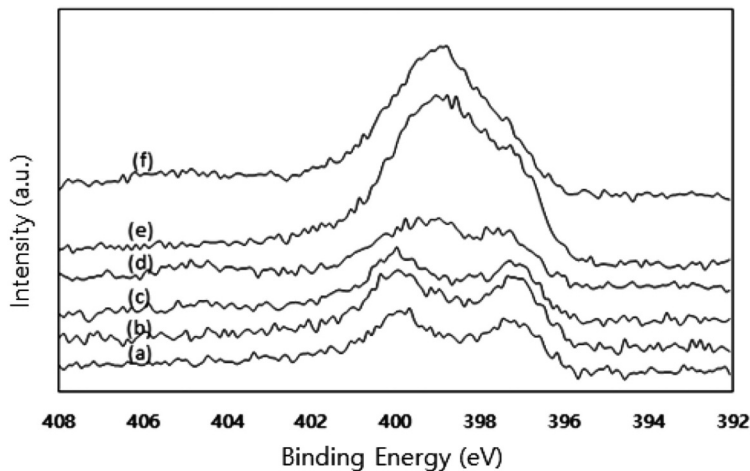


Figure 2. XPS N_{1s} spectrum of ammonia treated activated carbon nanofibers: (a) 30-ANF, (b) 60-ANF, (c) 90-ANF, (d) 60-ANF-H, and (e) 60-ANF-T, (f) 60-ANF-HT.

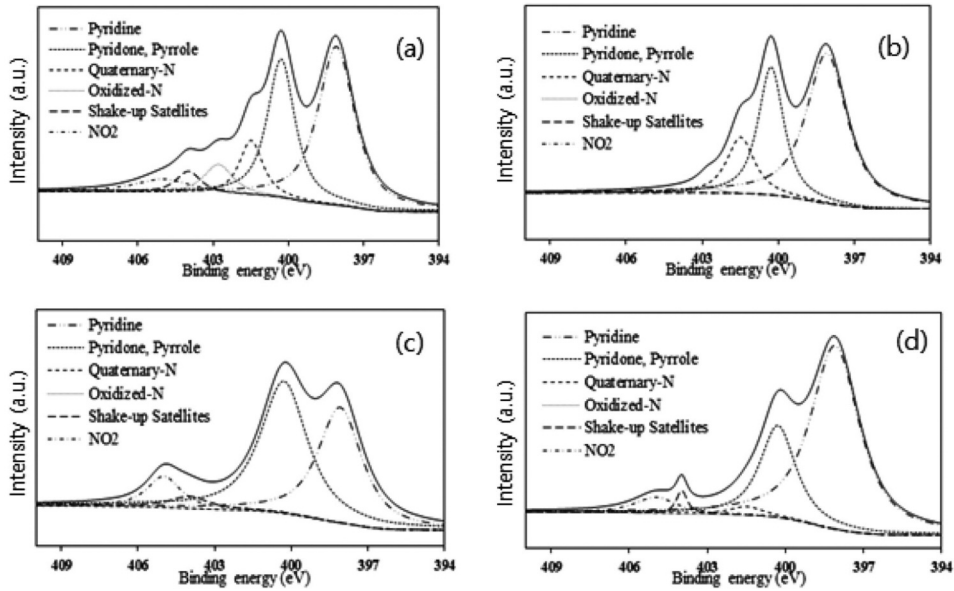


Figure 3. High resolution fitted XPS N_{1s} spectra of the activated carbon fiber samples: (a) 60-ANF, (b) 60-ANF-T, (c) 60-ANF-H, and (d) 60-ANF-HT.

2. 이산화탄소의 흡착능 평가

본 연구는 화학적으로 개질된 활성탄소섬유의 3,000 ppm 저농도 이산화탄소에 대한 흡착능을 평가하고자 하였다. Figure 4는 상온에서 각 시료의 이산화탄소 흡착량을 분석한 결과이다. 활성화 시간의 연장, 즉, 흡착제의 비표면적 및 총 세공부피의 증가에 따라, 활성탄소섬유의 이산화탄소 흡착능은 0.151 mmol/g (30-ANF)에서 0.238 mmol/g(90-ANF)으로 증가하였다. 또한, 활성탄소섬유의 흡착능은 비

표면적과 세공부피에 의해서 뿐만 아니라 화학적 조성에 의해서도 결정된다(Lim et al, 2012). 따라서, TEPA로 함침된 흡착제의 비표면적이 감소되었지만, 이산화탄소의 흡착능은 어느 정도 증가한 것으로 나타났다. 특히, HNO₃와 TEPA에 의해 연속적으로 개질된 시료들은 가장 높은 흡착능을 갖는 것으로 확인할 수 있었다. 흡착제 30-ANF-T와 60-ANF-T의 이산화탄소 흡착량은 각각 0.159와 0.207 mmol/g 인 반면, HNO₃와 TEPA에 의해 연속적으로 개질

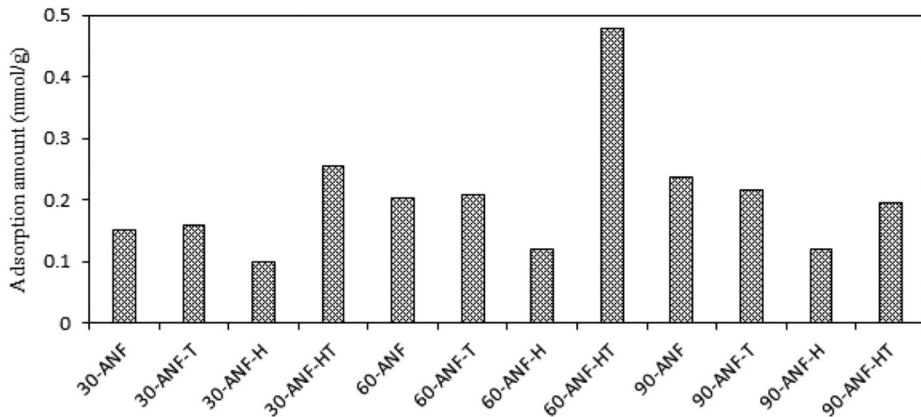


Figure 4. CO₂ adsorption amounts of test ANF samples.

Table 4. Comparison of CO₂ (3,000 ppm) adsorption capacities (q) of this study with those from other references

Support	Pre-treatment	Amine Modification	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} /V _{total} (%)	q (mmol/g)	Reference
Granular AC		NH ₃ , H ₂ O	1342.5		0.023	Lim et al. 2012
AC	O ₃ /UV-C	NH ₃ gas	1291.3	81.8	0.340	Adelodun et al. 2014a
AC	KOH	NH ₃ gas	655.0	78.9	2.030	Adelodun et al. 2014b
AC		NH ₃ gas	1270.7	83.3	0.025	Adelodun et al. 2016
	Ca(NO ₃) ₂	NH ₃ gas	1194.7	79.2	0.230	
AC		MEA*	2.3	20.0	1.080	Lim et al. 2016
ACF		NH ₃ gas	1293.0	85.0	0.400	Hwang et al. 2016
ACF	HNO ₃	TEPA	278.8	5.2	0.480	This Study

*MEA= Monoethanolamine.

된 흡착제 30-ANF-HT와 60-ANF-HT의 흡착량은 각각 0.209와 0.479 mmol/g으로 증가하였다. 이는 HNO₃ 산화개질에 의해 흡착제 표면에 산성작용기가 증가함으로, TEPA의 로딩량을 증가시켜 이산화탄소에 대한 흡착선택도와 흡착능을 증가시킨 것이다.

Table 4는 섬유상 흡착제의 표면 질소작용기를 증가시키기 위하여 여러 가지 조건으로 개질 실험을 한 연구들의 3,000 ppm 이산화탄소에 대한 흡착능 결과들을 비교·정리한 것이다. 모든 연구의 실험과정에서 사용된 흡착제 재료와 전처리방법은 각각 다른 것으로 조사되었지만, 아민 개질 방법은 습식함침방법과 고온열처리방법만을 선택한 것으로 조사되었다. 열처리방법의 경우, 모두 NH₃ 가스가 사용되었지만 흡착제의 비표면적과 세공부피에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. 고온에서 NH₃는 NH₂, NH, H 및 N과 같은 유리기로 분해되고, 흡착제 표면의 탄소를 공격하여 질소작용기를 형성한다 (Shafeeyan et al. 2010). 물리적 흡착과정에서 가장 중요한 영향을 미치는 흡착제의 비표면적을 조사한 결과, KOH로 전처리한 후, 아민개질된 흡착제의 비표면적이 가장 작았지만 이산화탄소의 흡착량은 제일 높은 것으로 분석되었다(Adelodun et al. 2014b). 습식함침법의 경우, 각 연구마다 다른 알칼리성 시약 (NH₃·H₂O, MEA 및 TEPA)을 사용하였으며, NH₃·H₂O로 개질된 흡착제는 비표면적이 높았지만 이산화탄소의 흡착량이 가장 낮은 것으로 조사되었다. MEA

와 TEPA는 비표면적과 미세공부피를 크게 감소시켰으나, MEA 함침된 흡착제의 이산화탄소 흡착량이 가장 큰 것으로 조사되었다.

3. 흡착 등온선 연구

일정한 온도조건에서 본 연구의 활성탄소섬유에 대한 이산화탄소 흡착량과 평형압력(또는 평형농도)과의 관계를 예측하기 위해, 각 시료별 모델식의 변수를 구하였다. 본 연구에서는 4가지 등온흡착모델을 적용하였다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델은 2가지 변수(parameter)를 사용하며, Sips모델과 Redlich-Peterson 모델은 3가지 변수를 사용하였다. Table 5에 등온흡착식을 이용하여 구한 변수를 각 모델별로 제시하였다. 본 연구에서 제조한 섬유상 흡착제의 이산화탄소 흡착은 가장 일반적인 Freundlich 모델과 비교하였다. 그러나, Freundlich 모델에서 예측되는 흡착량은 실제값 보다 높게 예측되었으며, 특히 P/P₀에서의 편차가 크게 나타났다. Redlich-Peterson 등온선은 Langmuir와 Freundlich 등온선을 특징으로 하는 하이브리드 등온선이며, g 값이 동일되면 Langmuir모델과 같고, g 값이 0에 가까우면 Freundlich모델과 같다. 등온흡착식을 통해 계산된 흡착량과 결정계수(coefficient of determination, R²)를 통해 각 모델 예측값의 정확도를 나타내었으며, Redlich-Peterson 모델이 비교적 실제값에 근접한 것으로 확인되었다.

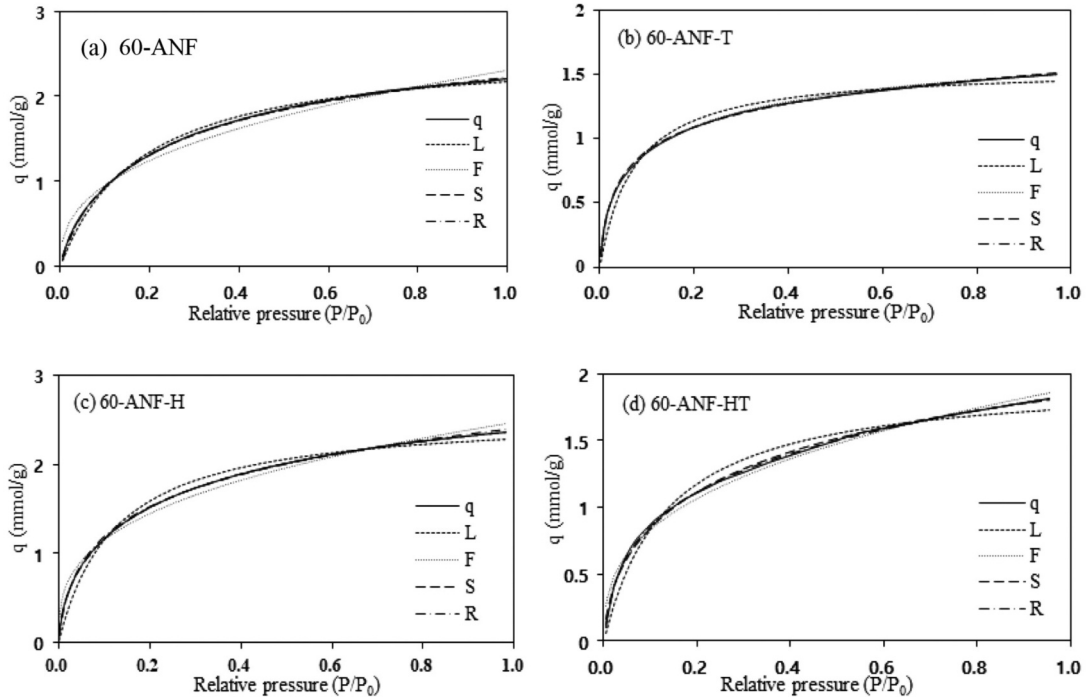


Figure 5. The CO₂ isotherm modeling of ANFs: (a) 60-ANF, (b) 60-ANF-T, (c) 60-ANF-H, and (d) 60-ANF-HT.

Table 5. Parameters of adsorption isotherm models

Adsorption Model	Parameter	60-ANF	60-ANF-T	60-ANF-H	60-ANF-HT
Langmuir (L)	q _{max}	2.78	1.50	2.51	1.98
	K _L	5.52	13.51	14.25	7.54
	R ²	0.9982	0.9779	0.9870	0.9959
Freundlich (F)	K _F	2.87	1.54	2.68	2.01
	n	3.06	3.84	3.78	0.35
	R ²	0.9946	0.9852	0.9886	0.9814
Sips (S)	Q _{max}	2.83	1.46	2.60	1.92
	K _S	3.02	1.89	3.14	3.07
	β _S	0.7826	0.6214	0.5842	0.5842
Redlich-Peterson (R)	R ²	0.9999	0.9967	0.9977	0.9999
	q _{max}	2.80	1.49	2.57	1.95
	K _R	2.97	1.57	2.57	2.07
	g	0.8521	0.8139	0.8293	0.7482
	R ²	0.9947	0.9959	0.9995	0.9997

IV. 결론

본 연구에서는 활성탄소섬유의 이산화탄소 흡착능을 향상시키기 위하여 HNO₃와 TEPA를 이용하여 흡착제 표면의 개질을 실시한 후, 질소 작용기를 증가

시키는 실험을 수행하였다. 활성탄소섬유 표면의 활성화 시간을 30분, 60분, 90분으로 달리하였으며, HNO₃와 TEPA의 함침 조건을 달리하면서 활성탄소섬유를 제조하였다. 제조 조건에 따른 섬유 표면의 물리적 특성을 분석한 결과, 활성화 시간이 증가할수록

비표면적과 세공부피가 증가함을 확인하였다. 활성화 시간이 30분에서 90분으로 길어짐에 따라, 비표면적은 $308.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $839.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 증가하였으며, 총 세공부피는 $7.882 \text{ cm}^3/\text{g}$ 에서 $27.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 증가하여, 이산화탄소 흡착에 유효한 미세공극들을 형성하였다. 질산산화처리는 흡착제 표면을 침식함으로써 균열이나 미세공극 등을 형성하여 다양한 산성작용기를 도입하였다. 특히, $-\text{COOH}$ 는 특정 조건에서 TEPA 분자와 반응하여 활성탄소섬유 표면에 고정되고, 질산으로 산화된 흡착제는 아민 로딩을 증가시킬 수 있어, 결과적으로 이산화탄소 흡착능을 향상시킬 수 있는 것으로 분석되었다. TEPA로 함침할 경우, 흡착제의 비표면적과 미세공부피가 크게 감소하였지만, 흡착량이 증가한 것은 활성탄소섬유 표면에서의 화학적인 흡착이 일어났기 때문인 것으로 판단되었다. 각 시료의 흡착등온선 모델을 분석한 결과, 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유의 흡착이 단일층 흡착 모델과 비교적 일치함을 확인할 수 있었다. 본 연구의 활성탄소섬유에 대한 60분간 활성화 과정과 HNO_3 와 TEPA로 함침처리 등의 일련의 과정을 거친 흡착제(60-ANF- HNO_3 -TEPA)의 저농도 (0.3%) 이산화탄소(N_2 가스와의 혼합)의 흡착능이 가장 우수한 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 실내공기 오염물질의 평가지표인 이산화탄소 저감처리 방법으로 활용될 수 있으리라 사료된다.

사사

본 연구는 한국연구재단(과제번호: 2019M3E7A1113077)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

References

- Adelodun AA, Lim YH, Jo YM. 2014a. Effect of UV-C on pre-oxidation prior amination for preparation of a selective CO_2 adsorbent. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 105: 191-198.
- Adelodun AA, Lim YH, Jo YM. 2014b. Stabilization of potassium-doped activated carbon by amination for improved CO_2 selective capture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108: 151-159.
- Adelodun AA, Jo YM. 2013. Integrated basic treatment of activated carbon for enhanced CO_2 selectivity. *Applied Surface Science*. 286(1): 306-313.
- Chiang YC, Chen YJ, Wu CY. 2017. Effect of relative humidity on adsorption breakthrough of CO_2 on activated carbon fibers. *Materials*. 10(11): 1296.
- Chingombe P, Saha B, Wakeman RJ. 2005. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*. 43(15): 3132-3143.
- Han Y, Li R, Bruckner C, Vadas TM. 2018. Controlling the surface oxygen groups of polyacrylonitrile-based carbon nanofiber membranes while limiting fiber degradation. *Journal of Carbon Research*. 4(3): 40.
- Houshmand A, Wan Daud WMA, Shafeeyan MS. 2011. Exploring potential methods for anchoring amine groups on the surface of activated carbon for CO_2 adsorption. *Separation Science and Technology*. 46(7): 1098-1112.
- Hwang SH, Kim DW, Jung DW, Jo YM. 2016. Impregnation of nitrogen functionalities on activated carbon fiber adsorbents for low-level CO_2 capture. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*. 32(2): 176-183. [Korean Literature]
- Jiao J, Cao J, Xia Y, Zhao LZ. 2016. Improvement of adsorbent materials for CO_2 capture by amine functionalized mesoporous silica with

Adelodun AA, Lim YH, Jo YM. 2014a. Effect of UV-C on pre-oxidation prior amination for preparation of a selective CO_2 adsorbent. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

- worm-hole framework structure. *Chemical Engineering Journal*. 306(15): 9-16.
- Lim G, Lee KB, Ham HC. 2016. Effect of N-containing functional groups on CO₂ adsorption of carbonaceous materials: A density functional theory approach. *The Journal of Physical Chemistry*. 120(15): 8087-8095.
- Lim HH, Lim YH, Jo YM. 2012. Characterization of AC-based adsorbents for CO₂ capture. *Journal of Korean Society for Indoor Environment*. 9(1): 9-18. [Korean Literature]
- Lim HY. 2014. CO₂ capture using amino acid salts and fixation by alkali aqueous solution. Ph.D. dissertation. Kyung Hee University, Seoul. [Korean Literature]
- Lim YH, Adelodun AA, Kim DW, Jo YM. 2016. Surface impregnation of glycine to activated carbon adsorbent for dry capture of carbon dioxide. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. 10(2): 99-113.
- Mahardiani L, Saputro S, Baskoro F, Zinki NM, Taufiq M. 2019. Facile synthesis of carboxylated activated carbon using green approach for water treatment. *IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering*. 578: 012003.
- Masoud JL, Soheil K, Abdelhamid S. 2019. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle. *Chemical Society Reviews*. 48(12): 3320-3405.
- Nausika Q, Plaza MG, Rubiera F, Pevida C. 2016. Water vapor adsorption on biomass based carbons under post-Combustion CO₂ capture conditions: Effect of post-treatment. *Materials*. 9(5): 359.
- Pascal D, Robert S, Saskia H. 2018. Non-linear thermogravimetric mass spectrometry of carbon materials providing direct speciation separation of oxygen functional groups. *Carbon*. 130: 614-622.
- Plaza MG, Pevida C, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ. 2007. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*. 86(14): 2204-2212.
- Rao N, Wang M, Shang ZM, Hou YW, Fan GZ, Li JF. 2018. CO₂ adsorption by amine-functionalized MCM-41: A comparison between impregnation and grafting modification methods. *Energy Fuels*. 32(1): 670-677.
- Rajagopalan R, Balakrishnan A. 2018. *Innovations in Engineered Porous Materials for Energy Generation and Storage Applications*. CRC Press. 116.
- Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M, Gamez-Serrano V, Alvarez PM, Alvim-Ferraz, MCM, Dias JM. 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications: An overview. *Journal of Hazardous Materials*. 187(1-3): 1-23.
- Ros TG, Dillen AJ, Geus JW, Koningsberger DC. 2002. Surface Oxidation of Carbon Nanofibres. *A European Journal*. 8(5): 1151-1162.
- Satish U, Mendell MJ, Shekhar K, Hotchi T, Sullivan D, Streufert S, Fisk WJ. 2012. Is CO₂ an indoor pollutant? Direct effects of low-to-moderate CO₂ concentrations on human decision-making performance. *Environmental Health Perspectives*. 120(12): 1671-1677.
- Shafeeyan MS, Wan Daud WMA, Houshmand A, Shamiri A. 2010. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 89(2): 143-151.

- Thakur VK, Thakur MK. 2015. *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications*, CRC Press LCC.
- Tiwari S, Bijwe J, Panier S. 2011. Tribological studies on Polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment. *Wear*. 271(9-10): 2252-2260.
- Tran MQ, Ho KC, Kalinka G, Shaffer SP, Bismarck A. 2008. Carbon fibre reinforced poly(vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fiber/polymer adhesion. *Composites Science and Technology*. 68(7): 1766-1776.
- Vehvilainen T, Lindholm H, Rintamaki H, Paakkanen R, Hirvonen A, Niemi O, Vinha J. 2016. High indoor CO₂ concentrations in an office environment increases the transcutaneous CO₂ level and sleepiness during cognitive work. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 13(1): 19-29.
- Vinke P, van der Eijk M, Verbree M, Voskamp AF, van Bekkum H. 1994. Modification of the surfaces of a gas-activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia. *Carbon*. 32(4): 675-686.
- Wang JT, Wang M, Li WC, Qiao WM, Long DH, Ling LC. 2015. Application of polyethylenimine-impregnated solid adsorbents for direct capture of low-concentration CO₂. *The Global Home of Chemical Engineers*. 61(3): 972-980.
- Wang XF, Li B. 2014. *Electrospun nanofibrous sorbents and membranes for carbon dioxide capture*, in *Electrospun Nanofibers for Energy and Environment Applications*. Edited by Ding, B., Yu, J. Y., Springer, Berlin. 249-263.
- Ye Q, Jiang JQ, Wang CX, Liu YM, Pan H, Shi Y. 2012. Adsorption of low-concentration carbon dioxide on amine-modified carbon nanotubes at ambient temperature. *Energy Fuels*. 26(4): 2497-2504.
- Yu J, Chuang SSC. 2017. The role of water in CO₂ capture by amine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 56(21): 6337-6347.
- Zhang X, Pei X, Jia Q, Wang Q. 2009. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites. *Applied Physics A*. 95(3): 793-799.