

## 活性炭의 表面 構造 變化에 따른 吸着 特性 研究

김정렬, 서문원, 신창호, 김영호, 이근희, 지상운  
한국인삼연초연구원

### Adsorption properties of surface - modified activated carbon

Chung Ryul Kim, Moon Woen Seo, Chang Ho Shin, Young HoH Kim,  
Keun Hoi Lee and Sang Un Ji

*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejeon 305 - 345, Korea*

**ABSTRACT** : Relationships between surface structure and adsorption properties of smoke components were investigated in surface - modified and un - modified activated carbon filter cigarettes. Commercially available activated carbon was treated with nitric acid and hydrogen peroxide as oxidant, and their pore volume, surface structure, BET surface area, pore type and size were studied. BET surface area and pore volume were decreased by nitric acid treatment, but median pore diameter was 8.1 Å, which showed better development of pore compared with that of un - modified activated carbon, 6.9 Å.

In case of hydrogen peroxide treatment, BET surface area and pore volume were increased. Their pore was found to be a slit type based on V - t plot analysis.

Neutralization capacities for bases of different strength (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOEt and NaOH) showed that the majority of the acidic surface groups are of weak acidity.

Modification of the activated carbon surface led to a slight change in adsorption properties when analyzing the smoke of triple - filter cigarette with surface - modified activated carbon.

#### 서 론

흡연과 건강에 관한 관심이 날로 증가하면서 담배 산업은 보다 덜 해로운 담배 개발을 위하여 많은 연구를 수행해 왔다. 그 중의 하나가 필터에 흡착제를 첨가하여 담배 연기중 유해성분을 흡착 제거시키는 방법이다. 흡착제의 흡착특성은 비표면적, 동공부피

그리고 동공크기등에 의존할뿐 아니라 흡착제의 표면 화학 구조에 따라서도 유기화합물의 흡착특성이 다르다.<sup>1-4, 9, 17-20</sup> Holmes<sup>12</sup>, Radovic<sup>21</sup>, Hall 등<sup>13-14</sup>, Goworek<sup>10</sup> 등의 연구 결과에 의하면 활성탄의 표면구조가 흡착효과에 중요한 인자임을 보고 하였으며, Dacey<sup>7</sup>의 연구 결과를 보면 제조된 활성탄은 화학 흡착에 의해서 많은 양의 산소와 수소를 포함하는

\* 연락저자 : 김정렬. 305 - 345. 대전직할시 유성구 신성동 302, 한국인삼연초연구원

Corresponding Author : Chung Ryul Kim, *Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, 320 Shinsong - Dong, Yusong - Ku, Taejeon City 305 - 345, Korea.*

것으로 보고 하였다. Boehm<sup>6)</sup>과 Ramos등<sup>22)</sup>은 수분 흡착 또는 aging에 의해서 활성탄 표면에 카복실 작용기, 페놀성 히드록실 작용기 그리고 카보닐 작용기등이 존재할 수 있음을 보고하였다. 특히, Asakawa와 Ogino<sup>5)</sup>는 기체흡착에 있어 페놀의 흡착량은 표면 산소의 증가에 따라 증가한다고 보고한 바 있다. 그렇지만 담배 필터에 이용되고 있는 활성탄을 보면 표면 화학 구조에는 큰 관심을 보이지 않고 있다. 특히, 담배 연기 성분은 산성, 염기성 및 중성의 성분들이 복합적으로 존재하므로 어떤 성질의 활성탄이 유해성분 제거에 효과적인 것인지에 대해서는 아직 연구된 결과가 발표되어 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 활성탄을 산화제로 처리하여 이들 활성탄의 물리적 성질을 분석하고 활성탄 표면에 존재하는 작용기를 정량적으로 분석하여 담배 연기 성분중 카복실 화합물과 페놀 화합물 흡착에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

## 재료 및 방법

본 연구에 사용된 활성탄은 (주)동양탄소의 담배 필터용 제품(Coconut base, 16 × 35메쉬)를 원료 시료로 하였다. 원료 시료를 끓는 물로 세척하여 120℃에서 18시간 건조시켰으며 (AC-H<sub>2</sub>O), 표면 구조 변화를 위하여 원료 시료에 13.2N 질산을 처리하여 1시간 끓인 후 끓는 물로 세척하고 120℃에서 18시간 건조 하였다(AC-HNO<sub>3</sub>). 또한 31% 과산화수소를 처리 1일간 방치한 다음 끓는물로 세척 후 역시 120℃에서 18시간 건조시켰다(AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

각 활성탄의 비표면적, 동공부피등 물리적 특성은 미국 Micromeritics 사의 ASAP 2000으로 분석하였으며, 활성탄의 산도 및 표면 작용기의 정량은 Boehm의 방법<sup>16)</sup>에 따라 분석하였다. 즉 0.1N NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> 및 NaOEt의 수용액을 제조하고 100 ml 삼각 플라스크에 2g의 활성탄을 평량하여 넣은 후 상기 수용액 65ml을 가하여 25℃에서 1일 진탕시킨 후 25℃의 항온조건에서 96시간 방치 평형에 이르게 하였다.

활성탄을 여과시킨 후 여액 50ml를 정확히 취하여 염기 소비량을 0.1N HCl용액으로 역적정하여 측정하였으며 측정치로 부터 활성탄 표면 작용기의 당량수를 계산 하였다.

담배 연기중 카복실 화합물과 페놀 화합물의 흡착능을 분석하기 위하여 이들 활성탄을 이용하여 삼중 필터를 만들어 담배를 제조하였으며 담배 연기중의 카복실 화합물과 페놀화합물의 이행량을 정량하였다<sup>16)</sup>

## 결과 및 고찰

### 1. 산화제 처리에 의한 물리적 특성 변화

원료 시료를 산화제인 질산과 과산화수소로 처리한 후 각 시료의 물리적 특성을 조사하였다(Table 1).

BET 비표면적을 보면 산화제 처리전의 비표면적은 1055m<sup>2</sup>/g 수준이었으나, 끓는물로 세정한 시료는 1114m<sup>2</sup>/g이었으며 31% 과산화수소를 처리하였을 경우는 1176m<sup>2</sup>/g으로 증가되는 결과를 보였다. 특히 미세동공에 의한 비표면적이 증가되었으며 동공부피

Table 1. Physical properties of surface - modified activated carbon

Samples	BET SSA <sup>a)</sup> (m <sup>2</sup> /g)		Pore Volume (cc/g)		Median pore diameter <sup>b)</sup> (Å)	Ash content <sup>c)</sup> (%)
	Total	Micro	Total	Micro		
Commercial	1055	1031	0.428	0.397	6.9	4.6
AC-H <sub>2</sub> O	1114	1091	0.445	0.395	6.8	4.0
AC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1176	1146	0.478	0.435	6.9	4.0
AC-HNO <sub>3</sub>	916	889	0.413	0.374	8.1	2.9

a) By N<sub>2</sub>, BET method

b) Horvath-Kawazoe method<sup>15)</sup>

c) The ash content was determined with a porcelain crucible, in air.

역시 과산화수소로 산화시키므로써 증가되었다. 동공크기는 처리전 6.9 Å에 대해 AC-H<sub>2</sub>O와 AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 활성탄의 경우 같은 크기를 보여주었다. 한편 강산화제인 13.2N 질산을 처리 하므로써 AC-HNO<sub>3</sub>의 BET 표면적은 916m<sup>2</sup>/g으로 처리전 1055m<sup>2</sup>/g에 비하여 감소되었고 동공부피 역시 감소된 결과를 나타내었다. 동공크기를 비교해 보면 처리전 6.9 Å에 비하여 8.1 Å으로 동공크기가 증가하는데 이는 강산화제에 의하여 활성탄 동공간의 벽(cell wall)이 파괴되었기 때문이라 생각된다.

처리전 시료와 AC-HNO<sub>3</sub> 활성탄의 N<sub>2</sub> 흡탈착등은 시험결과를 Fig.1에 제시하였다. AC-H<sub>2</sub>O와 AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 활성탄에 대한 N<sub>2</sub> 흡탈착등은곡선 역시 같은 경향의 흡탈착 특성을 나타내었다. 이들의 N<sub>2</sub> 흡탈착등은곡선을 보면 Brunauer<sup>11)</sup>의 type I 또는 IUPAC 분류상의 H<sub>4</sub> type에 속함을 알 수 있다. 이러한 등

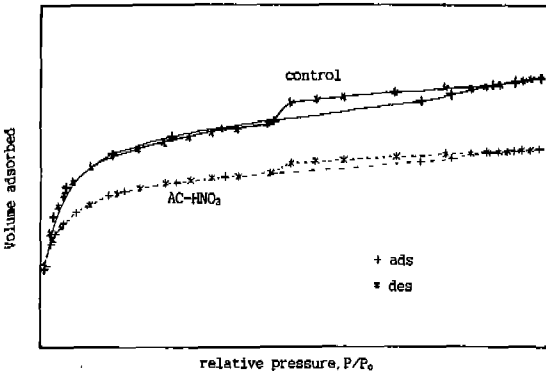


Fig.1 Adsorption isotherm of N<sub>2</sub> on surface-modified activated carbon

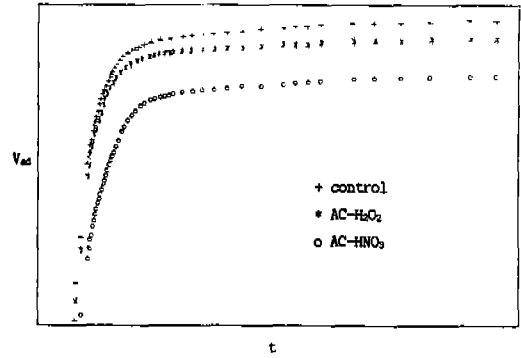


Fig.2 V-t plot of surface-modified activated carbons. Vad is amount of adsorbate adsorbed by the g of adsorbent under the standard condition. t shows the statistical width(Å).

온곡선을 나타내는 흡착제들의 동공 형태는 일반적으로 "Slit-shaped pore"를 갖는 것으로 알려져 있어 본 연구에 사용된 활성탄의 동공형태는 일단 Slit-shaped pore라고 추정할 수 있었다. 다시 동공형태를 확인하기 위하여 V-t plot를 하여 그 결과를 Fig.2에 나타내었다.

de Boer의 이론<sup>12)</sup>에 의하면 V-t plot에서 직선으로부터 음의 편차를 나타낼 경우 흡착제는 Slit-shaped pore를 갖는다고 하였다. Fig.2에 나타낸바와 같이 본시험에 이용된 활성탄에 대하여 V-t plot를 한 결과 직선으로 부터 음의 편차를 보여주었으며 이 역시 Slit-shaped pore라는 사실을 뒷받침해 준다.

## 2. 표면 산도 및 작용기 정량

활성탄의 산도 (surface acidity)와 표면작용기(su-

Table 2. Surface acidities of modified activated carbon samples

Samples	Base consumption (meq/g)				Surface group (meq/g) <sup>a)</sup>				
	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	NaOEt	I	II	III	IV	Total
Commercial	—	—	0.043	0.043	—	—	0.043	—	0.043
AC-H <sub>2</sub> O	.	.	0.042	0.042	—	—	0.042	—	0.042
AC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.007	0.012	0.073	0.073	0.007	0.005	0.061	—	0.073
AC-HNO <sub>3</sub>	0.148	0.154	0.361	0.367	0.148	0.006	0.207	0.006	0.367

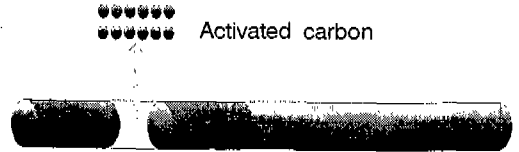
a). I : Carboxyl group. II : Carboxyl group that occurs as a lactone.

III : Phenolic hydroxyl group. IV : Carbonyl group that reacts with the carboxyl group II to form the lactone (or lactol)

rface functional group)를 Boehm의 방법에 의해 분석하여 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면 산화제 처리 활성탄의 표면 산도는 AC-HNO<sub>3</sub> > AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > Commercial, AC-H<sub>2</sub>O의 순으로 감소하고 있으며 AC-H<sub>2</sub>O와 처리전의 활성탄 표면 산도는 0.04 meq/g으로 분석되었고 주로 페놀성 히드록실 작용기가 존재하는 것으로 나타났으며 AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 경우는 표면 산도가 0.073 meq/g으로 약간의 증가를 보이며 I, II 형태의 카복실 작용기가 형성되어 있음을 보여 주었다. 그러나 강 산화제인 질산을 처리 했을 경우 표면 산도가 0.367 meq/g으로 처리전 시료에 비하여 높은 산도를 보이고 있으며 I 형태의 카복실 작용기가 0.148 meq/g, II 형태의 카복실 작용기 0.006 meq/g, 페놀성 히드록실 작용기가 0.207 meq/g으로 처리전에 비해 여러가지 형태의 표면 산화물을 내포하고 있으며 특히, 카보닐 형태(IV)의 표면 산화물이 0.006 meq/g을 나타내었다. 이러한 결과는 산화제 처리에 의하여 활성탄의 표면이 상당히 산화되었음을 보여 주었다.

### 3. 연기성분 흡착

활성탄을 삼중필터의 빈 공간에 약 150mg수준으로 충전시키고 담배를 제조(Fig.3)한 후 Fig.3에 제시한 조건으로 담배를 선별하여 표준조건하에서 연소시켜 이들의 카복실 화합물과 페놀 화합물 이행량을 분석 Table 3.4에 제시하였다. Table 3를 보면 산화제 처리전의 활성탄을 이용하여 제조된 담배의 경우 포름알데히드 이행량은 2.8 µg/cig, 아세트알데히드는 389 µg/cig, 아세톤 246 µg/cig, 아크로레인 26 µg/cig 수준의 이행량을 보여 주었으며 AC-H<sub>2</sub>O의 경우



#### Conditions

- \* Amount of carbon : 150 ± 5 mg
- \* Weight : 940 ± 10 mg
- \* Pressure Drop : 110 ± 3 mmH<sub>2</sub>O
- \* Tip Paper : Non-Porous

Fig.3 Triple Filter's Cigarette

포름알데히드, 아세트알데히드, 아세톤, 아크로레인의 이행량은 1.3, 137, 99, 15 µg/cig으로 이행량이 상당히 감소된 결과를 나타내었다. 한편 산화제인 질산을 처리한 AC-HNO<sub>3</sub>는 10.1, 868, 586, 56 µg/cig 수준으로 처리전에 비하여 상당량의 카복실 화합물이 이행된 결과로 분석되었다.

Table 4에 제시한 페놀 화합물의 이행량을 살펴 보면 카복실 화합물 이행량과는 달리 페놀, 3,4- 그리고 2,6-dimethyl phenol를 제외하고는 AC-H<sub>2</sub>O, AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 AC-HNO<sub>3</sub>에서 약간 증가된 이행량을 나타내었다.

카복실 화합물과 페놀 화합물의 이행량을 활성탄 표면 산도와 관련하여 분석해 보았다. Fig.4는 카복실 화합물중의 아세트알데히드 이행량과 활성탄 표면 산도와와의 관계를 도식화 한 것인데 표면 산도가 증가함에 따라 아세트알데히드 이행량은 증가된 결과를 보인다. 즉, 활성탄 표면 산도가 증가할수록 아세트

Table 3. Quantitative determination of semivolatile compounds delivered from cigarette with the surface - modified activated carbon

Samples	Formal - dehyde (µg/cig)	Acetal - dehyde (µg/cig)	Acetone (µg/cig)	Propion aldehyde (µg/cig)	Acrolein (µg/cig)
Commercial	2.8	389	246	91	26
AC-H <sub>2</sub> O	1.3	137	99	47	15
AC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.2	203	140	50	11
AC-HNO <sub>3</sub>	10.1	868	586	221	56

Table 4. Quantitative determination of phenols delivered from cigarette with the surface - modified activated carbon

Samples Compounds	Unit (μg/cig)	Commercial	AC - H <sub>2</sub> O	AC - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	AC - HNO <sub>3</sub>
Phenol	〃	7.7	5.0	7.8	10.1
p - Cresol	〃	11.6	13.0	14.5	15.6
3,4 - Dimethyl phenol	〃	1.5	1.4	1.5	2.1
2,6 - Dimethyl phenol	〃	7.7	3.6	3.6	4.9
3 - ethyl phenol	〃	0.8	0.9	0.9	1.3
Catechol	〃	24.6	27.7	25.8	32.2
Hydroquinone	〃	17.9	22.3	19.8	25.5

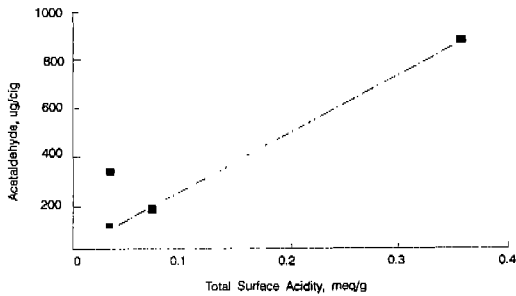


Fig.4 The relationship between the amount of acetaldehyde delivered from cigarette smoke and the total surface acidity of the surface - modified activated carbon

알데히드 흡착능은 감소되는 현상을 보여 주고 있다. 페놀 화합물 이행량과 활성탄 표면 산도에 대한 도식을 fig.5에 제시하였다.

활성탄 표면 산도에 따른 페놀 화합물 이행량 관계는 Fig.4에 제시한 활성탄 표면 산도에 따른 아세트알데히드 이행량 관계의 경우와는 큰 차이를 보이고 있으며 표면 산도가 증가됨에 따라서 페놀 화합물중 카티콜의 이행량이 아주 완만한 상태로 증가됨을 보인다. 즉 페놀 화합물의 흡착능은 표면 산도가 증가함에 따라서 큰 흡착효과를 나타내지 않고 있다. Fig.6,7에 활성탄 표면 작용기중 페놀성 히드록실 작용기와 카복실 화합물 및 페놀 화합물과의 이행량 관계를 도식화하여 제시하였다.

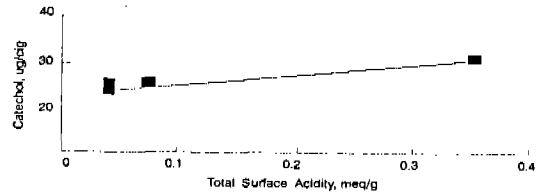


Fig.5 The relationship between the amount of catechol delivered from cigarette smoke and the total surface acidity of the surface - modified activated carbon

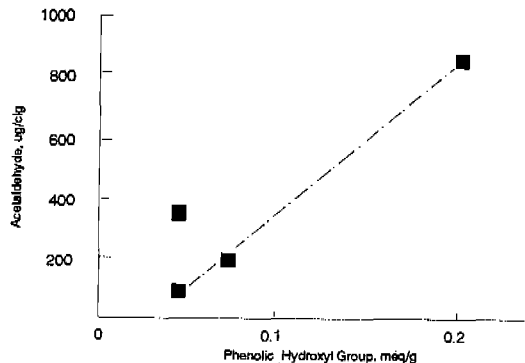


Fig.6 The relationship between the amount of acetaldehyde delivered from cigarette smoke and the phenolic hydroxyl group of the surface - modified activated carbon

Fig.4.5에 제시한 표면 산도와 카복실 화합물 및 페놀 화합물 이행량의 관계에서와 같은 경향을 보여주며 표면 페놀성 히드록실 작용기가 많아 질수록 카복실 화합물 흡착능은 현저히 감소되며 페놀 화합물의 흡착능은 페놀성 히드록실 작용기 양과 큰 상관성을 보여 주지 않고 있다.

위의 이러한 결과는 기체상에서의 페놀 흡착성은 활성탄 표면 산도가 증가할 수록 흡착능이 증가한다고 보고한 Asakawa와 Ogino<sup>18)</sup>의 연구결과와는 상반되는 결과를 보여주고 있는데 이는 다음과 같이

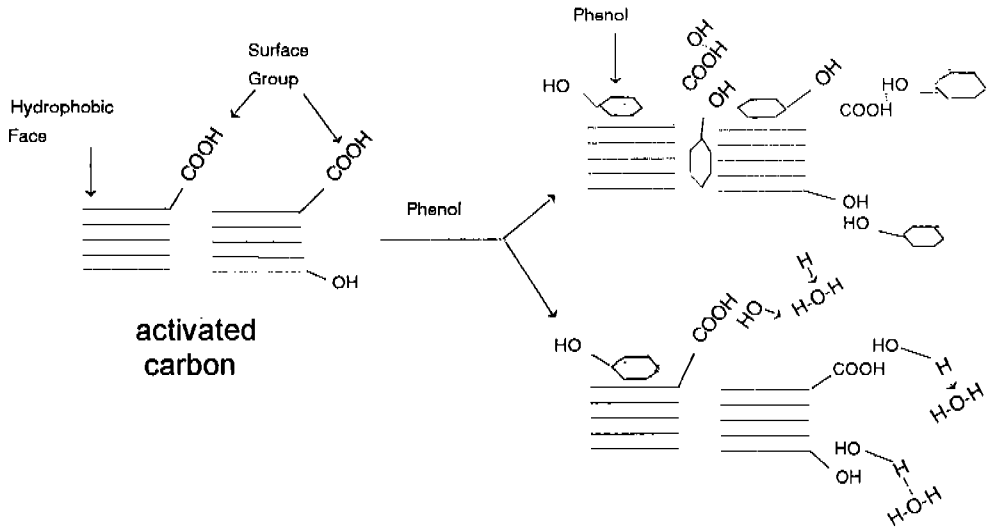


Fig.8 A model of the adsorption mechanism between activated carbon and phenol

설명할 수 있다. 즉 담배 연기중에는 상당량의 수분이 내포되어 있다. 그러므로 이들 수분이 Fig.8에 제시한 모델 메카니즘 처럼 페놀을 흡착할 수 있는 미세동공을 일부 점유하며 또한 활성탄의 표면 작용기와 물 분자간에 수소결합을 이루어 그 만큼 담배 연기 중의 페놀이 물리흡착 또는 화학흡착할 수 있는 자리를 잃게 되기 때문에 기체상에서 페놀만이 존재하는 경우보다 흡착능이 다소 감소되는 것으로 추정된다.

### 결 론

활성탄을 산화제인 질산 및 과산화수소로 처리하므로써 활성탄 표면 산도를 증가 시킬 수 있었으며

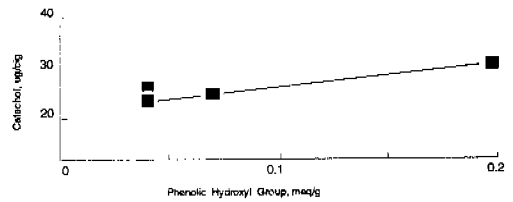


Fig.7 The relationship between the amount of catechol delivered from cigarette smoke and the phenolic hydroxyl group of the surface - modified activated carbon

끓는 물로 세정 또는 과산화수소를 처리할 경우 BET 비표면적이 증가되며 동공부피 역시 약간 증가된 결과를 얻었다. 그러나 강 산화제인 질산을 처리하면 미세동공간의 세포벽이 파괴되어 동공이 커지며 이로 인해 비표면적이 상대적으로 감소되는 것으로 생각 된다.

활성탄을 산화제로 처리하면 산화에 의해 표면 산도가 증가하게 되는데 이때 카복실 작용기 및 페놀성 히드록실 작용기가 다른 작용기들 보다 많이 발달된다. 활성탄 표면 산도에 따른 담배 유해 연기중 카복실 화합물과 페놀 화합물의 흡착능 시험에서 표면 산도가 증가함에 따라서 카복실 화합물 흡착능은 감소되는 경향을 보여 주었다. 그러나 페놀 화합물 흡착능에 대해서는 활성탄의 표면 산도의 영

량이 그다지 크지 않았다.

활성탄 표면은 산소의 화학흡착과 수분의 흡착에 의해 산도를 나타낼수 있을 뿐 아니라 염기성 작용기도 함께 공유할 수 있는데 위 실험 결과에 의하면 활성탄의 표면 산도가 낮은 활성탄을 이용하므로써 담배 연기 성분중 카복실 화합물 흡착능을 향상시킬 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

이 외에 활성탄 표면 산도에 따른 담배 연기 성분 흡착에 관해서는 계속 연구해야 할 과제이다.

### Reference

- 1) Abe, I., K. Hayashi and M. Kitagawa (1976) 油化學 25, 145
- 2) Abe, I., K. Hayashi and M. Kitagawa (1977) 油化學 26, 355
- 3) Asakawa, T., K. Ogino, K. Yamabe and H. Takahashi (1982) 油化學, 31 : 38 - 41
- 4) Asakawa, T and K. Ogino (1984) 油化學, 33 : 384 - 386
- 5) Asakawa, T and K. Ogino (1984) J. Colloid and Interface Sci., 102 : 348 - 355
- 6) Boehm, H.P (1966) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5 : 533 - 622
- 7) Dacey, J.R (1976) Solid - Gas Interface, ed by E.A. Flood, Marcel Dekker, New York, Vol.2, P. 1007, P 1012
- 8) de Boer, J.H (1958) "The structure and properties of porous materials", Butterworth, London
- 9) Giusti, D.M., R.A. Conway and C.T Lawson (1974) J. Water Pollut. Control Fed., 46 : 947 - 965
- 10) Goworek, J., S. Biniak, J. Kazmierczak and A. Swiatkowski (1992), 5th Int. Carbon Conference, Essen, German, P - C, 5 : 325 - 327
- 11) Gregg, S.J and K.S.W. Sing (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., p.195, Academic Press, London, England
- 12) Hall, C.R and R.J. Holmes (1991) Carbon, 30 : 173 - 176
- 13) Hall, C.R and R.J. Holmes (1990) J. Colloids and Surface, 58 : 339 - 351
- 14) Hall, C.R, R.J. Holmes, I.W. Lawston and M.W. Smith (1992) 5th Int. Carbon Conference, Essen, German, C6 : 256 - 258
- 15) Horvath, G and K. Kawagoe Jpn., (1983) 18 : 470
- 16) 한국인삼연초연구소 (1990) 담배연구보고서, 571 - 610
- 17) Ogino, K., K. Aibara, M. Otsuka and H. Takahashi (1979) 油化學, 28 : 19 - 25
- 18) Ogino, K., K. Aibara, M. Otsuka and H. Takahashi (1979) 油化學, 28 : 26 - 28
- 19) Ogino, K., T. Asakawa, K. Yamabe and H. Takahashi (1982) 油化學, 31 : 27 - 30
- 20) Puri, B.R., S.S. Bhardwaj and U. Gupta (1976) J. Indian Chem. Soc., 23 : 1095 - 1098
- 21) Radovic, L.R (1992) 5th Int. Carbon Conference, Essen, German, 24 - 26
- 22) Ramos, M.A., V.G. Serrano, A.J. Lopez Peinado and C. Valenzudla - Calahorro (1992), 5th Int. Carbon Conference, Essen, German, P - C20 : 337 - 339