

금속 처리된 활성탄소의 흡착과 항균특성

오원춘 · 김범수 · 이영훈 · 김종규* · 김명건* · 고영신**

한서대학교 화학과

*단국대학교 화학과

**서울교육대학교 탄소화학연구소

(1998. 3. 5 접수)

Adsorption and Antibacterial Properties of Metal Treated Activated Carbon

Won-Chun Oh, Bum-Soo Kim, Young-Hoon Lee, Jong-Gyu Kim*

Myung-Kun Kim*, Young-Shin Ko**

Department of chemistry, Hanseo university, Seosan 356-820, Korea

*Department of chemistry, Dankook university, Cheonan 330-714, Korea

**Institute of carbon chemistry, Seoul national university of education, Seoul 137-742, Korea

(Received March 5, 1998)

요 약: 활성탄의 특성을 이용하여 상업적으로 문제시되고 있는 수질 및 공기 정화용 항균성 Ag-활성탄을 제조하여 질소 흡착 특성, 표면구조 및 박테리아 저항성에 대하여 조사하였다. 높은 비표면적을 가진 활성탄에 대하여 AgNO_3 을 사용하여 Ag-활성탄을 제조하였다. AgNO_3 몰농도에 따라 침적된 Ag-활성탄의 비표면적 값은 $740\text{-}1112.2\text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 분포하고 있었으며, AgNO_3 몰농도가 증가함에 따라 비표면적이 작아지는 경향을 나타내어 흡착된 Ag가 원료 활성탄의 표면구조에 영향을 주었다. SEM결과에 의하면, Ag 함침에 따라 흡착제의 외부 표면에 미세 동공에서 원도우 블럭킹 효과를 나타내었다. 항균 실험을 위하여 박테리아로서 대장균(*colon bacillus*)의 일종인 *Escherichia coli*를 사용하였으며, Ag가 흡착되지 않은 활성탄의 경우에 있어서는 활성을 전혀 나타내지 않았으며, 흡착된 Ag의 양이 증가됨에 따라 활성의 범위가 증가함을 알 수 있었다.

Abstract: The Ag-treated activated carbon was prepared by the impregnation of Ag on the home made activated carbon. We investigated the nitrogen adsorption property, surface structure, and antibacterial activity of the carbon. The BET surface areas of Ag impregnated activated carbon are distributed to $740\text{-}1112.2\text{ m}^2/\text{g}$ region. The results of nitrogen adsorption property show that BET surface areas move gradually to lower value with increasing AgNO_3 mole concentration. From the SEM results, we observed window blocking effect for micropores of external surface of adsorbent by Ag impregnation. *Escherichia coli* which is a kind of colon bacillus was used as bacteria for antibacterial test. From these results, we also observed that activity increase gradually to larger range with increasing AgNO_3 mole ratio.

Key words: adsorption, activated carbon, surface area, impregnation, antibacteria

1. 서 론

무기물이나 유기물과 같은 오염 물질을 제거하기 위하여 활성탄을 넓은 범위에 걸쳐서 사용하여 왔다.

활성탄은 넓은 표면적, 특징적인 동공 구조, 고흡착량, 표면의 화학적인 특성을 가지기 때문에 독특하고 다양한 흡착제로서 사용되어 왔으며, 여기에 화학적 물리적 특성을 부과하여 흡착 과정에 이용하여 왔다.

금속 또는 금속 촉매 처리된 활성탄의 수요가 다양한 응용성과 함께 급증하고 있는 추세이다. 최근에 가장 많이 연구되고 있는 방법 중에 하나가 탄소 표면에 존재하는 기능기에 용액 상에서 금속 precursor 이온 또는 금속 원자를 흡착시키는 것이다.¹⁻³ 이러한 활성탄의 특성을 이용하여 식수 또는 오염수에 높은 중금속의 농도를 저하시키기 위한 연구가 계속 되어 왔으며,⁴ 국민 건강과 다른 생태계에 이들 이온의 유해 효과로 인한 물 속에서의 이들의 제거는 중요한 문제로 대두되고 있다.⁵ 활성탄의 여러 가지 표면 처리 형태중의 하나가 합침이다. 금속(Cu, Cr, Ag), 금속염이나 유기 합침제를 가지고 합침된 활성탄은 산업용이나 군사용으로 유해 가스를 흡착시키거나 항균성을 부여하는데 이용되고 있다.⁶

높은 비표면적을 가진 활성탄에 금속 이온을 흡착시켰을 경우, 여러 가지 금속이온중 인체에 피해를 적게 주며, 항균성 기능을 가지는 은(Ag)을 선택하여, 용액 상태에서 Ag가 흡착된 활성탄을 건조된 상태에서 부피 측정 방법을 사용한 질소 흡착 등은 곡선을 얻었으며, 이들을 가지고 흡착 특성의 변화 및 표면구조의 거동에 대하여 조사하였으며, 이들의 박테리아에 대한 저항성에 대하여 논하였다.

100 mL에 약 30 g의 원료 활성탄을 침적시켜서 유리 막대로 거품이 생기지 않을 때까지 저었다. 이들 침적된 시료를 실온에서 24시간 동안 보관하였다. 침적된 상태의 시료를 약 10⁻¹ torr에서 약 20분 동안 공기 및 기포를 제거한 후 용액을 따라 버리고, 적셔진 Ag-활성탄을 약 48시간 동안 건조하였다.

2.3. 측정 및 분석

원료 및 각각의 Ag-활성탄의 비표면적 측정은 부피 측정 방법을 사용한 저온 질소 흡착 방법인 Sibata P-850 흡착 장치를 이용하여 흡착 등은 곡선을 얻었으며, 이를 가지고 비표면적을 구하였다. 제조된 Ag-활성탄의 표면 상태 및 구조를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(Topcon sm-300, Japan)을 사용하였다. 항균 실험을 위하여 박테리아로서 대장균의 일종인 *Escherichia coli*를 사용하였다. 배양된 *Escherichia coli*를 멸균된 배지에 도포하여 각각의 물수에 따라 제조된 Ag-활성탄을 일정 간격으로 떨어뜨렸다. 이와 같이 만들어진 배지를 24시간 동안 항온항습기내에 보관하여 *Escherichia coli*가 활성을 잃어 검게 변한 부분을 측정하여 Ag-활성탄의 박테리아 저항성을 판독하였다.

2. 실험

3. 결과 및 고찰

2.1. 원료 및 시약

원료 활성탄은 아자 껍질을 사용하여 450°C에서 1차 burn off한 것으로 약 800°C의 온도에서 화학적으로 활성화시킨 것을 원료로 사용하였다. 출발 물질 활성탄의 물리적 화학적 특성에 대하여 Table 1에 나타내었다. 이 결과로부터 출발 원료가 낮은 황의 함유량과 높은 비표면적을 가짐을 알 수 있다. Ag의 흡착을 위한 시약으로는 특급 시약으로 AgNO₃을 사용하였다.

2.2. Ag-활성탄의 제조과정

1차 증류수를 사용하여 AgNO₃을 0.1에서 1.0까지의 몰농도 단위로 제조하였으며, 이들 각각의 용액

활성탄의 흡착 특성은 이미 잘 알려진 바와 같이 그 적용 범위가 상당히 넓다고 할 수 있다. 큰 비표면적을 가지고 있으며, 화학적, 물리적으로 표면 반응은 이의 성질을 배가 시켜주고 있다. 또한 활성탄을 얻어 내는데 있어서 복잡한 화학 공정보다는 간단하지만 세밀한 공정 제어가 요구되어진다. 금속, 금속염 그리고 유기 합침제를 가지고 합침된 활성탄은 군사용으로 유해 가스를 흡착시키는데 사용하거나, 탄소 지지체의 촉매로서 산업적인 화학반응에서 많이 사용되고 있다. 특히 Ag가 처리된 활성탄의 경우는 항균성을 부여하는데 그 응용성을 제시하여 주고 있다. 그러나 이러한 제시된 사실에 대하여 지금까지는 단순한 표

Table 1. Characteristics of the starting activated carbon

	Elemental analysis (%)					Volatile matter (%)	Ash content	S _{BET} (m ² /g)
	C	H	S	N	O			
starting activated carbon	93.98	1.55	0.39	0.75	3.33	4.21	1.12	1440.0

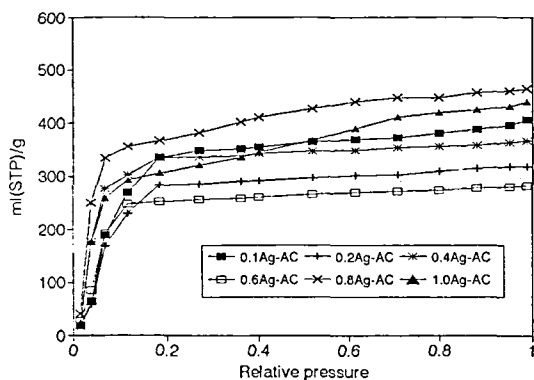


Fig. 1. Adsorption isotherms of nitrogen on the Ag treated activated carbon.

면 분석만이 이루어졌다. 따라서 본 연구에서는 표면 분석 뿐만 아니라 흡착특성과 평균특성에 대하여 기술하고자 한다.

AgNO_3 를 사용하여 각각의 몰농도에 침적된 활성탄의 흡착 특성을 알아보기 위하여 충분히 건조된 상태에서 흡착용 시료로 사용하였다. 그렇지 않으면 Ag-활성탄(activated carbon, AC)의 비표면적 특성에 영향을 줄 것으로 예상되었다. 각각의 몰 비에 따라 제조된 시료로부터 얻어진 질소 흡착 등은 곡선은 Fig. 1에 나타내었다. 이들 곡선은 전형적인 Type I의 형태를 나타내었다. 또한 이들 결과로부터 처리된 Ag의 양이 곡선의 형태에 영향을 주고 있지 않음을 알 수 있었으며 그들의 양이 상대 압력에 따른 흡착량에 커다란 변화를 주고 있지 않음을 알 수 있다. 상대 압력이 낮은 0.2 이하에서는 급격한 흡착량의 변화를 나타내고 있으면 그 이상에서는 흡착량이 상대 압력이 변화해도 크게 변하지는 않았다. 흡착 등은 곡선으로부터 얻은 비표면적 값을 Table 2에 나타내었다. $\text{Ag}_x\text{-AC}$ 에서 x값은 처리된 AgNO_3 의 몰농도 비를 나

Table 2. BET specific surface area of Ag-treated activated carbon

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
$\text{Ag}_{0.1}\text{-AC}$	1017.11
$\text{Ag}_{0.2}\text{-AC}$	839.98
$\text{Ag}_{0.4}\text{-AC}$	1112.22
$\text{Ag}_{0.6}\text{-AC}$	740.89
$\text{Ag}_{0.8}\text{-AC}$	1102.14
$\text{Ag}_{1.0}\text{-AC}$	1062.61

Ag-AC: Ag-treated activated carbon

타낸다. Table 1의 결과로부터 몰농도 비가 증가함에 따라 흡착 등은 곡선으로부터 얻은 비표면적 값은 조금씩 줄어들었다. Oya *et al.*⁶이 연구한 바에 따르면 탄소 기질의 비표면적 값에 따라 다소의 차이점을 보이겠지만, 이들은 500-750 m^2/g 사이에서 분포하고 있다. 본 연구에서는 활성탄의 비표면적 값이 1440 m^2/g 로 다소 높은 것을 사용하였으며, 이에 따라 Ag로 흡착시킨 Ag-활성탄의 비표면적값은 740-1112.22 m^2/g 로 상당히 높은 값을 보이고 있다. 이와 같은 결과를 보이는 이유는 BET식을 적용시켰을 때 미세공을 가지는 활성탄에서는 잘 적용되지 않는 것으로 여겨진다. 일반적으로 BET식은 mesopore 이상의 영역에서 잘 적용되는 것으로 보고하고 있다.^{8,9}

또한 흡착시킨 금속의 활성탄의 표면에서의 거동을 알아보기 위하여 주사 전자현미경을 이용하여 각각의 시료에 대하여 표면 상태를 고찰하였다. 이들 결과의 대표적인 Ag-활성탄의 표면구조를 Fig. 2에 나타내었

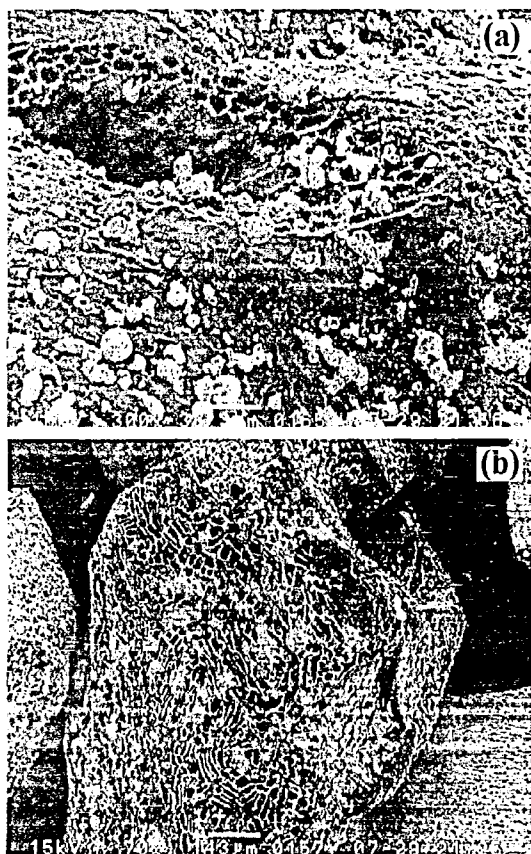


Fig. 2. SEM micrographs of Ag-treated activated carbon.

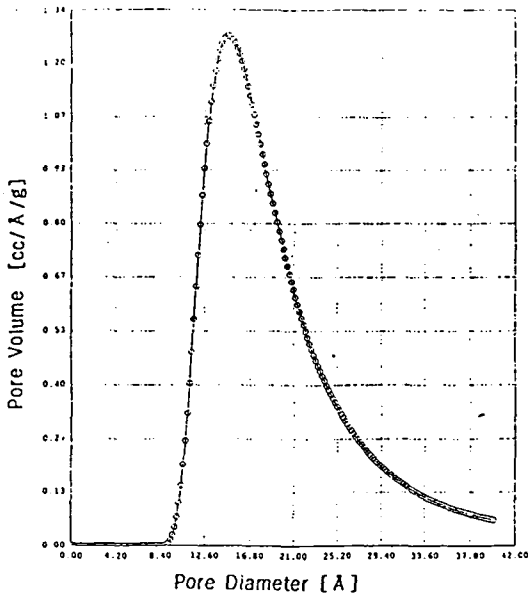


Fig. 3. Pore distribution of non-treated activated carbon.

다. Fig. 2(a)에서 보여주듯이 Ag가 활성탄 표면에 균일하게 흡착하고 있음을 보여주고, Fig. 2의 (b)에는 흡착된 Ag가 활성탄 자체의 기공 주위에 분포되어 있음을 보여주며, 이러한 결과가 BET 비표면적에 변화를 초래하는 것으로 여겨진다. 처리된 Ag는 기공속에 존재하는 것이 아니라 기공주변을 막고 있어 질소 흡착시에 window blocking 현상을 초래하는 원인으로 여겨진다. Fig. 3에는 사용된 원료 활성탄의 기공의 분포도를 도시한바, 크기가 대부분이 약 9-33 Å 사이에서 분포하고 있었다. 대부분의 동공들이 12-16 Å 사이에 분포하고 있음을 알 수 있다. 이들 결과를 놓고 볼 때 기공의 크기가 미세기공 크기 영역에 속하는 것으로 나타났으며, 이는 흡착 특성에 상당한 영향을 주는 것으로 보여진다. 이러한 특성을 가진 원료에 Ag의 양을 증가시키면 Ag의 역할은 증가할 것으로 예상되나 위에서 언급한 바와 같이 활성탄 자체의 특성을 변화시켜서는 곤란하다고 여겨진다. 따라서 적은 양의 Ag를 처리하여 상대적으로 항균의 특성을 증가시키고 활성탄이 가지는 흡착 특성을 보존시켜 주어야 한다. Fig. 2의 (b)에 나타난 바와 같이 처리된 Ag가 완전히 기공을 막고 있지는 않은 것으로 보여지며, 활성탄의 표면에 물리적 흡착에 의해 존재하는 것으로 보여진다.

이와 같은 수용액 중에서 활성탄에 금속 이온의 흡

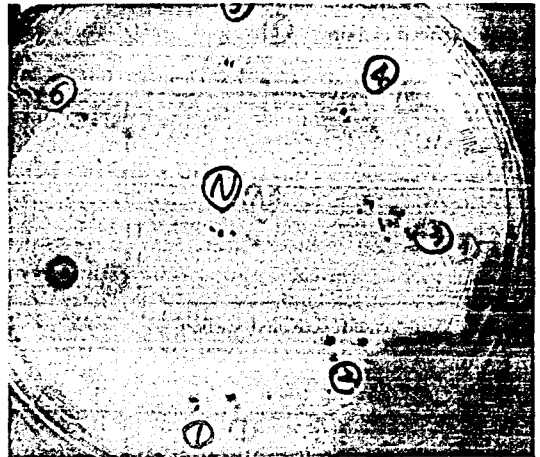


Fig. 4. Photograph of antibacterial test for Ag-treated activated carbon against *Escherichia coli* (N: non-treated activated carbon, ①②③④⑤⑥⑦: Ag-treated activated carbon according to the AgNO₃ concentration).

착은 확산 효과를 조절할 수 있으므로 금속 지지된 촉매를 만들어 내는데 중요한 역할을 한다. 이와 같은 효과를 설명하는 활성탄에 물 속에서 해리된 금속의 흡착에 대한 논의는 이미 문헌¹⁰에 보고된 바 있으나 본 연구에서의 금속의 역할은 금속 자체가 항균성을 가진다는 사실이다.

항균 실험을 위하여 박테리아로서 대장균의 일종인 *Escherichia coli*를 사용하였으며, 배양된 *Escherichia coli*를 멸균된 배지에 도포하여 각각의 물 비에 따라 제조된 Ag-활성탄을 일정 간격으로 떨어 드렸다. 이와 같이 만들어진 배지를 24시간 동안 항온항습기내에서 보관하여 *Escherichia coli*가 활성을 잃어서 검게 변한 부분을 Fig. 4에 나타내었다. 검게 변한 부분에 대한 직경 변화를 Table 3에 정리하였다. Fig. 4에서 N은 처리되지 않은 활성탄을 나타내고 있으며 번호 순서에 따라 물수를 증가시킨 것을 나타낸다. Ag가 흡착되지 않은 활성탄의 경우(N)에 있어서는 *Escherichia coli*에 대하여 전혀 활성을 나타내지 않았으며, 처리한 Ag의 양을 증가시키에 따라 활성의 범위가 증가됨을 알 수 있었다. 그러나 Ag_{1.0}-AC의 이상에서는 거의 일정한 활성반경을 나타내었다. 연구된 바에 따르면 Oya등⁷은 탄소섬유에 질산은을 함침하여 halo법¹¹을 사용하여 *Staphylococcus aureus*를 시험하여 단순히 활성과 비활성의 정도만 확인하였다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 4에 제시한바와 같이 박테리아에 비할

Table 3. The radii for antibacterial activity area of Ag-treated activated carbon

Sample	Diameter (mm)
Non-AC	0
Ag _{0.1} -AC	4
Ag _{0.2} -AC	6
Ag _{0.4} -AC	7
Ag _{0.6} -AC	11
Ag _{0.8} -AC	15
Ag _{1.0} -AC	15

Non-AC: Non-treated activated carbon

Ag-AC: Ag-treated activated carbon

성에 대한 거동을 확인할 수 있다. 활성탄이 공기 및 수질용으로 많이 이용되고 있지만 실생활에 존재하는 세균에 대한 항균성 및 멸균성에 대한 연구가 진행된 바가 없으므로 본 연구를 기초로 하여 이들에 대한 연구가 계속해서 이루어져야 할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

AgNO₃을 사용하여 몰농도 비에 따라 침적된 활성탄의 BET 비표면적은 740-1112 m²/g의 범위에 분포하고 있었으며, AgNO₃의 몰농도가 증가함에 따라 흡착 등온 곡선으로부터 얻은 비표면적 값은 조금씩 감소하는 경향성을 나타내고 있으며, 이러한 현상은 Ag의 함침으로 인해 흡착제의 외부 표면에 있는 미세공의 window를 blocking하기 때문에 BET식이 micropore 영역에서 잘 적용되지 않기 때문이라고 여겨진다. 흡착된 Ag는 활성탄 표면에 고르게 분포되었

고 활성탄의 표면에 물리적 흡착에 의해 존재하는 것으로 나타났다. 항균 실험을 위하여 박테리아로서 대장균의 일종인 *Escherichia coli*를 사용하였으며, Ag가 흡착되지 않은 활성탄의 경우에 있어서는 *Escherichia coli*에 대하여 전혀 활성을 나타내지 않았으며, 흡착된 Ag의 양이 증가됨에 따라 활성의 범위가 증가되었다.

참 고 문 헌

1. N. Petrov, T. Budinova and I. Khavesov, *Carbon*, **30**, 2, 135 (1992).
2. J. A. Rossen, R. W. Morrison, *Carbon*, **29**, 7, 887 (1991).
3. R. Qadeer, J. Hanif, *Carbon*, **32**, 8, 1433 (1994).
4. E. Berman, Toxic metals and their analysis, Heyden and Son, London, (1980).
5. G. G. Jayson, J. A. Sangster, G. Thompson, M. C. Wilkinson, *Carbon*, **31**, 3, 487 (1993).
6. H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Introduction to carbon technologies, Publicaciones in Spain, p. 67 (1997).
7. A. Oya, T. Wakahara and S. Yoshida, *Carbon*, **31**, 8, 1243 (1993).
8. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
9. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Ch. 3, Academic press (1982).
10. R. C. Bansal, J. B. Donnet and F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, p. 389 (1988).
11. A. Oya, T. Banse, F. Ohashi, S. Otani, *Appl. Clay. Sci.*, **6**, 135 (1991).