

은이 침착된 활성탄의 표면과 세공특성에 관한 연구

김종규[†] · 오원춘* · 김명건

단국대학교 자연과학대학 화학과, *한서대학교 화학과
(1998년 4월 13일 접수, 1998년 6월 17일 채택)

A Study on Characterization of Surface and Pore for Ag-impregnated Activated Carbon

Jong-Gyu Kim[†], Won-Chun Oh*, and Myoung-Kun Kim

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

*Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received April 13, 1998; Accepted June 17, 1998)

요약: 은 침착된 활성탄의 표면 구조와 세공의 크기 분포 등에 대하여 연구하였다. 침착물은 내부 표면에는 영향을 주지 않고 외부 표면에만 영향을 주는 것으로 나타났다. 또한 흡착 등온선은 침착되지 않은 활성탄이나 침착된 활성탄 모두 전형적인 BET 분류 type-I 임을 확인하였으며, 침착물 양이 증가할수록 흡착량이 감소하며 window blocking 현상이 나타남을 확인하였다. 침착물 양이 증가할수록 비 표면적 값은 감소하였으며, 미세세공 부피도 감소하였다. 은 침착된 활성탄의 평균 미세세공 반경은 침착물 양과는 무관하게 일정하였다.

Abstract: The surface structure and the pore size distribution of the activated carbon impregnated with silver have been investigated. It has been confirmed that the impregnants had an effect only on the external surface, not on the internal surface and that adsorption isotherms of both impregnated and non-impregnated activated carbons were classified as a typical BET type-I. As the amount of the impregnants increased, the amounts of adsorption, the specific surface area, and the micropore volume decreased and the window blocking was observed. The average pore diameter of the activated carbon impregnated with silver was observed to show the constant values regardless of the amount of the impregnants.

Key words: Pore Size Distribution, Surface Structure, BET, Activated Carbon

1. 서론

활성탄의 비표면적이나 세공의 구조는 그 활성탄을 제조할 때 사용한 물질의 종류, 활성화의 과정, 그리고 활성화의 정도에 전적으로 의존한다. 지금까지 비교적 넓은 범위에 걸쳐 존재하는 비 표면적과 세공 크기 분포를 가진 활성탄들이 사용 목적에 따라 고유한 방법에 의해 제조되어 사용되어 왔다. 비 표면적이 큰 활성탄의 전체 표면적은 주로 미세세공에 의해 생긴 내부 표면적 (internal surface) 때문이다. 고체 흡착제나 불균일 촉매의 내부 표면적이나 세공의 크기 분포를 구할 수 있는 많은 기법과 방법들이 제안되었지만 아직까지 유용하게 측정할 수 있는 방법은 기체 흡착질의 고체 흡착제에 대한 물리흡착을 이용하는 방법으로 알려져 있다.

공기나 물의 정화용 흡착제인 활성탄은 높은 비표면적을 가지고 있고, 내부 세공의 대부분이 미세세공으로 이루어진 여러가지 종류의 활성탄 제조와 그들의 표면 특성과 정화작용에 관련된 연구가 많은 연구자[1-7]들에 의해 연구되어 왔다. 최근에는 activated carbon fiber (ACF)도 물의 정제용[8-10]으로 사용되어 왔다. 그러나 탄소는 박테리아와 친화력을 가지고 있어 물의 정수 작용도 중요하지만 박테리아 오염을 부수적으로 막아주어야 한다[11]. 금속이나 금속염을 정화용 활성탄에 침착시켜 만든 금속-활성탄이 정화작용에 부가하여 항균기능을 가진다는 사실이 밝혀져 정화와 항균 겸

용으로 사용될 수 있는 활성탄의 제조와 그들의 기능에 관한 연구 [12-14]가 활발히 진행되고 있다. 미세한 은 (Ag) 입자나 은이온이 강한 항균작용을 한다는 사실이 이미 보고되었고[15,16], 페놀 수치 [17-19]와 pitch[20] 등을 선구 물질로 사용하고 질산은 또는 아세트산은을 항균 작용제로 침착시켜 만든 항균성 ACF 제조 방법과 정수와 항균 기능을 확인하는 연구가 보고되었다.

지금까지의 연구자들은 정수와 항균 기능을 동시에 가지는 금속-activated carbon (AC) 또는 금속-ACF들의 제조 방법과 정수와 항균 작용 확인을 주로 연구하였다. 그러나 앞으로 정수와 항균 작용에 가장 적합한 세공 크기 분포를 가질 수 있도록 활성탄 또는 ACF가 제조되어야 하고, 침착시키는데 필요한 금속의 최저양의 결정에 관한 연구가 추가로 이루어져야 한다. 뿐만 아니라 정수과정 중에 일어나는 금속이나 금속 이온의 손실 억제 방법이 연구되어야 한다.

본 연구에서는 야자 껍질로부터 제조된 AC ($S_{BET} = 1242 \text{ m}^2/\text{g}$)에 질산은을 침착시켜 만든 Ag-AC를 시료로 사용하였다. 침착 은의 양의 변화에 따른 항균 작용은 이미 보고하였고[21], 위 연구에 계속하여 침착 은이온 양의 변화가 Ag-impregnated activated carbon (Ag-AC)의 내부 표면 특성에 미치는 영향을 질소의 흡착 등온선의 측정 결과로부터 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 은이 침착된 Ag-AC의 제조

흡착제인 원료 활성탄은 야자 껍질을 450 °C에서 1차 burn off한

[†] 주 저자 (e-mail: jgkim@anseo.dankook.ac.kr)

Table 1. Ag Content of Ag-impregnated Activated Carbons (Ag-AC)

Sample No.	Preparation method	Nomenclature
1	pure AC	AC
2	0.1 M AgNO ₃ 100 mL + 30 g of AC	Ag _{0.1} -AC
3	0.2 M AgNO ₃ 100 mL + 30 g of AC	Ag _{0.2} -AC
4	0.6 M AgNO ₃ 100 mL + 30 g of AC	Ag _{0.6} -AC

것으로 약 800 °C에서 화학적으로 활성화하였다. 특급시약인 AgNO₃를 1차 증류수로 녹여 필요한 농도 (0.1 M~0.6 M)의 질산은 용액을 만들었다. 30 g의 활성탄을 준비된 농도의 질산은 100 mL에 넣고 유리막대로 거품이 일지 않을 때까지 저어 실온에서 24시간 동안 침착시켰다. 그리고 0~1 torr에서 20분간 공기 및 기포를 제거하였다. 용액을 따라버리고 105 °C에서 48시간 동안 건조시킨 다음 막자사발에 균일하게 갈아서 몇 가지의 Ag-AC시료를 제조하였다. Table 1은 침착제로 사용한 AgNO₃의 농도와 편이상 부여한 시료의 이름을 설명한 것이다.

2.2. 흡착 등온선의 측정

일본 산소주식회사의 99.999%의 질소 가스를 흡착제로 사용하였다. 모든 종류의 흡착제는 흡착량을 측정하기 전에 250 °C에서 3시간 동안 고진공 상태에서 탈착시킨 다음 1×10^{-5} torr의 계속된 진공 유지를 관찰하였다. 주어진 질소 가스의 압력하에서 시료 Ag-AC에 흡착되는 질소의 흡착량은 일본 Sibata사의 P-850을 사용하여 측정하였다. 이 장치는 크게 고진공 부분, 측정 부분, 그리고 흡착질 유입부분의 3가지로 구성된다. 측정 부분의 dead space를 측정하기 위하여 일본 산소주식회사의 99.999%의 헬륨 가스를 사용하였다.

약 0.2~0.3 g 사이의 흡착제를 전자 저울로 정확히 측정하여 시료 튜브에 넣고, 측정하는 동안 액체 질소 온도를 일정하게 하기 위하여 dewar병에 넣은 액체 질소의 높이를 항상 일정하게 유지하였다.

상대 압력 범위 0.00~1.00사이의 15~20점에 대한 흡착량을 측정하여 질소 흡착 등온선을 얻었다. 각 점마다 충분한 평형 시간이 경과한 다음 눈금을 읽었고, 각 종 manometer-tube나 뷰렛에 들어 있는 수은의 높이는 미국 Gaertner scientific사의 cathetometer로 높이 차이를 측정하여 측정 오차를 최소화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소 흡착 등온선

액체 질소 온도 (77 K)에서 Ag_{0.1}-AC, Ag_{0.2}-AC, Ag_{0.6}-AC의 3가지 종류의 Ag-AC와 순수한 AC에 대한 질소 흡착 등온선을 얻어 Figure 1에 보였다.

침착용액의 농도가 증가함에 따라 대응하는 흡착 등온선의 모양은 전혀 변하지 않고 전형적인 Brunauer, Emmett, Taylor (BET) 분류의 type-I 이었고 오로지 농도가 증가하면 흡착량이 점점 감소하는 경향만을 나타내었다. 4가지 등온선 모두 아주 낮은 상대 압력에서 급격한 변화 (sharp knee)를 나타내었고 큰 상대 압력 영역에서는 거의 수평에 가까운 등온선을 나타냈다.

이러한 경향으로 보아 AC 또는 Ag-AC가 다 같은 mesopore가 거의 존재하지 않고 미세세공만으로 이루어졌다고 볼 수 있다. 날카로운 수평부분의 시작점은 단일 흡착 분자층의 완성을 나타내는 것이 아니고 미세세공들의 채움 (filling)이 완료된 점으로 볼 수 있다. 미세세공만으로 이루어진 흡착제에 대한 등온선의 특징은 표면

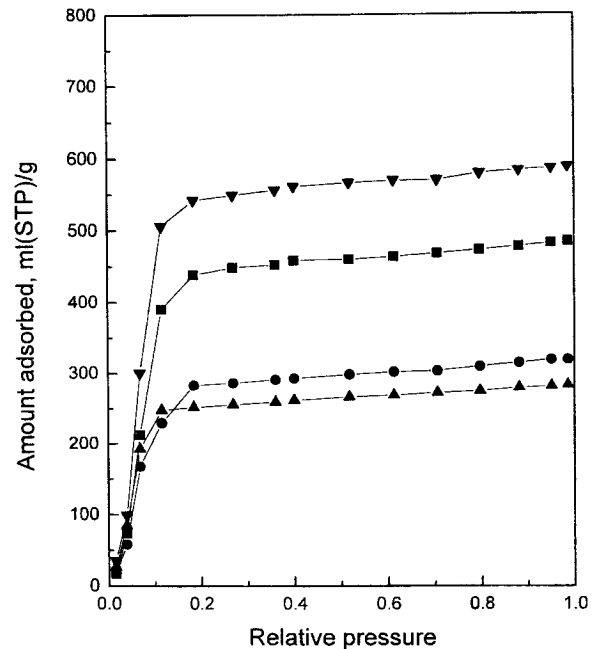


Figure 1. N₂ adsorption isotherms for original AC and some Ag-impregnated carbons: ▼ = AC, ■ = Ag_{0.1}-AC, ● = Ag_{0.2}-AC, ▲ = Ag_{0.6}-AC.

덮임 (surface coverage)현상이 아니라 세공 응축 (pore condensation) 메카니즘으로 잘 설명될 수 있다. 따라서 침착물의 양의 증가가 내부 표면에는 영향을 주지 못하고 외부 표면에만 붙어 있음을 알 수 있다. 주사 전자 현미경으로 침착용액의 농도에 따른 침착물의 외부 표면 변화를 조사하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 AC의 미세세공의 window blocking이 일어나고 그 정도는 침착물의 양이 증가하면 커져서 흡착량이 줄어들게 된다고 설명할 수 있다.

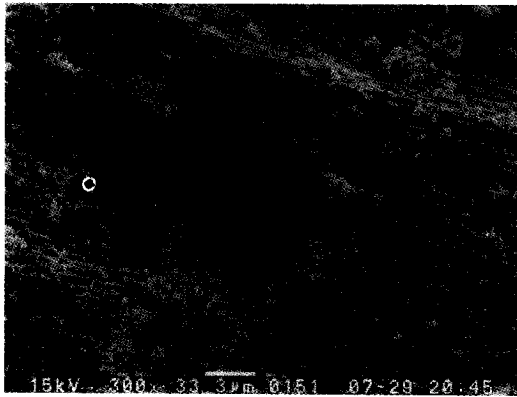
3.2. 비표면적

세공 채움 메카니즘으로 설명되는 type-I 흡착 등온선으로부터 BET 비표면적을 구한다는 것은 큰 의미가 없다고 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고 단분자층 등가 표면적 (monolayer equivalent area), 즉 미세세공의 내부의 전체 표면을 흡착질의 분자로 촘촘히 쌓은 단분자층 (closed-packed monolayer)의 면적을 비교할 필요가 있다. 미세세공 응축이 일어나서 완료되는 영역의 상대 압력에서 BET-plots로부터 S_{BET} 값을 구하여 그 결과를 Table 2에서 비교하였다. 침착물의 양이 증가하면 S_{BET} 값은 감소하였다.

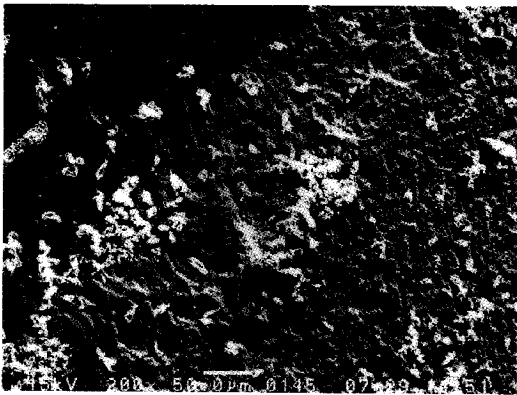
3.3. 미세세공 부피

Microporous 분말은 낮은 상대 압력에서 세공 응축이 일어나고 그 이후에 분말의 외부 표면에서 마치 비다공성 흡착제에서 일어나는 다분자층 흡착이 일어난다고 볼 수 있다. 다분자층의 common-t 값과 흡착량과의 plot는 선형이고 흡착량 측에 절편값을 액체 질소 부피로 환산하면 그 값이 미세세공 부피가 된다. 이 계산 방법을 t-plot방법이라고 하고 Figure 2의 등온선과 Halsey식으로부터 t-plot를, 그리고 절편을 취하여 세공 부피를 계산하였다. 시험적으로 Ag_{0.1}-AC에 대한 t-plot를 그려 Figure 3에 나타내었고, 같은 방법으로 계산한 다른 시료들의 세공 부피를 Table 3에 실어 비교하였다.

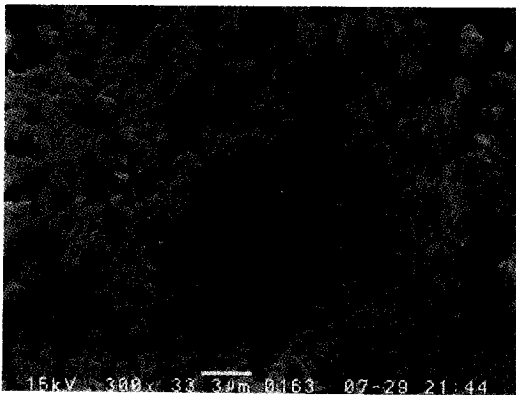
t-plot 방법과 마찬가지로 흡착 등온선으로부터 주어진 상대 압력에서의 흡착량은 상대 압력이 0.4일 때의 흡착량으로 나눈값을 기준값인 α_s 라 하고 α_s 의 변화에 따른 흡착량을 plot하여 흡착량-



A



B



C

Figure 2. SEM micrographs of the samples: A = Ag_{0.1}-AC, B = Ag_{0.2}-AC, C = Ag_{0.6}-AC.

Table 2. Specific Surface Areas of Ag-impregnated Activated Carbons

Ag _x -AC	S _{BET} (m ² /g)
AC	1400
Ag _{0.1} -AC	1000
Ag _{0.2} -AC	840
Ag _{0.6} -AC	740

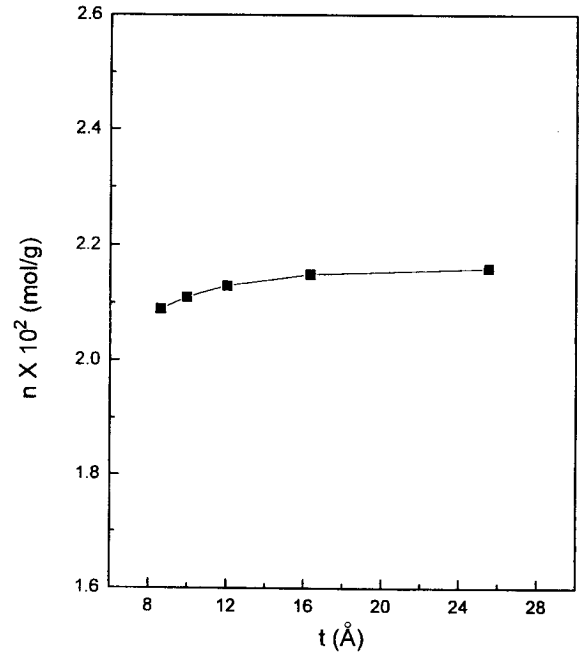


Figure 3. t -plots for the Ag_{0.1}-AC.

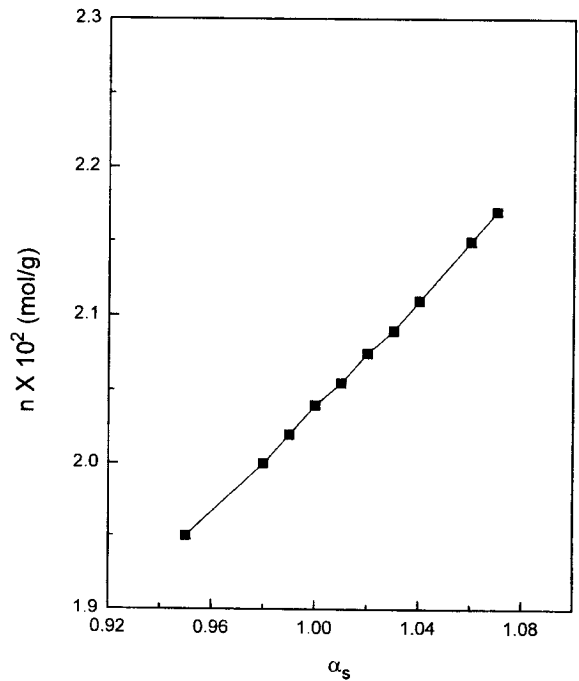


Figure 4. α_s -plots for the Ag_{0.1}-AC.

축의 절편 값이 세공 부피 계산에 이용된다. 대표적인 Ag_{0.1}-AC에 대한 α_s -plot를 Figure 4에 나타내었다.

마지막으로 Dubinin과 Radushkevich에 의하면 상대 압력이 0.1 ~ 0.2보다 낮은 영역에서 microporous AC의 $\log V_a$ 대 $\log^2(P_0/P_a)$ 의 plot는 직선을 나타내고 그 직선을 DR식이라 하고 다음과 같다.

$$\log V_a = \log V_t - D \log^2(P_0/P_a)$$

여기서 V_a 는 상대 압력 (P_0/P_a)에서의 흡착량 (ml(STP) g^{-1})이고 D

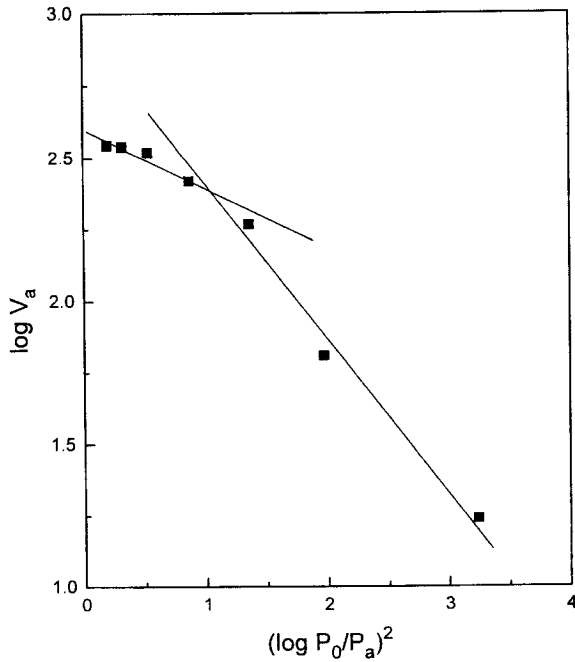


Figure 5. DR-plot for the Ag_{0.1}-AC.

Table 3. Results of Micropore Volume Calculations

Ag _x -AC	micropore volume (ml g ⁻¹)			average pore diameter (Å)
	from t-plot	from α _s -plot	from DR-plot	
AC	0.88	0.80	1.86	11.1
Ag _{0.1} -AC	0.56	0.67	0.87	11.0
Ag _{0.2} -AC	0.44	0.42	0.77	11.0
Ag _{0.6} -AC	0.41	0.38	0.62	11.4

는 세공 구조나 흡착질의 종류에 따라 결정되는 상수 ($D = 2.303K(RT/\beta)^2$)가 구하고자 하는 전체 미세세공 부피이다. Ag_{0.1}-AC에 대한 DR-plot는 Figure 5에 보였다.

4가지 종류의 시료에 대한 t-plots, α_s-plot, 그리고 DR-plots로 계산한 세공 부피 값들을 Table 3에서 서로 비교해 보았다. 일반적으로 세공 부피에 관한 계산은 t-plots, α_s-plot를 많이 사용한다. Table 3에 나타난 바와같이 이 두 가지 경우의 계산 값은 거의 오차가 작으나, DR-plot의 경우는 이 두 값과 다소 차이가 크다. Figure 5에서 나타난 바와 같이 기울기가 두 가지 경우로서 y축의 절편값에서 오는 계산상의 오차인 것으로 예측할 수 있다. 침착물의 양이 증가하면 세공 부피는 다 같이 감소하였다.

3.4. 세공 크기 분포

Ag-AC의 내부에 형성된 미세세공 표면의 두 주곡률 반경이 ∞인 평면 판들의 쌍인 parallel slit-shaped pore라고 가정하면 두 평면 판 위의 흡착되는 흡착층의 두께가 바로 주어진 상대 압력에서의 common-t값이 된다.

특정한 상대 압력 구간 또는 흡착층의 두께인 t값의 구간에서의 흡착량의 증가는 두 평면 판의 거리가 d인 세공이 2t = d일 때 질소 응축물로 채워진다고 볼 수 있다. 이러한 관계로부터 각 시료에 대한 세공 크기 분포를 계산하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 침착용액의 양이 증가할수록 분포의 피크는 거의 일정한 위치에 있

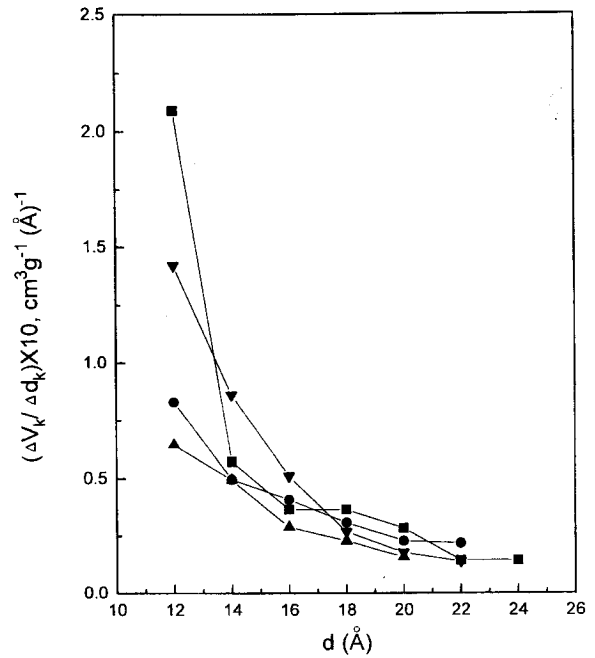


Figure 6. Pore size distribution for the samples: ■ = Ag_{0.1}-AC, ● = Ag_{0.2}-AC, ▲ = Ag_{0.6}-AC, ▼ = AC.

었고 폭이 점점 좁아져서 세공의 크기가 균일하게 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

활성탄에 질산은을 침착 시켜 만든 항균성 Ag-AC의 침착물의 양 변화에 따른 표면 구조의 특성변화를 조사하여 다음 결론을 얻었다.

- 1) 침착물은 활성탄의 내부 표면에 영향을 주지 않고 외부 표면에만 붙어 있음을 확인하였다.
- 2) 순수한 활성탄이나 Ag-AC에 대한 질소 흡착 등온선이 다 같이 전형적인 Type-I 이었고, 침착용액의 농도가 증가할수록 흡착량이 감소하며 window blocking 현상이 나타났다.
- 3) 침착시킨 AgNO₃의 양이 증가할수록 비표면적 값은 감소하였고 미세세공 부피도 감소하였다.
- 4) 평균 미세세공의 반경은 AgNO₃의 농도에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다.

감 사

이 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. M. Smisek and S. Cerny, "Active Carbon Manufacture, Properties and Application", Elsevier, New York(1970).
2. J. S. Mattson and H. B. Mark, Jr., "Activated Carbon", Marcel Dekker, New York(1971).
3. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London(1982).
4. R. L. Bond ed., "Porous Carbon Solid", Academic Press, New

- York(1967).
5. J. R. Freyer, *Carbon*, 19, 431(1981).
 6. C. H. Giles, O. Smith, and A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 755(1974).
 7. W. T. Tsai, C. Y. Chang and S. L. Lee, *Carbon*, 35, 1198 (1997).
 8. A. Janosi and H. F. Stoeckli, *Carbon*, 17, 465(1979).
 9. A. Sakoda, M. Suzuki and K. Kawazoe, *Wat. Res.*, 21, 717 (1987).
 10. A. Sakoda, M. Suzuki H. Hirai and K. Kawazoe, *Wat. Res.*, 25, 219(1991).
 11. Toho Rayon Co. Ltd., Catalogue on the Activated Carbon Fiber, "Finegrad".
 12. M. Guroda, M. Yuzawa, Y. Sakakibara and M. Okamura, *Wat. Res.*, 22, 653(1988).
 13. N. Petrov, T. Budanova and I. Khavesov, *Carbon*, 30, 2, 135 (1992).
 14. J. A. Rossen and R. W. Morrison, *Carbon*, 29, 7, 887(1991).
 15. R. Qadeer and J. Hanif, *Carbon*, 32, 8, 1433(1994).
 16. A. Oya, T. Bense, F. Ohashi and S. Otani, *Appl. Clay Sci.*, 6, 135(1991).
 17. A. Oya, T. Bense and F. Ohashi, *Appl. Clay Sci.*, 6, 311 (1992).
 18. A. Oya, S. Yoshida, Y. Abe, T. Iizuku and N. Makiyama, *Carbon*, 31, 1, 71(1993).
 19. A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge and A. Linares Solano, *Carbon*, 34, 1, 53(1996).
 20. A. Oya, M. Kimura, T. Sugo, A. Katakai, A. Abe T. Lizuka N. Makiyama, A. Linares-Solano and Salinas-Martinez deLecea, *Carbon*, 32, 1, 107(1994).
 21. W. C. Oh, C. S. Lim, K. H. Oh, J. G. Kim, M. K. Kim and Y. S. Ko, Proc. the 13th Tech. Meeting of KACG & ICS, 99(1997).