

계면활성제를 이용한 나노 실리카 및 카본 소재의 합성과 응용

박 승 규[†] · 김 종 윤 · 조 완 구

LG생활건강 기술연구원

Synthesis of Nano Structured Silica and Carbon Materials and Their Application

Seungkyu Park[†], Jongyun Kim, and Wangoo Cho

LG Household and Health Care, 84, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

요 약: 주형합성법을 이용하여 메조기공(mesoporous pore)을 지닌 나노실리카 물질들과 나노카본볼의 대량생산법이 개발되었다. 암모니아, 트리메틸아민, 아세트알데히드 그리고 메틸메르캅탄과 같은 악취 물질들이 매크로기공 코어-메조기공 셸(macroporous core/mesoporous shell) 구조체인 나노카본볼에 흡착되는 현상이 상업용 탈취제인 활성탄과 비교 조사되었다. 나노카본볼에서의 악취의 흡착 및 분해는 활성탄에 비해 우수하게 관측되었고 촉매가 나노카본볼 내부에 침착되면 더욱 악취 분해 특성이 증가되었다. 나노카본볼의 우수한 흡착 및 분해 특성을 이해하기 위해 물리화학적 특성인 균일한 기공, 넓은 표면적, 큰 기공 부피에 관한 기공 특성과 악취의 분해 현상이 연구되었다. 이러한 나노카본볼은 탈취제 분야에서 많은 응용성이 있을 것으로 전망된다.

Abstract: Nano silica ball and nano carbon ball are developed commercially by template synthesis method. Adsorption of unpleasant smelling substances such as ammonia, trimethylamine, acetaldehyde and methyl mercaptane onto nano carbon ball with hollow macroporous core/mesoporous shell structures, nano carbon ball, was investigated and compared with that onto odor adsorbent materials, activated carbon, commercially available. The adsorption and decomposition of malodor at nano carbon ball exhibited superior than those onto activated carbon. The physicochemical properties such as mesopore size distributions, large nitrogen BET specific surface area and large pore volume and decomposition of malodor were studied to interpret the predominant adsorption performance. The nano carbon ball is expected to be useful in many applications such as deodorizers, adsorbent of pollutants.

Keywords: nano silica ball (NSB), nano carbon ball (NCB), malodor, adsorption

1. 서 론

다공성 탄소물질은 단위무게 당 표면적이 커서 흡착제, 촉매 담체, 정제, 용매회수, 수질 및 대기정화, 수소 저장 매체, 연료전지의 전극물질 등 다양한 응용분야에서 활용되고 있다. 활성탄은 대표적인 다공성 탄소 물질로 대부분의 경우 2 nm 이하의 마이크로 기공을 가지고 있지만, 적절한 화학적 처리를 통해 메조 기공(2 nm 이상 50 nm 이하의 기공)을 가지게 할 수도 있다[1]. 하지만 활성탄의 기공 구조는 불규칙한 배열과 형상을 가지고 있으며, 제조 공정에 따라 기공의 입구가 막혀 실제 유효 표면적이

감소하는 현상을 나타내기도 하며 2 nm 이상의 큰 단백질분자, 염료분자 등을 흡착시켜야 하는 경우에는 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다[2].

반면 90년대에 들어 M41S 계열의 다공성 실리카의 합성이 발표된 이래, 규칙적인 배열을 가지는 다양한 유기 혹은 무기 재료를 이용한 메조 다공성의 나노 구조체 합성에 관한 연구가 급격하게 증가되었다[3,4]. 최근에는 주형합성법(template synthesis)에 의해 규칙적인 배열의 메조 다공성 탄소 물질인 CMK-1이 개발되었는데 이는 메조 다공성 실리카 물질인 MCM-48을 주형으로 하고, 탄소 전구체로서 설탕을 이용하여 고온에서 탄화공정을 거치고 에칭을 통해 실리카 물질을 제거하면, 1500 m²/g 이상의 높은 표면적을 가지고 3 nm의 규칙적인 기공 구조

[†] 주 저자 (e-mail: skpark@lgcare.co.kr)

를 가지는 탄소물질이 형성된다[5]. 이후 다공성 실리카의 구조를 복제하는 주형 합성법을 이용하여 다양한 형태의 메조 다공성 구조의 탄소 물질을 합성한 연구가 이루어져 왔다. 최근 내부에 구형의 빈공간을 가지고 외부에 메조 다공성의 탄소겉질로 둘러싸여 있는 캡슐형의 탄소 나노 구조체인 HCMS (hollow macroporous core/mesoporous shell structures)의 합성에 관한 연구가 보고되었다[6]. HCMS의 내부는 지름이 100~500 nm 정도이고, 외부겉질의 두께는 30~100 nm 정도이며, 합성조건에 따라 내부공간의 크기와 겉질의 두께를 조절할 수 있다.

최근 복잡하고 까다로운 기존 공정 조건을 개선하고자 원료물질을 대체하여 나노실리카볼(nano silica ball, NSB) 및 나노카본볼(nano carbon ball, NCB)의 대량 생산 공정이 개발되었다. 본 연구에서는 상용화된 나노실리카볼 및 나노카본볼을 이용하여 실내 공기의 악취냄새 물질로 잘 알려져 있는 암모니아, trimethylamine, 아세트알데히드와 김치냄새의 주성분으로 알려져 있는 메틸메르캅탄의 흡착/분해되는 현상을 상업용 탈취제인 활성탄과 비교 조사되었다. 본 연구에서는 주형합성법(template synthesis)으로 제조된 신소재 나노 카본볼의 탈취제로서 성능극대화를 위해 나노 카본볼 shell의 두께 및 기공의 크기 즉, 흡착면이 잘 발달한 소재 중심으로 활성탄 대비 물성 평가와 악취가스의 흡착거동에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 고찰

지금까지 Mesoporous 탄소 물질의 합성과 관련된 연구 결과들은 ① 높은 온도에서의 활성화[7], ② 특정 금속 존재하에서 촉매 활성화[8], ③ 물리적 활성화와 화학적 활성화의 병행[9], ④ 고분자 에어로젤과 크라이오젤의 탄화[10,11], ⑤ 열적으로 불안정한 성분을 가지는 고분자 혼합물의 탄화[12,13], ⑥ 다중벽 나노 튜브의 합성[14], ⑦ 적당한 주형 내에 탄소 전구체를 채워넣고 탄화시킨 후 주형제거[15] 등이 보고되었다. 그러나 지금까지 이러한 방법으로 제조된 물질은 균일한 기공 크기를 가지지 못하였으므로 mesoporous 탄소 물질의 합성 방법으로 적합하지 못하였다[16]. 최근에는 구형 나노입자의 표면을 처리하여 다양한 형태의 core-shell 혼성구조를 합성하는 연구 결과가 보고되고 있다. Core-shell colloidal 입자의 이러한 표면처리에 대한 관심은 표면겉질이 표면의 전하, 기능성, 반응성을 결정할 수 있고, 콜로이드 코어 입자의 안정성과 분산을 증대시킬 수 있기 때문이다. 또한 표면 처리의 성질에 따라 자기적, 광학적, 촉매적 기능이 용이하게 콜로이드 입자에 주어질 수 있기 때문이다. 독일 Max Frank 연구소의 Caruso 연구진에서는 코어 입자와

표면 코팅 재료 사이의 정전기적 인력을 이용해 layer-by-layer self assembly 방법을 이용하여 여러 가지 흥미로운 core-shell 구조체를 보고하였다[17].

국내의 탄소 나노 구조체에 관한 연구는 매우 활발하며, 규칙적인 메조세공을 갖는 탄소물질의 합성기술은 KAIST 유룡 등에 의하여 개발되었는 바, 이는 메조 세공을 갖는 silica를 template로 하고, sucrose를 탄소원료, 황산을 탄화촉매로 사용하였는데, 반응조건이 온화하여 제조과정이 간편하여 여타 다공성 탄소물질을 합성하는 기술에 적용이 가능할 것으로 보고 있다[18]. 또한 서울대학교 현택환 등은 다공성 메조세공을 갖는 carbon foam 제조방법을 개발하였는데, 이는 메조세공을 갖는 aluminosilicate foam을 template로 사용하여 세공 속에 phenol-resin을 탄화시킨 후, template를 제거함으로써 carbon foam (pore diameter 27 nm, BET 1037 m²/g, pore volume 1.66 cm³/g)을 제조하였다[19]. 한남대학교 유종성 교수는 속이 비어있으며 메조세공 구조 겉질을 갖는 탄소의 제조방법을 개발하였는데, C₁₈TMS와 TEOS를 사용하여 속이 찬 실리카 표면을 수식함으로써 SCMS (Solid core/mesoporous shell; template)를 만들고 SCMS 표면 위에 poly(divinylbenzene)이나 phenol resin을 탄소 원료로 사용하여 polymerization을 수행한다[6]. 그 후 고온에서 탄화시키고, 산-처리하여 SCMS를 제거하면 HCMS (pore diameter 4 nm, BET 1166 m²/g, pore volume 1.47 cm³/g)가 만들어 진다는 것을 보고하였다. 아주대학교 김지만 등은 메조세공 실리카를 template로 사용하여 메조세공 탄소를 만든 후, 다시 메조세공 탄소를 template로 하여 메조세공 실리카를 반복하여 복제할 수 있는 기술을 보고하였다[20].

이러한 탄소 나노구조체들은 그 자체 특성만으로도 전극 재료, 흡착 및 탈취제 등과 같은 기능성 소재로의 활용이 가능하나, 대개의 경우 기능 강화를 위하여 제2 또는 제3의 물질을 함께 침착 또는 담지하여 사용하고 있다. 개발하고자 하는 탄소 구조체는 다양한 형상을 가진 나노 크기의 탄소 구조체로서 기존 활성탄에 비하여 흡착, 촉매능이 수십 혹은 수백 배 향상된 성능을 나타내는 것을 개발해 다양한 환경에서 발생하는 냄새 오염물질을 제거하는 것을 목적으로 한다.

3. 실험

3.1. 구형의 Silica 코어합성 과정

100 nm 이하의 구형 실리카 입자는 역미셀 방법을 이용하여 합성한다. 먼저 플라스크에 cyclohexane, n-hexanol, Tergitol NP-9 (비이온 계면활성제), 증류수, 그리고 암모니아수를 넣고 약 10 min 정도 stirring해 주면 micro-

emulsion 상태가 된다. 그 후 TEOS를 넣어주고 교반하여 준 후, 에탄올로 세척하고 70~80°C에서 건조시켜 주면 silica spheres를 얻을 수 있다. 이 방법을 이용하면 통상 30~80 nm 크기의 균일한 구형 실리카 입자를 얻을 수 있다. 반면 100~1000 nm 크기의 실리카 입자는 stober-bohn-fink 방법을 이용하여 합성한다[21]. 먼저, 플라스크에 EtOH, 암모니아수 그리고 증류수를 넣고 충분히 stirring시켜 준 다음, TEOS를 넣고 약 6~7 h 동안 stirring시켜준다. 원심분리기를 이용하여 과량의 용매를 모두 제거하고 과량의 물로 washing, 70~80°C로 건조시켜 주면 silica spheres를 얻을 수 있다. 에탄올과 암모니아의 몰비, stirring 시간, 온도, 실리카 source의 후 첨가 등 조건에 따라 200 nm에서 약 1000 nm까지 다양한 크기로 합성할 수 있다.

3.2. Silica Core의 외곽에 Mesoporous Shell을 코팅하는 과정

구형 실리카 코어입자의 외부에 다공성 껍질을 형성시키는 방법은 Unger 등에 의해서 보고된 합성법을 토대로 합성하였다[22]. 둥근 바닥 플라스크에 EtOH, 증류수와 암모니아수를 섞은 후, 혼합물을 30°C로 교반 가열한 다음, tetraethoxysilane을 첨가하고, tetraethoxysilane과 n-octadecyltrimethoxy silane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-Si-(OCH}_3)_3\text{C}_{18}\text{-TMS}$)의 혼합물을 stirring 하에서 방울방울로 첨가한다. 혼합물이 모두 첨가된 후, stirring을 멈추고 반응용액을 같은 온도에서 1 h 동안 방치한다. 실리카 불의 -OH그룹이 첨가된 TEOS/C₁₈-TMS에 의해 alcohol condensation 반응을 통해 메탄올과 에탄올이 빠지면서 실리카 불의 표면이 silylation되는 과정을 거치고, C₁₈-TMS는 다공성을 만들기 위한 포로젠(porogen)의 기능을 가진다. 플라스크의 용매는 회전식 증발기를 이용하여 60°C에서 제거한 후, 얻어진 분말은 100°C에서 하룻밤 동안 건조시킨다. 얻어진 분말은 porogen을 제거하기 위하여 550°C에서 6 h 동안 공기를 흘려주면서 소성 처리과정을 거친다. 소성처리된 실리카 입자는 porogen이 제거된 자리에 메조포어가 생성되어 solid core-mesoporous shell silica sphere를 형성한다. 실리카 불은 합성 방법에 따라서 50 nm~1000 nm 이상으로 쉽게 크기를 조절할 수 있기 때문에 SCMS 실리카 입자들도 합성된 실리카 불에 의해 쉽게 그 크기를 조절할 수가 있다. 또한 SCMS 실리카 입자들의 mesoporous shell 두께는 첨가된 TEOS/C₁₈-TMS의 양에 따라서 조절될 수 있다.

3.3. Mesoporous Shell의 기공 내에 고분자 층을 형성시키는 과정

소성에 의해 생성된 다공성 껍질부분 내에 중합반응에 의하여 고분자 형성이 가능한 모노머(단량체), 예를 들어

아크릴로 니트릴, 페놀-포름알데히드, 디비닐벤젠과 같은 모노머를 메조기공 안으로 주입한다. 이어서, 모노머를 중합시켜 탄소 고분자 전구체를 형성한다. 모노머는 중합반응시 라디칼 중합반응시키는 것이 바람직한데, 이 때 사용되는 라디칼 개시제로서는 공지의 개시제, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butylperacetate), 벤조일퍼옥사이드(benzoylperoxide), 아세틸퍼옥사이드(acetylperoxide), 라우릴퍼옥사이드(laurylperoxide) 등을 사용할 수 있는데, 단량체와 라디칼 개시제를 잘 혼합한 후 상기 실리카 입자의 메조 세공에 주입하고, 단량체의 특성에 따라 중합 반응시킨다. 이들 중합반응은 해당 분야에 공지된 것이나, 일반적으로 60~80°C의 온도에서 약 12 h 동안 중합 반응시켜 고분자 중합체가 함유된 실리카 복합체를 제조한다.

3.4. 탄화(Carbonization), 에칭(Etching) 공정

고분자 중합체(탄소 고분자 전구체)가 함유된 실리카 구조체를 600~1000°C 정도로 질소분위기 혹은 진공 하에서 처리하면, 탄화된 고분자 중합체가 함유된 실리카 구조체가 형성된다. 이어서, 탄화시킨 실리카 구조체를 불산(HF)이나 가성소다(NaOH) 수용액에 넣어 실리카 구조체를 녹여내면, 구형의 중공(속이 비어 있는) core와 다공성 탄소껍질로 이루어진 불 형상의 나노카본불이 얻어진다.

3.5. Gas Chromatography 및 Mass에 의한 탈취력 평가

ASTM D 6646 평가법은 분석기기를 이용하여 탈취제의 성능을 평가하는 방법 중 냉장고의 실제 사용 조건에 가장 근접한 신규 측정 방법이라 할 수 있다. 탈취제를 tubular reactor에 넣고 악취 가스를 일정 농도로 흘려 보내면서 흡착층에 통과된 가스의 농도를 측정하면 흡착이 진행되다가 최대 흡착점을 지나면 탈착되어 배출 농도가 증가한다. 이 때 흡착과 탈착이 평형상태를 이루는 점을 파과점(breakthrough point)이라 한다.

본 논문은 밀폐된 system에서 trimethylamine (TMA)를 주입하여 제조된 나노카본불의 흡착능력을 비교 평가했으며, 밀폐된 공간에서 TMA를 일정량 주입하여 흡착능력을 gas chromatography 및 quadruple mass spectrometer로 분석하였다.

ASTM D 6646의 실험방법에서 mass flow controller (Brooks 5850E, Japan)는 가스의 유량을 일정하게 흘려 보내주는 역할을 하는데 controller (Woosin CryoVac, Korea)를 이용하여 흘려 보내는 양을 조절한다. 습도를 일정하게 유지하기 위해 공기가 water trap을 통과하도록 장치한다. Water trap을 통과한 공기는 악취가스와 만나 혼합된 상태로 탈취시료가 담긴 반응기로 유입되거나 분석기로 통과한다. 분석기는 mass 또는 GC를 사용하며

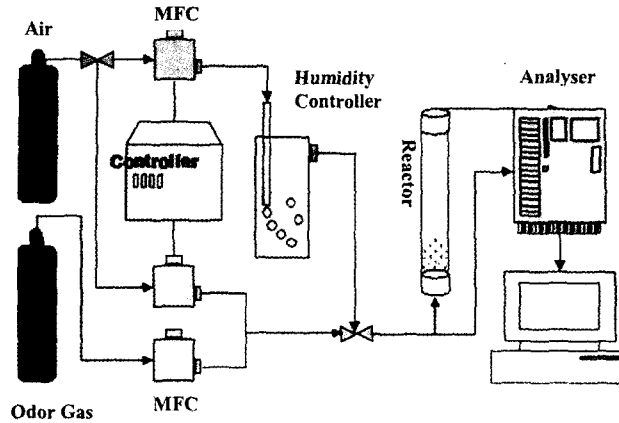


Figure 1. Apparatus for the analysis of deodorization.

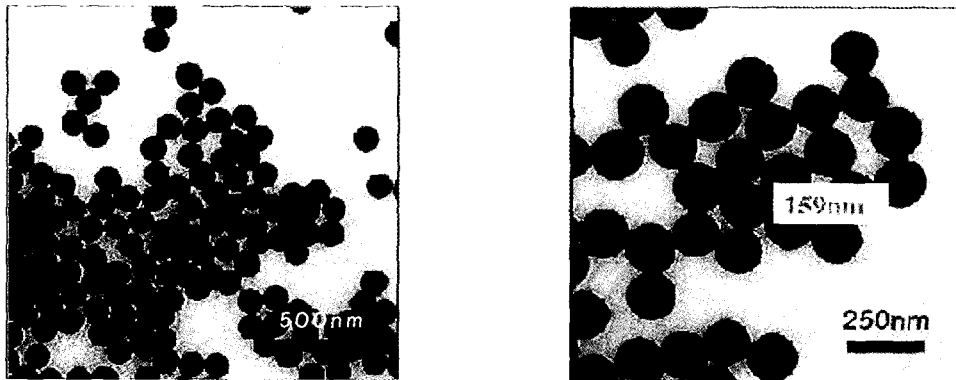


Figure 2. TEM images of growth of seed silica spheres by adding 50 mL of silica precursor (TEOS).

컴퓨터와 연결되어 실시간으로 가스의 농도가 분석된다.

소취력 평가 기기들은 Figure 1과 같이 장치가 되어있는데, 먼저 탈취제 0.1 g을 반응기의 중앙에 위치시키는데 이 때 무기 숨을 사용하여 탈취제 양쪽을 막아 탈취제를 반응기 중간에 고정시키고, 모든 기기의 전원을 켜다. 다음으로 mass flow controller (MFC)를 이용하여 악취가스 농도를 일정농도로 설정한 후 바이패스 라인으로 흘려 보낸 뒤 분석기를 이용하여 가스의 농도를 분석하고, 마지막으로 가스의 흐름을 탈취제 쪽으로 변경시켜 악취농도가 탈취제에 흡착되어 줄어드는 현상을 유출되는 가스의 양으로 분석한다. 이 때 반응기를 통해 유출되는 악취가스의 농도를 1 min 단위로 실시간 연속 측정하고, 악취가스의 측정치를 이용하여 curve를 컴퓨터로 작성하여 소취력을 확인한다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 구형의 Silica 코어합성 과정

100 nm 이하로 형성된 seed 입자에 추가적으로 TEOS

를 첨가함으로써 입자의 크기를 단계적으로 균일하게 성장시키는 과정을 통해 효과적으로 제조공정을 조절할 수 있다. TEOS를 4번에 나누어 첨가하면서 각 첨가단계별로 입자의 형상이나 크기의 변화를 TEM 관찰을 하였다. Seed를 사용하여 입자를 성장시켰을 경우 구형의 균일한 입자가 성공적으로 합성되었고, 4단계에 걸쳐 추가적으로 TEOS를 투여하였을 경우에는 입자의 크기가 상대적으로 더 커지는 것을 확인하였다. Figure 2는 균일하게 합성된 구형의 silica core TEM 사진이다.

4.2. Mesoporous Shell 제조공정

Octadecyltrimethoxysilane을 사용하는 경우에는 다공성의 실리카 껍질의 형성이 비교적 쉽게 다양한 용매와 온도 조건에서 이루어졌다. 하지만, 그 외의 계면활성제를 사용하는 경우에는 실제로 구형의 입자 위에 균일하게 2 nm 이상의 메조다공성 실리카 껍질을 형성시키는 것이 매우 어려웠다. 본 연구에서는 CTABr 및 CTACl을 사용하여 다양한 조건하에서 입자형성의 변화를 관찰하였다. 위와 같은 양이온성 계면활성제를 사용하는 경우, 매우

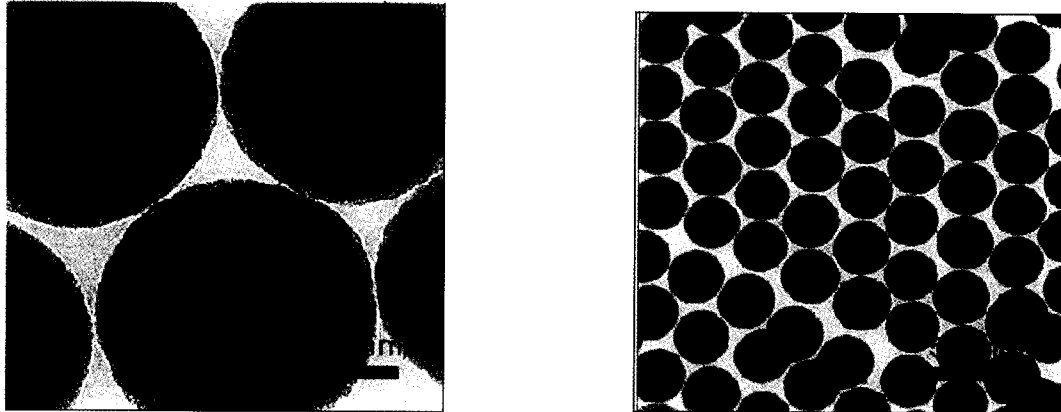


Figure 3. TEM images of nano silica ball.

Table 1. N₂ Adsorption Isotherm and Structural Parameters of the Nano Silica Ball

BET surface area	777 m ² /g
BJH adsorption surface area	1165 m ² /g
BJH desorption surface area	1169 m ² /g
Micropore area	535 m ² /g
Total pore volume	0.37 cm ³ /g
BJH adsorption pore volume	0.45 cm ³ /g
BJH desorption pore volume	0.46 cm ³ /g
Micropore volume	0.20 cm ³ /g
Average pore diameter	1.9 nm

좁은 조성범위에서만 제한적으로 core-shell 구조의 실리카가 합성되었다. Porogen으로서 공업적으로 생산되고 있는 CTACI를 사용하여 적절한 조건에서 core-shell 구조의 다공성 실리카를 합성하는 방법을 확립하였다. 계면활성제를 포함하고 있는 실리카를 70~90℃ 사이에서 건조하더라도 모양이나 상태에 거의 영향이 없고, 이렇게 건조한 실리카를 550℃의 furnace에서 공기분위기 하에서 태워서 없애고 나면 계면활성제가 차지하고 있는 공간이 비어있게 되고 이것의 표면적을 측정하면 BET 표면적이 700 m²/g으로 매우 높은 반면, 기공의 크기가 3 nm 정도인 메조다공성의 core-shell 실리카 입자가 성공적으로 합성되었다. Figure 3은 균일하게 합성된 구형의 silica core에서 메조기공의 외벽이 잘 발달된 나노실리카볼의 TEM 사진이다.

메조다공성의 core-shell 구조의 실리카에 AlCl₃를 첨가하여 suspension 상태로 끌고루 혼합하여 약 3 h 정도 처리한다. 이렇게 처리하면 실리카의 표면에 산성자리를 부여함으로써 모노머를 사용하여 중합하는 경우에 고체

산 촉매의 역할을 수행한다. Table 1과 Figure 4는 나노실리카볼의 N₂ 흡착 물리화학적 특성값과 흡착등온선 결과이다.

4.3. 고분자 중합, 탄화 및 에칭 공정

고분자 중합을 위한 모노머로서 페놀-포름알데히드를 사용하였다. 포름알데히드의 양이 약 2.5배(몰비) 과량으로 투입되어 고분자반응을 시키는 것이 일반적이는데, 일반적인 2개의 기능성기를 사용하는 step polymerization의 경우, 분자량 조절을 위해 다소 비양론적으로 반응물을 투입한다. 즉, A와 B의 두 가지 반응물 중 하나의 양이 과량이 될수록 분자량은 작아진다.

$$D_p = \frac{\left(1 + \frac{N_A}{N_B}\right)}{\left(1 + \frac{N_A}{N_B} - 2 \frac{N_A}{N_B} \times P\right)}$$

여기서 P는 반응의 진척도, DP는 중합도를 나타낸다. 페놀수지의 경우, 단량체로 사용하는 포름알데히드와 페놀의 상대적 몰비를 조절함에 따라 분자량을 조절할 수 있다. 즉, 2:10(포름알데히드/페놀)의 몰비에서는 평균 분자량 256 정도의 novolac을 형성하고, 9:10(포름알데히드/페놀)의 몰비에서는 1,000 정도의 novolac을 합성할 수 있다. 반면, 12:10(포름알데히드/페놀)의 몰비에서는 분자량이 매우 높은 resite를 형성한다. 가교를 위해서는 추가적인 formaldehyde를 첨가하거나 paraformaldehyde를 첨가한다. 본 연구에서는 상압에서 용액상태에서 반응물을 투입하고 이후 온도를 상승하여 중합과정을 통해서도 성공적으로 모노머를 삼입하고 고분자 중합도 성공적으로 이루어졌다. 탄소 구조체를 얻기 위해서는 고분자/실리카 복합체를 600℃ 이상의 고온에서 질소분위기 하에서 탄

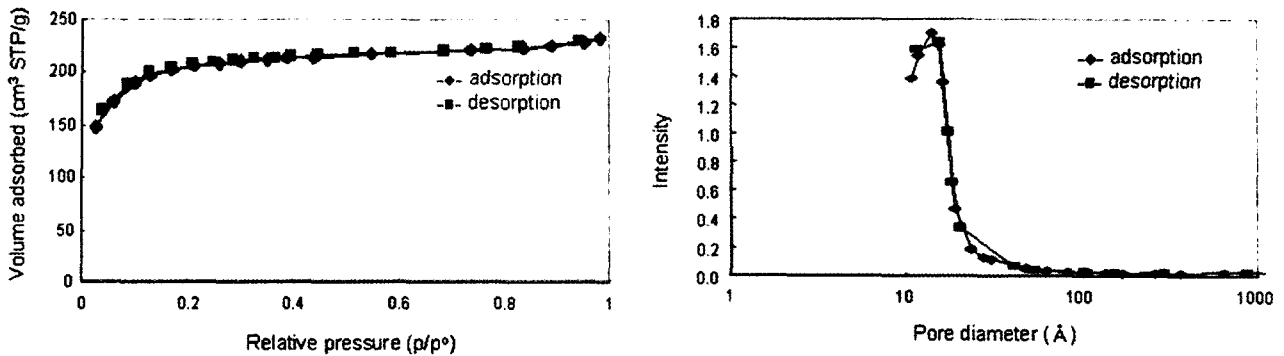


Figure 4. N₂ adsorption isotherm and structural parameters of the nano silica ball.

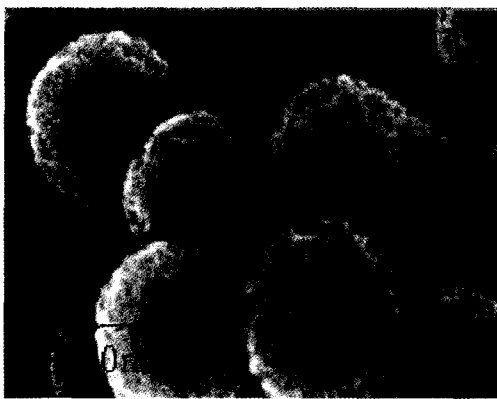


Figure 5. SEM Images of Nano Carbon Ball

화하는 공정을 거치게 된다. 탄화공정에서 유의할 점은 600°C 정도로 낮은 온도에서의 불완전한 탄화는 탈취 혹은 소취성능에 영향을 미치게 된다는 것이다. 상온에서 900°C까지 분당 5°C 정도의 느린 속도로 가열하고 900°C에서 7 h 정도 탄화를 거친 후 분당 10°C 정도의 속도로 상온으로 냉각하는 공정에서 승온 속도와 강온 속도를 너무 빠르게 하게 되면 구조체에 변형이 생기거나 파괴되는 결과가 생길 수 있다. 그 후 불산(HF)이나 가성소다(NaOH) 수용액에 넣어 실리카 구조체를 녹여내어 구형의 다공성 탄소겉질로 이루어진 불 형상의 나노카본볼을 얻을 수 있었다. Figure 5는 에칭공정을 마친 후의 나노카본볼의 SEM 사진이다. 외관이 골프공처럼 보이며 기공이 잘 발달되어 있다.

Table 2에 나노카본볼의 물리화학적 특성값을 시판중인 일반 활성탄과 비교, 정리하여 보았다.

4.4. 악취 제거 효과 평가

ASTM D 6646 평가법을 기준으로 하여 합성된 메조세공 탄소 구조체와 일반 활성탄을 산성계 악취인 methylmercaptan과 염기성계 악취인 trimethylamine에 대하여 흡착분해능을 비교 평가하였다. 또한 메조 세공 탄소 구

Table 2. Physicochemical Properties of the Nano Silica Ball.

Properties	Nano carbon ball	Activated carbon
Core diameter	150~250 nm	Irregular shape
Shell thickness	50~200 nm	Irregular shape
BET surface area	1,450 m ² /g	~1,000 m ² /g
Mesopore area	880 m ² /g	< 200 m ² /g
Pore volume	1.3 cm ³ /g	~0.6 cm ³ /g

조체와 활성탄은 각각 금속촉매가 침착된 것과 침착되지 않은 것을 사용했으며, 중성 활성탄은 한일 CGF CAC 100M 제품으로 pH 7인 제품을 사용하였다.

Figure 6에 금속촉매 침착 전 후의 활성탄과 NCB와의 흡착력을 비교결과를 나타내었다. 금속촉매의 침착 활성탄과 NCB와의 흡착능 비교에서 활성탄은 2 min 경과 후 methylmercaptan 잔류농도 25 ppm, 즉 92% 흡착율을 보이다가 탈착이 되기 시작하여 30 min 경과 후 잔류농도 220 ppm, 즉 27% 흡착율로 감소된 반면 NCB는 130 min 경과 후 잔류농도 10 ppm 미만, 즉 97% 흡착율을 보이다가 탈착이 되기 시작하여 30 min 경과 후 잔류농도 150 ppm, 즉 50% 흡착율을 보였다.

여기서 파과점으로 성능을 비교해 보면 금속촉매 미침착 활성탄에 비해 NCB가 6.5배의 흡착능이 우수한 것으로 나타났다. 그리고 상기와 같은 조건하에서 금속촉매 침착 활성탄과 침착 NCB의 흡착능을 비교한 결과, 측정 경과 30 min 이상에서 모두 methylmercaptan의 흡착분해되는 상태가 지속되는 우수한 흡착능을 보였다. 즉, 침착 활성탄은 잔류농도 30 ppm, 즉 흡착분해율 90%를 나타내는 반면에 침착 NCB는 잔류농도 10 ppm인 흡착분해율 97%를 나타내 침착 활성탄에 비해 메조 세공 탄소 구조체가 우수한 흡착능을 보였다. 따라서 미침착 활성탄과 NCB, 그리고 침착 활성탄과 침착 NCB의 흡착능 결과를 보면 금속촉매 미침착과 침착 시료간의 흡착분해능의 차

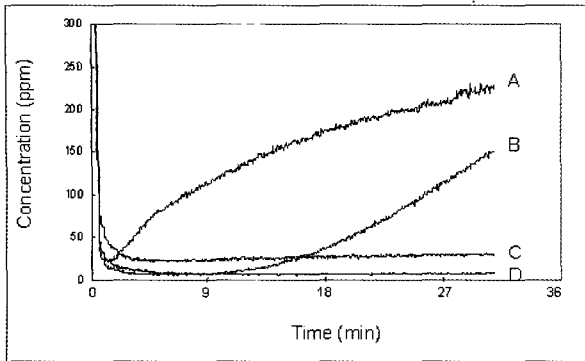


Figure 6. Concentration of out gas as methylmercaptan by catalyzed mesoporous carbon & activated carbon when methylmercaptan concentration is 30 ppm and flow rate is 200 mL/min; A) activated carbon, B) NCB, C) impregnated activated carbon, and D) impregnated NCB.

이는 큰 것으로 나타났다. 반면 Figure 7에서와 같이 trimethylamine의 경우 금속촉매 침착 전 후의 활성탄과 NCB와의 흡착력 비교에서도 금속촉매의 침착 활성탄과 NCB와의 흡착능 비교에서 활성탄은 2 min 경과 후 잔류농도 20 ppm, 즉 60% 흡착율을 보이다가 탈착이 되기 시작하여 20 min 경과 후 10% 흡착율로 감소하였고, NCB는 4 min 경과 후 잔류농도 5 ppm, 즉 90% 흡착율을 보이다가 탈착이 되기 시작하여 20 min 경과 후 30% 흡착율로 감소하여 NCB가 활성탄에 비해 파괴점 기준에서 2 배의 흡착능이 우수한 것으로 나타났다. 금속촉매 침착 활성탄과 침착 NCB와의 흡착능 비교에서 침착 활성탄은 7 min 경과 후 잔류농도 0 ppm, 즉 100% 흡착 분해율을 보이다가 탈착이 되기 시작하여 20 min 경과 후 65% 흡착율로 감소한 반면 침착 NCB는 파괴점 없이 20 min 경과 후에도 100% 흡착 분해능을 보였다.

5. 결 론

전통적인 stober 반응공정과 범용 양이온계 계면활성제를 이용하여 코어/셸 구조의 메조 다공성 실리카 나노 구조체를 합성하고, 이 실리카 나노 구조체를 주형으로 이용하여 속이 비어있고, 껍질부분이 메조 다공성 구조인 캡슐형태의 탄소 나노 구조체를 합성하였다. 대량 생산이 가능한 합성방법에 의한 메조 다공성의 탄소 나노 구조체를 특성화하였고, 구형의 메조 기공이 형성되었음을 확인하였다. 결과적으로 제조된 탄소 소재의 악취에 대한 성능평가 결과, 대부분 마이크로 기공으로 이루어져 있는 기존의 활성탄과 대비하여 methylmercaptan과 trimethylamine에 대하여 훨씬 뛰어난 성능을 나타내었다. 특히 동일한 촉매성분을 탄소 소재에 침착하였을 경우, 기공의

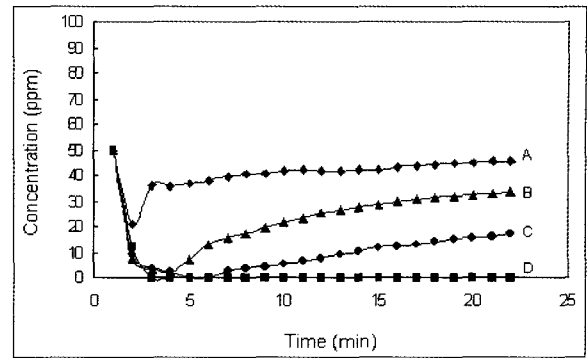


Figure 7. Concentration of out gas as trimethylamine by catalyzed mesoporous carbon & activated carbon when trimethylamine concentration is 50 ppm and flow rate is 200 mL/min; A) activated carbon, B) mesoporous carbon, C) catalyzed activated carbon, and D) catalyzed mesoporous carbon.

크기 및 구조에 따라 서로 다른 성능을 나타낼 수 있다는 결과를 얻었으며, 향후 다양한 악취와 제형에 대한 기체의 흡착능과 분해 거동 및 메커니즘에 대하여 보다 많은 연구가 이루어질 것으로 기대하고 있다.

참 고 문 헌

1. N. Yoshizawa, Y. Yamada, T. Furuta, M. Shiraishi, S. Kojima, H. Tamai, and H. Yasuda, Coal-based activated carbons prepared with organometallics and their mesoporous structure, *Energy & Fuels*, **11**, 327 (1997).
2. H. Tamai, T. Yoshida, M. Sasaki, and H. Yasuda, Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex, *Carbon*, **37**, 983 (1999).
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710 (1992).
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
5. R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated

- ated structural transformation, *J. Phy. Chem.*, **103** (37), 7743 (1999).
6. J. S. Yu and S. B. Yoon, Nanostructured carbon capsules with hollowcore/mesoporous shell structure, *mater. Res. Soc. Symposium Proceedings*, **728**, 241 (2002).
 7. T. G. Lamond and H. Marsh, The surface properties of carbon-III, the process of activation of carbon, *Carbon*, **1**, 293 (1963).
 8. H. Marsh and B. Rand, "The process of activation of carbons by gasification with CO₂", *Carbon*, **9**, 63 (1971).
 9. Z. Hu, M. P. Srinivasan, and Y. Ni, Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon, *Adv. Mater.*, **12**, 62 (2000).
 10. R. W. Pekala, Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *J. Non-cryst. Solids*, **145**, 90 (1992).
 11. H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, and T. Suzuki, Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors, *Carbon*, **38**, 1099 (2000).
 12. T. Kyotani, Control of pore structure in carbon takashi kyotani, *Carbon*, **38**, 269 (2000).
 13. J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igurashi, M. Nakaharta, A. Oya, S. Yoshida, and T. Izulca, Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend, *Carbon*, **36**, 1031 (1997).
 14. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56 (1991).
 15. H. Gaucher, Y. Grillet, F. Beginin, S. Bonnamy and R-J. M. Pelleng, Low temperature physical adsorption in well-defined multiwall carbon nanotubes, in *fundamentals of adsorption 6* (Ed, F. Memier), Elsevier, 243 (1998).
 16. T. J. Bandoz, J. Jagiello, K. Putyera, and J. A. Schwarz, Pore structure of carbon-mineral nanocomposites and derived carbons obtained by template carbonization, *Chem Mater.*, **8**, 2023 (1996).
 17. F. Caruso, M. Spasova, A. Sussha, M. Giersig, and R. A. Caruso, Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by sequential layering Approach, *Chem Mater.*, **13**, 109 (2001).
 18. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki, Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000).
 19. J. Lee, K. Sohn, and T. Hyeon, Fabrication of novel mesocellular carbon foams with uniform ultralarge mesopores, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5146 (2001).
 20. M. Kang, S. H. Yi, H. I. Lee, J. E. Yie, and J. M. Kim, Reversible replication between ordered mesoporous silica and mesoporous carbon, *Chem. Commun.*, 1944 (2002).
 21. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Col. Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
 22. G. Buchel, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, Novel pathway for synthesis of submicrometer-size solid core/mesoporous shell silica spheres, *Adv. Mater.*, **10**, 1036 (1998).