

활성탄소의 산-염기 표면처리에 따른 N₂, CO₂ 및 NH₃-흡착거동

박수진[†] · 김기동 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구단
(1998년 6월 15일 접수, 1998년 8월 13일 채택)

N₂, CO₂ and NH₃-Adsorption Behaviors of Activated Carbons on Acid and Base Surface Treatments

Soo-Jin Park[†], Ki-Dong Kim, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

(Received June 15, 1998; accepted August 13, 1998)

요약 본 연구에서는 활성탄소를 산성 및 염기성 용액으로 처리하여 pH변화에 따른 흡착 특성을 비교 분석하였다. 처리하지 않은 일반 활성 탄소와 30 wt. % HCl 및 30 wt. % NaOH 용액으로 처리된 활성탄소의 표면 산도 및 표면 염기도를 Boehm의 선택 중화법을 이용하여 측정하였으며, 그 흡착 표면적과 기공도 등은 BET 법을 이용한 N₂ 기체 흡착을 통해 알아보았다. 또한 산, 염기 처리된 활성탄소의 흡착 특성을 비교하기 위해 CO₂ 및 NH₃ 기체의 흡착 실험을 수행하였다. 그 결과 일반 활성탄소와 산성 또는 염기성 용액으로 각각 처리된 활성탄소의 물리적인 표면구조는 큰 변화를 나타내지 않았으나, CO₂ 및 NH₃에서의 흡착에 있어서 화학적 처리에 따른 서로 다른 표면 관능기에 의하여 상대적으로 향상된 흡착 거동을 나타내었다.

Abstract: In this work, the adsorption characteristics of the activated carbon treated with 30 wt. % HCl and 30 wt. % NaOH were investigated. The acid and base values were determined by Boehm's method and the surface area and porosity was measured by BET-method with N₂-adsorption. Also, the adsorption characteristics of the activated carbons treated with acid and base chemical solutions were investigated with CO₂ and NH₃-adsorption. From which, relatively different adsorption behaviors of the modified activated carbons were observed in the amounts of CO₂ and NH₃ adsorptions, even though the physical surface structures of the activated carbons, such as specific surface area, pore size and pore volume, were not significantly changed.

Key words: Adsorption, Activated Carbon, Chemical Treatment, Surface Properties

1. 서론

현대 산업의 급격한 발달에 따라 환경오염에 대한 관심이 집중되고 있는 가운데 활성탄소는 이러한 오염 물질의 제거 능력뿐만 아니라 경제적, 환경 친화적인 측면에서도 유리하여 현재 여러 가지 오·폐수의 정수 처리시설, 소각시설의 유해 배기가스의 흡착 및 제거 장치 등에 널리 사용되고 있다.

오염된 기체나 액체는 활성탄소층을 통과하면서 오염 물질이 고체상태로 탄소 표면에 부착되는데, 표면에서 일어나는 이러한 현상을 흡착이라 하며, 이 흡착 성능은 활성탄소의 기공 구조, 표면적, 입자 크기, 표면 에너지 등에 의해 결정된다고 알려져 있다[1-4]. 특히 Donnet 등[5]은 최근에 scanning tunnelling microscopy (STM)를 통하여 20 Å 이하로 알려진 활성 탄소의 미세기공을 처음으로 사진화하기도 하였다.

이러한 탄소 표면의 물리적 성질 이외에 표면 관능기적 성질 또한 흡착 특성에 많은 영향을 준다[6,7]. 최근 투사 전자현미경 (TEM)을 통하여 활성탄소의 표면구조가 방향족 화합물들이 불규칙적으로 가교화된 평판 구조를 이루고 있으며, 전자 상자 회전 공명 (electron spin resonance)을 통해 이러한 방향족성 평판 구조

는 자유 라디칼 또는 비공유 전자쌍을 포함하고 있음이 밝혀졌다 [7]. 이러한 비공유 전자쌍은 공명 안정화를 이루고 있으나 탄화 공정동안 방향족성 평판 구조 가장자리의 탄소간 결합이 끊어지면서 말단 탄소원자를 만들게 되며, 이 말단 탄소원자는 불안정한 상태로 존재하면서 산소, 수소 또는 황과 같은 다른 원자들과 반응하여 활성탄소 표면에 여러 가지 표면 관능기를 형성하게 된다.

탄화 공정 후 이러한 표면 관능기의 성질에 영향을 주는 것으로 먼저 활성화 온도를 들 수 있으며, 대체로 800 °C 이하의 낮은 온도에서 활성화시킬 경우 표면 관능기는 덜 안정화되어 carbonyl, carboxyl, lactone기나 phenol 등의 친수성을 갖는 산성 관능기가 생성된다. 이와 반대로 800 °C 이상의 고온에서 활성화시킬 경우 염기성 관능기가 생성된다. Bansal 등[1]은 이러한 염기성 관능기 들로는 chromene 이나 pyrone과 같은 구조를 가짐을 제안하였으며, Leon y Leon 등[8]은 고온 활성화의 경우 탄소원자 자체가 Lewis 염기성을 띠게 된다고 제안하였다. 그러나, 이러한 산성 또는 염기성 관능기의 정확한 생성 메커니즘은 아직도 확실히 규명되지 않고 있는 실정이며 산성 및 염기성 관능기에 따른 흡착 특성 또한 아직 보고되어있지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 활성탄소에 의한 N₂ 흡착 이외에 산성 또는 염기성을 가지는 특정한 기상에 대한 흡착 특성을 알아보려고 하며, 이에 대해 활성탄소를 산성 또는 염기성 용액으로 처리하여 상대적인 기상 흡착에 대해 선택적으로 우수한 흡착

[†] 주 저자 (e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr)

특성을 가질 수 있음을 실험적으로 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

다공성의 흡착제인 활성탄소 (이하 AC)는 출발물질이 야자각으로 각각 8×12 mesh 크기로, (주)한일 크린텍에서 제조한 것을 사용하였다. 먼저 시료를 증류수에 2~3차례 세척한 후 약 80 °C oven에서 하루 정도 건조하여 이를 3종류로 나누었다. 침착 처리하지 않은 활성탄소(AC)와 각각 30 wt. % HCl (이하 AAC) 및 30 wt.% NaOH (이하 BAC)에서 약 24시간 동안 침착 처리한 후 이를 다시 증류수로 세척하고 약 하루정도 완전히 건조시켜 사용하였다.

2.2. pH측정 및 표면 산도, 표면 염기도 측정

2.2.1. pH측정

ASTM D3838에 준하여 각 시료의 pH를 측정하였다. 건조시킨 각각의 활성탄소 약 0.5 g을 100 °C에서 끓인 증류수 20 mL에 첨가한 후 12시간 이상 진탕하였고, 그후 각 용액을 여과시켜 그 상등액의 pH를 측정하였다.

2.2.2. 표면 산도 및 표면 염기도 측정

각각의 시료 표면에 형성된 산소 화합물에 의한 표면 산도 및 염기도를 Boehm의 선택 중화법[9]으로 측정하였다. 먼저 표면 산도의 측정에는 0.1 N NaOH용액 100 mL를 3개의 flask에 취한 후 AC 및 AAC, BAC를 각각 1.0 g씩 정확히 측정하여 각 flask에 첨가하였다. 이때 공기중의 산소에 의한 각 시료의 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉한 뒤 48시간 이상 진탕한 후 용액을 정지한 다음 membrane filter (0.45 μm, nylon)로 여과하여 그 상등액 20 mL을 0.1 N HCl 용액으로 적정하였다. 표면 염기도의 측정도 마찬가지로 같은 과정에 따라 진행하며, 시료 첨가 용액과 적정 용액을 반대로 하였다. 이때 지시약으로는 페놀프탈레인 표준용액을 각각 사용하였다.

2.3. 활성탄소의 기공 구조

화학적 처리하지 않은 AC 및 화학적 처리한 AAC, BAC의 비표면적과 기공 크기 분포도 등은 일반적으로 사용되는 BET 방법 [10]에 따라 분석하였다. 먼저 각 시료들을 573 K에서 잔류 압력이 10⁻³ Torr.가 될 때까지 약 5~6시간 동안 degassing시킨 후, 77 K에서 상대압력 (P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정한 다음 BET식을 이용해 비표면적, 기공 크기, 평균 기공 직경 및 총 기공 부피 등을 측정하였다. 이후 AC 및 AAC, BAC의 흡착 특성을 알아보기 위하여 상기의 흡착량 측정방법에서 상온 298 K하 CO₂ 및 NH₃ 기체를 이용하여 각각의 흡착량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 및 표면 산도와 표면 염기도

실험에 사용한 선택 중화법은 농도가 다른 여러 가지 염기성 용액의 선택적인 중화성질을 이용하여 표면 산소 화합물의 정량분석이 가능하며, 일반적으로 탄소체 표면에 형성되는 산성 관능기로는 상기한 바와 같이 carboxyl, lactone 및 phenol기이다. 따라서 0.1 N NaOH용액에 의해 중화된 산도값을 이들 표면 관능기의 산도로 나타낼 수 있으며, 적정에 사용된 0.1 N HCl 소모량으로 그 표면 산도를 알 수 있으며 표면 염기도도 마찬가지로 용액을 바꾸어 적정하여 구할 수 있다.

Table 1. Acid and Base Values of the Virgin and Treated Activated Carbons

Samples	pH	acid values [meq.g ⁻¹]	base values [meq.g ⁻¹]
AC	7.75	125.1	228.6
AAC	2.96	200.2	54.8
BAC	9.95	29.8	285.3

Table 2. Adsorption Characteristics of the Virgin and Treated Activated Carbons

Samples	BET surface area [m ² ·g ⁻¹]	total pore volume [cm ³ ·g ⁻¹]	micropore volume [cm ³ ·g ⁻¹]	avg. pore diameter [Å]
AC	1277	0.523	0.495	16.4
AAC	1267	0.542	0.490	17.1
BAC	1253	0.531	0.489	17.0

처리하지 않은 AC 및 산과 염기로 처리된 AAC, BAC 각각의 pH 값과 위 식에 따라 구한 표면 산도 및 표면 염기도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 표면 처리하지 않은 AC의 경우 pH는 중성을 나타내지만 고온 활성화에 따라 표면 관능기는 산도보다는 염기도가 지배적이었으며, 이러한 AC에 대해 HCl로 표면 처리된 AAC의 경우 반대로 산도가 지배적이었고 따라서 pH는 강한 산성을 나타내었다. 한편 NaOH로 처리된 BAC의 경우 염기도의 증가를 보다는 산도의 감소율이 컸으며 그 결과로 pH가 염기성을 나타내었다. 본 실험을 통하여 알 수 있는 결과로는 pH값은 산-염기도 특성에 비하여 크게 민감하지 못했으며, 활성탄소에 대한 화학적 표면처리는 산-염기도의 증가율로 보아 염기성 처리(약 25% 증가) 보다 산성 처리 (60%)가 더 효율적임을 알 수 있었다.

3.2. 표면구조 분석 및 흡착 특성

AC 및 AAC, BAC의 비표면적과 총 기공 부피, 미세기공 부피, 평균 기공 직경 등을 일반적인 물리적 흡착에서 사용되는 N₂ 기체 흡착에 의한 BET 방법에 따라 Table 2에 나타내었다. 본 Table에서 알 수 있듯이 화학적 표면 처리에 따라서는 활성탄소의 비표면적과 총 기공 부피, 미세기공 부피, 평균 기공 직경 등에서 큰 변화를 나타내지 않았으며 Figure 1에 나타난 각 시료에 대한 흡착 등온선을 보아도 알 수 있다. 한편 화학적 표면 처리 후 시료에서 평균 기공 직경이 약간 증가함에 따라 비표면적에서 약간의 감소 경향을 보이는데, 이것은 산성 또는 염기성 용액 처리후 활성탄소 표면에 새롭게 생성된 표면 관능기에 의해 일부 미세기공이 막혔거나 (blocking), N₂ 기체의 흡착을 방해 (barrier)하였다고 사료된다.

Figure 1에서 보이는 바와 같이 각 시료에 대해 대체로 상대 압력이 0.3이하인 경우 20 Å이하의 각 시료의 미세기공에 흡착되는 N₂ 기체의 흡착량은 거의 차이가 없으며, 상대압력이 증가함에 따라 흡착량은 일정하게 유지되어 흡착 평형에 도달하게 되는, BET 분류 방식중 type 1의 Langmuir형태의 흡착 거동을 보이고 있다. 즉, 초기의 낮은 상대압력에서의 흡착은 미세기공 채움 이론 (theory of volume filling of micropores)[11]에 따르며, 높은 상대 압력 부분에서의 흡착은 흡착제 외부표면에서 일어나는 다분자층 흡착으로써, 실험에서 사용된 각 활성탄소는 대부분 미세기공으로 발달되어 있음을 알 수 있다.

Figure 2는 활성탄소 표면에 흡착되는 N₂ 기체의 흡착량에 따른 단분자층의 두께를 t-plot[3]으로 나타내었다. 그림에 나타난 바와

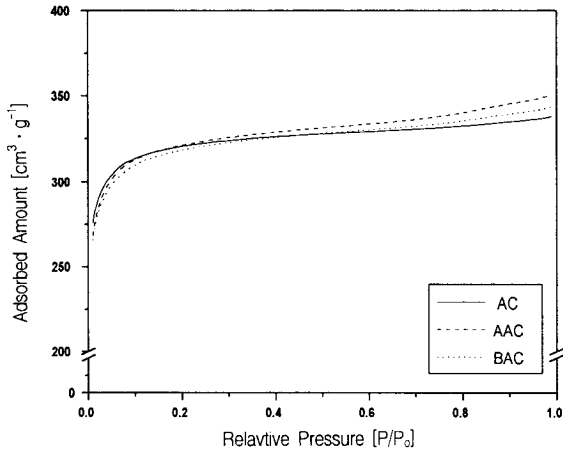


Figure 1. Volume of nitrogen adsorbed at 77 K on AC series vs. relative pressure.

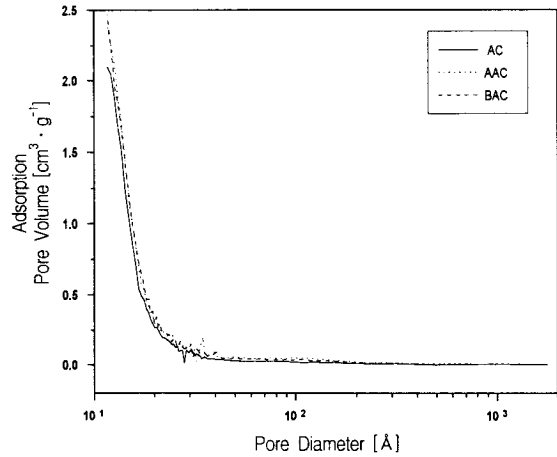


Figure 3. Pore size distribution of AC series.

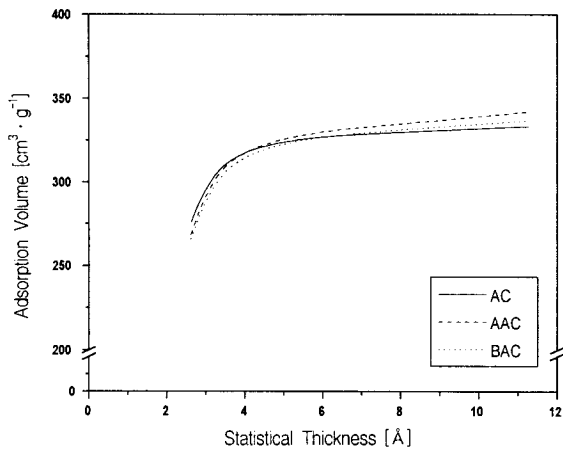


Figure 2. Adsorption pore volume of AC series vs. statistical thickness.

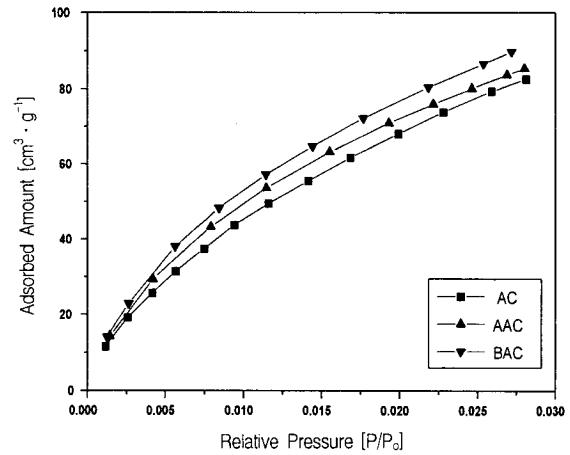


Figure 4. Volume of CO₂-gas adsorbed at 298 K on AC series vs. relative pressure.

같이 각 시료들은 대부분 미세기공으로 이루어진 단분자층을 이루며, 그래프의 기울기가 일정해지는 흡착 평형에 도달했을 때의 각 시료의 단분자층 두께는 표면 처리하지 않은 AC가 가장 작으며 산으로 처리된 AAC가 크게 나타났다. 이것은 산-염기 처리에 의해 형성된 관능기에 의해 표면의 탄소 단분자층이 두꺼워짐을 알 수 있다.

Figure 3의 기공 크기 분포도에 있어서도 시료표면의 기공구조는 대부분 미세기공임을 알 수 있으며, 각 시료의 기공 크기는 거의 변화가 없으나, AAC와 BAC의 경우 그 흡착량은 Table 2에서도 나타낸 바와 같이 AC에 비해 약간 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편 산, 염기 침착 용액에 의해 활성탄소 표면에 형성된 표면 관능기에 의한 CO₂ 및 NH₃ 기체 흡착 특성은 각각 Figure 4와 Figure 5에서 보이는 바와 같이 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 즉, HCl로 처리된 AAC의 경우 산성 특성을 나타내는 CO₂ 기체의 흡착에서는 처리하지 않은 AC보다는 그 흡착량이 많으나, 염기 처리된 BAC보다는 적음을 알 수 있다. 그러나, Figure 5에서 보이는 바와 같이 염기성 특성을 보이는 NH₃ 기체 흡착의 경우, AAC의 흡착량이 가장 많으며 그 다음이 BAC, AC의 순이었다. 이것은 산과 염기로 각각 처리된 활성탄소는 처리하지 않은 일반 활성탄소

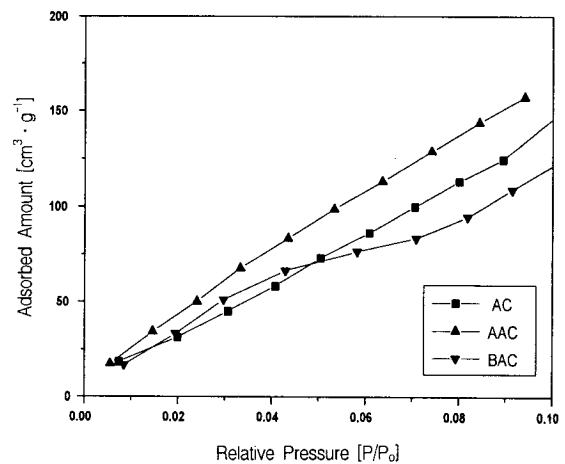


Figure 5. Volume of NH₃-gas adsorbed at 298 K on AC series vs. relative pressure.

에 비해 N₂ 기체와 같은 비극성 흡착 물질에 대해서는 그 흡착 성능에 있어 큰 차이를 보이지 않으나[12], AAC의 경우 NH₃ 기체에 대해서, BAC의 경우 CO₂에 대해 선택적으로 탁월한 흡착 특성을

나타냄을 알 수 있다. 즉, 탄소 표면에 형성된 관능기가 구조적으로는 활성탄소의 흡착 표면적을 변화시키지 않고 또한 흡착 성능에 있어서 그 차이는 미미하지만 극성을 갖는 여러 기체들에 대해서는 상대적으로 탁월한 흡착 특성을 보임을 알 수 있다. Figure 5에서 특히 주목할 점은, 상대압력이 증가할수록 BAC의 NH_3 흡착량이 오히려 AC보다 떨어지는데, 이는 활성탄소가 염기성 흡착에는 열악한 흡착 특성을 나타내며, 상대압력이 0.05 이하의 범위에서는 주로 탄소표면에 NH_3 기체의 단분자층(monolayer) 흡착이 일어나지만 0.05 이상의 상대압력에서는 이분자층(second layer) 이상의 흡착층을 형성하게 됨을 본 실험을 통해 알 수 있다[13].

4. 결 론

산성 및 염기성 용액의 침착에 의한 각 활성탄소의 pH값과 표면 산도 및 표면 염기도와 그에 따른 기상에서의 N_2 , CO_2 및 NH_3 기체의 흡착 특성을 알아보았다. 표면 처리하지 않은 AC과 산, 염기로 각각 처리된 AAC, BAC의 pH에 따른 표면구조의 변화는 거의 없음을 결과로 알 수 있으며, 이것은 산, 염기 용액의 처리가 활성화 온도나 시간과 같은 활성 탄소의 구조 변화에 영향을 주는 요인으로서 작용한 것이 아니라 특정한 기상 및 액상에 대해 선택적인 흡착 특성을 부여하고 있음을 알 수 있다. 즉, 산으로 처리된 AAC의 경우 염기성의 기상 흡착에서 보다 우수한 흡착 성능을 나타내며, 또한 염기성 용액으로 처리된 BAC는 산성의 기상 흡착에서 상대적으로 향상된 결과를 보여주고 있다.

따라서, 본 실험을 통하여 얻은 결론으로 우수한 비표면적과 기공률이 활성탄소의 흡착 특성을 잘 나타낼 수 있음과 동시에 산 또는 염기와 같은 표면 처리를 통해 새로운 선택적 흡착 특성을 나타낼 수 있다고 하겠다.

참 고 문 헌

1. R. C. Bansal, J. B. Donnet and F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York(1988).
2. W. C. Chan, *Die Angew. Makro. Chem.*, **213**, 3724(1993).
3. S. Lowell and J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, London(1993).
4. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 46(1998).
5. J. B. Donnet, R. Y. Qin, S. J. Park, S. K. Ryu and B. S. Rhee, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2950(1993).
6. S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Hallilop and J. A. F. Macdonald, *Carbon*, **35**, 1361(1997).
7. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski, *Carbon*, **35**, 12(1997).
8. C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma and L. R. Radovic, *Carbon*, **30**, 797(1993).
9. H. P. Boehm, W. Heck and R. Sappok, *Angew. Chem.*, **76**, 742(1964).
10. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
11. M. M. Dubinin, "Progress in Surface and Membrane Science", Academic Press, New York(1975).
12. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336(1997).
13. M. Jaroniec and R. Madey, "Physical Adsorption on Heterogeneous Solids", Elsevier, Amsterdam(1988).