

활성탄을 함유한 메틸실리카 마이크로캡슐의 제조 및 응용

Preparation and Application of Charcoal-Encapsulated Methyl Silica Microcapsules

안복엽* 이유미** 함명경** 이동석***
Ahn, Bok-yeop Lee, Yu-Mi Ham, Myung-Kyung Rhee, Dong-Seok

Abstract

The charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules were prepared by a O/W microemulsion sol-gel method, and the adsorption properties on aquatic humic acid were investigated. The capsules prepared were spherical, 100 ~ 1000 μm in size. The size distribution was controllable by adjusting the size of charcoal powder, charcoal/methyl silica ratio, and agitating speed in O/W sol-gel process. Adsorption efficiency of charcoal for aquatic humic acid was decreased after encapsulation by methyl silica shell. The decreased adsorption efficiency can be dependent on the decrease of the BET surface area and pore volume after encapsulation. Diffusion properties of humic acid through the capsule shell also played an important role on adsorption efficiency. Therefore, the reasonable target pollutants for the capsules can be VOC or odor molecules which can overcome diffusion barrier through shell of capsules in air condition. Functionalization methods for the charcoal-encapsulated $\text{CH}_3(\text{SiO})_n$ microcapsules by incorporation of TiO_2 as a photocatalytic function and by incorporation of inorganic pigment as a color function were also investigated. TiO_2 coating properties were controllable by adjusting pH, temperature, and the concentration of TiOSO_4 . In XRD measurement, the crystal form of the coated TiO_2 was anatase. For the colorization of the capsules, inorganic pigments were more efficient than organic dyes, and various color was introduced to the capsules using inorganic pigments.

키워드 : 활성탄, 메틸실리카 마이크로캡슐, 티타니아, 색상부여, 부식산

Keywords : Charcoal, methyl silica microcapsules, TiO_2 , colorization, humic acid

* 한국화학연구원 화학소재 2팀, 연구원
** 강원대학교 환경·생물공학부, 학부과정
*** 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

1. 서론

최근 소재 관련 기술 개발 방향은 생명공학과 신소재 기술을 접목하여 복합 개념의 기능성 소재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 추세는 환경 소재에서도 적용이 되고 있으며, 날로 악화되고 있는 수질 및 대기 환경의 효과적인 제어를 위해서는 기능성이 증가된 환경 재료의 개발이 시급하다 할 수 있다.

마이크로캡슐화(microencapsulation) 기술이란 내부에 기능성을 가진 액체, 고체 혹은 기체를 넣고 외부에 고분자와 같은 유기물질이나 금속산화물과 같은 무기물을 벽재로 감싸 나노 혹은 마이크로 크기의 캡슐로 제형화 하는 기술을 말하는 것으로 내부 기능성 물질과 벽재 물질의 종류에 따라 다양한 기능성을 부여할 수 있다[1]. 마이크로캡슐화 기술을 이용한 기능성 활성물질의 일반적 캡슐화 개념을 Fig. 1에 나타냈다. 캡슐화 하는 일반적인 이유는 내부 활성물질을 외부환경으로부터 물리/화학적으로 보호하거나, 독성, 맛, 냄새 혹은 색이 있는 물질을 은폐하거나, 표면특성을 개질하거나, 서방속도를 제어하여 지속적 효과를 이용하기 위한 목적으로 흔히 사용되며, 약물전달시스템, 의료, 식품, 농화학, 화장품, 전기/전자, 가정용품 등 다양한 분야에서 널리 적용되고 있다[2-6].

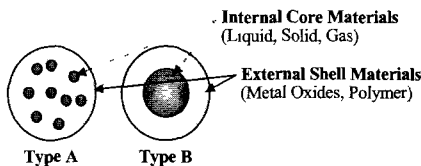


Fig. 1 Schematic diagrams of two representative types of microcapsules: (A) Continuous core/shell type (B) Multinuclear type

본 연구는 이러한 마이크로캡슐화 기술을 이용하여 환경공학적 흡착 소재로서 널리 사용되는 분말상의 활성탄을 메틸실리카를 벽재로 하여 100 ~ 1000 μm 크기의 구형 캡슐로 제형화 한 후 수중 휴믹산의 흡착처리에 적용하였다.

또한 활성탄을 함유한 메틸실리카 마이크로캡슐의 흡착 기능성 외 부가적 기능성 추가 방법으로서 티타니아를 도입하여 광촉매 효율을 부가하는 방법[7-11] 및 무기안료를 도입하여 색상을 추가하여 환

경소재의 기능성 추가 및 고급화 방법에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약

메틸실리카 마이크로캡슐의 제조를 위한 벽 형성 물질로 사용한 실리콘 알콕사이드는 TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Acros Organics, 98%) 및 MTMS ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Aldrich, 98%)를 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 코어 물질로 사용한 활성탄은 Yakuri 사의 8 ~ 30 mesh 크기의 입상 활성탄을 막자사발로 분쇄하여 500 μm 크기로 체분리 한 후 사용하였다. 졸-겔 반응의 촉매로 사용한 NH_4OH 수용액은 Do chemical Co, Inc., 28%를 이용하였으며, 계면활성제는 Triton X-100 (비이온성, Aldrich) 1급 시약을 사용하였다. 용매로 사용된 물은 초순수 제조장치 (Milli-Q Reagent Water System)를 이용하여 제조한 탈이온수를 사용하였다.

캡슐의 흡착특성 분석을 위한 흡착 대상물질은 Humic acid (Aldrich)를 이용하였다. 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 TiO_2 코팅을 위해 사용한 TiOSO_4 용액은 TTIP ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3))_4$, Junsei, 98%)를 H_2SO_4 수용액과 반응시켜 0.67 M으로 제조하여 사용하였다. 캡슐의 색상 부여를 위해 사용된 무기 안료는 Iron Oxide 계통의 적색, 초록, 노란색 분말을 사용하였다.

2.2 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐 제조

O/W 마이크로에멀전 졸-겔 방법을 이용한 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 제조 과정을 Fig. 2에 나타냈다[12-15]. TEOS와 MTMS를 물과 반응시켜 메틸실리카 전구체를 제조한 후 막자사발로 미세하게 분쇄한 활성탄을 메틸실리카 전구체에 대하여 중량 비로 1~30 wt%로 혼합하여 활성탄을 함유한 메틸실리카 전구체 슬러리를 제조하였다. 제조된 메틸실리카 슬러리를 약 O/W = 15 wt%로 증류수에 첨가한 후 기계식 교반기를 이용하여 약 500~1000 rpm으로 유화하여 마이크로 크기의 에멀전으로 형성시킨 후, 암모니아수를 1~5 wt%로 첨가하여 약 30분 동안 반응시키고, 약 1시간 동안 침전시켜 제조된 캡슐을 침전시킨 다음 상등수를 버리고 상온에서 건조하여 분말상의 캡슐을 제조하였다.

마이크로캡슐화 기술을 이용한 활성탄을 함유한 메틸실리카 마이크로캡슐의 제조 및 응용

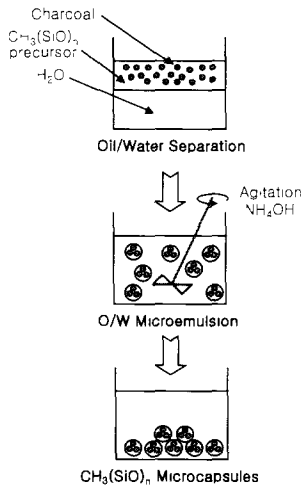


Fig. 2 Conceptual diagram for the preparation of the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules by O/W microemulsion sol-gel method

2.3 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐의 TiO_2 코팅

0.01 M의 H_2SO_4 100 ml에 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐 1 g을 분산시킨 후 수욕상에서 $50 \pm 5^\circ C$ 로 조정하였다. 그 다음 TiO_2 코팅 용 전구체로서 0.67 M $TiOSO_4$ 1ml를 0.01 M의 H_2SO_4 20ml와 혼합한 후 1 ml/min 속도로 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐이 분산된 용액에 주입하면서 약 1 ~ 3 h 반응시킨 다음 여과 및 상온건조 하여 TiO_2 로 표면이 코팅된 분말상의 활성탄을 함유한 메틸실리카 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.4 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐의 색상 부여

활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 색상 부여 방법은 근본적으로 O/W 마이크로에멀전 졸-겔 방법을 이용한 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 제조 방법과 동일하다. 단, 활성탄을 함유한 메틸실리카 전구체의 슬러리 제조 과정에서 색상 부여를 위하여 Iron oxide 분말을 슬러리에 대하여 1 ~ 10wt% 첨가한 후 O/W 마이크로에멀전 졸-겔 방법을 통하여 색상이 부여된 캡슐을 제조하였다.

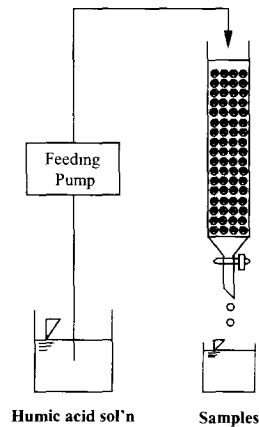


Fig. 3 Schematic diagram for the adsorption experiment of aquatic humic acid using charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules

2.5 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐의 특성 분석

활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 입자 형상 및 크기 분석은 SEM (Philips XL 30S SEM/Phoenix EDS)을 이용하였다. 사용한 활성탄 및 제조된 캡슐의 표면적 및 pore 크기분포는 $100^\circ C$ 에서 고압 진공으로 degas하여 전처리 한 후 ASAP 2400 시스템의 질소 흡착 실험을 통하여 분석하였다. 표면적은 BET method를 이용하여 계산되었으며, pore 크기분포는 BJH method를 이용한 흡착등온선에 의하여 계산되었다. 제조된 캡슐은 상온에서 24 h 건조한 후 $100 \sim 500^\circ C$ 에서 열처리하여 열처리 온도에 의한 표면적 및 pore size 분포의 변화를 측정하였다. 캡슐에 코팅된 TiO_2 결정형의 분석은 XRD (CuK α , Rigakud/Max IIIB)를 이용하여 분석하였다. 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 수중 휴믹산에 대한 흡착 효율 실험은 유리 컬럼을 이용하여 연속반응시스템으로 측정하였으며, 실험 장치 및 방법을 Fig 3에 나타냈다. 1.9 cm \times 30 cm의 유리 컬럼에 활성탄을 30 wt%로 함유시켜 제조한 메틸실리카 마이크로캡슐 15 g을 충전한 후 흡착처리 물질로서 농도 20 ppm의 휴믹산 200 ml를 미량펌프 (Masterflex[®] L/STM)를 이용하여 10 ml/min 주입속도로 컬럼을 통과시킨 후 흡착처리 전/후 시료의 UV/VIS흡광도(UV/VIS Spectrophotometer, Varian) 및 TOC (Phoenix 8000)를 측정함으로써 흡착 효율을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐 제조

O/W 마이크로에멀전 졸-겔 방법으로 제조된 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 Image Analyzer 사진을 Fig 4에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 약 60~1200 μm 크기의 구형 캡슐이 제조되었다. 캡슐의 크기 제어는 캡슐 제조 과정에서 교반속도 및 사용하는 활성탄 분말의 크기 등을 조정하여 제어할 수 있었으며, 사용하는 활성탄 분말의 입자가 작을수록, 교반속도를 500~1000 rpm 범위에서 증가시킬수록 제조되는 캡슐의 입자 크기가 작아지는 것으로 나타났다

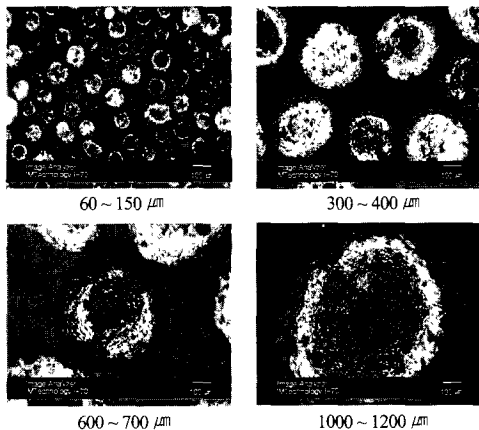


Fig. 4 The charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules prepared by O/W microemulsion sol-gel method as a function of agitation speed of 500 ~ 1000 rpm

3.2 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐의 TiO₂ 코팅

활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐의 흡착 기능성에 부가하여 광촉매 효율을 추가하는 방법으로써 TiO₂를 캡슐의 표면에 코팅하였다. 캡슐 표면의 TiO₂ 코팅 여부는 코팅 실험 후 캡슐의 색상 변화를 통하여 확인할 수 있었다. 활성탄을 함유한 메틸실리카 캡슐은 활성탄의 고유한 색상에 의하여 진한 흑색을 띠는데, TiO₂가 코팅된 캡슐은 표면의

색상이 보다 흰색으로 변하는 것으로 나타났다. 활성탄 함유 메틸실리카 캡슐이 분산된 TiOSO₄ 수용액 상에서 TiO₂가 캡슐의 표면에 코팅되는 메커니즘은 첫째, Ti-OH와 Si-OH간의 축합반응과, 둘째, 용액상의 TiOSO₄ 티타니아 전구체가 TiO₂로 입자로 성장하는 과정에서 표면에너지와 관련하여 설명할 수 있으며, Fig. 5에 도식적으로 나타났다. 메틸실리카 마이크로캡슐의 표면은 Si를 중심으로 말단기에 OH 그룹을 가지고 있는데, TiOSO₄ 용액이 열처리 과정에서 Ti를 중심으로 말단기에 OH 그룹을 가진 물질로 변하게 되고 축합반응(water condensation)을 통하여 Si-O-Ti 결합을 형성함으로써 TiO₂가 코팅되게 된다($\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Ti}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Ti}\equiv$). 또한 TiO₂의 입자 성장 메커니즘에서 반응 초기에 용액상으로 존재하는 TiOSO₄는 열처리 과정에서 반응이 진행되는 동안 점점 입자 크기가 성장하게 된다.

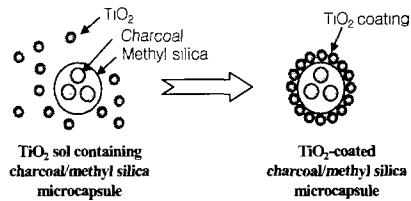


Fig. 5 Conceptual diagram for the TiO₂ coating mechanism on the surface of the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules

이 과정에서 마이크로 입자로 비교적 큰 크기를 가지는 캡슐 입자에 비해 상대적으로 나노 크기로 매우 작은 TiO₂ 입자는 표면에너지를 낮추기 위하여 분자상의 티타니아 모노머를 흡수하거나, 서로 응집하거나 또는 보다 큰 입자에 코팅되어 표면에너지를 낮추는 방향으로 반응이 진행된다

이러한 방법으로 코팅된 TiO₂의 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 코팅되는 TiO₂의 결정형은 아나타제인 것으로 나타났다. TiO₂의 결정형은 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 부루카이트(brookite)가 있으며, 일반적으로 아나타제 결정 형태가 광촉매 효율이 좋은 것으로 보고되고 있다. 본 방법에서는 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온에서 아나타제 결정형의 TiO₂가 코팅된 활성탄 함유 실리카 마이크로캡슐의 제조가 가능하였으며,

마이크로캡슐화 기술을 이용한 활성탄을 함유한 메틸실리카 마이크로캡슐의 제조 및 응용

이러한 방법으로 제조된 환경소재는 활성탄에 의한 흡착 효과와 티타니아에 의한 광촉매 효과를 기대할 수 있으므로 환경공학적으로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 자기세정(self cleaning) 가능성을 가지는 제품의 제조를 위한 기초 재료로서 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다

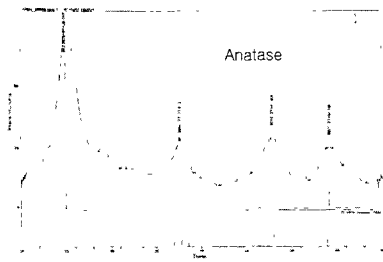


Fig. 6 The XRD pattern of the TiO₂ particles coated on the surface of the charcoal-encapsulated methylsilica microcapsules

3.3 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐의 색상 부여

염료 및 무기안료를 도입하여 활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐에 색상을 부여한 예를 Fig. 7에 보였다. (A)는 적색 유기염료로서 1,2-diamino-anthraquinone을 약 1 wt%로 도입한 경우이며, (B)는 녹색 무기 안료로서 iron oxide를 약 10 wt%로 도입한 경우이다. 무기 안료를 적용한 경우에는 캡슐의 색이 녹색으로 제조된 것을 알 수 있다

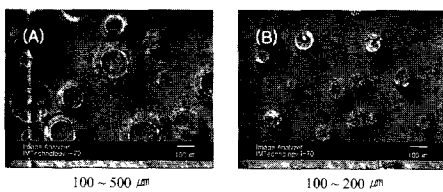


Fig. 7 Colorization of the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules by incorporating organic dye or inorganic pigment (A) diaminoanthraquinone (organic dye, red), (B) Iron oxide (inorganic pigment, green)

단순히 캡슐의 착색을 위해서는 유기염료 및 무기안료를 모두 사용할 수 있겠으나 환경 공학적 적

용을 위해서는 산 염기 조건에서의 색상 변화, 분해 반응 및 고온 적용을 고려하면 무기안료를 사용하는 것이 보다 바람직 할 것으로 사료된다

3.4 활성탄/메틸실리카 마이크로캡슐의 흡착 특성

활성탄 함유 메틸실리카 마이크로캡슐을 이용하여 수중 휴믹산의 흡착 처리에 응용하였다. 흡착 처리에서의 실험 변수는 흡착제의 크기, 종류, 흡착 컬럼의 크기, 흡착질인 휴믹산의 특성, 흡착질의 컬럼 체류시간 등 다양하지만, 본 연구에서는 활성탄을 메틸실리카로 캡슐화 한 후, 캡슐화 전/후의 흡착 특성의 변화를 분석함으로써 캡슐화 한 활성탄을 이용한 수중 휴믹물질의 처리에 대한 적용 가능성을 알아보는데 그 목적이 있다

먼저 캡슐화를 하기 전의 입상활성탄(Yakuri, 8 × 30 mesh)을 이용한 수중 휴믹산의 흡착 컬럼 통과 전/후의 UV/VIS 흡광도를 Fig 8에 보였다 그림에서 보는 바와 같이 컬럼 통과 후 약 90% 이상의 흡광도 유발물질이 제거되는 것으로 나타났다. 흡착 컬럼 통과 전/후의 TOC 측정 결과를 Fig. 9에 보였다 그림에서 보는 바와 같이 흡착 컬럼 통과 후 TOC가 약 70% 이상 감소하였다

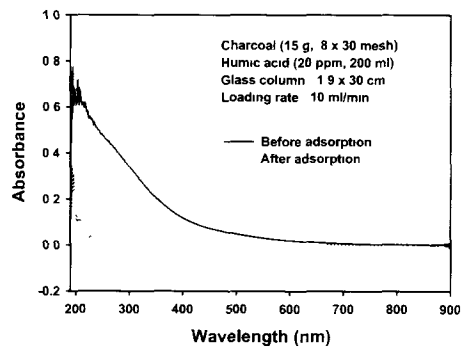


Fig. 8 UV/VIS absorbance spectra of the aquatic humic acid before/after adsorption experiment using the charcoal (Yakuri, 8 × 30 mesh)

활성탄을 함유한 메틸실리카 마이크로캡슐을 이용한 수중 휴믹산의 흡착 컬럼 통과 전/후의 UV/VIS 흡광도를 Fig 10에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 컬럼 통과 후 약 10% 이하의 흡광도 유발물질이 제거되는 것으로 나타났다.

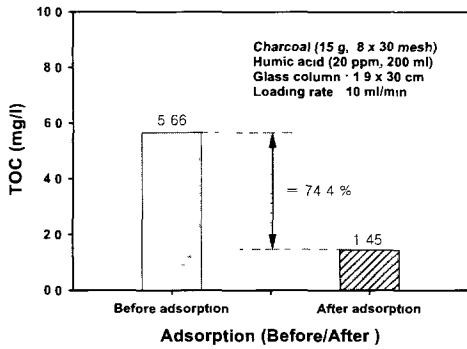


Fig. 9 Variations of TOC of the aquatic humic acid before/after adsorption experiment using the charcoal(Yakuri, 8 × 30 mesh)

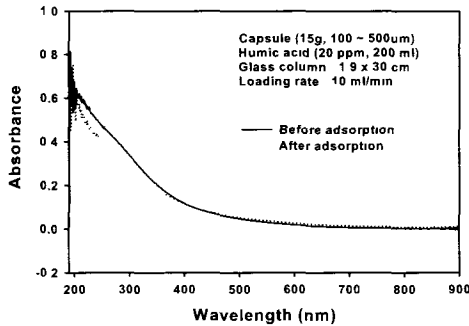


Fig. 10 UV/VIS absorbance spectra of the aquatic humic acid before/after adsorption experiment using the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules (600~700 µm)

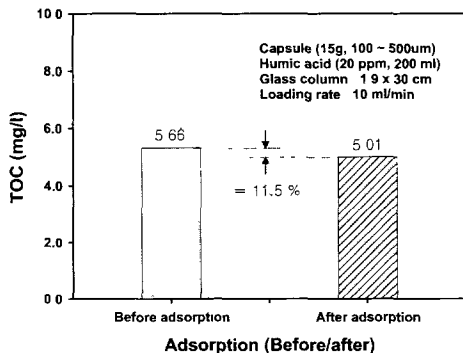


Fig. 11 Variations of TOC of the aquatic humic acid before/after adsorption experiment using the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules (600~700 µm)

흡착 컬럼 통과 전/후의 TOC 측정 결과를 Fig. 11에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 흡착 컬럼 통과 후 TOC가 약 10% 감소하였다. 전반적으로 캡슐화 하기 전보다 흡착 효율이 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 흡착 효율 감소의 근본적 원인은 캡슐화 한 경우 캡슐내부에 포함된 활성탄의 함량이 약 30wt%로 순수 활성탄을 사용할 때와 비교하여 작은 것에서 찾을 수 있다.

이러한 캡슐화 후의 흡착 효율 감소는 제조된 캡슐의 크기 및 열처리 조건 등에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 캡슐 제조 후 열처리 및 수세과정을 통한 정제 과정을 생략할 경우 컬럼 통과 후의 TOC가 컬럼 통과 전 원 시료보다 오히려 증가하는 현상도 보였다. 이러한 현상은 캡슐 제조과정에서 부산물로 생성된 알코올류가 캡슐의 pore 및 표면에 오염된 때문인 것으로 판단되며, 캡슐의 정제를 위해서는 약 600 °C 이상에서 1h 이상 열처리하여 사용하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

Table 1 BET surface area and pore properties of the charcoal and the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules: (a) Charcoal - Yakuri, 8 × 30 mesh, measured without thermal treatment. (b) Heat treatment at 100 ~ 500 °C, Charcoal/CH₃(SiO)_n = 30 wt%

Properties	Samples	Microcapsules (b)			
		Charcoal (a)	100 °C	300 °C	500 °C
BET surface area (m ² /g)	-	939.49	539.08	596.58	505.90
Microspore area (m ² /g)	-	768.50	244.75	300.26	95.99
Total pore volume (cc/g)	-	0.48	0.33	0.36	0.40
Micropore volume (cc/g)	-	0.36	0.10	0.13	0.04
Average pore size (Å)	-	15.10	24.80	23.96	31.37

활성탄과 같은 흡착제를 이용한 오염물의 처리에 있어서 흡착 효율은 흡착제의 표면적 및 pore 특성에 크게 의존한다. 캡슐화 후 이러한 표면적 및 pore 특성의 변화를 알아보기 위하여 BET 표면적 및 질소 흡착실험을 통하여 pore 특성을 분석하였으며[16-17], Table 1에 요약하였다. Table 1에 보인 바와 같이 캡슐화 한 후 캡슐의 BET 표면적이 약 50% 감소하였고, pore volume이 약 15 ~ 30%로 감소하였다. 그러므로 BET 표면적 및 pore volume의 감소가 흡착 효율의 감소에 대한 한 원인이 되었을 것으로 사료된다.

캡슐화 전/후 pore size 분포의 변화를 Fig. 12에 나타냈다 캡슐의 열처리 온도에 따른 특성을 보면,

다이크로캡슐화 기술을 이용한 활성탄을 함유한 메틸실리카 다이크로캡슐의 제조 및 응용

500 °C 이상에서 열처리 한 경우에는 마이크로 크기의 pore가 급격히 감소하는 것을 알 수 있으며, 500 °C 이하에서 열처리한 경우에는 대체로 캡슐화하기 않은 활성탄과 유사한 pore size 분포곡선을 나타냈다 반면, 평균 pore size는 캡슐화 후 20 ~ 30 Å으로 캡슐화 하지 않은 활성탄의 평균 pore 크기 15 Å에 비해 약 1.5~2배 큰 것으로 나타났다 그러므로 캡슐화 한 후에도 흡착질인 휴믹산의 캡슐 벽을 통한 확산 및 흡착반응에는 큰 문제가 없는 것으로 판단된다

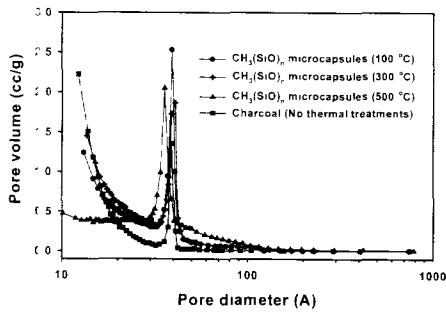


Fig 12 Pore size distribution of the charcoal and the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules as a function of temperature (Charcoal measured without thermal treatment the charcoal-capsulated methyl silica microcapsules : Charcoal /CH₃(SiO)₂ = 30 wt% heat treated at 100 ~ 500 °C)

현된 캡슐화 후 이러한 BET 표면적 및 pore volume의 감소가 15 ~ 50%인데 비해 캡슐화 후 수중 휴믹산의 흡착 효율이 80 ~ 90%로 현저히 감소하는 것을 고려하면 캡슐화 후 흡착 효율의 감소 원인을 단순히 BET 표면적 및 pore volume으로만 설명하는에는 한계가 있다

일반적으로 흡착제를 통한 흡착질의 흡착 반응 메커니즘은 흡착질의 흡착제 표면으로의 이동, pore를 통한 확산 및 흡착반응의 3단계를 통하여 설명된다 그러므로 흡착질 표면의 화학적 조성, 친수/친유성 비율 및 확산속도가 매우 중요한 요소가 된다 캡슐화 후 흡착 효율 감소의 또 한가지의 원인은 캡슐 벽재의 화학적 조성 및 흡착 반응 메커니즘에서 흡착질의 캡슐 벽을 통한 이동속도와 관련하여 설명할 수 있으며, Fig 13에 도식적으로 나타냈다

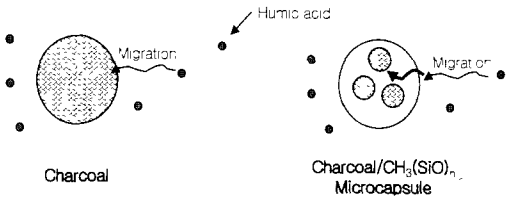


Fig 13 Schematic diagram for the adsorption mechanism compared between the charcoal and the charcoal-encapsulated methyl silica microcapsules

그림에서 보는 바와 같이 캡슐화 하지 않은 활성탄의 경우에는 흡착질이 활성탄 표면으로 이동한 직후 활성탄 pore를 통해 확산 후 흡착된다 반면 활성탄을 캡슐화 한 경우에는 먼저 흡착질이 메틸실리카 표면으로 이동한 후 메틸실리카 벽을 통해 활성탄 표면에까지 확산한 후, 활성탄 표면에서 또 다시 pore를 통해 확산한 후 흡착반응이 일어나게 된다 그러므로 활성탄 표면에까지 흡착질이 이동하는데 보다 많은 시간이 소요됨을 알 수 있으며, 흡착 반응 실험에서 같은 컬럼 체류시간을 적용할 경우 흡착 효율이 떨어질 수 있음을 짐작할 수 있다

이러한 캡슐 벽을 통한 흡착질의 확산속도를 고려해 볼 때 활성탄 함유 메틸실리카 다이크로캡슐을 이용한 흡착처리는 흡착질의 캡슐 벽을 통한 확산장벽(diffusion barrier)이 작은 가스 상의 대기 중 오염물질인 VOC 및 냄새 유발물질에 적용하는 것이 유리할 것으로 판단되며, 수용액 상에서 흡착 처리 효율을 향상시키기 위해서는 캡슐 벽 형성물질인 메틸실리카의 CH₃ 말단을 조절하여 친수성/친유성의 비를 제어하여 흡착질의 수중에서의 확산장벽을 최소화 할 필요가 있을 것으로 사료된다

4. 결론

마이크로캡슐화 기술을 이용한 기능성 환경소재의 제조 및 응용에 대하여 고찰하였다 O/W 마이크로에멀전 졸-겔 방법을 이용하여 분말상의 활성탄을 메틸실리카를 벽재로 하여 100 ~ 1000 μm의 구형 캡슐로 제조할 수 있었으며, 수중 부식산의 흡착처리에 응용하였다 활성탄을 메틸실리카로 다이크로캡슐화 한 경우 BET 표면적과 pore volume의 감소, 캡슐 벽을 통한 확산 특성이 흡착 효율 저하에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 TiO₂

및 무기안료 등을 도입하여 메틸실리카 마이크로캡슐의 흡착 기능성에 부가하여 광촉매 특성 및 색상 등의 기능성을 부여할 수 있었으며, 이렇게 제조된 기능성 캡슐은 수중 오염물질, 대기중의 VOC, 냄새 유발물질 및 기타 기능성 환경제품의 기초 재료로서의 널리 적용이 가능할 것으로 기대된다

참고 문헌

- [1] Simon Benita, *Microencapsulation: Methods and Industrial Application*, Marcel Dekker, Inc., 1996
- [2] K. Hong and S. Park, "Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization", *Mater. Chem. and Phys.*, Vol. 58, 128, 1999.
- [3] S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaeur, and J. P. Celis. "On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition", *Surface and Coatings Tech.*, Vol. 71, 267, 1995.
- [4] M. I Goller and B. Vincent, "Silica encapsulation of liquid PDMS droplets. *J. colloid and interface sci.*", Vol. 142, 281, 1998
- [5] I. Gill and A. Ballesters, "Encapsulation of biologicals within silicate, siloxane, and hybrid sol-gel polymers: an efficient and generic approach", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, 8587, 1998.
- [6] K. J. Tapan, R. Indrajit, K. D. Tapas, and M. Amarnath, "Nanometer silica particles encapsulating active compounds: a novel ceramic drug carrier", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, 11092, 1998.
- [7] W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, "Titania Coated Silica", *J. of Colloid and interface science*, Vol. 156, pp. 56 ~ 65, 1993.
- [8] K. Tanaka, K. Abe and T. Hisanaga, "Photocatalytic Water Treatment on Immobilized TiO₂ Combined with Ozonation. *J. Photochem. photobiol. A: Chem.*, Vol. 101, pp. 85-87, 1996
- [9] D. H. Kim and M. A. Anderson, "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin Film Electrode", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 3, pp. 479-483, 1994.
- [10] B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase TiO₂", *J. Chem. Mater.*, Vol. 7, pp. 1772-1778, 1995.
- [11] K. Y. Jung, S. B. Park, "Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*", Vol. 127, pp. 117-122, 1999.
- [12] C. L. Chang and H. S. Fogler. "Controlled formation of silica particles from tetraethyl orthosilicate in water-in-oil microemulsion", *Langmuir*, Vol. 13, 3295, 1997.
- [13] M. A. Butler, P. F. James, and J. D. Jackson, "An emulsion method for producing fine, low density, high surface area silica powder from alkoxides", *J. Mater. Sci.* Vol. 31, 1675, 1996.
- [14] F. J. Arriagada and K. O. Asare, "Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration". *J. colloid and interface sci.*, Vol. 211, 210, 1999.
- [15] M. J. Jr, M. R. Davolos, F. J. Santos, and S. J. Andrade, "Hollow silica particles from microemulsion", *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 247, 98, 1999.
- [16] B. Karmaker, G. De, and D. Ganguli, "Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS", *J. Non-crystalline Solids*, Vol. 272, 119, 2000.
- [17] R. Vacassy, R. J. Flatt, H. Hofmann, K. S. Choi, and R. K. Singh, "Synthesis of microporous silica spheres", *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 227, 302, 2000.