

Adsorption Behaviors of Noxious Gases on Chemically Surface-treated Activated Carbons

Soo-Jin Park[◆] and Jun-Sik Shin

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

[◆]e-mail: psjin@kRICT.re.kr

(Received March 14, 2003; accepted March 24, 2003)

Abstract

The specific adsorption behaviors of activated carbons (ACs) treated with 30 wt% H_3PO_4 or NaOH were investigated in the removals of NO or NH_3 . The acid and base values were determined by Boehm's titration method. And, the surface properties of ACs were studied by FT-IR and XPS analyses. Also, $N_2/77$ K adsorption isotherm characteristics, including the specific surface area and micropore volume were studied by BET and t-plot methods, respectively. From the adsorption tests of NO and NH_3 , it was revealed in the case of acidic treatment on ACs that the NH_3 removal was more effective due to the increase of acidic functional groups in carbon surfaces. Also, the NO removal was increased, in the case of basic treatment, due to the improvement of basic functional groups, in spite of significant decreases of BET's specific surface area and total pore volume. It was found that the adsorption capacity of ACs was not only determined by the textural characteristics but also correlated with the surface functional groups in the acid-base intermolecular interactions.

Keywords: adsorption, activated carbons, NO and NH_3 removals, surface functional groups

1. 서 론

20세기는 과학기술 발달이 꾸준히 발전한 시대였으며 이와 병행하여 전쟁의 양상 및 무기의 체계에 커다란 혁명을 가져왔다. 특히, 최근 문제가 되고 있으며 가난한 나라의 핵무기로 비유되는 생화학 무기는 값싸게 제작할 수 있고, 이를 소지한 채 잠입하여 살포할 수 있으며, 무색·무취하여 탐지하기가 어렵고, 극미량으로도 인간에게 해를 끼칠 수 있을 뿐만 아니라 한번 오염되면 스스로 번식 확산하기 때문에 인류에 막대한 피해를 야기할 수 있어 그 심각성은 일반의 예상을 뛰어 넘는다. 1995년 일본 도쿄의 지하철 사린가스사건을 비롯하여 2001년 9-11 테러 이후의 탄저균사건까지 그 위험성은 점점 증대되고 있으며, 이로 인한 사회적 손실 또한 무시 못할 지경에 이르렀다.

한편, 생화학 무기의 대비책과 더불어 날로 심각해지는 환경문제를 해결하고자 다공성 탄소재료인 활성탄은 최근 많은 관심을 받고 있다. 활성탄소(activated carbons, ACs)는 넓은 비표면적을 가지고 있어 흡착용량이 크며, 발달된 미세기공을 가지고 있기 때문에 각종 오염물질의 제거능력이 높아 다양한 분야에 있어 크게 각광을 받고 있는 실정이다. 이러한 활성탄소는 제조원료, 활성화 과정, 그리고 활성화의 정도에 따라 다양한 비표면적과 세공의 크기 및 구조를 형성하여 보호의 및 방독면 등 여러분야에서 다양하게 연구되어 왔으며, 제조된 활성탄소의 표면을 개질하여 각종 유해가스 흡착 및 중금속의

흡착 등에 널리 사용되어져 왔다[1-4].

일반적으로 활성탄의 흡착성능은 구조적 특성과 활성탄소 표면의 여러 관능기에 의해 결정된다고 알려져 있으며, 제어하고자 하는 유해가스의 성질에 따라 구조적 특성 및 활성탄소 표면의 관능기를 제어한다면 환경 오염물질의 제거와 함께 보호의, 보호텐트 등 보호 소재 분야에서 필요한 생화학 무기의 대비책으로도 사용될 수 있을 것이라 판단된다[5-8].

그러나 여러 연구에도 불구하고 활성탄소의 구조적 특성 및 표면 관능기가 산성, 염기성 유해가스에 대한 흡착성능에 미치는 영향에 대해서는 아직 체계화되지 못한 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 유해가스의 흡착성능을 향상시키는 물론 활성탄소의 구조적 특성 및 표면 관능기가 NO 및 NH_3 의 흡착성능에 미치는 영향을 살펴보고자 활성탄소에 화학적으로 표면처리 하였다. 표면처리된 활성탄소의 표면특성 및 기공특성 변화를 각각 FT-IR, XPS 및 $N_2/77$ K 등온흡착실험을 통하여 살펴보고 유해가스 흡착실험은 GC와 검지관을 이용하였으며, 활성탄소의 구조적 특성과 활성탄소 표면의 관능기를 중심으로 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시편 제조

본 실험에 사용한 활성탄소(activated carbons)는 다공성의

흡착제로 8×16 mesh 크기의 백석화학사에서 제조한 것을 사용하였다. 먼저 처리하지 않은 활성탄소를 증류수에 2~3차례 세척한 후 약 80°C oven에서 24시간 이상 건조하여 준비하였다.

화학적 표면처리는 각각 산성 용액(30 wt% H₃PO₄)과 염기성 용액(30 wt% NaOH)을 이용하여 실온에서 24시간 동안 처리하였으며, 각각 AAC, BAC, 미처리 시편은 VAC라고 명명하였다. 표면처리된 활성탄소는 Soxhlet 장치를 이용, 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 불순물을 제거한 후 다시 증류수로 여러 번 세척하고 90°C 건조기에서 완전히 건조시킨 다음 표면분석 및 산성, 염기성 가스의 흡착실험에 사용하였다.

2.2. 표면 특성 분석

ASTM D 3838에 준하여 건조된 활성탄소 약 0.5 g에 증류수 20 ml를 가하여 준비한 3개의 샘플을 12시간 이상 진탕한 후, 각 용액을 여과시켜 상등액의 pH를 측정하였다. 각각의 시료표면에 형성된 산소 화합물에 의한 표면 산도 및 염기도는 Boehm이 시도한 선택 중화법[9]으로 측정하였다. 먼저 표면 산도의 측정은 0.1 N NaOH 용액 100 ml를 플라스크에 취한 후, 활성탄소를 각각 1.0 g씩 정확히 측정하여 각 플라스크에 첨가하였다. 48시간 이상 진탕하여 용액을 정지한 후, 나일론계 membrane filter($\phi = 0.45 \mu\text{m}$)로 여과하여 그 상등액 20 ml를 0.1 N HCl 용액으로 적정하였다. 표면 염기도의 측정도 역시 같은 과정에 따라 진행하였으며, 시료 첨가 용액과 적정 용액을 각각 교환하여 사용하였다.

화학적 표면처리된 활성탄소의 표면 관능기의 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(Hartmann & Braun Model Bomen MB 102)를 주사범위 400~4000 cm⁻¹하에서 KBr법으로 측정하였고, 표면처리된 활성탄소 표면의 화학적 조성은 XPS(ESCA LAB MKII; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X선 광원은 MgK α 를 45° 각도로 사용하였으며, chamber내의 압력은 1×10⁻⁹ torr로 조절하였다.

2.3. 활성탄소의 기공구조

각 시료들은 573 K에서 잔류 압력을 10⁻³ torr 이하로 유지한 상태로 약 10~12시간 이상 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics)을 이용하여 77 K에서 상대압력(P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다. 비표면적은 BET식[10]을 이용하여 등온흡착으로부터 구하였고 t-plot으로부터 미세기공의 부피를 계산하였으며[11], 기공분포도는 Horvath-Kawazoe 모델[12]을 이용하여 결정하였다.

2.4. 산성 gas와 염기성 gas의 흡착특성

NH₃ 흡착실험은 검지관(range: 1~1000 ppm)을 이용하였으며, NO 흡착실험은 열 포획검출기(TCD)가 장착된 가스크로마토그래프(GC; 도남인스트루먼트, DS 6200)로 행하였다. NO 흡착실험시 반응관의 온도는 P.I.D. 온도제어기(UP-350, Yokokawa)를 사용하여 400°C로 일정하게 유지시켰다[13]. NO

Table 1. pH and Acid-base Values of Chemically Treated ACs

Specimens	pH	Acid value [meq·g ⁻¹]	Base value [meq·g ⁻¹]
VAC	8.1 (± 0.2)	130	170
AAC	5.4 (± 0.2)	254	77
BAC	9.7 (± 0.2)	36	384

및 NH₃ 가스의 유속은 M.F.C.(mass flow controller; range: 0~100 sccm, GMC1000, MKS)를 사용하여 일정하게 유지시켰으며, 분석 전 각 시료들은 반응기 내에서 수분을 제거하였고, 300, 600 그리고 1000 ppm의 표준가스를 이용하여 각 시편의 흡착성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면 특성 분석

Table 1은 화학적 표면처리 후, 활성탄소 표면의 pH 및 산-염기도의 변화를 나타낸 것으로서, 처리하지 않은 활성탄소의 경우 pH는 염기성에 가까운 중성을 나타내었으며, H₃PO₄로 처리한 활성탄소의 경우 산도가 지배적이었고 pH는 산성을 나타내었다. 반면 NaOH로 표면 처리한 활성탄소의 경우는 산도도 약간 증가하였으나, 상대적으로 염기도가 지배적이어서 pH는 염기성을 나타내었다[14].

Figure 1은 화학적 표면처리후 활성탄소의 표면관능기 변화를 나타낸 FT-IR spectra이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 AAC의 경우 3630~3210 cm⁻¹ 범위에서 O-H 그룹이 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 1800~1650 cm⁻¹ 범위에서 케톤의 신축진동피크와, 1650~1600 cm⁻¹ 범위의 여러 산들에 기인된 신축진동피크, 1600~1450 cm⁻¹에서의 C=C 방향족 고리화합물의 신축진동피크 및 1257~1100 cm⁻¹에서 C-OH 알코올의

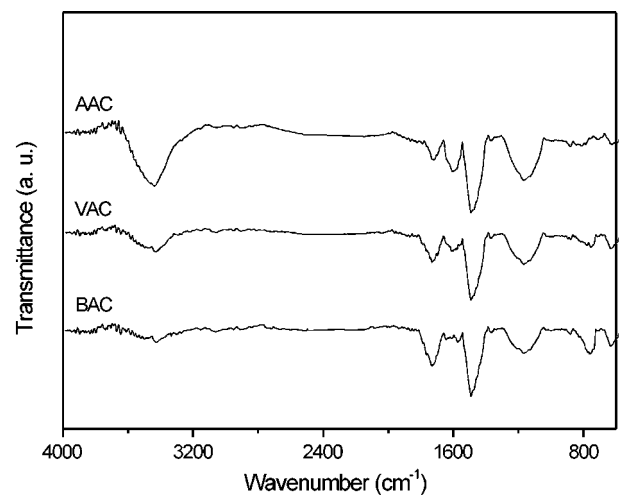


Fig. 1. FT-IR spectra of chemically treated ACs.

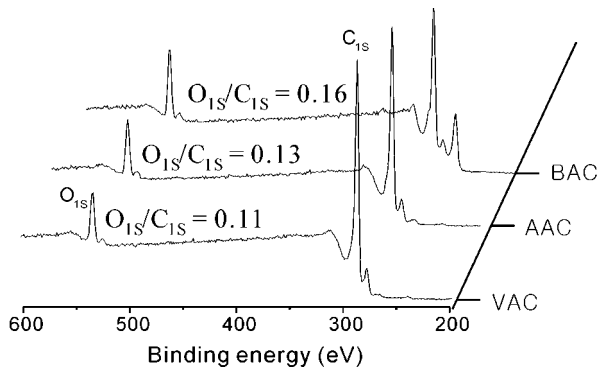


Fig. 2. XPS survey scan spectra of chemically treated ACs.

신축진동피크 등이 각각 나타났다. 이러한 피크들은 산 처리된 활성탄소 표면에 인위적인 산화층이 형성되었기 때문인 것으로 판단되며, 하이드록시기와 카르복시산으로 표현되는 이러한 전형적인 산소관능기는 산성 가스의 흡착에 도움을 주기 보다는 염기성 가스의 흡착성능을 향상시킬 것이라 판단된다. 반면 BAC의 경우 케톤의 신축진동피크와 C=C 방향족 고리 화합물의 신축진동피크가 각각 발생하였고, 1251 cm⁻¹와 900~600 cm⁻¹에서 C-O 및 C-H 벤젠유도체의 변의굽힘진동이 각각 발생하였다. 이러한 피크들은 pyrone의 염기성 그룹(cyclic ketone)과 시편표면에 존재하는 pyran의 keto-derivative라고 판단되며, 이러한 관능기들은 염기성 가스의 흡착에는 별다른 영향을 미치지 못하지만, 산성 가스의 흡착성능을 향상시킬 것이라 관찰된다[15-17].

Figure 2는 화학적 표면처리된 활성탄소 표면의 XPS spectra이다. 미처리 시편 VAC는 주로 284.7 eV 부근의 탄소피크와 535 eV부근의 산소피크로 이루어져 있으며, O_{1s}/C_{1s}의 비는 0.11로 나타났다. AAC의 경우 산소피크는 약간 증가하여 O_{1s}/C_{1s}의 비가 0.13으로 나타났으며, 이는 앞서 살펴본 FT-IR의 결과로 미루어 보아, AAC의 경우는 주로 C=O, C-OH 그룹들의 증가로 인하여 산소관능기가 형성된 것으로 판단되어 진다. 반면, BAC의 경우 산소관능기는 O_{1s}/C_{1s}의 비가 0.16으로 AAC에 비하여 증가하였는 바, FT-IR의 결과에서 살펴본 바와 같이 AAC에 비하여 C-O, C=O 그룹들의 증가량이 상대적으로 많기 때문이라 관찰된다[15].

3.2. 활성탄소의 기공구조

화학적 표면처리된 활성탄소들의 기공 구조가 NO 및 NH₃의 제거에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보기 위하여 일정량을 질소가스를 흡착시켜 그 흡착량에 따른 상대압을 측정하여 N₂/77 K 기체 흡착특성을 살펴보았다.

Figure 3은 화학적 표면처리 전 후 활성탄소의 N₂ 흡착등온곡선을 나타낸 것이다. 처리전의 시편과 처리후의 시편 모두 낮은 상대압에서 흡착량이 매우 신속하게 증가한 후, 이어서 일정량 이상이 흡착 되었을 경우 급격하게 상대압이 증가하여 흡착 평형에 도달함으로써 BET 분류 중 미세기공의 발달을

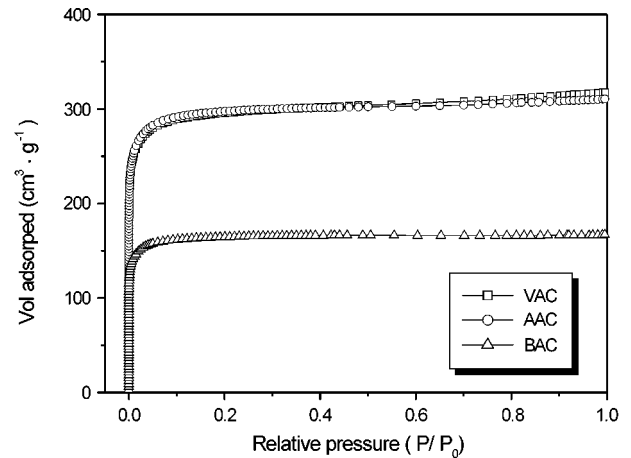


Fig. 3. Adsorption isotherms of chemically treated ACs measured at N₂/77 K.

볼 수 있는 Langmuir 등온선의 형태인 Type I임을 확인할 수 있었으며[18], 고압 평형부의 기울기는 처리 전후의 시편 모두 거의 수평을 보였다. 반면, 동일한 상대압에서의 전체 흡착량은 VAC와 AAC가 거의 유사하나 상대압이 증가할수록 VAC의 경우는 흡착량이 조금씩 증가한 반면, AAC는 거의 변화가 없었다. 이는 VAC 표면에 존재하는 아주 적은 양의 중기공에서 일어나는 단분자층에서의 흡착현상이 AAC에서는 감소하는 것을 의미하는 것이라고 판단된다[19]. 한편, BAC의 총흡착량은 VAC에 비해 상당히 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이는 화학적 표면처리로 인하여 새롭게 생성된 산소관능기에 의한 기공막힘현상 때문이라고 생각되며, 또한 장시간 염기 처리한 시편의 경우 표면에 etching이 발생하여 비표면적의 감소에 영향을 미친다고 관찰된다[4, 16].

Table 2는 N₂ 등온흡착으로부터 BET(P/P₀ ≅ (0.03~0.05), t-plot(thickness range ≅ 6.0~20.0) 방법을 이용한 각 시편의 비표면적, 미세기공 부피, 전체기공 부피, 그리고 기공의 반경 등을 구한 것이다. 결과에 나타낸 바와 같이, BET 비표면적은 AAC에서는 VAC와 별다른 변화를 나타내지 않은 반면, BAC

Table 2. Textural Characteristics of Chemically Treated ACs

	S _{BET} ^a (m ² ·g ⁻¹)	V _{mic} ^b (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{tot} ^c (cm ³ ·g ⁻¹)	F _{mic} ^d (%)	APD ^e (Å)
VAC	1155	0.442	0.485	91.1	16.80
AAC	1138	0.436	0.471	92.6	16.56
BAC	640	0.256	0.258	99.2	16.13

^aspecific surface area (P/P₀ = 0.03~0.05) = V_{ads} (when, P/P₀=0.03) × 6.02 × 10²³ × 1.62 × 10⁻¹⁹/22400

^bmicropore volume (t-plot; thickness range = 0.6~2.0) = [13.9900/{0.034-log(p/p₀)}]^{0.5}

^ctotal pore volume = V_{ads} × (molar volume of liquid N₂/ molar volume of gaseous N₂)

^dfraction of micropore(%) = (V_{mic}/V_{tot}) × 100

^eaverage pore diameter (Å) = 4 × V_{tot}/S_{BET}

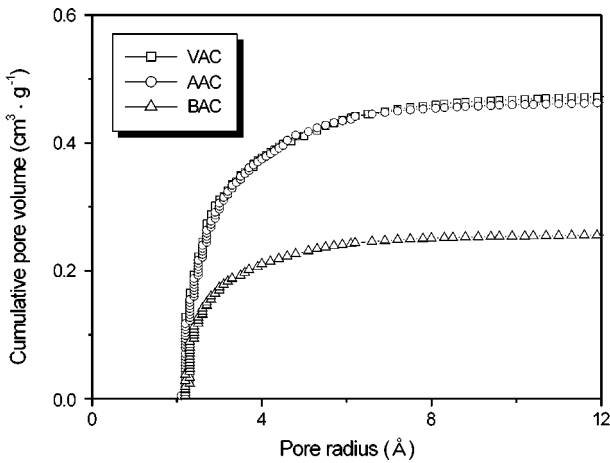


Fig. 4. Pore size distribution of chemically treated ACs derived from H-K model.

의 경우는 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, AAC와 BAC의 미세기공 부피는 각각 0.436, 0.256으로 감소하였으며, 미세기공도는 각각 92.6%, 99.2%로 증가하였고 평균 기공반경은 감소한 것으로 보아 기존 기공의 막힘현상이나 etching 현상은 중기공 이상의 기공에서 주로 일어나며 BAC의 경우는 전술한 바와 같이 미세기공에서도 활발히 일어난 결과라고 판단되어 진다.

Figure 4는 H-K식으로 계산된 각 시편의 기공 크기 분포 (pore size distribution, PSD)를 나타낸 것이다. 모든 활성탄소가 3 Å 이하의 반경에서 미세기공이 우세하게 발달되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, AAC의 경우 VAC에 비하여 기공의 분포의 변화가 거의 없었으나, BAC의 경우는 미세기공이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 유해가스의 흡착특성

Figure 5는 반응온도를 400°C로 고정시키고 화학적 표면처리 전후의 활성탄소를 이용하여 NO 제거실험을 실시한 결과

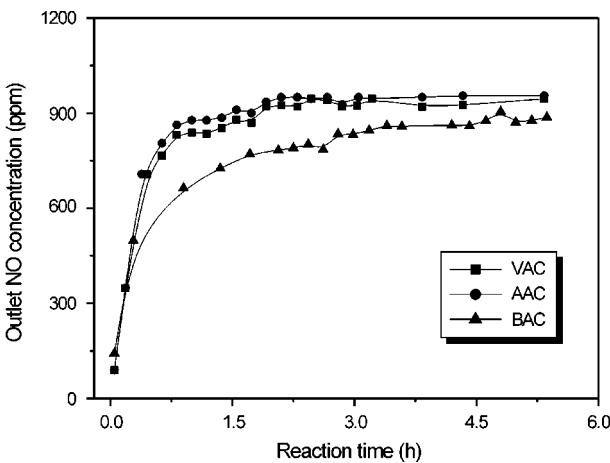


Fig. 5. NO adsorption capability of chemically treated ACs.

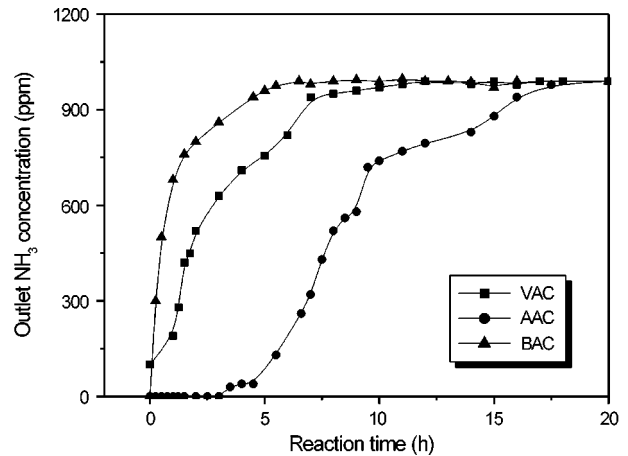


Fig. 6. Ammonia adsorption capability of chemically treated ACs.

를 나타낸 것이다. 미처리 시편인 VAC의 경우 실험초기부터 NO 제거성능이 급격히 감소하여 1시간 경과 후 거의 제거성능을 보이지 못하였으며, 산으로 처리된 활성탄소인 AAC의 경우는 VAC에도 미치지 못하였다. 반면 BAC의 경우는 상대적으로 향상된 제거성능을 나타내는 바, 이는 각 시편의 비표면적을 감안한다면, 앞서 살펴본 바와 같이 BAC의 경우 비표면적의 큰 감소에도 불구하고 활성탄소표면에 형성된 염기성 관능기들의 영향으로 NO 제거성능이 향상된 것으로 판단된다 [15, 19].

Figure 6은 검지관(range; 1~1000 ppm)을 이용하여 각 시편의 NH₃ 제거성능을 측정된 결과이다. VAC의 경우 NH₃ 제거성능이 실험 시작 직후부터 제거성능이 감소하기 시작하였고 BAC는 VAC에도 미치지 못하는 제거성능을 나타낸 반면, AAC의 경우는 상대적으로 우수한 제거성능을 나타내었다. 이는 AAC의 경우 비표면적의 별다른 변화없이 산 처리로 인하여 활성탄소 표면에 형성된 산소함유 관능기들의 영향으로 암모니아 제거성능이 증가한 것으로 관찰된다[4, 20].

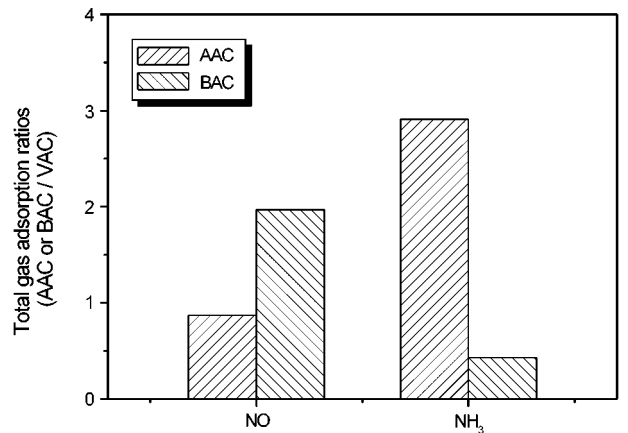


Fig. 7. Total gas adsorption ratios of the AAC and BAC on the basis of VAC.

Figure 7은 Figure 5, 6의 결과로부터 각 시편의 NO 및 NH₃의 총 흡착량을 각각 VAC의 총 흡착량으로 나눈 값을 나타낸 것이다. 결과에 나타난 바와 같이 BAC는 NO 흡착량이 증가하였고, AAC의 경우 NO의 제거성능은 약간 감소한 반면, 압모니아의 흡착량은 3배 정도 증가함을 알 수 있었다. 이는 앞서 살펴본 활성탄소의 기공구조 및 관능기적 성질의 변화에서 예상된 바와 같이, 활성탄소의 구조적 성질과 함께 활성탄소 표면의 선택적 관능기가 흡착성능에 매우 중요한 인자로 작용했기 때문이라고 관찰된다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄소의 화학적 표면처리를 통하여 활성탄소의 구조적 특성 및 표면 관능기가 흡착성능에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 화학적 표면처리 결과 산 처리된 시편의 기공구조는 미처리시편에 비해 별다른 변화를 보이지 않았으나 염기 처리된 시편의 경우 비표면적이 크게 감소하는 것을 확인하였으며, 표면분석 결과 산 처리된 시편에는 산성 관능기들이 주로 도입되는 반면, 염기 처리된 시편에서는 염기성 관능기들이 도입됨을 확인하였다. 또한, 흡착실험 결과 산 처리된 시편의 경우 NH₃ 제거성능이 향상되었으며, 염기 처리된 시편의 경우는 비표면적의 감소에도 불구하고 염기성 관능기의 영향으로 NO 제거성능이 향상되었다. 결국 활성탄소를 이용한 유해가스 제거반응에서 흡착에 영향을 미치는 인자는 활성탄소의 비표면적 및 기공분포도와 같은 구조적 특성과 더불어 활성탄소 표면에 형성된 각종 관능기임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 “생화학 테러 대비 기술개발 사업”의 지원에 의하여 수행하였으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] Singh, B. R. *Nature* **2000**, 7, 617.
- [2] Park, S. J.; Jung, W. Y. *Carbon* **2002**, 40, 2021.
- [3] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, New York, 1982.
- [4] Pittman Jr., C. U.; He, G. R.; Wu, B.; Gardner, S. D. *Carbon* **1997**, 35, 317.
- [5] Park, S. J. “*Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*” (J. P. Hsu Ed.), Chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999, 385.
- [6] Noll, K. E.; Gounaris, V.; Hou, W. S. “*Adsorption Technology for Air Water Pollution Control*”, Lewis, Michigan, 1992.
- [7] Park, S. J.; Donnet, J. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 200, 46.
- [8] Khalili, N. R.; Pan, M.; Sandi, G. *Carbon* **2000**, 38, 573.
- [9] Boehm, H. P. *Adv. Catal.* **1966**, 16, 179.
- [10] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [11] Lippens, B. C.; de Boer, J. H. *J. Catal.* **1965**, 4, 319.
- [12] Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470.
- [13] Hu, Y. H.; Ruckenstein, E. *J. Catal.* **1997**, 172, 110.
- [14] Park, S. J.; Kim, K. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 212, 186.
- [15] Guo, J.; Lua, A. C. *Sep. Purif. Technol.* **2000**, 18, 47.
- [16] Shim, J. W.; Park, S. J.; Ryu, S. G. *Carbon* **2001**, 39, 1635.
- [17] Jankowska, H.; and Swiatkowski “*Active Carbon*”, Simon (Schuster, New York, 1991.
- [18] IUPAC, “*Manual of Symbols and Terminology of Colloid Surface*”, Butterworths, London, 1982.
- [19] Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Storckli, F. “*Active Carbon*”, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [20] Carrott, J. R. M.; Toledo, I. B.; Garcia, M. A.; Castilla, C. M. *Carbon* **1994**, 32, 93.