

은 함유 활성탄소섬유의 기공특성 및 이에 의한 NO 제거에 관한 연구

박수진[†] · 김병주 · J. Kawasaki*

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100

*동경공업대학 화학공학과
(2003년 1월 22일 접수, 2003년 6월 20일 채택)

Studies on Textural Properties of Activated Carbon Fibers Containing Silver Metal and their NO Removal Test

Soo-Jin Park[†], Byung-Joo Kim and Junjiro Kawasaki*

Advanced Materials Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8852, Japan

(Received 22 January 2003; accepted 20 June 2003)

요 약

본 연구에서는 활성탄소섬유(activated carbon fiber; ACF)의 표면에 전해도금 방법으로 은(Ag)을 도입하여 Ag가 NO 제거에 미치는 영향을 고찰하였다. Ag가 도입된 ACF의 표면특성은 X-ray diffraction(XRD)와 scanning electron microscope(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, $N_2/77\text{ K}$ 등은 흡착 특성은 BET식과 Boer의 t -plot을 이용하여 확인하였고, NO 제거효율은 가스 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 실험결과 도금 시간이 증가함에 따라 ACF 표면의 Ag의 양은 점차 증가하였으나, ACF의 흡착 특성인 비표면적, 기공부피 등의 기공구조는 조금씩 감소하는 경향을 보였다. NO 제거효율 또한 초기에는 도입된 Ag의 양에 따라 증가하다가, 일정 도금량 이후에는 반대로 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 결과는 ACF 표면에 도입된 Ag이 NO 제거에 도움을 주지만 그 양이 증가됨에 따라 ACF의 기공을 막아 ACF의 NO 흡착특성을 감소시키기 때문으로 판단된다. 결론적으로 Ag가 도입된 ACF의 NO 제거반응은 Ag의 양과 ACF의 흡착특성에 의해 결정된다고 판단된다.

Abstract – In this study, the activated carbon fiber (ACF), on which Ag had been introduced by an electroplating technique, was used to remove NO. Surface properties of the ACF were determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). N_2 adsorption isotherms at 77 K were investigated by BET and t -plot methods to characterize specific surface areas and pore volumes, and NO removal efficiency was confirmed by gas chromatographic technique. As experimental results, Ag content on the ACF increased with plating time. However, adsorption properties such as BET specific surface area and total pore volume were somewhat decreased in the presence of silver. NO removal efficiency of all Ag-ACF was higher than that with untreated ACF and increased with Ag content. However, decrease in the extent of NO removal was shown in the excessively plated ACF, which might be associated with the blocking of micropores in the carbon; therefore, an optimal Ag content exists in the presence of initially-well-developed micropores to lead increase in efficient NO removal ability of the ACF.

Key words: Activated Carbon Fiber, Ag Electroplating, Adsorption, NO Removal

1. 서 론

산업발달과 더불어 급속하게 오염되고 있는 환경에 대한 문제는 날로 심각해져 온실 효과, 산성비 등의 출현과 더불어 세계 곳곳에서 이상기후의 속출을 야기하고 있다[1].

한편, 환경오염을 가속화시키는 여러 유독성 오염물질 중에서 대기로 방출되는 질소산화물은 산성비 및 도심 스모그의 주범이 되며, 미치는 파장은 사회적으로 매우 크다[2-3]. 질소산화물은 일반적으로 NO, NO₂,

N₂O, N₂O₄ 및 N₂O₅ 등 질소와 산소원자의 다양한 형태로서 생성되지만 그 배출과정에서 배기가스가 급속히 냉각되면서 공기중의 산소와 결합하여 일부가 NO₂로 쉽게 전환되는 특징이 있다. NO₂는 황갈색을 띤 독성기체로서 대기중에 존재할 때는 기관지염, 호흡장애 및 안질 등의 직접적인 원인이 되기도 하지만, 그보다 심각한 공해요소는 대기중의 수증기와 결합하여 산성비를 내리게 하거나 대기중에 확산되어 복잡한 광화학작용을 일으켜 각종 스모그의 원인이 되기도 한다[1, 4]. 이러한 NO₂는 다양한 오염원으로부터 생산되고 있지만 주 오염원으로는 공기중으로 방출된 일산화질소(NO)이다. NO는 연소공정의 여러 형태에 따라 생성되며 고온에서 매우 안정한 질소 산화물로 지배적인 질소 방출물이다. 하지만 상온에서는 NO와 NO₂사이의 평형이 NO₂를 선호하기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriict.re.kr

때문에 연소에 의해서 생성된 NO는 산화되어 차후 NO₂로 전환하게 된다. 결국 NO₂를 제거하기 위해서는 NO가 대기로 방출되기 전에 NO를 제거해야 한다.

최근 대기 환경을 위해 많은 연구자들이 활성탄소(activated carbon, AC) 또는 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)와 같은 흡착 특성을 가진 소재를 연구하고 있다[2-4]. 특히 자체적으로 흡착 및 환원력을 가진 탄소재료에 Cu, Ni, Pt, Au, Fe, Cr 그리고 Co 등 다양한 전이금속을 도입하는 방법들이 연구되고 있으며, 이러한 전이금속이 도입된 AC 또는 ACF는 기존의 것들보다 높은 NO_x, SO_x 그리고 중금속 등의 제거능력을 보이는 것으로 알려져 있으며, 또한 AC 또는 ACF가 가지지 못한 항균력을 보유하고 있는 것으로 보고되고 있다[5-9]. 특히 이러한 전이금속 가운데 Ag는 활성탄소에 항균성을 부여하는 금속으로서 주목받고 있는 소재이다[7]. 하지만 지금까지 전이금속으로서 Ag의 촉매적 환원능력 즉 NO_x나 SO_x의 제거능력에 대한 보고는 기본적으로 거의 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는 전이금속인 Ag의 촉매적 환원능력을 알아 보기 위해 Ag를 ACF에 도입시키는 표면처리, 즉 ACF의 전해도금(Ag electroplating)방법을 실시하였으며, Ag가 도입된 ACF의 표면 및 기공 특성 그리고 이를 이용한 NO의 물리·화학적 흡착 및 환원 반응에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시료

본 실험에서 사용한 활성탄소섬유(ACF)는 타이완카본(주)의 PAN계 AW2001를 사용하였으며, 그 물성은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 ACF는 모두 3차 증류수에서 2-3번 세척한 후 80 °C의 건조오븐에서 48시간 이상 방치시켜 완전 건조된 것을 사용하였다. Ag 도금은 70 A·m⁻²의 전류밀도로 0, 2, 5 그리고 10분으로 도금처리하였고, 이를 각각 as-received, Ag-2, Ag-5 그리고 Ag-10으로 명명하였으며, 이때 사용한 도금욕조의 구성 및 도금 조건은 Table 2에 나타내었다. ACF에 도입된 Ag의 양은 atomic absorption spectrophotometer(AAS)를 사용하여 확인하였다.

2-2. 표면미세구조

Ag가 도입된 ACF의 변화된 표면특성을 관찰하기 위해 wide angle x-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며, source로 CuKα를 장착한 Rigaku

Model D/MAX-III B를 사용하였다. 한편 Ag 도입으로 변화된 ACF 표면의 모폴로지 관찰을 위해 scanning electron microscope(SEM)을 이용하여 고찰해 보았다.

2-3. 활성탄소의 기공구조

각 시료들은 300 °C에서 잔류 압력을 10⁻³ torr이하로 유지한 상태로 약 5-6 시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010(Micromeritics Co.)을 이용하여 77 K에서 상대압력(P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller식을 이용하여 등온흡착으로부터 계산하였으며[10], 총기공부피는 Boer의 t-plot을 이용하여 확인하였다[11].

2-4. NO 제거율 측정

NO 제거율은 He 밸런스 1,000 ppm 농도의 NO가스를 사용하여 가스 크로마토그래피(DS 6,200, 도남인스트루먼트)로 반응 전·후의 반응물과 생성물의 분석으로 측정하였으며, detector는 thermal conductivity detector(TCD)였고 column은 Haysep A(30ft, inner dia: 0.085 inch)를 이용하였다. 실험 중 반응로의 온도는 500 °C로 유지하였으며, 총 반응 시간은 40시간으로 하였다. 반응시 유입된 NO 가스의 유속은 M.F.C. (mass flow controller; GMC1000, MLS)를 사용하여 통제하였으며, 10 ml·min⁻¹으로 유지시켰다. 분석 전 각 시료들은 반응온도에서 1시간 동안 He으로 퍼징하여 수분을 완전히 제거한 뒤 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전해 Ag 도금

전해 Ag 도금은 양 (+)극의 Ag 판에서 떨어져 나온 Ag 이온이 전해질 안에 존재하다가 음극을 띠고 있는 ACF 표면에서 환원되어 Ag 피막을 형성하는 것으로 아래의 식 (1), (2)로 나타낼 수 있으며, 도금 장치의 원리를 Fig. 1에 나타내었다.



Table 3은 Ag가 도입된 ACF의 AAS 결과값으로 동일 전류밀도에서 도금시간이 증가함에 따라 도금량이 Ag-5까지는 비례적으로 증가되다가, 그 이후에는 점차적으로 완만하게 증가되는 것이 관찰되었다. Abraham 등[12]은 탄소섬유 표면의 금속도금은 탄소섬유 표면의 상처나 미세한 틈에서 각기 시작하여 서로 연결되어지는 식으로 이루어진다고 보고하였다. 이런 맥락에서 볼 때 초기 Ag-5까지 빠른 도금속도를

Table 1. Characteristics of the activated carbon fiber used

Characteristics	
Precursor	Polyacrylonitrile (PAN)
Type	Fabric
Specific surface area (m ² ·g ⁻¹)	2,121
Total pore volume (m ³ ·g ⁻¹)	1.216
Micropore volume (m ³ ·g ⁻¹)	1.145
Average pore diameter (Å)	12.7
Weight (g·m ⁻²)	45±5
Thickness (mm)	0.3

Table 2. Composition and operating conditions of Ag electroplating bath

Composition	AgNO ₃	10 g·l ⁻¹
	H ₂ SO ₄	20 ml·l ⁻¹
Conditions	pH	3.0
	Temperature	25±1 °C
	Current density	70 A·m ⁻²

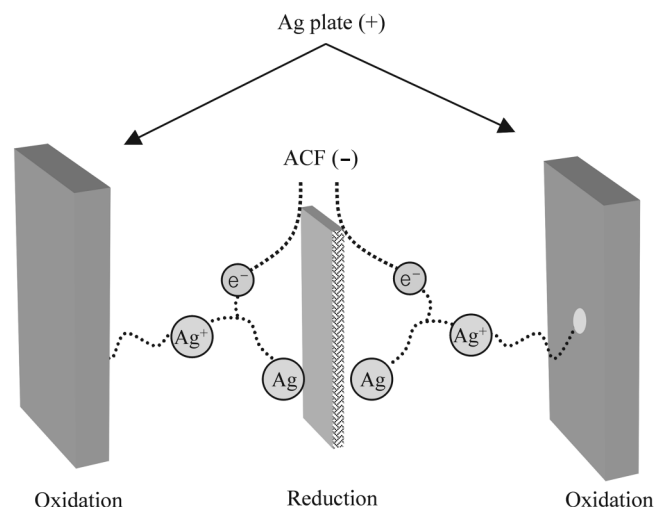


Fig. 1. Schematic principle of Ag electroplating method.

Table 3. Silver quantification of the electrolytically Ag-plated activated carbon fiber measured by AAS

Sample	As-received	Ag-2	Ag-5	Ag-10
Ag quantification on carbon (g/g)	—	0.41	0.93	1.315

보이다가 그 이후에는 완만한 속도를 보인 것은, 초기에 ACF의 기공을 채우면서 빠르게 도금되지만 이후 표면의 기공을 채운 뒤에는 그 도금 속도가 완만하게 감소된 것으로 판단된다.

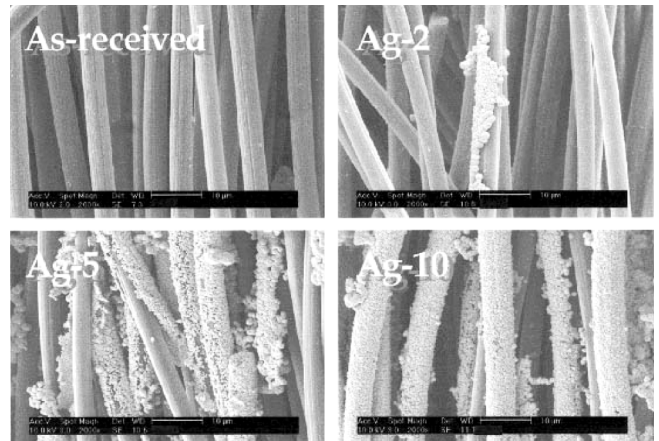
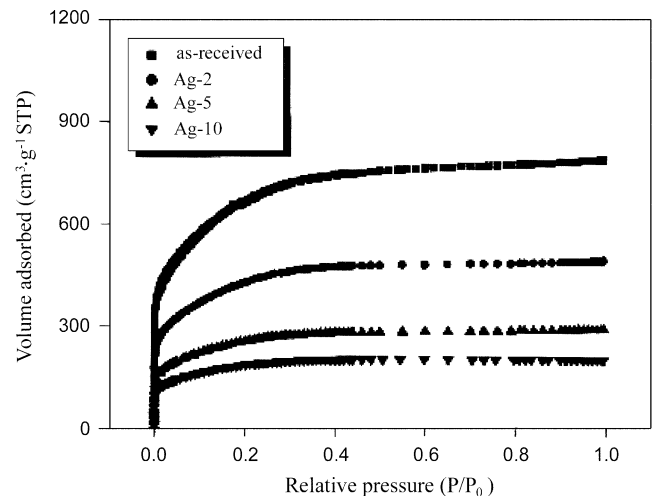
3-2. 표면미세구조

Ag가 도입된 ACF의 미세구조를 관찰하기 위해 wide angle X-ray diffraction으로 측정하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 2 θ 38과 44에서 각각 Ag(111)과 Ag(201) 피크가 나타나는 것이 관찰되었으며, 이는 도금시간이 증가함에 따라 그 세기가 증가되었다. 피크 세기의 증가는 그 성분의 양적 증가 및 층간 배열의 균일함을 의미한다 [13]. 이러한 현상은 앞서 AAS로 확인한 바와 같이 도금시간이 증가함에 따라 ACF 표면에 도금되는 Ag의 양이 증가되었기 때문이며, 또한 장시간 도금되었을 때 표면의 기공을 채우며 불규칙(random)하게 도입되던 Ag 입자들이 점차적으로 하나의 층을 형성하는, 즉 입자배열의 규칙성을 획득하였기 때문으로 관찰된다. XRD로부터 나온 결과값을 Scherrer식을 이용하여 Ag 결정의 크기를 구해본 결과 그 평균값이 약 150 nm로 나타났다. IUPAC에서 정한 기준에 따르면, 미세기공은 2 nm 이하, 중기공은 50 nm 이하, 그리고 대기공은 그 이상의 크기를 가진 기공을 말함에 따라 [14], 도입된 은 입자의 평균 크기는 150 nm이기 때문에 ACF의 미세기공과 중기공에는 영향을 적게 미친 반면, 대기공의 막힘에는 큰 역할을 했을 것이라 판단된다.

Fig. 3은 도금 전후의 ACF를 2,000배의 배율로 관찰한 것이다. ACF의 표면에 약 100-300 nm 크기의 Ag 입자가 고르게 도금되어 있는 것이 관찰되었다.

3-3. 기공구조

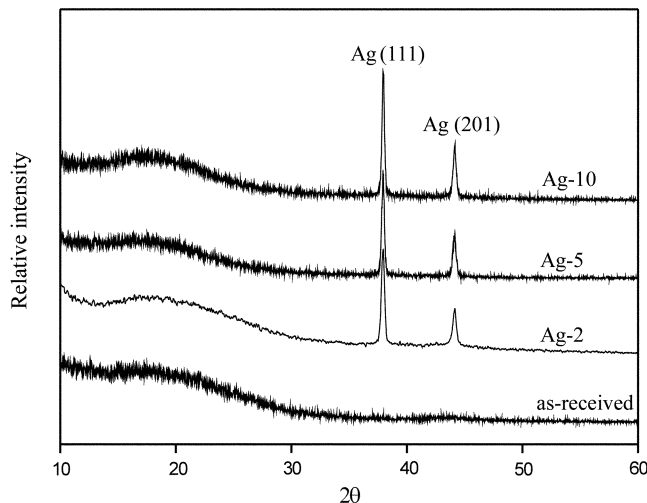
Fig. 4는 Ag가 도입된 ACF의 N₂ 등온흡착곡선을 나타낸 것이다. 처리하지 않은 시편과 나머지 Ag를 도입한 시편들 모두 초기 낮은 상대 압에서 흡착량이 급속하게 상승하다가 그 이후에는 상대압을 계속 올려도 더 이상 증가하지 않고 평형상태에 도달함이 관찰되었으며, 이는 BET 분류 중 미세기공이 잘 발달되어 있는 Type 1임을 확인할 수 있었다 [15]. 이와 같이 미세기공으로 이루어진 탄소재료의 미세기공에서는 흡

**Fig. 3. SEM images of Ag-plated activated carbon fiber as a function of plating time.****Fig. 4. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K on the electrolytically Ag-plated activated carbon fiber as a function of plating time.**

착량의 증첩에 의해 흡착열은 강화되며, 특히 원주형 모델에서 기공의 폭 대 분자의 충돌 반경의 비가 3이하 일 때, 상호작용 포텐셜(interaction potential)이 강화되어 흡착 엔탈피가 커지므로 매우 낮은 압력에서 미세기공이 채워지게 되며, 이에 따라 등온 흡착선은 원점에서 급격하게 상승하는 Type 1의 등온흡착곡선을 나타내게 된다 [16-17].

Ag를 도입한 시편들의 등온흡착곡선의 분석 결과, 미처리 시편과 Ag-2 시편의 경우 높은 미세기공 채움 현상과 round-knee가 관찰된 반면, Ag-5와 Ag-10 시편의 경우에는 상대적으로 낮은 미세기공 채움이 관찰되었으며 round-knee는 거의 보이지 않았다. 이러한 현상은 XRD 결과분석에서 예측되었듯이, Ag를 도입하는 과정에서 Ag가 ACF의 표면을 덮으면서 동시에 많은 양의 미세기공도 동시에 막혔기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 각 시편의 미세기공부피를 t-plot으로 나타낸 것이다. 대체로 미세기공 구조를 갖는 흡착제에 의한 흡착은 낮은 상대압력 하에서 흡착질에 의한 세공응축에 의해, 이후에는 흡착제 표면에서의 다분자층 흡착이 발생하는 것으로 보고되고 있다 [18]. 이러한 외부 표면에서의 흡착 분자층의 두께와 그 흡착량은 선형을 나타내며, 이를 흡착량 측에 외삽하여 구한 절편 값을 액체질소의 부피인 35 cm³·mol⁻¹로 환산하여 미세기공의 부피를 구하였고 그 값을 Table 5에 나타내었다. 분석결과, 각 시편들의 총 미세기공 부피는 Ag 도금량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 확인할 수 있었으며, 이는 앞에서 언급하였듯이 ACF의 기공이 도금에 의하여 일부 폐쇄되었기 때문이라 판단되며, 또한 SEM 사진에서

**Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ag-plated activated carbon fiber as a function of plating time.**

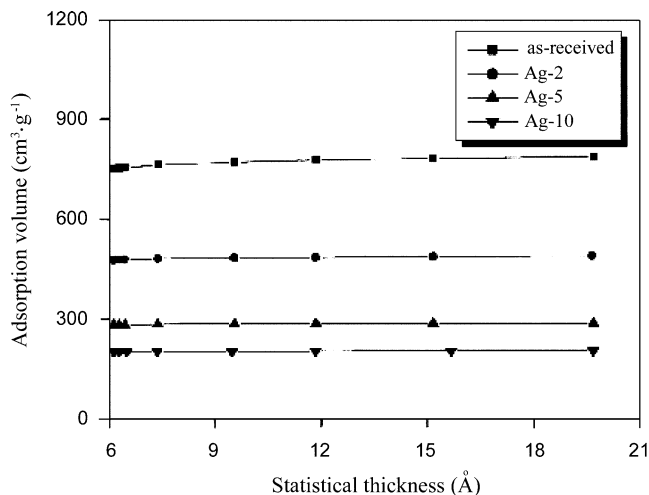


Fig. 5. t -plot of the electrolytically Ag-plated activated carbon fiber as a function of plating time.

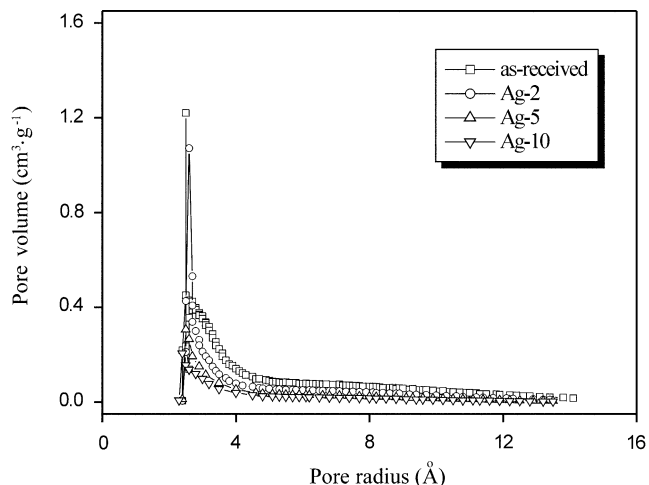


Fig. 6. Differential pore volume of the electrolytically Ag-plated activated carbon fiber as a function of plating time.

도금시간이 증가함에 따라 ACF 표면을 덮는 Ag의 양이 증가한 것으로도 관찰되어 진다.

Fig. 6은 Horvath-Kawazoe[19]의 slit pore모델의 식인 아래의 식 (3)을 기초하여 기공 크기 분포에 따라 기공부피를 나타낸 그림이다.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{K}{RT} \frac{N_1 A_1 + N_2 A_2}{RT(\delta)^4 (2d - \delta_1 - \delta_2)}$$

$$\left[\frac{\delta_4}{3\left(\frac{\delta_1 + \delta_2}{2}\right)^3} + \frac{\delta_{10}}{9\left(2d - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}\right)^9} - \frac{\delta_4}{3\left(2d - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}\right)^3} - \frac{\delta_{10}}{9\left(\frac{\delta_1 + \delta_2}{2}\right)^9} \right] \quad (3)$$

$$A_1 = \frac{3mc^2 \alpha_1 \chi_1}{2} \quad (4)$$

$$A_2 = \frac{6mc^2 \alpha_1 \alpha_2}{\frac{\alpha_1}{\chi_1} + \frac{\alpha_2}{\chi_2}} \quad (5)$$

$$\delta = \left(\frac{2}{5}\right)^{1/6} \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \quad (6)$$

Table 4. Physico-chemical constants applied in calculations for adsorbate-adsorbent system

Parameter	Carbon (adsorbent)	Nitrogen (adsorbate)
Diameter (δ , nm)	0.340	0.300
Polarizability (α , cm ³)	1.02×10^{-24}	1.46×10^{-24}
Magnetic susceptibility (χ , cm ³)	13.50×10^{-29}	2.00×10^{-29}
Surface density (N, molecules/cm ²)	3.845×10^{15}	6.707×10^{14}
Molecular mass (m, g/mol)	24	28.01

여기에서 P , P_0 는 각각 포화압과 평형압, δ_1 , δ_2 는 각각 흡착질과 흡착제 분자의 직경, d 는 slit의 중앙면에서부터 흡착제 분자의 중심까지의 거리, N_1 , N_2 는 각각 흡착질과 흡착제의 단위 면적당 분자 수, χ_1 , χ_2 는 각각 흡착질과 흡착제의 자성도, α_1 , α_2 는 각각 흡착질과 흡착제의 편광도, m 은 흡착질 분자의 무게이며, 그리고 c 는 빛의 속도이다. 여기에서 사용된 상수들은 Table 4에 나타내었다[19-20].

Table 4에 나타난 상수 값을 적용하여 위의 식들을 다시 정리하면 아래의 식 (7)로 나타낼 수 있으며, 식 (7)에 등온흡착 결과값을 적용하여 slit의 직경 (2d) 값을 얻었고 이로 Fig. 6을 도출할 수 있었다.

$$\Psi(2d) = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - \frac{62.38}{2d - 0.64} \left[\frac{1.895 \times 10^{-3}}{(2d - 0.32)^3} - \frac{2.7087 \times 10^{-7}}{(2d - 0.32)^9} - 0.05014 \right] = 0 \quad (7)$$

Fig. 6에서 대부분의 기공이 20 Å 이하의 크기이고, 주로 3-14 Å 정도 크기를 가지는 미세기공으로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 4 Å 이하의 기공크기를 가지는 기공의 비율이 높음을 알 수 있었다. 한편, 등온흡착곡선과 동일하게 도금시간이 증가됨에 따라 전반적인 기공부피가 줄어드는 것이 관찰되었으며, 이는 위와 같은 이유에서 ACF의 기공 중 일부가 도입된 Ag에 의해 폐쇄되었기 때문이라 판단되며, 도금시간이 증가함에 따라 그 폐쇄 정도가 점점 증가되는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 ACF의 물리적 흡착은 기공의 대부분을 차지하고 있는 미세기공에서 이루어지며, 이로 말미암아 볼 때 은 함유 ACF의 미세기공의 감소 현상은 ACF 자체의 NO에 대한 물리적 흡착능력을 감소시킬 것으로 판단된다[21-22].

Table 5는 활성탄소섬유의 비표면적, 미세기공 부피, 총 기공 부피, 평균 기공의 반경, BET 상수 'C' 그리고 순흡착열 등을 나타낸 것이다. Ag의 도입량이 증가함에 따라 비표면적, 미세기공 부피 그리고 총 기공 부피의 값은 모두 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 기공의 대부분을 차지하고 있는 미세기공이 Ag 도입과정에서 일부 막혔기 때문으로 관찰된다. 한편 도금이 진행됨에 따라 미세기공의 비율이 증가되었는데 이는 앞에서 언급한 대로 도입된 Ag 입자의 크기가 ACF의 미세기공보다 큰 중기공 이상 기공의 막힘에 주도적인 역할을 했기 때문으로 판단된다.

Table 5. Textural properties of electrolytically Ag-plated activated carbon fiber

	as-received	Ag-2	Ag-5	Ag-10
BET surface area (m ² ·g ⁻¹)	2,121	1,500	895	642
Micropore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	1.145	0.733	0.436	0.309
Total pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	1.216	0.758	0.444	0.312
Fraction of micropore (%)	94	97	98	99
Average pore diameter (Å)	12.7	12.8	12.7	12.9
BET constant C ^a	342	153	174	218
Net heat of adsorption (kJ·mol ⁻¹) ^b	3.74	3.22	3.30	3.45

$$^a C = \frac{a_1 v_2^{(q_1 - q_L)^{1/2}}}{a_2 v_1} \quad (\text{from BET equation})$$

$$^b \Delta E = q_1 - q_L = RT \ln(C) \quad (a_1 \cdot v_2 = a_2 \cdot v_1)$$

BET 상수 C값은 흡착량의 상대적인 비교, 순흡착열 및 등온흡착선의 모양 등과 같은 흡착 특성에 대한 정보를 제공해 주는 것으로 알려져 있으며, 값이 클수록 흡착 등온선의 저압부에서 변곡점이 round-knee가 작아지는 것으로 보고된다. 이때 C값은 BET식을 통해 구할 수 있으며, C값을 이용해 단분자층에서의 순흡착열(net heat of adsorption)을 구하였다[15].

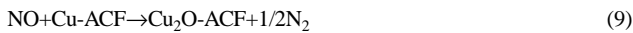
이렇게 구한 순흡착열은 미처리 시편에 비해 Ag가 도입된 시편들의 경우 그 값이 전반적으로 작았다. 이는 앞에서 언급한 도입된 Ag로 인한 흡착제 자체의 흡착능 감소와 어느 정도 상통된 결과로 판단된다.

3.4. NO 제거율

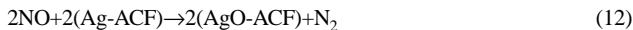
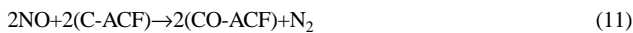
Chen 등[23]의 보고에 따르면 NO는 활성탄소와 같은 탄소계 촉매에 의해서 질소와 산소로 환원되며, 이때 반응생성물로는 N_2 및 CO_x 와 같은 부산물을 발생시키며, 아래와 같은 메커니즘을 제시하였다.



여기서, C-ACF와 CO-ACF는 각각 활성탄소섬유 표면의 탄소 및 산소관능기를 나타낸다. 한편 Park 등[24]의 연구에 따르면 Cu가 도입된 ACF에서의 NO 제거 반응의 경우 아래의 메커니즘을 따르는 것으로 밝혀졌다.



본 실험에서 시행한 Ag-ACF에 의한 NO의 제거 결과에서 생성되는 방출 물이 N_2 와 CO_2 인 것이 관찰되었다. 이중 N_2 의 경우는 공급되는 NO 양의 반절정도의 방출량을 보였으며, 반면 CO_2 의 경우는 Ag의 도입량이 많은 샘플일수록 적은 양을 방출하는 것이 발견되었다. 위의 관찰내용과 Ag가 Cu와 같은 족에 속한 전이금속인 것을 감안할 경우 Ag의 NO 제거 메커니즘은 아래의 경로를 따른다고 예측된다.



이러한 Ag를 도입한 ACF의 NO에 대한 환원제로서의 효과를 시험하여 Fig. 7에 나타내었다. 실험 결과 Ag를 도입한 모든 Ag-ACF는 미처

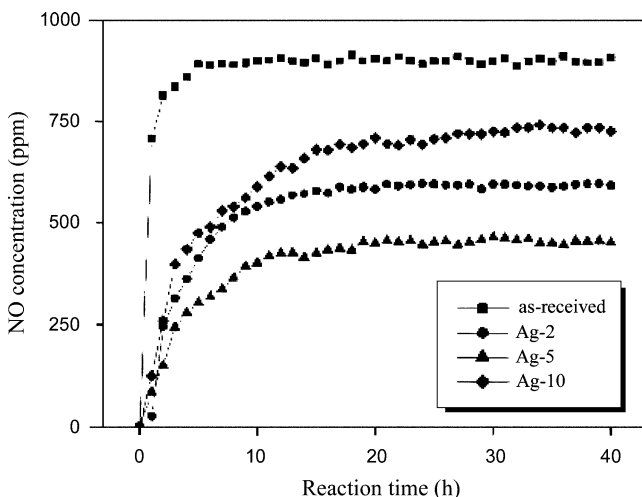


Fig. 7. NO removal efficiency on the electrolytically Ag-plated activated carbon fiber as a function of plating time (reaction temp.: 500 °C).

리 시편보다 모두 높은 제거율을 나타냈다. 특히 Ag-5 시편의 경우 40 시간 동안 60%의 높은 제거율을 유지하는 것으로 나타났다. 한편, 효율의 순서는 Ag-5>Ag-2>Ag-10>미처리 순으로 나타났다. 이러한 현상은 NO 제거용 촉매로서 도입된 Ag가 과다하게 도입되어 Ag-10의 경우 도리어 NO 제거 효율이 감소하게 된 것으로 판단된다. 즉 이는 과다한 Ag의 도입이 담지체(흡착제)인 ACF의 성능발현을 막았기 때문이다. 위의 메커니즘에서도 이미 명시된 바와 같이 NO의 제거 반응은 흡착제인 ACF에서도 발생하며, 이러한 현상은 ACF의 흡착능이 떨어질수록 강하게 나타난다. Table 5의 결과값을 볼 때, 초기 미처리 시편의 경우 미세기공은 $1.145 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 이었지만 도금이 진행됨에 따라 마지막 시편은 Ag-10의 경우 미세기공은 $0.309 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 대폭 감소되었다. 일반적으로 기체 흡착의 경우 그 주역할은 미세기공에서 이루어지며 따라서 미세기공의 감소는 그 흡착제의 흡착능 감소에 직접적인 영향을 미친다. 이로 볼 때 Ag-10 시료의 경우 이미 흡착제로서의 성능을 크게 잃어버린 것으로 관찰되었다. 한편 Ag-ACF를 이용한 NO제거 곡선이 반응 전반부에 약간의 불규칙한 제거 패턴을 보이는 것이 관찰되었는데 이는 NO 가스 자체의 흡착성질에 의한 실험장치내의 흡착 현상과 NO제거 반응 시의 주변 환경 요소인 온도의 변화 및 습도의 변화 때문에 기인된 것으로 판단된다. 이상으로 볼 때 ACF에 Ag의 도입은 기본적으로 NO 제거율을 증가시키는 것을 알 수 있었다. 하지만 과다한 Ag의 도입은 ACF의 흡착력을 감소시켜 NO 제거율의 증가를 방해하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ACF에 전해 도금법으로 Ag를 도입하였으며, 이를 이용하여 NO 흡착 및 환원거동에 미치는 영향에 대하여 고찰해 보았다. 전해도금 시간이 증가함에 따라 ACF 표면에 도입되는 Ag의 양은 증가하나, 반면에 ACF의 비표면적, 기공 부피 등의 흡착성질이 감소하는 것이 관찰되었다. 또한 이를 이용하여 NO 제거 실험을 한 결과, Ag가 도입된 모든 시편들은 도입되지 않은 것에 비해 높은 NO 제거율을 보였지만, Ag가 과다하게 도입된 시편의 경우는 도리어 적게 도입된 시편보다 낮은 NO 제거율을 보였다. 이는 과다한 Ag의 도입이 ACF의 본연의 흡착능을 감소시켰기 때문으로 관찰된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 과학기술국제화사업(M1-0105-00-0059)의 지원에 의하여 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S., *Adsorption Technology for Air Water Pollution Control*, Lewis, Michigan(1992).
2. Park, B. J., Park, S. J. and Ryu, S. K., "Removal of NO over Copper Supported on Activated Carbon Prepared by Electroless Plating," *J. Colloid Interface Sci.*, **217**(1), 142-145(1999).
3. Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York(1998).
4. Calvert, S. and Englund, H. M., *Handbook of Air Pollution Technology*, John Wiley & Sons, New York(1984).
5. Zhu, Z., Liu, Z., Liu, S. and Niu, H., "A Novel Carbon-Supported Vanadium Oxide Catalyst for NO Reduction with NH_3 at Low Temperatures," *Appl. Catal., B: Environmental*, **23**(4), 229-233(1999).
6. Hu, Y. and Ruckenstein, E., "The Catalytic Reaction of NO over Cu

- Supported on Meso-carbon Microbeads of Ultrahigh Surface Area," *J. Catal.*, **172**(1), 110-117(1997).
7. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N. and Edie, D. D., "Physical Properties of Silver-containing Pitch-based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **37**(10), 1619-1625(1999).
 8. de Miguel, S. R., Vilella, J. I., Jablonski, E. L., Scelza, O. A., de Lecea, C. S. de, and Linares-Solano, A., "Preparation of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon Felts (ACF)," *Appl. Catal. A: General*, **232**(1-2), 237-246(2002).
 9. Hong, I., Jiang, H., Park, Y. D., Kim, J. Y. and Ha, B. H., "Metal Dispersed Activated Carbon Fibers and Their Application for Removal of SO_x ," *Chem. Phys. Lett.*, **366**(5-6), 572-577(2002).
 10. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319(1938).
 11. Lippens, B. C. and de Boer, J. H., "Studies on Pore Systems in Acknowledgements. V. The t-method," *J. Catal.*, **4**, 319-323(1965).
 12. Abraham, S., Pai, B. C., Satyanarayana, K. G. and Vaidyan, V. K., "Studies on Nickel Coated Carbon Fibers and Their Composite," *J. Mater. Sci.*, **25**(12), 2839(1990).
 13. Park, S. J. and Jang, Y. S., "Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-Plated Carbon Fiber-Reinforced Phenolic Resin Matrix Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, **237**(1), 91-97(2001).
 14. Denton, P., Giroir-Fendler, A., Schuurman, Y., Praliand, H., Mirodatos, C. and Primet, M., "A Redox Pathway for Selective NO_x Reduction: Stationary and Transient Experiments Performed on a Supported Pt Catalyst," *Appl. Catal. A: General*, **220**(1-2), 141-152(2001).
 15. Lowell, S. and Shields, J. E., *Power Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, London(1993).
 16. Park, S. J., in J. P. Hsu(Ed.), *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, Chap. 9, Marcel Dekker, New York(1999).
 17. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York(1984).
 18. Park, S. J. and Kim, K. D., "Influence of Anodic Surface Treatment of Activated Carbon on Adsorption and Ion Exchange Properties," *J. Colloid Interface Sci.*, **218**(1), 331-334(1999).
 19. Horvath, G. and Kawazoe, K., "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**(6), 470-477(1983).
 20. Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M. and Zhang, B., "Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Whiskers," *Carbon*, **39**(12), 1929-1930(2001).
 21. Warhurst, A. M., Fowler, G. D., McConnachie, G. L. and Pollard, S. J. T., "Pore Structure and Adsorption Characteristics of Steam Pyrolysis Carbons from Moringa Oleifera," *Carbon*, **35**(8), 1039-1045(1997).
 22. Valladares, D. L., Reinoso, F. R. and Zgrablich, G., "Characterization of Active Carbons: the Influence of the Method in the Determination of the Pore Size Distribution," *Carbon*, **36**(10), 1491-1499(1998).
 23. Chen, Z., Mu L., Ignowski, J., Kelly, B., Linjewile, T. M. and Agarwal, P. K., "Mathematical Modeling of Fluidized Bed Combustion. 4: N_2O and NO_x Emissions from the Combustion of Char," *Fuel*, **80**(9), 1259-1272(2001).
 24. Park, S. J., Jang, Y. S. and Kawasaki, J., "NO Adsorption and Catalytic Reduction Mechanism of Electrolytically Copper-plated Activated Carbon Fibers," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 664-668(2002).