

무전해 구리도금에 의한 활성탄소의 NO 제거

박수진[†] · 김병주 · Kawasaki, J.*

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100

*동경공업대학 화학공학과
(2003년 5월 19일 접수, 2003년 9월 20일 채택)

NO Removal of Electrolessly Copper-plated Activated Carbons

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

Advanced Materials Division, 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 19 May 2003; accepted 20 September 2003)

요 약

본 연구에서는 활성탄소(activated carbons; ACs)의 표면에 무전해 도금 방법으로 Cu를 도입하여 Cu 도입시의 활성탄소의 기공특성 변화 및 Cu가 도입된 ACs를 이용한 NO 제거 반응에 대하여 고찰하였다. Cu가 도입된 ACs의 표면특성은 FT-IR 과 scanning electron microscope(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, N₂/77 K 등온 흡착 특성은 BET식, D-R plot, H-K 및 BJH 식을 이용하여 확인하였고, NO 제거효율은 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 실험결과, 도금 시간이 증가함에 따라 ACs 표면의 Cu의 양은 점차 증가하였으나, ACs의 흡착 특성인 비표면적, 기공부피 등의 기공구조는 미약하게 감소하는 경향을 보였다. 반면 NO 제거효율은 도입된 Cu의 양이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였으며, 이러한 결과는 ACs 표면에 도입된 Cu에 의해 Cu-ACs 표면에서의 NO 제거 반응이 가속되었기 때문으로 판단된다.

Abstract – In this study, the activated carbons (ACs) containing copper metal were prepared by electroless copper plating technique, in order to remove NO. The surface and structural properties of the ACs were determined by FT-IR and scanning electron microscope (SEM), respectively. N₂/77 K adsorption isotherm characteristics, including the specific surface area and pore volume, were investigated by BET, D-R plot, H-K, and BJH methods. And NO removal efficiency was confirmed by gas chromatographic technique. The copper content on ACs increased as the plating time increased. However, a slightly gradual decrease of adsorption properties, such as BET's specific surface area and total pore volume, was observed in ACs in the presence of copper metal. NO removal efficiency of all Cu-ACs was higher than that of untreated ACs, and increased with the copper content on ACs. These results indicated that copper metal on Cu-ACs strongly accelerated catalytic reduction of NO on Cu-ACs surfaces, though it caused the decrease of the adsorption properties of original ACs.

Key words: Activated Carbon, Copper Metal, 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 야기시키고 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].

질소산화물을 제거하기 위해 국내외적으로 많은 연구가 이루어지고 있으며, 이 중 일정부분을 제올라이트, 분자체(molecular sieve), 활성탄

소 등과 같은 흡착제를 이용하는 방법이 차지하고 있다[4-6]. 하지만 이러한 흡착제 자체만으로는 그 제거반응에 한계가 있으며, 이에 따라 흡착제를 담체로하여 여러 가지 금속 및 활성이 큰 물질을 도입하는 연구가 진행되어 왔다. 이 중 대표적인 금속이 Cu, Ag, Ni, Fe, Co 그리고 Pt 등이며 Cu는 그 동안의 보고에 따르면 반응성이 매우 우수하며, 또한 그 가격이 저렴하여 경제적으로 높은 가치가 있다고 할 수 있다 [7-10].

흡착제 특히 활성탄소에 Cu를 도입하는 방법은 기존 연구에 따르면 크게 4가지로 나눌 수 있다. 대표적인 방법은 침착법으로서 이는 활성탄소를 Cu 금속염에 일정 시간 및 조건으로 담근 후 산화처리 하는 방법으로 방법상의 간편성 때문에 산업적으로 많이 응용된 방법이다. 하지만 이 방법은 침착시에 금속염이 활성탄소의 미세기공을 막는 현상을 피할 수 없다는 단점이 따른다. 두 번째 방법으로는 활성탄소를 제

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

조할 때 미리 금속 분말이나 금속염을 포함시켜 활성탄소를 제조하는 방법이 있다. 이 방법은 활성탄소가 전체적으로 금속염에 고르게 분포된다는 장점이 따르는 반면 동시에 필요 없는 부분까지 금속염이 들어가게 되는 단점도 따른다. 세 번째 방법으로는 기상 증착법을 들 수 있다. 이 방법은 반응가스와 접촉되는 부분에만 금속염이 도입되고 또한 상용화된 활성탄소를 표면처리만으로 금속함유 활성탄소를 제작할 수 있다는 장점을 가지는 반면 고른 금속 분포를 얻기가 어렵다는 단점을 가진다. 마지막 방법은 금속도금법으로 전해도금법과 무전해 도금법이 있다. 전해도금법은 부도체인 활성탄소에 전기적 힘을 이용하여 직접 금속을 도입하는 방법으로 기상증착법과 같은 장점을 가지는 방법이다. 한편 무전해 금속도금법은 침착법과 전해도금법의 장점만을 취한 것으로 금속을 금속염 속에서 화학적 환원법으로 순수 금속만을 활성탄소에 도입하는 방법으로, 이 방법은 활성탄소의 비표면적의 감소가 크지 않고 미세기공까지 금속이 쉽게 침투되는 장점을 가진다[11-14].

이에 본 연구에서는 Cu를 무전해 금속도금 방법으로 ACs에 도입하여 NO제거 반응에 대한 그 물리·화학적 흡착능력과 촉매적 환원능력을 알아보았으며, 또한 Cu를 활성탄소에 도입시 변하는 활성탄소의 기공특성을 관찰함으로써 무전해 Cu도금된 활성탄소의 NO제거용 흡착제로서의 가능성에 대해서 고찰하여 보았다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시료

본 실험에서 사용한 활성탄소(ACs)는 다공성 흡착제로 8×16 mesh 크기의 동양탄소(주)에서 제조한 것을 사용하였다. 실험에 앞서 아무런 처리가 되지 않은 활성탄소를 3차 증류수에서 2-3번 세척한 후 80 °C의 건조오븐에서 48시간 이상 방치시켜 건조 후 사용하였다. Cu의 무전해 도금은 활성탄소를 먼저 10%의 HCl 용액에서 30분간 전처리 한 후 실시하였으며, 이때 사용한 도금욕 및 도금조건은 Table 1에 나타내었다. 도금시간은 5, 15 그리고 40분으로 하였으며, 미처리 시편을 포함하여 각각 as-received, Cu-5, Cu-15 그리고 Cu-40으로 명명하였다. 활성탄소에 도금된 Cu의 양은 atomic absorption spectrophotometry(AAS)를 사용하여 분석하였다.

2-2. 표면특성

Cu가 도입된 ACs의 변화된 표면특성을 알아보기 위해 FT-IR과 scanning electron microscope(SEM)를 통해 관찰하였다. 또한 Cu 도입 후 활성탄소 표면의 산소관능기의 양적인 변화를 관찰하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 탄소에 대한 산소의 정량적 값을 측정하였다. 이때 source로는 MgK α 를 이용하여 LAB MK-II (VG Scientific Co.) 분석장비를 이용하여 측정하였으며, chamber 내의 압력은 10⁻⁶-10⁻⁹ torr로 조절하여 측정하였다.

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. 비표면

적은 Brunauer-Emmett-Teller식을 이용하여 등온흡착으로부터 계산하였으며[15], 총기공부피는 D-R plot[16]을 이용하여 확인하였다. 미세기공 및 중기공의 분석은 각각 H-K법[17]과 BJH법[18]을 통해 관찰하였다.

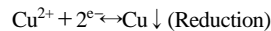
2-4. NO 제거율 측정

NO 제거율은 He 밸런스 1,000 ppm 농도의 NO 가스를 사용하여 가스 크로마토그래피(DS 6200, 도남인스트루먼트)로 반응 전·후의 반응물과 생성물의 분석으로 측정하였으며, detector는 thermal conductivity detector(TCD)였고 column은 Haysep A(30 ft, inner dia: 0.085 inch)를 이용하였다. 실험 중 반응로의 온도는 500 °C로 유지하였으며, 총 반응 시간은 20시간으로 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 제거하여 NO 가스의 장치내 흡착에 의한 오차를 최소화 한 후 사용하였다.

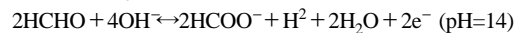
3. 결과 및 고찰

3-1. 무전해 Cu 도금

ACs의 무전해 Cu 도금은 일반적으로 환원제 및 기타 첨가제와의 반응으로 복잡한 반응이 유발되지만 최종 얻어지는 것은 Cu 형태로 이 때문에 그 상업적 가치와 답지법으로서의 가치를 지닌다고 볼 수 있으며, 그 반응 과정은 아래와 같다[19].



$$E_0 = +0.34 \text{ V} \quad (1)$$



$$E_0 = -1.07 \text{ V} \quad (2)$$



$$E_0 = +0.056 \text{ V} \quad (3)$$

이와 같이 ACs의 표면에 Cu(2가)를 도입하기 위해서는 두 개의 전자가 필요하며, 이 전자들은 포름알데히드가 포름산으로 산화됨으로써 공급된다. 이때 Table 1에서 나타난 바와 같이 도금욕의 pH가 강한 알칼리성을 띌수록 반응이 수월하게 일어난다. 이러한 이유는 알칼리성 용액속에서 포름알데히드의 표준산화 전위의 값이 Cu²⁺ 이온의 표준산화 전위보다 더 작기 때문에 식 (1), (2) 반응을 거쳐 Cu²⁺ 이온이 쉽게 Cu 금속으로 환원된다. 하지만 반대로 산성용액에서는 포름알데이드는 환원제가 되지 않고 식 (3)과 같은 반응을 일으키게 된다.

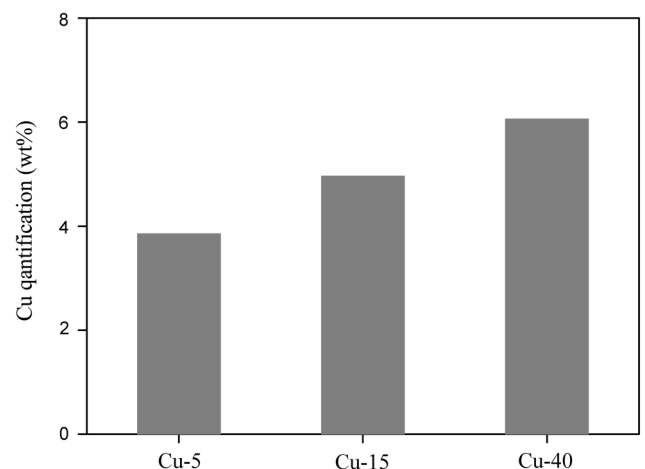


Fig. 1. Cu quantification of the electrolessly Cu-plated activated carbons measured by AAS.

Table 1. Composition and operating conditions of electroless Cu plating bath

| | | |
|-------------|--|---------------|
| Composition | CuSO ₄ : EDTA Na ₂ :HCHO | 1.0:2.50:1.31 |
| | Distilled water | 980 ml |
| Conditions | pH | 12.0 |
| | Temperature | 40 ± 1 °C |

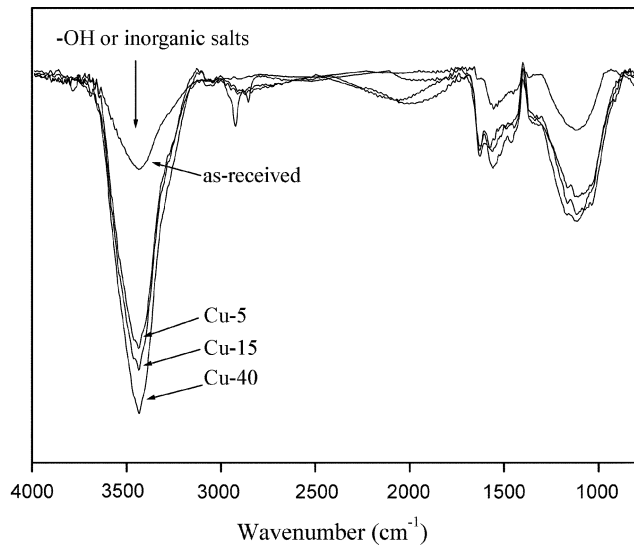


Fig. 2. FT-IR results of the electrolessly Cu-plated activated carbons.

Fig. 1은 위에서 언급한 무전해 Cu 도금법을 통해 제조한 Cu-5, Cu-15 그리고 Cu-40의 Cu 함량의 AA 분석값을 나타낸 것이다. 기본적으로 Cu의 도입량은 도금시간이 증가됨에 따라 증가되는 것을 발견할 수 있었다. 하지만 증가비, 즉 시간에 대한 도금량의 비례적인 관계는 약간의 완만한 곡선을 그리는 것이 발견되었다. 이는 무전해 금속도금에 대한 다른 보고들에서 지적하고 있듯이 무전해 금속도금의 경우 초반에는 피도금체 표면의 흠이나 기공을 금속 입자가 메우면서 시작되다가 하나의 막을 형성한 이후에는 도금 속도가 급속하게 감소되기 때문으로 판단된다[20].

3-2. 표면특성

무전해 Cu 도금으로 변화된 Cu-ACs의 표면특성을 FT-IR, XPS 및 SEM으로 관찰하였고 이중 IR의 결과값을 Fig. 2에 나타내었다. 무전해 Cu 도금된 Cu-ACs의 IR결과값을 볼 때 Cu 자체의 피크를 발견할 수 없지만 3,450 cm^{-1} 부근의 피크가 무전해 Cu 도금 후 전반적으로 큰 폭으로 증가된 것을 발견할 수 있었으며, 도금시간이 증가됨에 따라 조금씩 증가되는 경향이 발견되었다. 이 피크는 미처리 ACs의 경우 -OH 피크가 나타나는 곳이며, 또한 무기물이 첨가되었을 경우 무기염의 피크가 나타나는 곳이다. 때문에 3,450 cm^{-1} 부근의 피크의 높은 증가는 -OH 피크의 미약한 증가와 더불어 무기염이 형성되었기 때문으로 판단된다. 무전해 Cu 도금을 통해 순수한 Cu 뿐만 아니라 일정량의 Cu_xO_y 형태의 complex가 형성되었기 때문으로 판단된다[21].

Table 2는 무전해 Cu 도금 전후의 Cu-ACs 표면의 C, O 및 Cu의 조성변화를 관찰하기 위해 XPS 분석결과와 정량값을 나타낸 것이다. 결과값으로부터 도금이 진행됨에 따라 Cu_{2p} 의 양이 큰 폭으로 증가되는 것을 발견할 수 있었으며, 더불어 O_{1s} 의 값도 약간씩 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 C_{1s} 의 값은 전반적으로 감소하였다. 도금으로 인해 변화된 산소의 함량 및 구리의 함량을 관찰하기 위해 $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ 값 및 $\text{Cu}_{2p}/\text{C}_{1s}$ 값을 구해보았다. 각각의 값을 볼 때 기본적으로 도금시간이 증

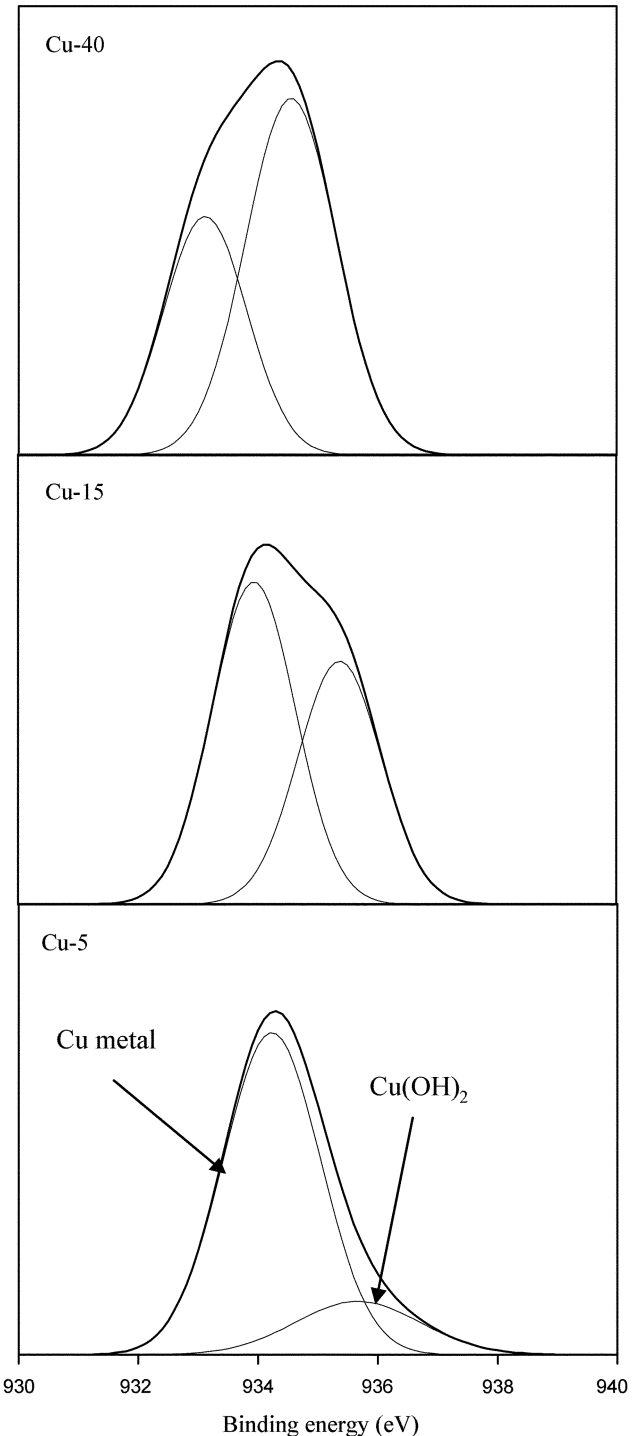


Fig. 3. Copper subpeaks in Cu_{2p} XPS spectra as a function of the plating time.

가됨에 따라 두 값 모두 증가되었으며, 따라서 Cu-40에서 가장 높은 값인 0.138 및 0.061를 나타내었다. 이로부터 위에서 언급한 바와 같이 Cu

Table 2. Chemical composition of electrolessly Cu-plated activated carbons

| Sample | O_{1s} (%) | C_{1s} (%) | Cu_{2p} (%) | $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ | $\text{Cu}_{2p}/\text{C}_{1s}$ |
|-------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| as-received | 9.6 | 89.8 | - | 0.107 | - |
| Cu-5 | 10.7 | 85.6 | 2.9 | 0.125 | 0.034 |
| Cu-15 | 11.0 | 84.4 | 4.2 | 0.130 | 0.049 |
| Cu-40 | 11.6 | 83.6 | 5.1 | 0.138 | 0.061 |

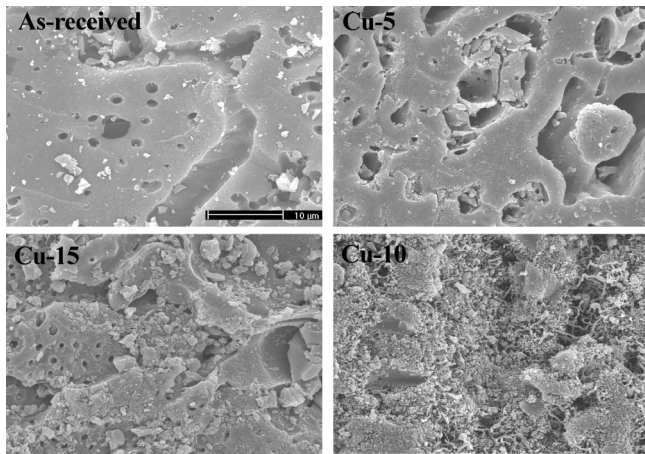


Fig. 4. SEM images of the electrolessly Cu-plated activated carbon surfaces.

의 도금 시 순수한 Cu외에 Cu_2O 형태로도 어느 정도 도입된다고 판단되며, 이는 Fig. 2에 나타난 무기염 피크의 증가와 상통되는 결과로 관찰된다. 산화된 구리의 존재를 확인하기 위해 XPS의 Cu_{2p} 피크의 sub-peak를 계산적으로 분리하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다. 관찰 결과, 도금시간이 증가함에 따라 Cu metal의 상대적인 양보다 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 양이 점차적으로 증가되는 것을 발견할 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 Cu가 도금된 활성탄소의 산소함량이 증가 및 산화구리의 존재와 잘 부합되는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 무전해 Cu 도금 전후의 ACs를 관찰한 것이다. 관찰 결과 표면이 비교적 깨끗한 미처리 시편에 비해 Cu-5와 Cu-15의 경우 약간의 particle들이 관찰 되었으며, Cu-40은 휘스커로 보이는 섬유형을 띤 물질들이 발생한 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 무전해 도금시 과량으로 형성된 Cu입자들이 ACs 표면에 증착되지 못하고 서로 엉겨 붙어 형성된 것으로 관찰된다.

3.3. 기공특성

Fig. 5는 무전해 Cu 도금법으로 제조된 Cu-ACs의 77K/ N_2 등온흡착곡선을 나타낸 것이다. 처리하지 않은 시편과 나머지 Cu를 도입한 시편들 모두 초기 낮은 상대압에서 흡착량이 급속하게 상승하다가 그 이후에는 상대압을 계속 올려도 더 이상 증가하지 않고 평형상태에 도달

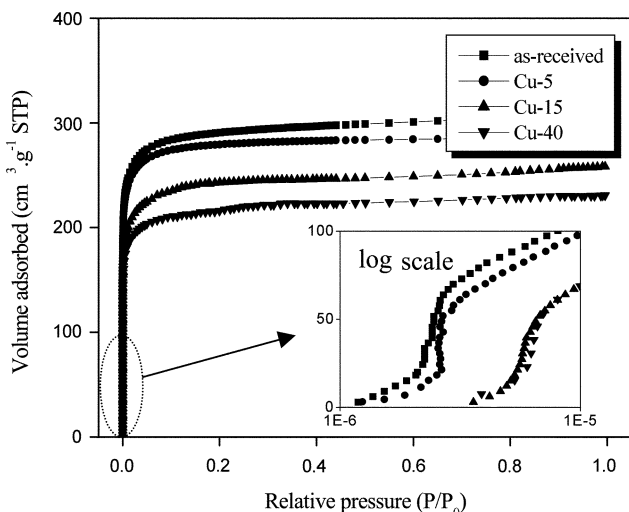


Fig. 5. Adsorption isotherms of N_2 at 77 K on the electrolessly Cu-plated activated carbons.

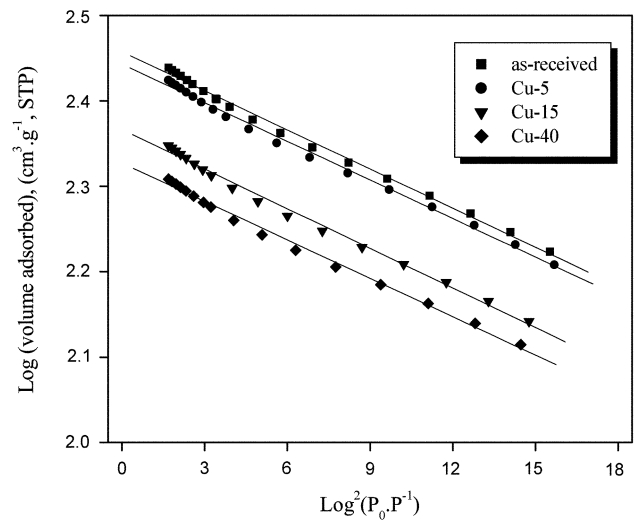


Fig. 6. D-R plots for N_2 at 77 K on the electrolessly Cu-plated activated carbons.

함이 관찰되었으며, 이는 BET 분류 중 미세기공이 잘 발달되어 있는 Type 1임을 확인 할 수 있었다[15]. 이와 같이 미세기공으로 이루어진 탄소재료의 기공에서는 흡착제의 벽과 흡착질 분자와의 인력, 즉 흡착장이 중첩되어 이 계에서의 흡착열은 강화된다. 흡착열의 강화로 한번 흡착된 분자는 탈착되기 어려워지며, 이 때문에 흡착되는 분자에 비해 탈착되는 분자의 비가 더욱 작아지게 되어 흡착제의 흡착력이 강화된다. 특히 원주형 모델에서 기공의 폭과 분자의 충돌 반경의 비가 3이하 일 때, 이러한 현상은 매우 크게 일어나게 되며, 이에 따라 등온흡착곡선은 원점에서 급격하게 상승하는 Type 1의 등온흡착곡선을 나타내게 된다[22].

Fig. 6은 각 시편의 미세기공부피를 D-R plot으로 나타낸 것이다. 대체로 미세기공 구조를 갖는 흡착제에 의한 흡착은 낮은 상대압력하에서는 흡착질에 의한 세공응축에 의해, 이후에는 흡착제 표면에서의 다분자층 흡착이 발생하는 것으로 보고되고 있다. D-R plot에 의한 미세기공의 부피계산은 아래의 식 (4)를 통하여 $P/P_0=0.001-0.05$ 사이에서 얻어진 값으로 직선의 그래프를 얻어 Y절편 값을 액체질소의 기체부피로 환산하여 구하였고, 총 기공부피는 최종 흡착량에 변환 상수 (0.001547)을 곱하여 구하였으며, 이 결과값들은 Table 3에 나타내었다.

$$\log W = \log W_0 - B(T/\beta)^2 \log^2(P_0/P) \quad (4)$$

여기에서 W 는 상대압에 따른 흡착된 부피, W_0 는 미세기공부피, B 는 structural constant, β 는 affinity coefficient 그리고 T 는 온도이다.

Fig. 7은 Horvath-Kawazoe의 slit pore 모델의 식 (5)에 기초하여 기공 직경이 2 nm 이하인 미세기공들의 축적기공부피(cumulative pore volume)를 나타낸 그림이다.

$$\Psi(2d) = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$-\frac{62.38}{2d-0.64} \left[\frac{1.895 \times 10^{-3}}{(2d-0.32)^3} - \frac{2.7087 \times 10^{-7}}{(2d-0.32)^9} - 0.05014 \right] = 0 \quad (5)$$

여기에서 $2d$ 는 기공의 직경을 의미한다.

Fig. 7에서 ACs의 미세기공이 주로 3-10 Å 정도 크기를 가지는 기공으로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 4 Å 이하의 기공크기를 가지는 기공의 비율이 높음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6의 결과값을 통해 Cu-5 시편의 경우 미처리 시편과 미세기공의 부피 및 기공의 분포가 거의 차이를 보이지 않는 반면 Cu-15와 Cu-40의 경우 미세기공

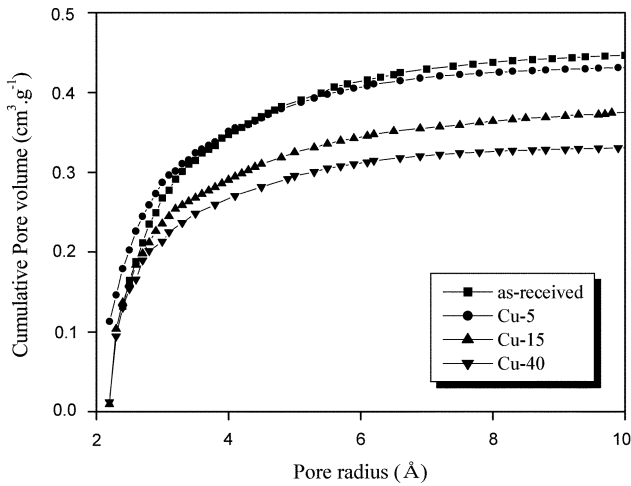


Fig. 7. Cumulative micropore volume distribution of the electrolessly Cu-plated activated carbons.

영역의 부피가 큰 폭으로 줄어든 것을 알 수 있었다. 이러한 감소추이는 무전해 Cu 도금을 통해 활성탄소의 미세기공 영역에 일부 기공 막힘이 일어났다고 판단된다. 이는 Fig. 4의 등온흡착곡선에서 초반부의 log scale 값을 볼 때 흡착의 시작되는 압력은 도금이 진행됨에 따라 시편에서 고압쪽으로 많이 치우치는 것이 발견되었는데 이는 흡착열의 감소 및 흡착력이 감소로 인함으로 판단되어진다. 더불어 상대압이 10^{-6} 부근에서 관찰되는 서브미세기공에 의한 흡착이 Cu-15 및 Cu-40에서 거의 나타나지 않은 것을 관찰 할 때 위에서 지적한 대로 무전해 Cu 도금에 의한 미세기공 막힘으로 기인된 현상이라고 판단된다.

Fig. 8은 Kelvin식에 기초한 BJH법을 이용하여 무전해 Cu 도금처리 전·후의 Cu-ACs의 중기공 변화값을 축적기공부피 값을 통하여 관찰한 결과값이며, 값은 아래의 식 (6), (7) 그리고 (8)에 기초하여 구하였다.

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -2\sigma \frac{V_m}{r_k} \quad (6)$$

$$r_k = 4.14 \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (7)$$

$$r_{BJH} = r_k + t\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

여기에서 r_k 는 Kelvin 반지름, r_{BJH} 는 BJH법에 의한 기공의 반지름, V_m 은

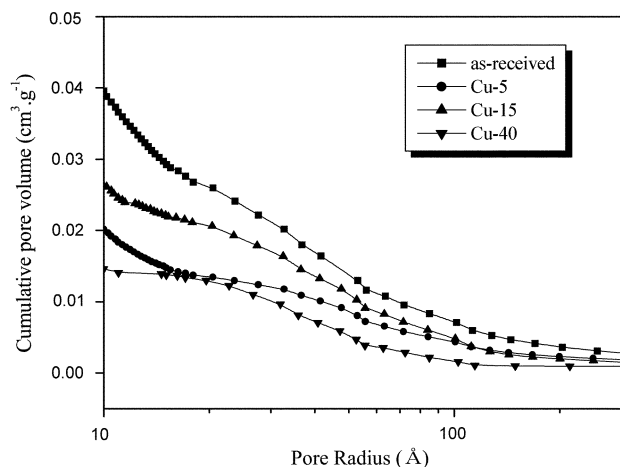


Fig. 8. Cumulative mesopore volume distribution of the electrolessly Cu-plated activated carbons.

Table 3. Textural properties of the electrolessly Cu-plated activated carbons

| | as-received | Cu-5 | Cu-15 | Cu-40 |
|--|-------------|-------|-------|-------|
| Specific surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 1,162 | 1,123 | 954 | 861 |
| Total pore volume ^a ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) | 0.484 | 0.460 | 0.398 | 0.357 |
| Micropore volume ^b ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) | 0.450 | 0.437 | 0.376 | 0.343 |
| Micropore volume fraction (%) | 93.8 | 94.3 | 94.5 | 96.1 |
| Mesopore volume ^c ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) | 0.034 | 0.023 | 0.022 | 0.014 |
| Mesopore volume fraction (%) | 7.0 | 5.0 | 5.5 | 4.0 |
| Micro-/Mesopore ratio | 13.2 | 19.0 | 17.1 | 24.5 |
| Average pore radius ^d (Å) | 8.33 | 8.01 | 8.39 | 8.29 |
| BET's constant: C | 948 | 945 | 940 | 932 |
| Neat heat of adsorption ^e ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 4.403 | 4.401 | 4.397 | 4.392 |

$$^a V_{ads} \times \frac{\text{molar Volume of liquid N}_2}{\text{molar Volume of gaseous N}_2}$$

$$^b \text{From D-R plot, } V_{total\ ads} \times 0.001547$$

$$^c \text{Total pore volume} - \text{Micro volume}$$

$$^d 2 \times \frac{V_{total}}{S_{BET}}$$

$$^e \Delta E = E_0 - E_L = RT \ln(C_{BET})$$

흡착질의 몰부피, σ 는 흡착질의 표면장력, R 은 기체상수, t 는 t-plot에 의한 두께 그리고 T 는 온도를 의미한다.

위 식들로부터 얻은 Fig. 8의 결과값에서 미세기공의 변화추이와 비슷하게 Cu 도금시간이 증가됨에 따라 기공의 부피가 감소되는 경향을 발견할 수 있었다. 하지만 미세기공의 경우 Cu-15 및 Cu-40이 Cu-5에 비해 큰 폭으로 감소하였는데 중기공의 경우 그 감소 추이가 비교적 비슷하였다. 하지만 Cu-40의 경우 기공 반지름이 10 Å 부근에서 부피의 증가가 거의 없는 것을 발견할 수 있었다. 이는 다른 시편들에서 찾아 볼 수 없는 현상으로 아마도 Fig. 4의 SEM 사진에서도 관찰 되었듯이 과도한 Cu 도금에 의해 형성된 Cu 입자들에 의해 미세기공과 중기공 사이의 영역, 즉 기공 직경이 10-20 Å 부근의 기공들의 막힘이 크게 일어난 것으로 관찰된다.

Table 3은 ACs의 무전해 Cu도금 전·후의 비표면적의 변화, 총기공부피, 기공반지름, BET 상수 C 그리고 순흡착열(neat heat of adsorption)등을 나타낸 것으로 이를 통해 구체적인 기공특성의 변화를 판단할 수 있다.

비표면적의 경우 Cu-5까지는 큰 감소가 나타나지 않았으나 Cu-40의 경우는 약 26%의 비표면적 감소가 발생하였다. 이렇게 큰 폭의 비표면적 감소는 앞에서 지적하였듯이 도금에 의한 극 미세기공 및 10-20 Å 크기의 기공들의 막힘이 주된 이유로 발생한 것으로, 이러한 비표면적의 감소에 맞추어 총기공부피 및 미세기공 부피도 비슷한 경향으로 관찰되었다. 한편 BET 상수 C 값 및 순흡착열의 경우 도금시간이 증가됨에 따라 약간씩 감소되는 것을 발견 할 수 있었는데, 이는 이미 언급하였듯이 도금이 진행됨에 따라 서브 미세기공들이 막힘이 일어나 전반적으로 흡착력의 감소가 발생하였기 때문으로 확인되었다.

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-ACs와 CO-ACs는 각각 활성탄소섬유 표면의 탄소 및 산소관

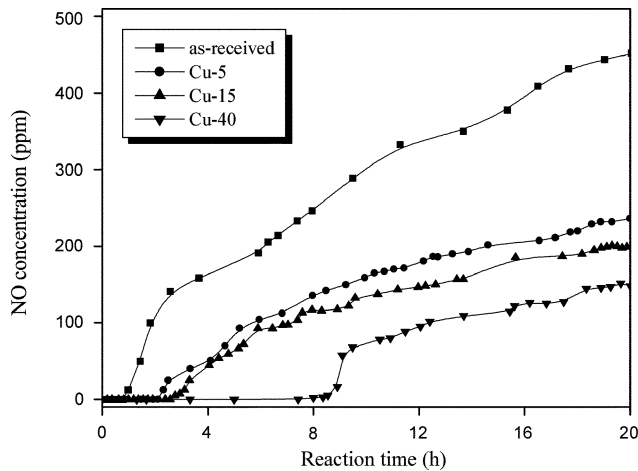
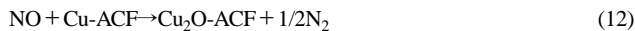


Fig. 9. Outlet concentration of NO as a function of plating time.

능기를 나타낸다. 한편 Park 등[24]의 연구에 따르면 Cu가 도입된 ACF에서의 NO 제거 반응의 경우 아래의 메커니즘을 따르는 것으로 밝혀졌다.



같은 맥락에서 바라볼 때 무전해 Cu 도금된 Cu-ACs의 경우 ACs 표면에는 순수한 Cu 및 약간의 산화된 Cu가 존재하며, NO의 물리적 흡착 및 환원은 각각 NO-Cu-ACs, NO-Cu_xO_y-ACs 및 NO-C-ACs의 반응을 통해 일어날 것으로 예측된다.

Fig. 9는 미처리 및 무전해 Cu도금이 실시된 Cu-ACs를 이용하여 무산소하에서 He 밸런스의 1,000 ppm 농도의 가스를 이용하여 NO 제거 실험을 실시한 결과값이다. 미처리 시편의 경우 90분쯤에서 과과점이 발생하여 급속하게 NO의 농도가 다시 증가하는 경향을 나타낸 반면 Cu-5는 150분 그리고 Cu-15는 200분 정도에서 과과점이 나타났으며, Cu-40의 경우 과과점이 9시간에서 나타났다.

Fig. 10과 11은 각각 출구에서의 N₂ 및 CO₂ 농도를 나타낸 것이다. Fig. 10의 N₂의 변화곡선을 볼 때, 미처리 시편을 제외한 Cu가 도입된 시편들의 경우 초기에 500 ppm에 가까운 N₂ 농도를 보였다. 이는 위에서 언급된 메커니즘과 일치하는 결과로 2개의 NO 분자가 분해되어 하나의 N₂ 분자를 형성하는 것으로 판단된다. 반응시간이 증가됨에 따라 미처리 시편의 경우 초기에 350 ppm 정도의 값을 보이다가 점차 급격하게 감소되었다. 이는 Chen의 보고와 같이 활성탄소 자체도 약간의 환원력을

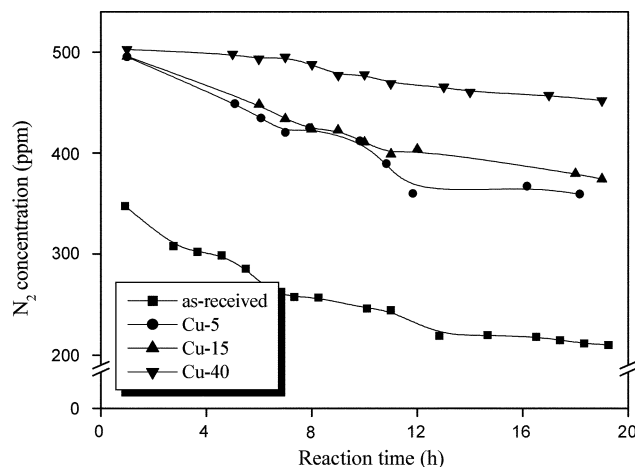


Fig. 10. Outlet concentration of N₂ as a function of plating time.

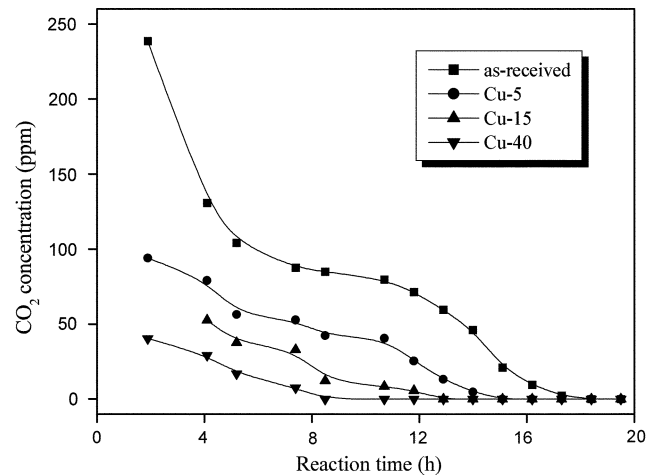


Fig. 11. Outlet concentration of CO₂ as a function of plating time.

보이기 때문이며, N₂ 농도의 급격한 감소는 상대적으로 속도가 느린 환원반응보다 속도가 빠른 NO의 물리적 흡착으로 인해 빠르게 과과점에 다다랐기 때문으로 판단된다. 반면 Cu가 도입된 활성탄소들은 Cu와 NO의 화학적인 환원작용으로 인해 그 N₂ 농도의 감소가 미처리시편처럼 급격하게 일어나지는 않는 것이 발견되었다. Fig. 10의 CO₂ 발생량을 보면 미처리 시편의 경우가 가장 높게 나타난 반면 도금량이 증가됨에 따라 점차적으로 CO₂의 양이 감소되는 경향이 관찰되었다. 이는 미처리 시편의 경우 초기의 환원작용으로 약간의 CO₂를 발생시키지만 곧 과과점에 이르러 그 양이 급격히 감소하는 것이며, Cu를 포함하는 시편들의 경우 활성탄소 자체의 환원력에 의해 초기에는 약간의 CO₂를 발생시키지만, Park 등이 제시한 메커니즘처럼 발생한 CO₂들이 물리적으로 활성탄소에 흡착되어 그 양이 크게 적어지는 것이라 판단된다. 결론적으로 NO 제거 반응은 미처리 < Cu-5 < Cu-15 < Cu-40 순으로 나타났으며, 이는 기본적으로 도입된 구리의 양과 비례하는 것으로 관찰되었다. 하지만 Cu-40의 경우 과과점만을 볼 때 다른 시편보다 큰 폭으로 그 제거율이 상승하였는데 이러한 이유는 아래의 사항으로 판단되어진다.

Table 3에서 micro-/mesopore의 비값을 볼 때 Cu-40의 경우 그 값이 24.5로 다른 시편에 비해 월등하게 크며, 이를 통해 미세기공의 분율이 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. NO의 흡착시 NO 자체는 미세기공에 의한 흡착이 대부분이지만 NO 분자가 미세기공에 다다르기 위해서는 그 통로가 되는 중기공 및 대기공의 분율이 중요하다고 할 수 있다 [22]. 이는 중기공이나 대기공의 분율이 너무 높을 경우 흡착된 NO 분자들이 미세기공까지 이르지 못하고 중간에 흡착된 후 쉽게 탈착될 가능성이 존재하게 된다. 하지만 Cu-40의 경우 도입된 Cu에 의해 미세기공보다 중기공의 막힘이 크게 일어났으며 이 때문에 미세기공의 분율이 상대적으로 증가되었다. 때문에 흡착된 NO의 탈착이 용이하지 않았을 것으로 판단된다. 한편 앞에서 언급하였던 바와같이 Cu-40의 경우 다른 시편에 비해 Cu(OH)₂의 함량이 상대적으로 높았으며, 이 때문에 극성관능기와 NO와의 물리적인 interaction이 강화되었을 것으로 예측되며, 이가 Cu-40의 NO 제거반응에서 한 요인으로 작용했을 것으로 판단된다[25].

이상으로, ACs의 무전해 Cu도금은 처리하지 않은 시편에 비해 NO 제거 효율이 전반적으로 증가되었으며, 특히 Cu-40의 경우 과과점만을 볼 때 미처리에 비해 그 효율이 400% 이상 증가되는 것이 관찰되었다. 이것으로 보아 활성탄소의 무전해 도금은 유용한 표면처리 방법 중의 하나라고 판단된다. 또한 이러한 현상의 이유는 기본적으로 도입되는 Cu의 양에 의존하며, 부수적으로 micro-/mesopore의 비 그리고 극성관능기에 의한 NO와의 인력 등에 관련이 있는 것으로 관찰되었다. 하지만

Cu의 도입에 따라 ACs 자체의 흡착능, 즉 비표면적과 미세기공부피 등은 감소하였다. NO의 제거 반응이 NO-C-ACs와 NO-Cu-ACs에서 동시에 일어나는 것을 감안할 때 다량의 Cu 도입도 바람직하지만 흡착제 자체의 흡착능을 크게 감소시키지 않는 범위 내에서 Cu의 도입이 이루어지는 것이 가장 이상적일 것으로 관찰된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ACs에 무전해 도금법으로 Cu를 도입하였으며, 이를 이용하여 NO 흡착 및 환원거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 도금 시간이 증가함에 따라 ACs 표면에 도입되는 Cu의 양은 증가하나, 반면에 ACs의 비표면적, 기공 부피 등의 흡착성질이 감소하는 것이 관찰되었다. 또한 이를 이용하여 NO 제거 실험을 한 결과, Cu가 도입된 모든 시편들은 도입되지 않은 것에 비해 높은 NO 제거율을 보였으며, 특히 Cu-40 시편의 경우 미처리 시편에 비해 그 효율이 400% 좋게 나타났다. 하지만 NO의 제거가 흡착제 자체에서도 발생하는 것을 감안할 때 Cu의 도입은 흡착제 자체의 흡착능을 크게 감소하지 않는 범위 내에서 이루어지는 것이 최적이라고 관찰된다.

감 사

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

참고문헌

- Calvert, S. and Englund, H. M., *Handbook of Air Pollution Technology*, John Wiley & Sons, New York(1984).
- Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S., *Adsorption Technology for Air Water Pollution Control*, Lewis, Michigan(1992).
- Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York(1998).
- Selvaraj, M., Pandurangan, A., Seshadri, K., Sinha, S. P. K. and Lal, K. B., "Synthesis, Characterization and Catalytic Application of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves Containing Zn and Al," *App. Catal. A: Gen.*, **242**(2), 347-364(2003).
- Subbiah, A., Cho, B. K., Blint, R. J., Gujar, A., Price, G. L. and Yie, J. E., "NO_x Reduction over Metal-Ion Exchanged Novel Zeolite Under Lean Conditions: Activity and Hydrothermal Stability," *App. Catal. B: Environ.*, **42**(2), 155-178(2003).
- 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).
- Carabineiro, S. A., McKee, D. W. and Silva, I. F., "Uncatalysed and Catalysed CO₂ Reaction Using Metal Catalysts and Binary Vanadium Mixtures Supported on Activated Carbon," *Carbon*, **39**(3), 451-463(2001).
- Matos, J. and Laine, J., "Ethylene Conversion on Activated Carbon-supported NiMo Catalysts: Effect of the Support," *App. Catal. A: Gen.*, **241**(1-2), 25-38(2003).
- Zemlyanov, D. and Schlögl, R., "Electron Inelastic Mean free Path Measured by Elastic Peak Electron Spectroscopy for 24 solids between 50 and 3400 eV," *Surface Sci.*, **470**(1-2), L20-L24(2000).
- Carabineiro, S. A. C., Ramos, A. M., Vital, J., Loureiro, J. M., Órfão, J. J. M. and Fonseca, I. M., "Adsorption of SO₂ using Vanadium and Vanadium-copper Supported on Activated Carbon," *Catal. Today*, **78**(1-4), 203-210(2003).
- Guo, J. and Lua, A. C., "Adsorption of Sulphur Dioxide Onto Activated Carbon Prepared From Oil-Palm Shells with and Without Pre-impregnation," *Sep. Purif. Technol.*, **30**(3), 265-273(2003).
- Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallege, N. and Edie, D. D., "Physical Properties of Silver-Containing Pitch-Based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **37**(10), 1619-1625(1999).
- Ang, L. M., Hor, T. S. A., Xu, G. Q., Tung, C. H., Zhao S. P. and Wang, J. L. S., "Decoration of Activated Carbon Nanotubes with Copper and Nickel," *Carbon*, **38**(3), 363-372(2000).
- 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).
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319(1938).
- Dubinin, M. M. and Plavnik, G. M., "Microporous Structures of Carbonaceous Adsorbents," *Carbon*, **6**, 183-192(1968).
- Horvath, G. and Kawazoe, K., "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**(6), 470-475(1983).
- Khalili, N. R., Campbell, M., Sandi, G. and Golas, J., "Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge: I. Effect of Zinc Chloride Activation," *Carbon*, **38**(14), 1905-1915(2000).
- Vaskelis, A., *Coatings technology handbook*, Marcel Dekker, New York(1990).
- Park, S. J., Jang, Y. S. and Rhee, K. Y., "Interlaminar and Ductile Characteristics of Carbon Fibers-Reinforced Plastics Produced by Nanoscaled Electroless Nickel Plating on Carbon Fiber Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **245**(2), 383-390(2002).
- Lee, S. H. and Choi, C. S., "Chemical Activation of High Sulfur Petroleum Cokes by Alkali Metal Compounds," *Fuel Process. Technol.*, **64**(1-3), 141-153(2001).
- Do, D. D., *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*, Imperial College Press, London(1998).
- Chen, Z., Mu, L., Ignowski, J., Kelly, B., Linjewile T. M. and Agarwal, P. K., "Mathematical Modeling of Fluidized Bed Combustion. 4: N₂O and NO_x Emissions from the Combustion of Char," *Fuel*, **80**(9), 1259-1272(2001).
- 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).
- Park, S. J. and Kim, K. D., "Adsorption Behaviors of CO₂ and NH₃ on Chemically Surface-Treated Activated Carbons," *J. Colloid Interface Sci.*, **212**(1), 186-189(1999).