

전해 구리도금된 활성탄소섬유의 NO 환원반응 메커니즘

신준식, 박수진, 김학용*, 이덕래*

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

NO Reduction Mechanism of Electrolytically Cu-plated Activated Carbon Fibers

Jun-Sik Shin, Soo-Jin Park, Hak-Yong Kim*, and Douk-Rae Lee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Dept. of Textile Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

1. 서론

활성탄소 (activated carbons, ACs)는 넓은 비표면적을 가지고 있어 흡착용량이 크며, 발달된 미세공을 가지고 있기 때문에 오염물질의 제거능력이 높을 뿐만 아니라 경제적, 환경 친화적인 측면에서도 유리하다. 특히 섬유화된 활성탄소섬유 (activated carbon fibers, ACFs)는 균일한 세공이 표면에 노출되어 있어 흡착속도가 빠르며, 안정성과 재생성이 좋고 섬유상이기 때문에 가공이 용이하며 직포, 부직포, 시트 등의 형태로 만들어져 용매회수, 공업제품의 정제, 오폐수의 처리시설, 소각시설의 유해 배기가스의 흡착등에 널리 사용되고 있다[1,2]. 또한 위와 같은 환경기능성 소재를 담체로 하여 여러 금속촉매 들을 첨착시켜 효과적으로 NO를 줄이기 위한 연구가 여러 연구자들에 의해 연구되고 있다.

본 연구에서는 이러한 금속촉매 중 NO_x 제거에 가장 효과적인 금속으로 알려져 있는 Cu를 탄소에 첨가하는 방법으로는 전해도금을 이용하여 단시간에 효과적으로 Cu를 탄소에 첨가하였으며 활성탄소섬유 표면에 도입된 Cu에 의한 NO 환원 반응 메커니즘에 대하여 고찰해 보았다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

본 실험에서 사용한 활성탄소섬유 (ACFs)는 비표면적이 2100 m²·g⁻¹인 Taiwan Carbon의 PAN계 AW2001을 사용하였다. 활성탄소섬유의 구리도금은 양극과 음극에 합인동판과 활성탄소섬유를 사용하였고 전류밀도를 60 A·m⁻²로 고정시킨 후 처리시간을 0, 5, 그리고 10 sec로 변화시키면서 전해도금시켰으며 이들을 각각 ACFs 와 ACFs/Cu5 그리고 ACFs/Cu10이라 명명하였다.

2.2. X-선 회절분석 및 NO 촉매 환원반응 측정

전해 구리도금 처리된 활성탄소섬유 및 NO제거 반응 후의 시료의 표면 결정화도와 표면성분 원소의 변화를 관찰하기 위한 wide angle X-선 회절분석 (XRD)을 하였으며, NO 환원반응 메커니즘은 반응로의 온도를 500℃로 하여 0-200 min까지 측정하여 살펴보았다. 반응 전후의 반응물과 생성물의 분석은 가스 크로마토그래프 (GC; Donam Instrument Inc.)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소재료가 환원능력을 가지고 있다는 사실은 이미 잘 알려져 있다[1]. 이러한 탄소재료의 환원력에 의해서 NO는 활성탄소 등과 같은 촉매에 의해서 질소와 산소로 환원될 수 있으며, 반응생성물로 N₂, CO, 그리고 CO₂ 등의 부산물을 발생시킨다[3].

본 연구에서는 500℃에서 NO를 ACFs/Cu 촉매와 접촉시킨 후 전환되지 않은 NO의 농도를 측정하여 촉매들의 환원 특징들을 고찰해 보았으며, Figure 1에 그 결과를 나타내었다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 ACFs에 비하여 ACFs/Cu 촉매를 이용한 반응에서 잔류 NO의 농도가 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. ACFs는 초기 약 20분까지는 대부분의 NO를 전환시킬

수 있었으나, 그 이후부터 점차 처리 성능의 급격한 감소를 보였으며, 약 160-180분경 이상에서는 더 이상의 환원능력을 나타내지 못하였다. 이는 일반적인 활성탄소가 지니고 있는 환원능력이 연속적으로 지속되지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 반면, 전해 구리도금한 ACFs/Cu5의 경우는, 초기 반응시간 50분까지는 대부분이 전환되었으나 전환되지 않은 NO의 농도가 약간씩 증가하다가, 50분 이후에는 초기농도의 12% 수준의 환원되지 않은 NO가 연속적으로 발생하였다. 또한, ACFs/Cu10의 경우는 반응 초기부터 NO 전량이 연속적으로 반응생성물로 전환되었기 때문에 전 반응기간을 통하여 NO가 검출되지 않았다. 이는 구리 도금 양에 따라 각 시편의 촉매환원역할이 변화되었다는 것을 보여주며, 일정량 이상의 Cu의 농도에서는 지속적인 NO환원 반응을 기대할 수 있을 것으로 판단되어 진다.

Figure 2는 NO-ACFs 또는 NO-ACFs/Cu 환원촉매반응 후 ACFs 및 ACFs/Cu 시료들의 X-선 회절 경향을 나타낸 것이다. NO환원 반응전과 비교해볼 때 별다른 변화가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 반면, ACFs/Cu의 경우는 2θ가 43°와 50°부근에 Cu를 나타내는 결정성 피크가 상당량 감소함과 동시에 2θ가 36°와 42°부근에 Cu₂O를 나타내는 결정성 피크가 새롭게 형성되었다. 이는 활성탄소섬유에 도입되었던 Cu가 500°C에서 NO를 환원시킬 때, 발생하는 산소를 잡아 주는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구결과를 고려해 볼 때, ACFs 및 ACFs/Cu 촉매는 시편에 따라 각각 다른 다음과 같은 환원 메커니즘을 가지는 것으로 판단된다.

- (1) ACFs,
 $3NO + ACFs-C \rightarrow ACFs + NO + CO_2 + N_2$
- (2) ACFs/Cu5,
 $2NO + ACFs-2Cu \rightarrow ACFs-Cu_2O + 1/2N_2 + NO$
- (3) ACFs/Cu10,
 $NO + ACFs-2Cu \rightarrow ACFs-Cu_2O + 1/2N_2$

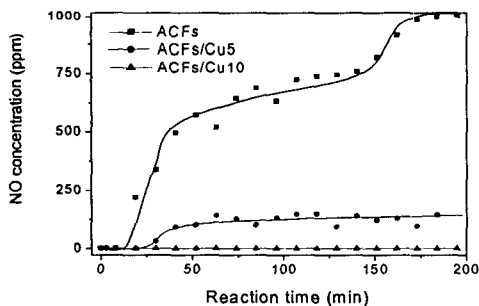


Figure 1. Time dependence of the NO conversion on the the ACFs/Cu Catalysts by Cu electroplating (reaction temp.: 500°C).

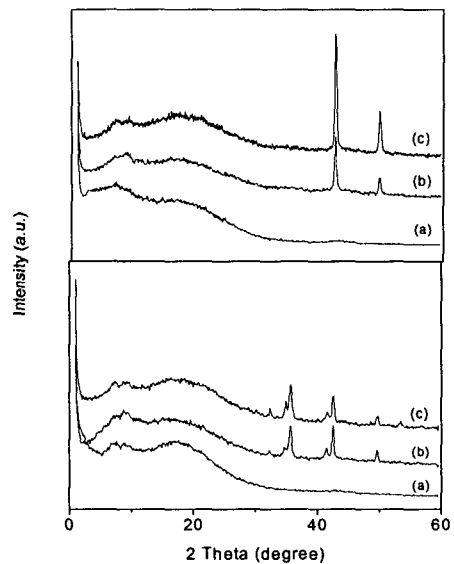


Figure 2. X-ray diffraction profiles of the ACFs/Cu catalyst by electrolytic Cu plating: (a) ACFs, (b) ACFs/Cu5, (c) ACFs/Cu10.

4. 참고문헌

1. R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York 1988.
2. S. J. Park and W. Y. Jung, Adsorption Behaviors of Chromium(III) and (IV) on Electroless Cu-plated Activated Carbon Fibers, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, pp.316-320(2001).
3. Z. Chen, L. Mu, J. Ignowski, B. Kelly, T. M. Linjewile, and P. K. Agarwal, Mathematical Modeling of Fluidized Bed Combustion. 4: N₂O and NO_x Emissions from the Combustion of Char, *Fuel*, **80**, pp.1259-1272(2001).