

무전해 도금법으로 제조된 구리 함유 활성탄소섬유 촉매의 제조와 NO 제거 반응성 평가

윤희승 · 오종현 · 이형근* · 전종기** · 유승곤†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
*한국에너지기술연구원
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102
**공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2008년 4월 18일 접수, 2008년 6월 1일 채택)

Preparation of Electroless Copper Plated Activated Carbon Fiber Catalyst and Reactive Evaluation of NO Removal

Hee-Seung Yoon, Jong Hyun Oh, Hyung Keun Lee*, Jong-Ki Jeon** and Seung Kon Ryu†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Kung-dong, Yuseung, Daejeon 305-764, Korea

*Research Center of greenhouse gas, Korea Institute of Energy Research(KIER), 305-343, Yuseung, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received 18 April 2008; accepted 1 June 2008)

요 약

피치계 활성탄소섬유가 납사분해 잔사유를 개질하여 용융 방사하고, 산화, 탄화 및 스팀으로 활성화하여 제조되었다. 활성탄소섬유의 표면은 주석-팔라듐을 사용하여 단일 스텝에 의해 예민화 과정을 거쳤다. 예민화된 활성탄소섬유 표면에 무전해도금법을 사용하여 구리를 골고루 담지하였다. 도금시간을 증가시켜서 구리의 담지량을 변화시키고, BET, SEM, XRD 및 ICP를 이용하여 촉매 특성 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 도금시간에 따라 부가된 구리의 양은 증가하나, 기공부피와 비표면적은 감소하였다. 또한 반응 온도가 증가함에 따라 NO 제거 성능이 증가하였다. 300 °C 이상의 반응 온도에서 부가된 구리의 양이 증가하면 표면적의 감소와 구리 분산도의 감소 때문에 NO 제거 성능은 감소하는 결과를 얻었다.

Abstract – Pitch based activated carbon fiber(ACF) was prepared from reformed naphtha cracking bottom oil(NCB oil) by melt spinning. The fibers obtained were stabilized, carbonized, and then steam activated. The ACF was sensitized with Pd-Sn catalytic nuclei via a single-step activation approach. This sensitized ACF was used as precursors for obtaining copper plated ACFs via electroless plating. ACFs uniformly decorated with metal particles were obtained with reduced copper plating in the reaction solution. Effects of the amount of copper on characteristics of ACF/Cu catalysts were investigated through BET surface area, X-ray diffraction, scanning emission microscopy, and ICP. The amount of copper increased with plating time, but the surface area as well as the pore volume decreased. NO conversion increased with reaction temperature. NO conversion decreased with increasing the amount of copper, which is seemed to be due to the reduction of surface area as well as the dispersion of copper.

Key words: Activated Carbon Fibers, Electroless Plating, Single-Step Activation, NO Removal, Copper

1. 서 론

화석연료의 연소에 의해 배출되는 대기오염물질 중에서 황산화물 및 질소산화물은 산성비의 주요원인 물질로서, 인체에 유해하므로 배가스 처리 분야에 많은 관심과 연구가 진행되고 있다[1].

활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber)는 새로운 흡착제로써

미기공이 많이 발달해 있어 흡착과 분리[2], 촉매지지체[3], 전자재료, 천연가스 저장 등에 폭넓게 사용되고 있다[4]. 이들은 섬유 직경이 작고, 확산 한계를 최소화하고, 흡착질이 저농도에서 흡-탈착이 활성탄과 비교하여 매우 빠른 흡착력을 가지는 장점이 있다. 그러므로 활성탄소섬유는 유기휘발성 화합물의 제거에 적절하다. 이들 유기 휘발성 화합물은 눈, 코 등에 자극을 일으키고, 장기간 노출되면 암을 일으킬 수 있다[5]. 이들의 영향을 최소화하기 위한 방법으로는 흡착 및 광촉매 산화 등이 제시되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: skryu@cnu.ac.kr

최근에는 ACF 표면에 관능기를 부여하거나 전이금속을 부가시켜 흡착효율을 높이고 촉매적 특성을 부가시키는 연구에 관심이 집중되고 있다. 실제로 Ryu 등은 구리를 ACF에 첨가한 후 이를 NO 저감에 사용하였다[6]. 일반적인 금속 부가방법으로는 침착과 침전 등이 사용되며, 일부는 활성탄소섬유 제조과정 중에 부가시키는 방법 등이 있다. 화학 또는 무전해 도금 기술은 화학적 또는 전기화학적 관점으로부터 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔다. 무전해 도금법은 외부의 전기를 이용하지 않고 환원제를 사용하여 금속을 환원하여 지지체 위에 도금하는 방법이다[8]. 이것은 마이크로일렉트로닉스(microelectronics), 컴퓨터공학, 라디오일렉트로닉스(radioelectronics) 및 항공우주 산업에서 폭넓게 사용되고 있다[9, 10]. 이 방법은 주로 EMI, PCB의 전도성 부여 및 비전도성 물체에 금속의 첨가 등을 위해서 반도체 제품의 발전과 함께 비약적으로 발전해 오고 있다.

일반적으로 지지체에 부가하는 방법으로 침착과 침전, CVD 등이 사용되고 있다. 이러한 방법은 대량으로 하기에 어렵거나, 액상 침적 공정 후 불활성 분위기 혹은 공기 중에서 후처리하는 공정이 필요하여 제조시간이 길며, 2차 오염물질의 발생이 우려될 뿐 아니라 지지체 위에 활성물질이 고르게 분포된 촉매를 얻기 힘들다는 단점이 있다[7]. 따라서 지지체의 표면에 고르게 분산시킬 수 있는 방법이 필요하게 되었다.

본 연구에서는 피치계 활성탄소섬유를 제조한 후 활성탄소섬유 표면에 팔라듐을 부착시키고 Single-step Catalyzing[11-13]으로 전처리하여, 무전해 도금을 행하여 구리가 담지된 ACF 촉매를 제조하였다. 도금시간을 변화시켜서 구리의 담지량을 조절한 후, 촉매의 특성을 분석하고 NO저거 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

석유화학공장의 납사 분해공정으로부터 얻은 Naphtha Cracking Bottom Oil(NCB oil, S.K. Co.)을 개질 및 melt spinning 공정을 통해 피치섬유를 제조하였다. 제조된 피치섬유를 질소 및 수증기 분위기에서 산화, 탄화 및 활성화 과정을 거쳐 활성탄소섬유를 얻었다. 산화는 600 °C에서 질소 분위기에서 24시간 열처리 하였으며, 탄화는 1,000 °C에서 0.5시간 동안 수행하였고, 활성화는 900 °C에서 0.5시간 동안 질소와 수증기의 비를 조절하여 수행하였다. 이렇게 제조된 활성탄소섬유(ACF)를 증류수로 수차례 세척하고 24시간 건조 후 데시게이터에 보관하면서 사용하였다.

본 연구에서 수행한 무전해 도금에 대한 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 활성탄소섬유 표면에 금속을 무전해 도금하기 위하여 행하는 전처리 공정은 다음과 같이 나누어진다. 첫 번째 공정은 Degreasing으로 1 M NaOH 용액을 50 °C에서 10분간 정치시켜 활성탄소섬유 표면의 유분을 제거하는 과정이고, 두 번째 공정은 Catalyzing으로 0.1 M HCl 용액에 SnCl₂·2H₂O, 10 g/l와 PdCl₂ 0.05 g/l을 용해시켜 45 °C에서 10분 동안 single-step으로 예민화 하였으며, 이를 통해 Pd 핵을 ACF 표면에 생성시키는 과정이다. 본 연구에서의 Catalyzing 공정은 활성탄소섬유의 표면을 주석으로 예민화(Sensitization)하고 팔라듐으로 활성화시키는 종래의 two-step 공정 대신 Pd-Sn을 동시에 사용하는 single-step 공정을 사용하였다. 세 번째 공정은 1 M H₂SO₄ 용액에 상온에서 10분간 처리

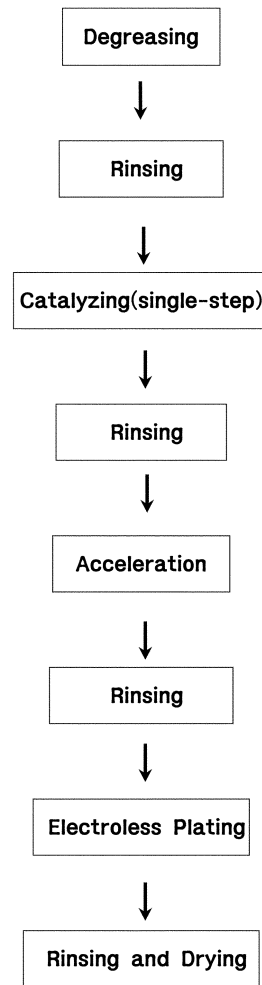


Fig. 1. Schematic diagram of electroless copper plating.

Table 1. Composition and conditions of copper electroless plating bath

Description	Data
Concentration of CuSO ₄ ·5H ₂ O (mol/l)	0.08
Concentration of HCHO (mol/l)	0.08
Concentration of C ₄ H ₄ O ₆ KNa·4H ₂ O (mol/l)	0.08
pH	12.5
Temperature (°C)	30

하는 과정으로, ACF 표면에서 Pd핵 이외의 물질을 제거하기 위한 공정이다. 각 공정을 거친 샘플들은 증류수에서 각각 3회 세척하여 사용하였다. 다음으로 전처리 공정이 끝난 ACF에 무전해 도금을 수행하는 것이다. 무전해 도금욕의 조성은 Table 1과 같다.

본 연구에서 무전해 구리도금은 환원제로써 포름알데히드(HCHO)에 착화제로 주석산칼륨나트륨(C₄H₄O₆KNa·4H₂O)을 사용하였다. 도금욕은 0.08 M CuSO₄·5H₂O, 0.08 M C₄H₄O₆KNa·4H₂O, 0.08 M HCHO를 포함하고 있다. 욕의 온도는 30 °C±1에서 유지하였으며, pH는 NaOH로 12.5로 조정되었다. 도금시간을 5, 10, 15 및 20분간 수행하였고, 제조된 촉매를 각각 ACF/Cu-5, ACF/Cu-10, ACF/Cu-15 및 ACF/Cu-20으로 명명하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

샘플들의 질소 흡착등온선은 ASAP 2010(micromeritics. Ins.

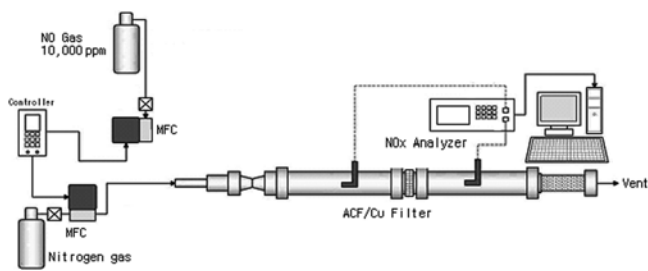


Fig. 2. Experimental set-up for NO reaction.

Corp.)으로 77.4 K에서 상대압력 10^{-5} 에서 1까지의 범위에서 측정하였다. 고순도 질소(99.999%)가 사용되었으며, 모든 샘플들은 측정 전에 150 °C에서 12시간 이상 out-gas 되었다. 비표면적과 세공 용적은 BET식과 H-K법으로 결정되었다. 촉매의 구조는 X-ray diffraction(XRD)에 의해 결정되었다. Rigakudenki X-ray diffractometer (D/max 2000)가 Cu K α Radiation을 사용하여 얻어졌다. 샘플 표면의 SEM 이미지는 JEOL Electron microscopy(JEOL Electron Microscopy, Japan)를 통해서 얻었다. 촉매의 구리 함량은 샘플을 염산과 질산의 혼산에서 용해시킨 후에 Inductively Coupled Plasma (ICP)를 사용하여 결정하였다.

2-3. 촉매의 NO제거 활성

Fig. 2에 NO 제거시험에 사용한 실험장치도를 나타내었다. 촉매의 활성을 알아보기 위해서 샘플을 석영관 반응기(ID 40 mm) 내부에 충전시킨 후 질소가스를 20분 동안 흘려서 잔존 산소 및 수분을 완전히 제거하였다. 반응기에 유입되는 혼합 가스는 NO를 N₂로 희석하여 사용하였다. 산소가 존재하지 않는 조건에서 NO의 초기농도를 200 ppm으로 고정하고 가스혼합물의 유량은 3 l/min로 하였다. 반응온도 150~400 °C 사이에서 NO 제거 성능을 확인하였다. 반응기에 유입되는 NO의 반응 전/후의 농도를 실시간으로 측정하였다. NO의 농도는 화학발광방식의 NO_x 분석기(NO-NO₂-NO_x Analyzer; 42C, Thermo Environmental)에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄소섬유의 무전해 구리도금

Fig. 3에 ACF/Cu 시료의 77.4 K/N₂ 등온흡착(adsorption isotherm) 결과를 나타내었다. ACF 시료와 무전해 구리 도금된 ACF 시료 모두 초기 낮은 상대압력에서 압력에 따라 흡착량이 선형적으로 급격하게 급격히 증가하다가 일정 압력 이후의 높은 압력에서는 기체 압력에 무관하게 흡착량이 일정하였다. 본 연구에서 사용한 ACF 및 무전해 구리 도금된 ACF의 질소흡착 특성이 랭미어형(Langmuir)으로써 세공(micropore)이 발달한 흡착제의 흡착특성을 지니고 있음을 알 수 있었다. 무전해 구리 도금 시간의 증가에 따라 흡착량이 감소하였다.

최초의 활성탄소섬유 및 도금된 활성탄소섬유의 비표면적 및 세공 정보를 Table 2에 나타내었다. 처리되지 않은 활성탄소섬유는 비표면적이 1,590 m²/g로 넓은 표면적을 지니고 있음을 알 수 있다. 전체기공의 부피는 0.87 cc/g이고, 이 중에서 미세기공 부피(micropore volume)가 0.85 cc/g으로 미세기공이 발달하였음을 알 수 있다. ACF에 구리의 도금 시간이 5, 10 및 15분으로 증가함에

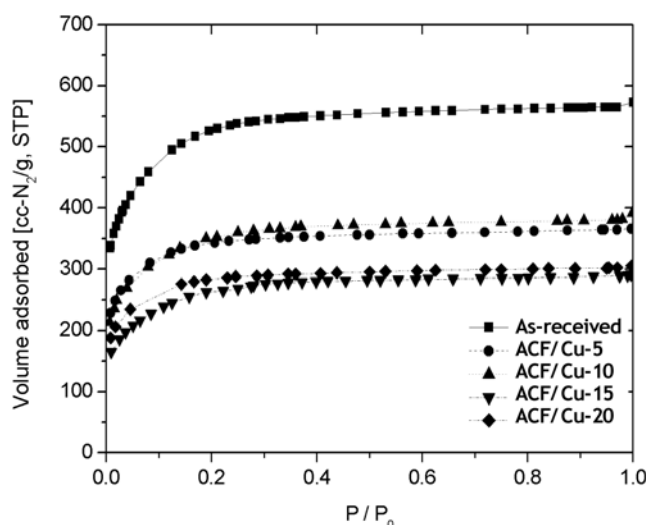


Fig. 3. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K for the electroless Cu plated activated carbon fibers.

Table 2. N₂ adsorption properties of electroless copper plated ACFs

ACF	S_{BET} [m ² /g]	V_{Tot} [cc/g]	V_{Mic} [cc/g]	D_{Ave} [Å]
As-received ACF	1590	0.87	0.85	20
ACF/Cu-5	1280	0.60	0.59	17
ACF/Cu-10	1270	0.57	0.56	19
ACF/Cu-15	1030	0.52	0.51	20
ACF/Cu-20	1040	0.47	0.46	18

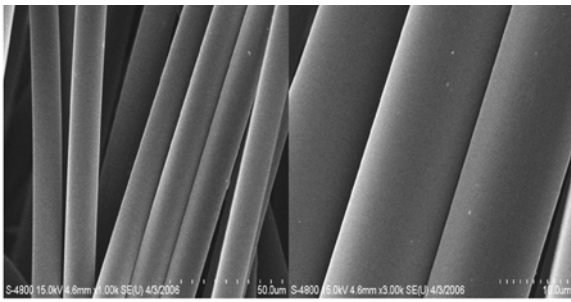
따라 비표면적이 각각 1,280, 1,270 및 1,030 m²/g로 감소하였으며 도금시간이 20분인 시료의 비표면적은 1,040 m²/g으로 더 이상 감소하지 않았다. 또한 도금 시간이 증가함에 따라 기공의 부피가 감소하여 20분 도금한 촉매의 전체기공부피 및 미세기공 부피는 각각 0.47 cc/g 및 0.46 cc/g으로 크게 감소하였다. 이것은 도금 시간이 증가하면서 구리 금속입자가 활성탄소섬유 표면의 세공을 막으면서 일어나는 현상으로 판단된다.

Fig. 4에 무전해 구리 도금된 ACF의 표면의 SEM 이미지를 보여 주었다. 무전해 구리도금 시간이 증가함에 따라 표면에 도금된 구리 입자의 양이 증가함을 확인할 수 있다. Fig. 5는 무전해 구리 도금된 ACF의 XRD 분석 결과이다. 무전해 구리 도금 시간이 증가함에 따라 구리 산화물의 특성 피크가 커짐을 알 수 있다. 즉 ACF 표면에 형성된 구리 입자의 크기가 커지는 경향을 확인할 수 있다.

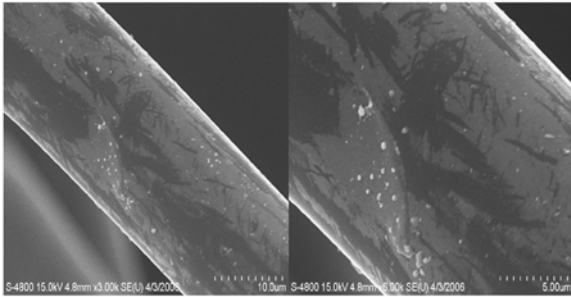
Table 3는 ICP(Inductively Coupled Plasma)분석을 통해서 ACF 1 g당 구리의 함량을 측정한 것이다. 무전해 구리 도금시간을 5, 10, 15 및 20분으로 증가시키기에 따라 ACF에 부여된 구리의 양이 각각 110, 260, 310 및 400 mg/g으로 증가하였다.

3-2. NO 제거특성

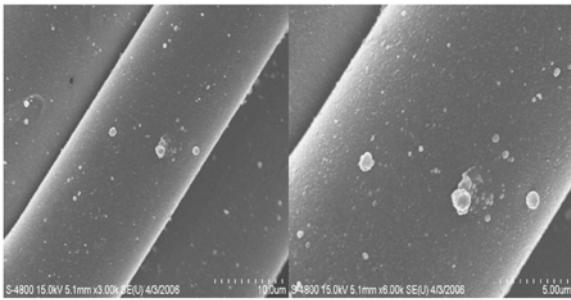
Fig. 6는 반응온도 150, 200, 300 및 400 °C에서 도금시간이 NO 제거 성능에 미치는 영향을 나타내었다. 200 °C 이하의 온도에서는 Raw ACF 샘플과 ACF/Cu 샘플들 간에 NO 제거 성능이 매우 미약한 차이를 보였으며, 도금시간이 NO 제거 성능에 거의 영향을 주지 않았다. 반면 300 °C 이상으로 반응온도를 증가시켰을 경우, ACF/Cu 촉매의 NO 제거 성능이 raw ACF의 경우보다 현격하게



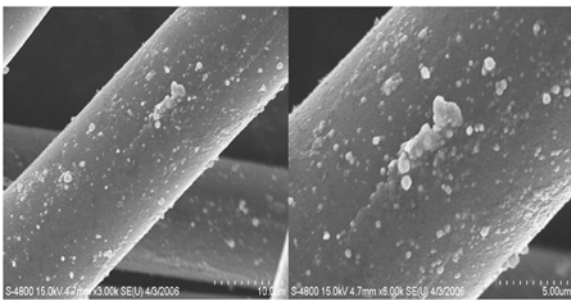
(a) As-received



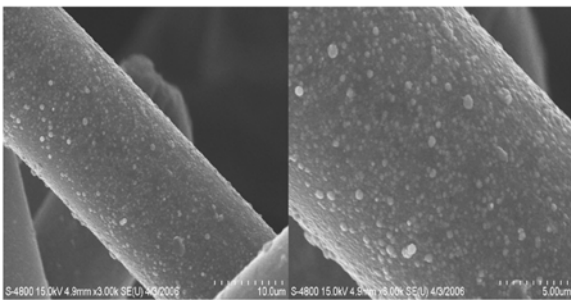
(b) ACF/Cu-05



(c) ACF/Cu-10



(d) ACF/Cu-15



(e) ACF/Cu-20

Fig. 4. SEM micrographs of the as-received and Cu-plated ACFs as a function of plating time.

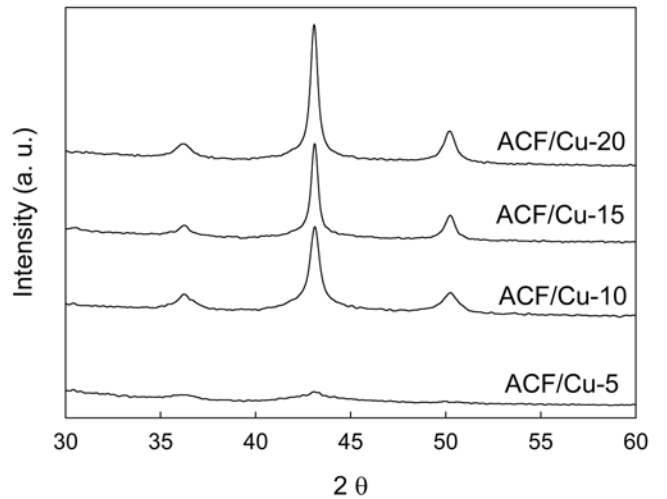


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the Cu-plated ACFs as a function of plating time.

Table 3. Copper contents of electroless Cu-plated activated carbon fibers measured by ICP

ACF	Copper content [mg/g]
ACF/Cu-05	110
ACF/Cu-10	260
ACF/Cu-15	310
ACF/Cu-20	400

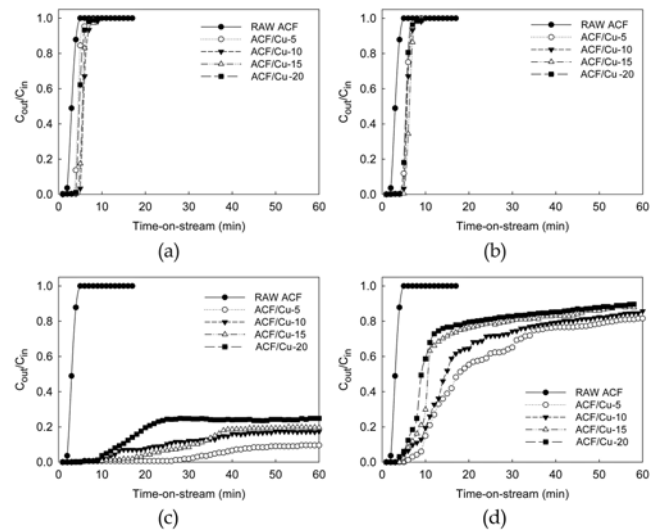


Fig. 6. Variations of NO conversion as a function of temperature over different catalysts in the absence of oxygen. (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C.

향상됨을 확인할 수 있었다.

그러나 ACF/Cu 촉매에서 Cu의 도금시간이 증가함에 따라, 즉 ACF에 도금된 구리의 양이 증가함에 따라 오히려 NO 제거 성능이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Park 등[10, 14]의 연구결과와 상이한 것이다. 본 연구에서 ACF에 도금된 구리의 양이 증가함에 따라 NO 제거 성능이 감소하는 이유는 물리적 특성의 변화에 기인한다고 볼 수 있다. BET 흡착실험 결과에 따르면 ACF에 구리의 도금 시간이 5, 10 및 15분으로 증가함에 따라 비표면적이 각각 1,280, 1,270 및 1,030 m²/g로 감소하였다. 즉 도금 시

간이 증가하면서 구리 금속입자가 활성탄소섬유 표면의 세공을 막으면서 표면적이 감소하고, 표면적의 감소 때문에 결과적으로 NO 제거 활성이 저하되는 것으로 볼 수 있다.

또한 구리 입자의 분산도의 영향을 고려할 수 있다. Fig. 4의 SEM 사진을 보면 ACF에 구리의 도금 시간이 5, 10 및 15분으로 증가함에 따라 구리 입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다 즉, 구리의 분산도가 떨어지는 것을 알 수 있다. Fig. 5의 XRD 결과를 보면 구리의 도금 시간이 5, 10 및 15분으로 증가함에 따라 구리의 특성 피크가 커지는 것을 알 수 있으며 이는 구리 입자의 크기가 증가하는 것을 의미한다. 따라서 ACF에 구리의 도금 시간이 5, 10 및 15분으로 증가함에 따라 구리의 분산도가 감소하고 이에 따라 NO 제거 성능이 감소하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

피치계 활성탄소섬유에 무전해 구리도금을 Single-step Catalyzation 기법으로 실시하여 구리입자의 균일한 분산을 이룰 수 있었다. 이는 활성탄소섬유의 표면에 발달된 무수한 미세공 때문이다.

구리가 도금된 활성탄소섬유를 NO 전환에 적용시켰을 때, 반응 온도가 300 °C 이상에서 촉매의 성능이 나타남을 확인할 수 있었다. 활성탄소섬유에 도금된 구리의 양이 증가함에 따라 오히려 NO의 제거특성이 감소되었는데 이는 구리 도금 시간의 증가에 따라 활성탄소섬유의 표면적 감소와 구리의 분산도 감소에 따른 것으로 해석할 수 있다.

감 사

본 논문은 한국산업기술재단 지역혁신인력사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, S. J., Jang, Y. S., Shim, J. W. and Ryu, S. K., "Studies on Pore Structures and Surface Functional Groups of Pitch-based Activated Carbon Fibers," *Journal of Colloid and Interface Science*, **260**(2), 259-264(2003).
2. Yang, C. M. and Kaneko, K., "Adsorption Properties of Iodine-Doped Activated Carbon Fiber," *Journal of Colloid and Interface Science*, **246**(1), 34-39(2002).
3. Gregorio, M., Raquel, A. and Antonio, B. F., "Low Temperature SCR of NO_x with NH₃ over Activated Carbon Fiber Composite-supported Metal Oxides," *Applied Catalysis B*, **41**, 323-338(2003).
4. Wang, Z. M., Yamashita, N., Wang, Z. X., Hoshino, K. and Kanoh, H., "Air Oxidation Effects on Microporosity, Surface Property, and CH₄ Adsorptivity of Pitch-based Activated Carbon Fibers," *Journal of Colloid Interface Science*, **276**, 143-150(2004).
5. Huang, Z. H., Kang, F., Liang, K. M. and Hao, J., "Break-through of Methylketone and Benzene Vapor in Activated Carbon Fiber Beds," *J. Hazardous Materials*, **B98**, 107-115(2003).
6. Lee, W. K., Kim, K. H., Ryu, S. K. and Park, B. S., "Decomposition of NO by Cu-impregnated ACFs," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(2), 196-201(2004).
7. Park, S. J., Kim, B. J. and Kawasaki, J., "NO Removal of Electrolessly Copper-plated Activated Carbons," *HWAHAK KONG-HAK*, **41**(6), 795-801(2003).
8. Oh, K. H., "Corrosion Protection for Electroless Cu Plated PET by Surface Confined Additives," *Journal of the Korean fiber society*, **38**(6), 309-317(2001).
9. Kim, N. I. and Jang, S. S., *Electroless Plating*, Dong Hwa Technology Publishing(1996).
10. Park, B. J., Park, S. J. and Ryu, S. K., "Removal of NO over Copper Support on Activated Carbon pretended by Electroless Plating," *Journal of Colloid and Interface Science*, **217**, 142-145(1999).
11. Yang, S. B., Min, B. K., Choi, S. D. and Shin, H. J., "Electroless copper and Ni-Fe-P Deposition on Cotton," *J. Korean Institute of Surface Engineering*, **34**(3), 215-224(2001).
12. Lee, H. K., Shin, M. J., Kim, S. W. and Yeo, W. K., "Effects of Surfactants on Electroless Copper Plating Bath for PCB," *J. Korean Institute of Surface Engineering*, **26**(5), 263-270(1993).
13. Choi, S. D. and Park, B. D., "Effects of Stabilizing Additives on Electroless Copper Deposition," *J. Korean Institute of Surface engineering*, **25**(4), 173-180(1992).
14. Park, S. J. and Shin, J. S., "Influence of Copper Content on NO Removal of the Activated Carbon Fibers Produced by Electroplating," *Journal of Colloid and Interface Science*, **264**, 39-42(2003).