(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0067536
(43) 공개일자 2011년06월22일

(51) Int. Cl.
C01B 31/08 (2006.01) *C23C 18/16* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 1/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0124166
(22) 출원일자 2009년12월14일
심사청구일자 2009년12월14일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
박수진
대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403
김병주
대전광역시 중구 사정동 우남스타원 아파트 103동 1002호
배경민
인천광역시 계양구 계산2동 899-1 극동아파트 7동 408호
(74) 대리인
유완식, 이은철

전체 청구항 수 : 총 7 항

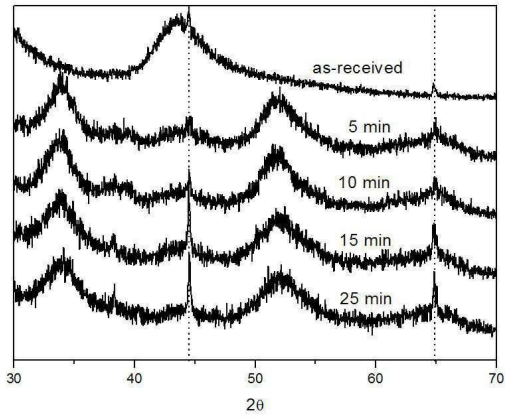
(54) 표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 활성탄소에 무전해 구리 도금 표면처리를 실시한 후 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소를 산화하여 표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법과, 상기 표면개질 된 활성탄소를 액상 수은이온 제거에 사용하는 신규한 용도에 관한 것이다.

본 발명의 표면개질 된 활성탄소는 수용액상 내 오염원으로 존재하는 수은에 대해 우수한 흡착성능을 발현할 수 있으므로, 액상 수은이온을 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 39651-01
부처명 한국환경산업기술원
연구관리전문기관
연구사업명 차세대 핵심환경기술개발사업
연구과제명 고효율 기상 수은 제거를 위한 기능성 탄소계 흡착제 개발
기여율
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2012년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

활성탄소에 무전해 구리 도금 표면처리를 실시한 후 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소를 산화하여 표면개질 된 활성탄소.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 활성탄소는 활성탄 또는 활성탄소섬유인 것을 특징으로 하는 표면개질 된 활성탄소.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 무전해 구리 도금은 전이금속염의 수용액은 황산구리 수용액이고, 환원제는 에틸렌디아민 트리아세테이트, 포름알데히드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 도금욕에서 활성탄소를 1 내지 60분 동안 노출하여 무전해 구리 도금 표면처리 되는 것을 특징으로 하는 표면개질 된 활성탄소.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소는 가열로에서 150 내지 400℃의 온도 범위에서 10 내지 30분 동안 산화시키는 것을 특징으로 하는 표면개질 된 활성탄소.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 표면개질 된 활성탄소의 비표면적은 500 내지 2,500 ㎡/g인 것을 특징으로 하는 표면개질 된 활성탄소.

청구항 6

(1) 전이금속염 수용액으로 황산구리를 사용하고, 환원제로는 에틸렌디아민 트리아세테이트, 포름알데히드 또는 이들의 혼합물을 사용한 도금욕에서 활성탄소를 1 내지 60분 동안 무전해 구리 도금 표면처리하고;

(2) 상기 무전해 구리 도금 표면처리 한 활성탄소는 150 내지 400℃의 가열로에서 10 내지 30분 동안 산화시키는; 과정을 포함하는 표면개질 된 활성탄소의 제조방법.

청구항 7

제 1항의 표면개질 된 활성탄소를 이용하여 액상 수은을 제거하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 활성탄소에 무전해 구리 도금 표면처리를 실시한 후 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소를 산화하여 표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법과, 상기 표면개질 된 활성탄소를 액상 수은이온 제거에 사용하는 신규한 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현대 산업의 급속한 발달에 따라 환경오염에 대한 관심이 집중되고 있는 가운데 활성탄소(activated carbons, ACs)는 넓은 비표면적을 가지고 있어서 흡착용량이 크고, 발달된 미세공이 세공표면에 노출되어 흡착속도가 빠른 장점을 가지고 있기 때문에 오염물질의 제거 능력이 높을 뿐만 아니라 경제적, 환경 친화적인 측면에서도 유리하다.

[0003] 또한, 활성탄소는 안정성과 재생성이 좋고, 가공이 용이하여 분말상, 조립상 또는 섬유상 등의 형태로 만들어져 용매회수, 공업제품의 정제, 폐수의 정수처리시설, 소각시설의 유해 배기가스의 흡착 및 제거 장치 등에 널리 사용되고 있으며, 더불어 활성탄소의 높은 비표면적과 잘 발달된 기공 구조는 최근 각광받고 있는 이차전지, 연료전지, 슈퍼커패시터, 수소저장체 등의 전극재료용 활물질로서 응용이 가능하다.

[0004] 근래에는 활성탄소에 금속을 담지하여 그 기능성을 크게 증가시키는 방법으로 금속함침, 화학환원 및 금속도금법 등에 대한 연구개발이 다수 이루어지고 있다.

[0005] 금속 도금법은 금속과 탄소표면과의 견착력이 좋아 금속의 손실이 적고, 금속이 표면에 돌출되어 반응성이 좋으며, 종래 생산된 활성탄소를 그대로 사용할 수 있다는 점에서 경제성이 있는 방법 중 하나이다.

[0006] 이에 따라, 본 발명자들은 활성탄소를 무전해 구리 도금 표면처리를 실시한 후 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소를 산화하여 표면개질 된 활성탄소를 제조하고, 상기 표면개질 된 활성탄소의 액상 수은이온 제거능력이 향상된 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 결국, 본 발명의 주된 목적은 활성탄소 표면에 표면관능기를 도입하기 위하여 무전해 구리 도금 표면처리를 실시한 후 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소를 산화하여 표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법과, 상기 활성탄소를 액상 수은이온 제거에 사용하는 신규한 용도를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 활성탄소에 무전해 구리 도금 표면처리를 실시한 후 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소를 산화하여 표면개질 된 활성탄소를 제공한다.

[0009] 본 발명에 있어서, 상기 활성탄소는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 노출된 활성화 자리를 구현하기 위하여 미세기공이 잘 발달되고 큰 비표면적을 갖는 것이 좋으며, 구체적으로는 활성탄 또는 활성탄소섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 활성탄소는 분말상, 파쇄상, 필터상 또는 섬유상의 형태를 유지하는 것을 사용할 수 있다.

[0010] 또한, 무전해 구리 도금을 위한 전이금속염의 수용액은 황산구리 수용액이 바람직하고, 환원제로는 에틸렌디아민 트리아세테이트, 포름알데히드 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 무전해 구리 도금시 상기 활성탄소의 도금욕 노출시간은 1 내지 60분이 바람직하다. 1분 미만에서는 자가촉매 반응의 시간이 너무 짧아 활성탄소 표면에 충분이 도금 처리되지 아니하여 바람직하지 못하며, 60분을 초과하면 다양으로 도금된 구리 입자로 인해 활성탄소 표면에 발달된 기공구조와 흡착표면을 감소시켜 충분한 흡착 성능을 발휘할 수 없으므로 바람직하지 못하다.

[0012] 또한, 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄소는 가열로에서 150 내지 400℃의 온도 범위에서 10 내지 30분 동안 산화시키는 것이 바람직하다. 가열로의 온도가 150℃ 미만인 경우, 무전해 구리도금 표면처리 된 활성탄소 표면에 도금된 구리의 산화가 일어나지 않으므로 바람직하지 못하며, 400℃를 초과할 경우에는 활성탄소의 구조가 붕괴될 수 있으므로 바람직하지 못하다.

[0013] 또한, 본 발명의 상기 표면개질 된 활성탄소의 비표면적은 500 내지 2,500 ㎡/g인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명은 또한, 전이금속염 수용액으로 황산구리를 사용하고, 환원제로는 에틸렌디아민 트리아세테이트, 포름알데히드 또는 이들의 혼합물을 사용한 도금욕에서 활성탄소를 1 내지 60분 동안 무전해 구리 도금 표면처리하고; 상기 무전해 구리 도금 표면처리 한 활성탄소를 150 내지 400℃의 가열로에서 산화시키는; 과정을 포함하는 표면개질 된 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

[0015] 상기와 같이 제조된 표면개질 된 활성탄소는 무전해 구리 도금 표면처리에 의해 활성탄소의 표면에 구리입자를 도입시킨 후, 산화과정을 통해 활성탄소 표면에 도입된 구리입자를 산화구리 형태로 전환시킨다. 이로 인해 활성탄소 표면은 염기성을 가지게 되며, 수용액상에서 산성을 띄는 수은이온의 흡착성능을 크게 향상시킬 수 있으므로 액상 수은이온을 제거하는데 사용될 수 있다.

[0016] 따라서, 본 발명은 상기 표면개질 된 활성탄소의 액상 수은 제거를 위해 이용하는 용도를 제공한다.

[0017] 구체적으로, 본 발명은 상기 표면개질 된 활성탄소를 이용하여 액상 수은을 제거하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 따른 액상 수은을 제거하는 방법은 100 ppb 수은용액 내에서 10 내지 90%의 수은 제거 능력을 갖는다.

효 과

[0019] 본 발명은 활성탄소를 무전해 구리 도금 표면처리 하여 구리 입자를 활성탄소의 표면에 도입시킨 후, 산화과정을 거쳐 산화구리로 표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법과 상기 활성탄소를 이용하여 액상 수은이온을 제거하는데 사용하는 용도를 제공하는 효과가 있다.

[0020] 본 발명의 표면개질 된 활성탄소의 제조방법은 연속공정 및 안정적인 처리가 가능할뿐더러 활성탄소의 표면에 극성을 부여하고, 활성화도를 높일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따라 표면개질 된 활성탄소는 최종적으로 수용액상 내 오염원으로 존재하는 수은에 대해 우수한 흡착성능을 발현할 수 있으므로, 액상 수은이온을 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0023] **실시예 1.**

[0024] 야자나무껍질(Coconut shell) 곡물의 건류품을 8×30 메쉬에 정립한 입자 형상의 활성탄을 원료로 사용하였다.

[0025] 활성탄을 $SnCl_2$ 용액에서 30분간 활성화 시킨 후 세척하고, 다시 $PdCl_2$를 이용하여 30분간 활성화 시켰다. 이 과정에서 활성탄 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, 활성탄 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 구리의 침착(deposition)을 촉진시킨다.

[0026] $CuSO_4$: EDTA · Na_2 : HCHO = 1.0 : 2.50 : 1.31의 몰비 조성을 갖는 무전해 구리 도금용액을 제조하여 무전해 구리 도금 표면처리에 사용하였고, 상기 도금용액은 0.1 N의 NaOH 용액을 사용하여 pH 12.5로 조절하였다.

[0027] 상기와 같이 제조한 무전해 구리 도금용액에 전처리한 활성탄을 넣고 5분간 40℃의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 활성탄을 표면처리하고, 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄을 수득하였다.

[0028] 상기에서 얻은 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄은 공기 분위기의 350℃의 가열로에서 10 내지 30분간 산화하여 산화구리의 도입을 통해 표면개질 된 활성탄을 수득하였다.

[0029] 상기 표면개질 된 활성탄의 구리 함유량(도금량)은 표 1에 나타내었다.

[0030] **실시예 2.**

[0031] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 무전해 구리 도금용액에 활성탄을 넣고 10분간 40℃에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 활성탄을 표면처리 하였으며, 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄은 공기 분위기의 가열로에서 10 내지 30분간 산화하였다.

[0032] **실시예 3.**

[0033] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 무전해 구리 도금용액에 활성탄을 넣고 15분간 40℃에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 활성탄을 표면처리 하였으며, 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄은 공기 분위기의 가열로에서 10 내지 30분간 산화하였다.

[0034] **실시예 4.**

[0035] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되, 무전해 구리 도금용액에 활성탄을 넣고 25분간 40℃에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 활성탄을 표면처리 하였으며, 상기 무전해 구리 도금 표면처리 된 활성탄은 공기 분위기의 가열로에서 10 내지 30분간 산화하였다.

[0036] **비교예.**

[0037] 활성탄을 증류수를 이용하여 상온에서 12시간 이상 세척한 후, 100℃에서 12시간 이상 완전히 건조하였다.

[0038] **실험예 1.**

[0039] 상기 실시예 1~4 및 비교예에서 제조한 활성탄의 표면 미세구조 및 특성을 관찰하기 위하여, X-선 회절(X-ray diffraction) 분석을 실시하였으며, 발생원으로는 CuK_{α}를 장착한 Rigaku MAX-2200v를 사용하였다.

[0040] **실험예 2.**

[0041] 상기 실시예 1~4 및 비교예에서 제조한 활성탄의 수용액상 수은 제거 능력을 확인하기 위하여, 100 ppb의 수은 용액에 침지한 후 2, 5, 10, 30, 60분 및 60분 이후 매 60분마다 총 600분(10시간) 동안 용액을 채취하여 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer, AAS; Aanalyst 400, PerkinElmer, 미국)를 이용하여 수은 흡착율(%)을 측정하고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0042] **실험예 3.**

[0043] 활성탄소의 비표면적은 77 K의 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 채취하여 질소기체를 흡착질로하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 573K에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 약 9~12시간 동안 진공(degassing) 시켰다. N_2 등온흡착시험 후, P/P_0(P는 부분 압력, P_0는 포화 증기압)가 약 0.05~0.3까지는 흡착량에 대해서 직선의 기울기를 나타내며, 이것으로부터 BET 비표면적을 구하였다.

표 1

[0044]

	BET 비표면적(㎡/g)	구리 함유량(㎎/g)	Hg 흡착율(%)
비교예	1560	0	63.97
실시예1	1554	1.946	68.66
실시예2	1548	2.541	72.80
실시예3	1546	3.326	74.14
실시예4	1540	5.824	63.27

[0045]

[0046] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 표면개질 된 활성탄소의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다.

도면

도면1

