



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0011241
(43) 공개일자 2020년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3214 (2013.01)
B01J 20/3071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0086092
(22) 출원일자 2018년07월24일
심사청구일자 2018년07월24일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호(역삼동, 역삼 I'PARK)
이효인
인천광역시 남구 인하로 47, 50번지 104호(용현동)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 5 항

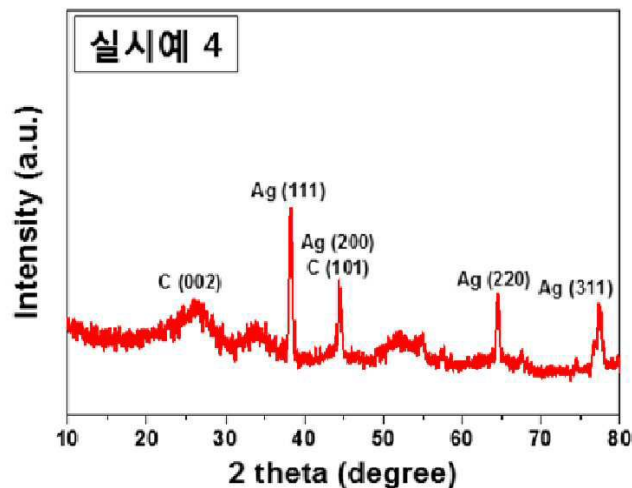
(54) 발명의 명칭 무전해 은도금된 활성탄소를 활용한 수은 흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법 에 관한 것으로서, 1) 활성 탄소의 불순물을 제거하는 단계, 2) 상기 세척된 활성탄소 표면을 Sn^{2+} 이온으로 활성화시키는 단계, 3) 상기 활성화 시킨 활성탄소를 Pd^{2+} 이온에서 Pd^0 으로 환원 및 활성탄소 표면에 분포시켜 이온 활성화된 활성탄소를 제조하는 단계, 4) 상기 표면이 이온 활성화된 활성탄소를 은도금액에 담지하여 은을 활성탄소 표면에 도금하는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 활성탄소 표면에 무전해 은도금을 통해 표면 특성을 변화시키고, 이러한 특성을 이용하여 무전해 은도금을 함으로써 원소 수은 제거 능력이 조절된 새로운 탄소나노복합체의 제조방법 제공하고 상기 제조방법으로 은도금 활성탄소 복합체를 제조하여 원소 수은 흡착제로 사용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3204 (2013.01)

B01J 20/3234 (2013.01)

C02F 1/288 (2013.01)

C02F 2101/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10080293

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 비폐놀계 비표면적 3,000m²/g급 에너지 저장용 탄소계 전극 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)익성

연구기간 2017.08.01 ~ 2020.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 활성 탄소의 불순물을 제거하는 단계;
- 2) 상기 세척된 활성탄소 표면을 Sn^{2+} 이온으로 활성화시키는 단계;
- 3) 상기 활성화 시킨 활성탄소를 Pd^{2+} 이온에서 Pd^0 으로 환원 및 활성탄소 표면에 분포시켜 이온 활성화된 활성탄소를 제조하는 단계; 및
- 4) 상기 표면이 이온 활성화된 활성탄소를 은도금액에 담지하여 은을 활성탄소 표면에 도금하는 단계를 포함하는 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1) 단계의 활성 탄소의 불순물 제거는 5 내지 30 wt%의 질산 용액을 사용하여 15 내지 120 분 동안 활성탄소를 세척하는 것을 특징으로 하는 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2)단계는 상기 1)단계의 불순물이 제거된 활성탄소를 0.5 내지 10 M 농도의 염화주석 용액에 10 내지 60 분 담지하는 것을 특징으로 하는 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3)단계는 상기 2)단계에서 Sn^{2+} 이온으로 활성화된 활성탄소를 0.5 내지 10 M 농도의 염화팔라듐 용액에 10 내지 60분 담지하는 것을 특징으로 하는 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 4)단계는 상기 3)단계에서 이온활성화된 활성탄소를 3 내지 9 pH의 은도금액에 25 내지 120 °C 온도에서 5 내지 30분 담지하여 활성탄소 표면에 은을 도금하는 것을 특징으로 하는 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 원소 수은 제거에 사용될 수 있는 은도금 활성탄소 복합체의 제조에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는

염화주석과 염화팔라듐에 의한 활성탄소의 표면을 활성화시키고 이어서 무전해 은도금을 진행함으로써 은도금 활성탄소 복합체의 제조방법을 통해 원소수는 제거 능력을 특징으로 하는 새로운 탄소나노복합체의 제조방법을 제공하기위한 것이다.

배경 기술

- [0003] 산업발달과 인구증가 및 도시화로 인한 환경오염으로 날로 심화되고 있다. 특히 각종 산업폐수에 함유되어 있는 중금속과 같은 독성물질은 하천에 유입됨으로써 상수원 및 식수의 오염을 야기하고 있다. 이러한 수중에 존재하는 중금속은 수생환경에서 이동성과 독성, 그리고 비분해성 특성을 나타내어 주요 무기 오염물질로 간주되어왔다. 하지만 기존의 중금속 폐수처리공정은 설치 및 운전의 어려움과 고가의 운전비로 인하여 소규모의 폐수배출 공정에 적용하기는 어려운 실정이다. 따라서 비용 및 에너지 측면에서 효율적인 중금속 회수가 가능한 제거제를 개발하고 공업용수를 재사용하는 것은 환경보전은 물론 장기적인 면에서 경제적이다.
- [0004] 특히 발전시설물, 폐기물 소각 등 여러 가지 산업공정을 통해 배출되는 수은은 1995년대 일본에서 미나마타병을 일으킨 주원인이며, 먹이 사슬을 통해 인간의 체내에 쉽게 축적되는 중금속이므로 액중 수은에 대한 제거의 필요성이 대두되고 있다. 한편, 수은을 제거하기 위해 용매추출, 이온교환, 침전, 막분리, 역삼투, 응고 및 광화원과 같은 수많은 물리적 및 화학적 분리 공정이 액중의 수은 농도를 감소시키기 위해 적용되었다. 그 중 흡착은 저렴한 가격과 안정성이라는 큰 이점을 가지고 있으며, 흡착제로 사용되는 소재인 탄소 소재는 표면 개질이 용이하여 수은제거시 요구되는 물리·화학적 특성의 구현이 가능하다.
- [0005] 따라서 이에 본 발명은 새로운 수은 제거용 흡착제를 개발하기 위해 활성탄소 표면에 무전해 은도금법을 통해 은을 도입하여 기존의 활성탄소보다 높은 수은 제거 능력을 가진 은도금 활성탄소 흡착제의 제조방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1069311호 “표면개질 된 활성탄소 및 그의 제조방법”

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은, 활성탄소 표면을 염화주석과 염화팔라듐으로 이온 활성화 시키는 방법을 이용하여, 표면이 이온 활성화된 활성탄소에 무전해 은도금을 함으로써 기존 활성탄소보다 수은 제거 능력이 향상된 새로운 탄소나노복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1) 활성 탄소의 불순물을 제거하는 단계, 2) 상기 세척된 활성탄소 표면을 Sn^{2+} 이온으로 활성화시키는 단계, 3) 상기 활성화 시킨 활성탄소를 Pd^{2+} 이온에서 Pd^0 으로 환원 및 활성탄소 표면에 분포시켜 이온 활성화된 활성탄소를 제조하는 단계, 4) 상기 표면이 이온 활성화된 활성탄소를 은도금액에 담지하여 은을 활성탄소 표면에 도금하는 단계를 포함하는 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0011] 또한 상기의 제조방법으로 제조된 탄소나노복합체의 수은 흡착능력을 확인하였다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 염화주석 및 염화팔라듐을 이용한 활성탄소 표면의 이온 활성화법과 무전해 은 도금법을 통해 활성탄소 표면에 은을 도금하여 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조함으로써, 기존 활성탄소보다 수은 제거 능력이 향상되고, 고가의 중금속 제거방식보다 저렴하고 보편적인 중금속 제거제로 사용하는데 유용한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예4를 수행하여 얻어진 활성탄소에 은도금을 통해 제조된 새로운 탄소나노복합체의 XRD 그래프이다.
 도 2는 실시예 1 내지 8을 수행하여 얻어진 은도금 활성탄소 복합체 중에서 가장 높은 수은 제거 능력을 갖는 실시예 4를 수행하여 제조된 은도금 활성탄소 복합체의 수은 제거효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명의 일 형태에 따른 수은 제거용 탄소나노복합체를 제조하는 방법은 1) 활성 탄소의 불순물을 제거하는 단계, 2) 상기 세척된 활성탄소 표면을 Sn^{2+} 이온으로 활성화시키는 단계, 3) 상기 활성화 시킨 활성탄소를 Pd^{2+} 이온에서 Pd^0 으로 환원 및 활성탄소 표면에 분포시켜 이온 활성화된 활성탄소를 제조하는 단계, 4) 상기 표면이 이온 활성화된 활성탄소를 은도금액에 담지하여 은을 활성탄소 표면에 도금하는 단계를 포함한다.

[0018] 상기 1) 단계는 활성탄소의 불순물 제거를 위해 질산용액과 세척액을 사용하여 활성탄소 표면을 세척하는 단계를 포함하고, 5 내지 30 wt.%의 질산용액 50ml에 활성탄소 5g을 15부터 120분 동안 담지한 후 감압필터를 사용하여 거르고 이어서 증류수로 중성이 될 때까지 남아있는 질산 및 불순물을 세척하고 회수 및 건조시키는 단계를 포함한다.

[0019] 상기 2) 단계는 상기 1) 단계의 세척된 활성탄소를 0.5 내지 10 M 농도의 염화주석 용액에 10 내지 60분 동안 담지하여 교반시키며 활성탄소의 표면을 Sn^{2+} 이온으로 활성화시키고 필터를 사용하여 거른다. 담지 시 온도는 25℃ 상온으로 유지한다.

[0020] 상기 3) 단계는 상기 2)단계에서 표면이 Sn^{2+} 로 활성화된 활성탄소를 0.5 내지 10 농도의 염화팔라듐 용액에 담지 및 교반하며 활성탄소 표면의 Sn^{2+} 와 Pd^{2+} 가 산화·환원 반응시키고, Pd^{2+} 가 Pd^0 로 환원되어 활성탄소 표면에 분포되게 한다. 담지 시 온도는 25℃ 상온으로 유지하며, 이온활성화 후 필터를 사용하여 거른다. 이를 통해, 표면이 이온활성화된 활성탄소를 제조한다.

[0021] 상기 4) 는 상기 3) 단계에서 표면이 이온활성화된 활성탄소에 은을 도금하기 위해 3 내지 9 pH의 은도금액에 25 내지 120℃온도에서 5 내지 30분 동안 표면 이온활성화된 활성탄소를 담지하여 무전해 은도금을 진행한다. 이 때 은도금액은 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 그리고 NH_4Cl 이 일정한 비율로 혼합된 용액을 사용하는 것을 특징으로 한다. 이 후, 증류수를 세척액으로 사용하여 감압 필터하고 진공오븐에서 24h 동안 건조시킨다. 이를 통해 은이 활성탄소 표면에 도금되어 새로운 수은제거 능력을 갖는 수은 제거용 은도금 활성탄소 복합체가 제조된다.

[0022] 상기와 같은 제조방법으로 질산을 사용하여 세척한 활성탄소를 염화주석과 염화팔라듐에 순서대로 담지하여 표면을 이온 활성화시킨 후, 무전해 은도금을 통해 활성탄소의 표면에 은을 도금하면 액중에서 원소수은의 흡착 능력이 향상된 은도금 활성탄소 복합체를 제조할 수 있다. 또한 상기 제조방법에서 다양한 함량의 은을 도입하여 가장 적합한 원소수은 흡착 능력을 제공함으로써 액중에서 향상된 원소 수은 제거 능력을 높였다.

[0023] 상기와 같이 제조된 은도금된 활성탄소에서 염화주석, 염화팔라듐 그리고 은도금액에 담지하는 시간을 조절하여, 도입된 은 입자의 양전하 특성과 원소 수은의 음전하 특성으로 인하여 수은의 전기적 흡착이 가능할 뿐만 아니라 활성탄소의 높은 비표면적을 이용한 흡착제거 또한 가능하다. 이러한 복합적인 특성으로 인해 수은 제거 분야에 이점을 제공하여 중금속 제거제로 사용하는데 유용하다.

[0024] 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.

[0026] 실시예 1.

[0027] 불순물 제거를 위해 5wt.%의 질산용액 50ml에 활성탄소 5g을 15분 동안 담지한 후 감압필터를 사용하여 거르고 이어서 증류수로 중성이 될 때까지 남아있는 질산 및 불순물을 세척하고 회수 및 건조시킨다. 상기 세척된 활성탄소를 0.5M 농도의 염화주석 용액에 10분 동안 담지하여 교반시키며 활성탄소의 표면을 Sn^{2+} 이온으로 활성화시키고 필터를 사용하여 거른다. 담지 시 온도는 25℃ 상온으로 유지한다. 표면이 Sn^{2+} 로 활성화된 활성탄소를 이어서 0.5M 농도의 염화팔라듐 용액에 10분 동안 담지하여 교반시키며 활성탄소 표면의 Sn^{2+} 와 Pd^{2+} 가 산화·환원 반응하여 Pd^{2+} 가 Pd^0 로 환원되어 활성탄소 표면에 분포되게 한다. 담지 시 온도는 25℃ 상온으로 유지하며, 이온 활성화 후 필터를 사용하여 거른다. 이를 통해 얻어진 표면이 이온활성화된 활성탄소에 은을 도금하기 위해 3pH의 은도금액에 25℃온도에서 5분 동안 표면 이온활성화된 활성탄소를 담지하여 무전해 은도금을 진행한다. 최종적으로, 증류수를 세척액으로 사용하여 감압 필터하고 진공오븐에서 24h 동안 건조시켜 새로운 수은제거 능력을 갖는 수은 제거용 은도금 활성탄소 복합체가 제조된다.

[0029] 실시예 2.

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 질산을 통한 세척 시간을 30분으로 하고, 염화주석 용액의 농도를 1M, 염화주석 용액에 담지시간을 20분으로 하며, 도금 온도를 50℃로 하여 제조하였다.

[0032] 실시예 3.

[0033] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 질산의 농도를 10wt.%, 염화주석 용액의 농도를 2M, 염화팔라듐 용액의 농도를 1M, 염화팔라듐 용액에 담지시간을 15분으로 하며, 은도금액의 pH를 5, 도금 시간을 10분으로 하여 제조하였다.

[0035] 실시예 4.

[0036] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 염화주석 용액에 담지시간을 30분, 염화팔라듐 용액의 농도를 2M, 염화팔라듐 용액에 담지시간을 30분으로 하며, 도금 온도를 90℃로 하여 제조하였다.

[0039] 실시예 5.

[0040] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 질산을 통한 세척 시간을 60분, 염화주석 용액의 농도를 5M으로 하며, 은도금액의 pH를 7, 도금시간을 20분으로 하여 제조하였다.

[0042] 실시예 6.

[0043] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 질산의 농도를 20wt.%, 염화주석 용액의 농도를 7M, 염화팔라듐 용액의 농도를 5M, 염화팔라듐 용액에의 담지 시간을 45분으로하여 제조하였다.

[0045] 실시예 7.

[0046] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 질산의 농도를 30wt.%, 세척 시간을 90분, 염화주석 용액에의 담지 시간을 60분, 염화팔라듐 용액의 농도를 7M으로 하며, 도금 온도를 100℃, 은도금액의 pH를 9로하여 제조하였다.

[0048] 실시예 8.

[0049] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 질산을 통한 세척시간을 120분, 염화주석 용액의 농도를 10M, 염화팔라듐 용액의 농도를 10M, 염화팔라듐 용액에의 담지시간을 60분으로 하며, 도금 온도를 120℃, 도금 시간을 30분으로하여 제조하였다.

[0051] 비교예 1.

[0052] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 이온활성화와 은도금을 하지 않은 활성탄소를 제조하였다.

[0054] 비교예 2.

[0055] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 표면을 이온활성화 시키지 않고 은을 도금한 복합체를 제조하였다.

[0058] 비교예 3.

[0059] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 활성탄소의 표면을 이온활성화한 후에 은을 도금하지 않은 표면이 이온 활성화된 활성탄소를 제조하였다.

[0061] 실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 3 수행시 활성탄소 표면 활성화와 무전해 은도금법을 통해 제조된 수은 제거용 탄소나노복합체의 제조조건을 정리하여 도시하였다.

표 1

샘플명	질산 농도 (wt.%)	세척 시간 (min)	염화주석 용액 농도 (M)	염화주석 담지 시간 (min)	염화팔라듐 용액 농도 (M)	염화팔라듐 담지 시간 (min)	도금 온도 (℃)	은도금 액 pH	도금 시간 (min)
실시예 1	5	15	0.5	10	0.5	10	25	3	5
실시예 2	5	30	1	20	0.5	10	50	3	5
실시예 3	10	30	2	20	1	15	50	5	10
실시예 4	10	30	2	30	2	30	90	5	10
실시예 5	10	60	5	30	2	30	90	7	20
실시예 6	20	60	7	30	5	45	90	7	20
실시예 7	30	90	7	60	7	45	100	9	20
실시예 8	30	120	10	60	10	60	120	9	30
비교예 1	10	30	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	10	30	-	-	-	-	90	5	10
비교예 3	10	30	2	30	2	30	-	-	-

[0064] 측정예 1. 일예의 실시예를 수행하여 제조한 은도금 수은 제거용 활성탄소의 결정구조 관찰

[0065] X-ray Diffraction (XRD, Bruker, D2 PHASER)을 통해, 본 발명의 일실시예를 수행하여 제조한 은도금 활성탄소 복합체의 결정구조를 관찰하였다.

[0066] 관찰결과는 도 1에 도시하였다.

[0068] 측정예 2. 실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 3을 수행하여 제조한 은도금 수은 제거용 활성탄소의 은(Au)함량 측

정 및 수은 제거효율 실험

[0069] EDS(Energy dispersive spectrometer) 분석을 통해 본 발명의 실시예 1내지 8, 비교예 1내지 3을 수행하여 제조한 은도금 활성탄소 복합체의 표면 은(Ag) 원소 함량을 측정하고, Elemental mercury permeation tubes (Dynacalibrator®Model 150, VICI Metronics Inc., USA)와 mercury analyzer (VM-3000, Mercury Instruments, Germany) 사용하여 본 발명의 실시예 1내지 8, 비교예 1내지 3을 수행하여 제조한 은도금 활성탄소 복합체의 수은 제거능력을 확인하였다.

[0070] 이때 각 실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 3 제조방법으로 제조된 은도금 활성탄소 복합체 1g을 사용하여 측정하였으며, 제공된 초기 수은의 양은 약 $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 농도의 기체 상태로 동일하게 제공되었고, 100 mL/min의 유량으로 80분 동안 비활성 운반 기체를 통해 흘려보내주었다.

[0071] EDS(Energy dispersive spectrometer) 분석을 통해 샘플의 표면 은(Ag) 원소 함량을 측정한 결과 및 수은 분석기를 통해 수은의 농도를 측정한 결과를 정리하여 하기 표 2에 도시하였다. 또한 가장 높은 수은제거 효과를 가지는 실시예 4를 수행하여 제조된 은도금 활성탄소 복합체의 수은 제거 능력을 측정한 그래프를 도2에 도시하였다.

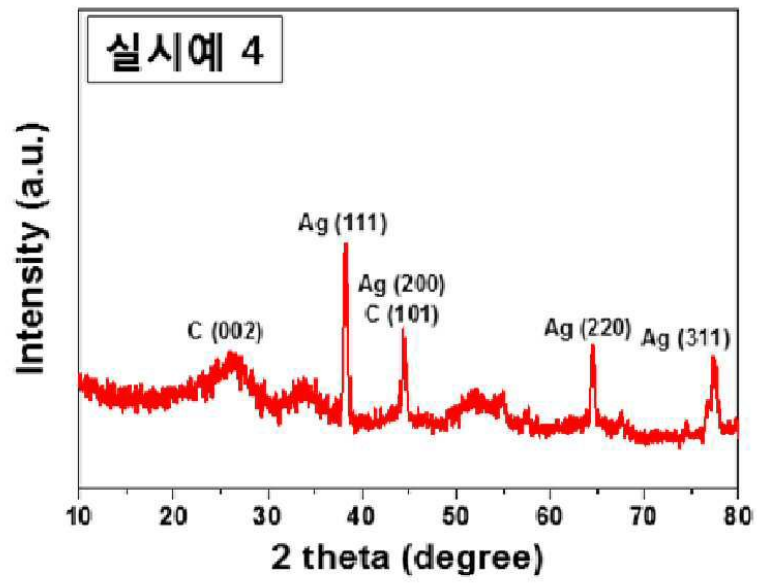
표 2

	표면 은 함량 (wt.%)	수은 제거 용량 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
실시예 1	5	0.998
실시예 2	14	1.640
실시예 3	19	2.877
실시예 4	22	4.822
실시예 5	31	4.157
실시예 6	38	3.204
실시예 7	40	2.915
실시예 8	54	1.978
비교예 1	0	0.581
비교예 2	0	0.711
비교예 3	0	0.702

[0077] 이상, 본 발명내용의 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 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

