

화학적으로 변형된 메조포러스 물질을 이용한 선택적 백금의 흡착 : 메조동공의 선택도에 미치는 영향

강태욱, 박영근, 김영훈, 김창목, 이종협*
서울대학교 응용화학부

Selective Pt(II) adsorption using chemically active mesoporous silica : Mesopore confinement on selective adsorption

Taewook Kang, Younggeun Park, Younghun Kim, Changmook Kim, Jongheop Yi*
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

메조포러스 분자체(mesoporous molecular sieve)가 개발된 이후에 이 메조포러스 분자체를 기반으로 하는 연구들이 활발하게 진행되어 왔다. 중금속 흡착분야에 있어서도 기존의 용매추출이나 침전에 의한 방법이 아닌 고체상 흡착기술의 필요성이 대두된 이래, 메조포러스를 이용한 중금속제거에 관한 연구들이 많이 보고되어 왔다[1,2]. 하지만 이러한 연구가 해로운 중금속의 흡착에 집중되어 있고, 유가금속의 흡착에 관한 연구는 거의 없는 상황이다. 우리는 이전연구에서 이미다졸(imidazole) 기능기와 Thiol 기능기가 담지된 메조포러스 실리카가 백금, 팔라듐을 효과적으로 흡착시킬 수 있음을 보였다[3,4]. 메조포러스 흡착제를 실제 공정에 적용하기 위해서는 흡착하는 금속에 대한 상호작용도 중요하지만, 다른 금속과 혼합된 상태에서의 선택도(selectivity)가 우수해야 한다. 흡착시키고자 하는 금속의 선택도를 높이기 위한 연구는 기능기 자체의 화학적 특성에 의존하는 경우와, 임프린팅(imprinting)에 의한 방법으로 나눌 수 있다[5]. 임프린팅에 의한 방법은 적용할 수 있는 금속이 구리이외에는 없다는 단점이 있다. 기능기 자체의 화학적 특성에 의존하는 경우에는 기능기가 어떤 담체와 결합되어 있는가에 따라 선택도의 차이가 생기게 된다[6].

본 연구에서는 메조포러스 실리카인 SBA-15 를 흡착제의 담체로 사용하고 3-머캅토프로필트리에톡시실란을 백금(II)을 흡착할 수 있는 실란화합물을 선택하여 그래프팅(grafting)시켜 흡착제를 제조하고, 제조된 흡착제의 선택적 흡착실험에 적용하였다. 또한 메조동공이 선택도에 미치는 영향에 대해서도 메조포러스 실리카의 외벽만을 3-머캅토프로필트리에톡시실란을 고정시켜 선택적 흡착실험에 적용시켜 알아보았다.

이론

메조포러스 실리카인 SBA-15 는 블록공중합체인 Pluronic P123 을 구조유도체(template)로 하여 만들어지며, 7-10nm 정도의 균일한 육각형모양의 실린더형태의 기공을 갖는 물질이다. 비표면적은 600~1200m²/g 정도이며 기공사이의 두께(wall thickness)는 대개 4nm 정도를 갖는다[7]. SBA-15 의 표면에는 히드록시기가 존재하여 다양한 형태의 기능기를 도입하는 것이 가능하다. SBA-15 의 표면에 이온을 킬레이팅할 수 있는 실란 화합물과 무수조건에서 반응을 진행하면 실란화합물과 SBA-15 표면의 히드록시기와 축합반응에 의해 공유결합이 생기게 된다. 경우에 따라서는 메조동공(mesopore)이나 외벽(external surface)에 만을 선택적으로 기능기를 도입하는 것도 구조유도체의 제거 시기의 조절에 따라 가능하다[8]. 또한 표면에 물분자들이 1~2 층 정도를 덮을 수 있을 만큼의 물이 SBA-15 표면에 존재하게 되면 실란 화합물이 SBA-15 표면에서 수화되어 표면의 히드록시기와 축합반응이 일어나게 되는 동시에 실란화합물 자체적으로 표면에서 축합반응이 일어나게 되어

SBA-15 표면이 이온을 킬레이팅할 수 있는 실란화합물과 공유결합을 이루게 된다[8,9]. 따라서 고체상이면서 안정한 형태의 흡착제를 기대할 수 있다. Pearson 의 hard soft 산염기 이론에 의하면 S 원자를 갖는 화합물이 귀금속을 잘 흡착할 수 있으리라 예상된다.

실험

SBA-15 메조포러스 실리카는 비이온성 계면 활성제(nonionic surfactant)인 Pluronic P123 (poly(alkylene)oxide triblock copolymer, BASF Co.)을 구조유도체로 사용하고 tetraethoxyorthosilicate(TEOS, Aldrich Chemical Co.)를 실리카 전구체(precursor)로 사용하여 제조되었다. 계면활성제 P123 7g 을 1.6M HCl 267g 에 녹인 후 실리카 전구체인 TEOS 15g 을 넣고 313 K 에서 20 시간 동안 교반하였으며, 353 K 에서 24 시간 동안 숙성(aging)하였다. 이와 같은 반응을 통하여 생성된 고체 생성물은 여과(filtering) 과정을 통하여 회수되었으며 구조유도체로 사용된 계면 활성제는 4 일 동안 에탄올을 이용하여 용매 추출(solvent extraction)을 시행함으로써 제거하였다. 제조된 흡착제를 가지고, SAXS, N₂-adsorption, FT-IR, 원소분석 등을 실시하여 그 특성을 알아보았다.

제조된 SBA-15 를 1g 를 톨루엔 30ml 에 넣고 30 분간 쉰다. 그 후에 3-머캅토프로필트리에톡시실란[3-mercaptopropyltriethoxysilane] 3.0ml 를 넣고 24 시간동안 환류가열시킨다. 그 후에 아세톤, 에탄올로 세척한다.

백금에 대한 선택적 흡착실험은 회분반응기에서 상온, 상압하에서 실시하였다. 제조된 흡착제 0.1g 과 백금(II) 1 mM (K₂PtCl₄) 과 니켈(II), 구리(II), 카드뮴(II)이 각각 1mM 이 들어있는 pH 4 완충용액 10 ml 에 넣고 12 시간동안 교반시켰다. 그 후에 원심분리한 후 ICP-AES 로 금속의 양을 측정하였다.

메조포러스 실리카 외벽(external surface)만을 Thiol 기능을 고정시키기 위해서 구조유도체의 비이온성 계면 활성제를 용매 추출하지 않은 상태의 SBA-15, 1 g 에 톨루엔, 30 ml, 0.3 ml 의 3-머캅토프로필트리에톡시실란을 넣고 6 시간동안 환류가열시킨다. 그 후에 아세톤, 에탄올로 세척한다.

결과 및 토론

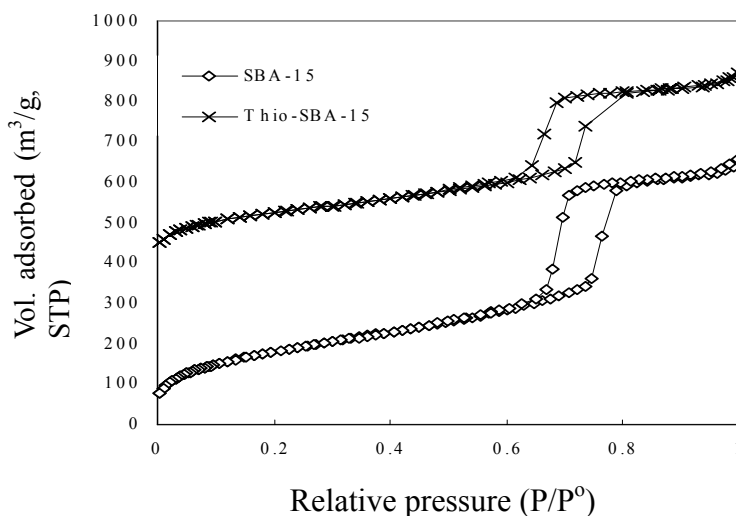


Fig. 1 N₂-adsorption/desorption isotherm of SBA-15 and Thio-SBA-15

화학공학의 이론과 응용 제 8 권 제 2 호 2002 년

블록공중합체인 Pluronic P123 를 구조유도체로 사용하여 제조된 SBA-15 는 그래프팅(grafting) 과정을 거치면서 기공크기, 기공부피, 비표면적이 줄어드는 것으로 나타났다(Fig. 1). 기공크기가 줄어들면서 모세관 응축이 일어나는 압력이 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) patterns (not shown here)을 보면 세 개의 피크가 나타난다. 각각이 (100), (110), (200) 면을 나타내고, 육각형구조의 기공구조가 그래프팅 과정 중에서

유지되는 것을 알 수 있다. Thiol 기능기의 도입여부는 FT-IR 과 원소분석을 통하여 알아 보았다. 2572~2589 cm^{-1} 에서 S-H stretching 피크가 나타났고, S 원자의 비율을 근거로 thiol 기능기는 0.5mmol/g 이 메조포러스 실리카, SBA-15 에 고정되었다[10]. 제조된 흡착제의 백금과 팔라듐에 대한 단일 용액상에서의 흡착결과는 앞서 보고되었다[4]. Thiol 기능기가 고정된 메조포러스 실리카, SBA-15 에 대한 백금과 팔라듐에 대한 선택도를 table 1 과 table 2 로 나타내었다.

Table 1. Competitive adsorption (Pt, Ni, Cu, Cd) result of as-synthesized adsorbent

Sample	% Pt Abs	Pt K_d	k_{Ni}	k_{Cu}	k_{Cd}
SBA-15	15.95	38	2.9	2.7	2.5
Thio-SBA-15	99.48	38000	4100	2200	2800

Table 1 에서 보는 바와 같이 thiol 기능기가 도입된 SBA-15 는 백금(II)만을 99%이상의 흡착하는 것을 알 수 있다. 선택도를 나타내는 k 값(selectivity coefficient)인 경우도 2200~4100 을 나타내고 있다. 즉, 니켈(II), 구리(II), 카드뮴(II) 이 백금(II) 과 등몰(equimolar)로 존재하는 경우에 있어서의 Thio-SBA-15 는 Pt(II)만이 존재하는 용액상에서의 흡착거동과 같은 효율을 나타낸다고 할 수 있다

Table 2. Competitive adsorption (Pd, Ni, Cu, Cd) result of as-synthesized adsorbent

Sample	% Pd Abs	Pd K_d	k_{Ni}	k_{Cu}	k_{Cd}
SBA-15	3.08	3.0	12	15	30
Thio-SBA-15	99.99	1000000	46000	18000	54000

Table 2 는 팔라듐(II), 니켈(II), 구리(II), 카드뮴이 등몰로 존재하는 혼합용액에서의 선택도 실험 결과이다. Thio-SBA-15 는 앞서 백금에 대한 선택흡착의 결과와 마찬가지로 혼합용액 상에서 팔라듐만을 선택적으로 흡착하는 것을 볼 수 있다. k 값이 18000~54000 정도를 나타내고, 특히 k 값이 54000 은 선택도를 증가시키기 위해 임프린팅 방법 등을 사용한 경우보다 더 높은 것을 볼 수 있다[5,6].

Thio-SBA-15 의 높은 선택도는 다음과 같은 반응식 $\text{H}_2\text{S} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{MS} + 2\text{H}^+$ (M=금속)의 깃스자유에너지변화와 관련이 있다[11]. 백금, 팔라듐, 니켈, 구리, 카드뮴에 대한 위 반응식의 ΔG° 값을 구해보면, 각각 -320, -210.1, -0.5, -85.7, -45.5 kJmol^{-1} 이다. 즉 메조동공에서의 흡착반응은 엔트로피 관점에서 볼 때 불리한 반응이지만, 깃스자유에너지변화가 크기 때문에 백금과 팔라듐의 경우에는 반응의 자발성이 유지되지만, 니켈, 구리, 카드뮴의 경우는 반응의 자발성이 사라지게 된다. 위의 가정을 확인하기 위해 SBA-15 외부에만 thiol 기능기를 고정시켜 선택도 실험을 한 결과 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. B. Lee, Y. Kim, H. Lee and J. Yi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 77, 2001.
2. H. Lee and J. Yi, *Separation Science and Technology*, 36, 2433, 2001.
3. T. Kang, Y. Park, J. C. Park, Y. S. Cho, and J. Yi, *The Korean J. of Chem. Eng.*, 19, 685, 2002
4. T. Kang, Y. Park, J. C. Park, Y. S. Cho, and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press
5. S. Dai, M. C. Burleigh, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook, C. E. Barnes, and Z. L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 992, 2000.
6. H-J. Im, Y. Yang, L. R. Allain, C. E. Barnes, S. Dai, and Z. Xue, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2209, 2000
7. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024, 1998
8. A. Stein, B. J. Melde, and Rick C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12, 1403, 2000.
9. J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, and M. Gong, *Adv. Mater.* 10, 161, 1998.
10. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2nd ed., 1994.
11. J. Brown, L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 69, 1999.