

탄소나노튜브의 휴믹산 흡착특성에 관한 기초연구

이선화 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

Investigation on the Adsorption Features of Humic Acid on Carbon Nanotubes

Sun-Hwa Lee · Dong-Su Kim[†]

Dept. of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 14 July 2004, Accepted 2 September 2004)

Abstract : As a feasibility study for the application of carbon nanotubes to the treatment of environmental pollutants, the adsorption characteristics of humic acid on carbon nanotubes has been investigated. The dispersion features of carbon nanotubes in aquatic environment were investigated by measuring the variation of their electrokinetic potentials with pH, and the effects of some dispersants on their dispersion features were also examined. Under the experimental conditions, humic acid was observed to mostly adsorb on nanotubes within a few minutes and reach the equilibrium state within about one hour. The adsorption features of humic acid on nanotubes were found to follow the Freundlich model better than the Langmuir Model. Humic acid adsorbed on carbon nanotubes endothermically and the change of enthalpy in adsorption reaction was estimated to be ca. 18.37 kJ/mol at standard state. The entropic change in adsorption reaction for humic acid was ca. 0.0503 kJ/mol at standard state and the activation energy for adsorption was also estimated based on the change of rate constants with temperature. FT-IR investigations showed that the functional groups such as alcohol, ester, and aromatics existing in the chemical structure of humic acid might work as the bridge in its adsorption on nanotubes.

keywords : Humic acid, Carbon nanotubes, Adsorption, Dispersion, Kinetics

1. 서론

Humic Acid는 Natural Organic Matter(NOM)의 주요 구성물질로 -COOH, -OH, -SH 등의 산성 작용기를 가진 다 전해질성 고분자 물질이며, 분자량이 수십에서 수백만에 이르는 다분산성물질이다. 0.1~200 mg/L 농도로 자연수계에 존재하는 Humic Acid는 중금속과 상호결합 작용에 의해 착화합물을 형성하여 지표수 및 지하수를 오염시키고, 정수 처리의 염소소독 과정에서 Trihalomethane이나 Haloacetic 등의 부산물을 형성시키는 전구물질로 작용한다. 소독부산물에 의한 인체 위해성이 강조되면서 미국을 포함한 여러 선진국들이 처리수 내 THMs과 HAAs의 최대 허용농도를 강화시키는 것을 비롯하여 Humic Acid 제거에 대한 관심이 커지고 있다(Yoon et al., 2003). 뿐만 아니라 정수처리에서 Humic Acid의 잔류는 각종 산업용수에 포함되어 공정 중에서 문제를 발생시킬 수 있고, 공정 후 폐수처리에 투입되는 각종 화합물과 반응하여 처리 효율을 떨어뜨릴 수 있다. Humic Acid를 제거하는 기존의 방법에는 중화 및 응집침강법, 황화침전법, 이온부상법, 흡착처리법 등이 있다(Lee et al., 2003). 특히 활성탄 등의 흡착제를 이용하는 흡착처리법은 공정운영이 비교적 간단하면서도 효과적으로

처리할 수 있는 방법으로 알려져 왔다. 그러나, 활성탄의 경우 제조 및 재생 과정에서 많은 경비가 소모되고 있는 실정이어서 경제적이고도 효과적인 흡착제 개발이 요구되고 있다.

한편, 최근 nm(10^{-9} m) 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 Nano Technology라는 새로운 영역이 태동하게 되었고, Nano 크기를 가진 구조 중에서 탄소 소재는 가장 주목받는 물질로 부각되고 있다. Carbon Nanotube(CNT)는 탄소원자가 sp^2 결합의 육각형 벌집무늬를 이루며 Tube 형상을 하고 있는 물질로 Tube의 직경이 대략 수 nm 정도로 극히 작다. CNT는 합성 방법과 조건에 따라 Single-Walled Nanotube(SWNT), 또는 Multiwalled Nanotube(MWNT)로 형성되며, SWNT와 MWNT가 Bundle 형태로 존재하는 것은 Rope Nanotube로 명명한다. 이러한 CNT는 Tube의 직경과 대칭성, 층구조, 다발구조, 결합의 변형, 불순물 존재 등에 따라 전자구조가 변화하고 전도 특성도 달라져 전자정보통신, 의약, 제조공정, 에너지 생산 등을 비롯하여 여러 산업 공정에 그 활용도가 매우 높은 소재이다(Erik et al., 2001). 그러나, 이들 공정에 대한 CNT의 응용과 관련된 연구에 비해 이의 환경 분야에의 활용 가능성을 모색하는 연구는 현재 국내외적으로 거의 전무한 상태이다. 이에 본 연구에서는 Nano 소재의 핵심인 CNT를 Humic

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

Acid 제거 흡착제로 이용하는 방안을 상정하여 이에 대한 기초연구를 수행하였다.

CNT의 흡착제로서의 물성을 알아보기 위해 Electrokinetic Potential을 측정하여 CNT의 수중 분산 정도를 살펴보고 효율적인 분산을 위해 분산제의 역할 또한 알아보았다. CNT에 대한 Humic Acid의 농도에 따른 시간별 흡착량 변화에 근거해 CNT와 Humic Acid 간의 흡착반응 메커니즘을 제시하고자 하였으며, 흡착반응에 미치는 온도의 영향을 고려해 반응의 엔탈피 및 엔트로피의 변화 정도를 산정하였다. 더불어 온도에 따른 흡착 반응속도상수의 변화를 검토함으로써 반응에 대한 Activation Energy를 도출하였다. 또한, 흡착의 평형론적인 고찰을 통해 Isotherm을 작성하고 이로부터 Humic Acid의 흡착특성을 파악하고자 하였고 FT-IR의 측정을 통해 Humic Acid 흡착에 관계하는 작용기들을 고찰하였다. 본 연구의 결과는 Nano Technology의 환경 분야에의 적용에 대한 의미있는 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. 재료 및 방법

본 실험에서는 ILJIN Nanotech Co. Ltd.에서 Chemical Vapor Deposition 법으로 합성한 MWNT CNT를 입수하여 사용하였다. 또한, CNT 입자의 Electrokinetic Potential은 Zeta Meter Co.의 Model 3.0+를 사용하여 측정하였으며, 측정시 용액의 pH는 0.1 M의 HCl과 NaOH로 조절하였고 0.001 wt.%의 CNT를 30 분간 Sonification(JINWOO Co., JAC 1505)시킨 후 측정하였다. CNT 분산에 있어 계면활성제의 영향을 알아보기 위해 Sodium Dodecyl Sulfate와 Gum Arabic을 적절한 농도로 첨가하여 위와 동일한 방법으로 실험하였다. 또한, Gum Arabic의 경우 이의 농도가 CNT 입자의 Potential에 미치는 영향을 조사하였다.

흡착 반응 연구에서는 Aldrich Ltd.에서 입수한 Humic Acid로 인공 폐수를 제조하여 사용하였다. Humic Acid는 일정한 농도의 Stock Solution을 조제한 다음 이를 희석하여 실험하였으며, 온도에 따른 CNT의 흡착능의 변화를 알아보기 위해 반응온도를 25~45°C로 조절하였다. 흡착실험은 100 mL의 삼각플라스크에 CNT 0.05 g을 넣고 농도가 조절된 인공 폐수 100 mL를 채운 후 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator(Vision Scientific Co., Model K.M.C. 8480s)에서 150 rpm으로 교반하여 흡착시켰다.

흡착에 따른 Humic Acid의 농도 변화는 0.45 µm Filter Paper(Whatman International Ltd.)를 사용하여 CNT를 여과한 후 Daifullah et al. (2004)과 Zhang et al. (2003)이 제시한 방법에 따라 UV/VIS Spectrophotometer(Jasco Co. Ltd., V-500)를 이용하여 400 nm 파장에서 측정하였다.

CNT에 대한 Humic Acid의 흡착에 관여하는 Chemical Bonding의 특성을 검토하기 위해 FT-IR (Jasco, 300E) 분석을 수행하였다. 분석시 Window는 고순도 Ge Crystal을 이용하였고 시료는 Humic Acid와 CNT, 그리고 25°C, 500 mg/L의 Humic Acid 용액에서 2 시간 동안 교반하여 흡착

시킨 CNT를 각각 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

어느 특정 물질이 흡착제로 사용되기 위해서는 이의 수중에서의 분산 및 응집 특성을 파악하는 것이 중요하다. Fig. 1은 CNT의 수중 분산 특성을 검토하고자 pH에 따른 이의 Electrokinetic Potential의 변화 양상을 고찰한 결과이다. CNT 입자는 전반적으로 pH 8~10 영역에서 음의 Potential을 보였으며 계면활성제를 첨가할 경우 낮은 pH 영역을 포함하여 전체적으로 음의 안정적인 Potential을 나타내었다. 이는 CNT 표면에 음의 전하를 지닌 계면활성제가 흡착되어 입자간의 전기적 반발력 형성에 기여함으로써 분산제로서의 특성을 나타내고, 에너지적으로 van der Waals Force에 의한 결합에 대해 CNT의 분산성을 상승시키는 것으로 해석할 수 있다.

계면활성제인 Gum Arabic의 농도가 CNT 분산에 미치는 영향을 검토하였으며 이의 결과를 Fig. 2에 제시하였다. Gum Arabic 농도 0.0001 wt.%까지는 Potential 값이 음의 방향으로 증가하다가 그 이상의 농도에서는 다시 감소함을

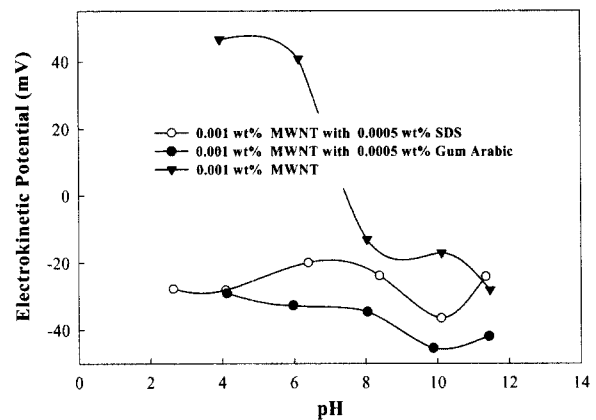


Fig. 1. Variations of the electrokinetic potential of CNT particles with pH with and without surfactants in solution.

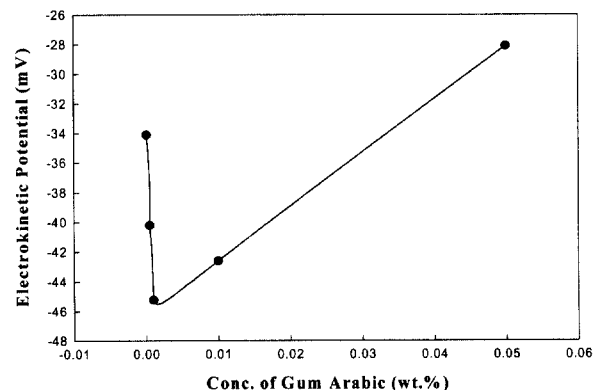


Fig. 2. Variation of the electrokinetic potential of CNT (0.001 wt.%) particles according to the concentration of Gum Arabic.

확인할 수 있다. 이는 CNT의 분산에 미치는 Gum Arabic의 적정 농도 범위가 존재함을 의미하는 바, 이는 분산제의 농도에 따른 CNT 표면의 흡착양상의 변화와 관련하여 검토할 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 계면활성제의 농도가 특정 수치보다 낮을 경우 Attractive Force(VA)에 대응되는 전기적 반발력이 작아 CNT의 분산성이 떨어지게 되고, 또한 그 농도가 특정값 이상으로 높아지게 될 경우 계면활성제에 의한 이온강도의 증가와 마이셀 형성으로 CNT 표면에 흡착되는 계면활성제의 양이 감소하게 되어 결과적으로 입자의 분산성이 감소되는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 3은 Humic Acid의 초기 농도별 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 CNT 표면에 대한 Humic Acid의 흡착은 반응이 시작된 후 급속히 진행되어 초기량의 대부분이 수 분 이내에 흡착되는 것으로 파악되었다. 그 후 서서히 반응이 진행되어 약 1 시간 후에는 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이렇게 CNT에 대한 Humic Acid의 흡착반응이 신속히 진행되는 것은 흡착제의 물리적 특성상 그 비표면적이 높을 뿐만 아니라 CNT의 탄소원자들이 육각형 배열로 직경이 수 nm로 극히 작은 Tube 형상을 하고 있는 것에 기인한 구조적인 요인이 작용된 것으로 여겨진다.

흡착반응의 메카니즘을 규명하는 방법 가운데 하나로 Adsorption Isotherm을 이용하는 방안을 고려할 수 있다. Fig. 3에 제시된 Humic Acid의 평형흡착에 대해 Freundlich Adsorption Isotherm을 적용하여 이의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Freundlich Isotherm은 다음 식 (1)로 표현되며,

$$q = K_d \times C_e^{1/n} \tag{1}$$

여기서 q와 C_e는 각각 평형상태에서의 단위 흡착제당 흡착된 흡착질의 양 및 흡착질의 농도를 의미하며, K_d와 n은 실험상수이다. 위의 식 양변에 로그를 취하면 (2) 식이 얻어지고, 따라서 ln q vs. ln C_e를 plot하여 회귀직선으로 표

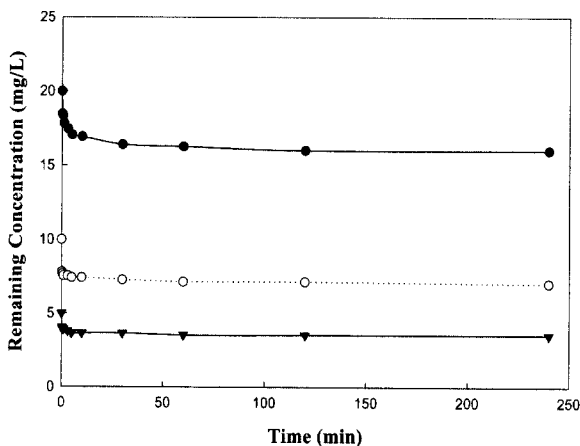


Fig. 3. Time courses of the remaining concentration of humic acid for its different initial concentrations (●; 20 mg/L, ○; 10 mg/L, ▼; 5 mg/L, 25°C).

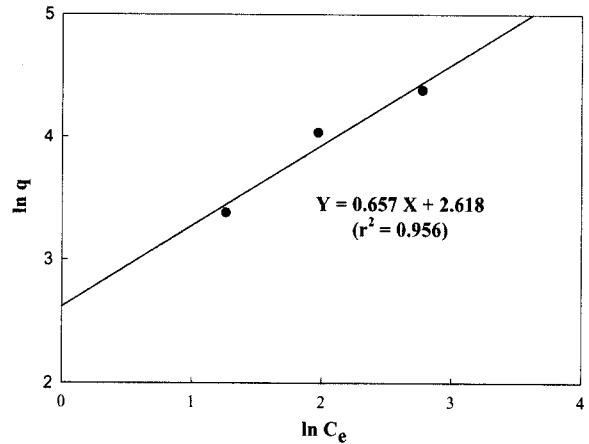


Fig. 4. Freundlich isotherm for the adsorption of humic acid on CNT.

현했을 때 그 기울기와 절편은 각각 1/n 및 ln K_d가 된다 (Fig. 4).

$$\ln q = \ln K_d + (1/n) \times \ln C_e \tag{2}$$

본문에 나타내지는 않았으나 Humic Acid의 평형흡착을 Langmuir Model에 대해서도 검토한 결과, 이의 회귀직선의 결정계수는 약 0.937 정도로 Freundlich Isotherm에 비해 그 값이 약간 작기는 하나 Langmuir Isotherm에 대해서도 상당히 높은 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 따라서, CNT에 대한 Humic Acid의 흡착은 활성화된 흡착장소에서 선택적 흡착이 주로 이루어지지만, 대부분의 장소에서 활성화 양상을 보여 Monolayer Coverage 형태의 흡착을 설명해주는 Langmuir Isotherm도 어느 정도 만족하는 결과를 보이는 것으로 여겨진다.

흡착반응을 포함한 대부분의 물리화학적 반응에 있어 평형상태에 영향을 주는 대표적인 변수는 온도이다. 흡착반응을 이용한 정수처리 시 수체의 온도에 따라 흡착의 양상이 영향을 받으므로 공정 설계 및 건설에 있어 온도는 필수적인 고려 요소이다. 온도에 따른 Humic Acid의 시간별 흡착 변화를 검토한 Fig. 5의 결과를 살펴볼 때, 흡착반응의 평형상수는 각 온도에서 다르게 관찰되고 있으므로 이는 본 연구에서 검토하고 있는 흡착반응이 온도의 함수임을 의미한다. 이를 열역학적 관점에서 검토하기 위해 Fig. 5에 제시된 실험결과에 근거해 CNT 표면에 대한 Humic Acid의 흡착반응에 수반되는 자유에너지와 엔탈피, 그리고 엔트로피의 변화를 산출하였다.

우선적으로 각 온도에서의 반응 평형상수는 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$K = C_{ad} / C_e \tag{3}$$

여기서 C_{ad}와 C_e는 각각 평형상태에서 흡착제에 흡착된 Humic Acid의 농도와 용액 중에 잔존하는 Humic Acid의 농도를 의미하며, C_{ad}는 흡착질의 초기 농도에서 C_e를 뺀

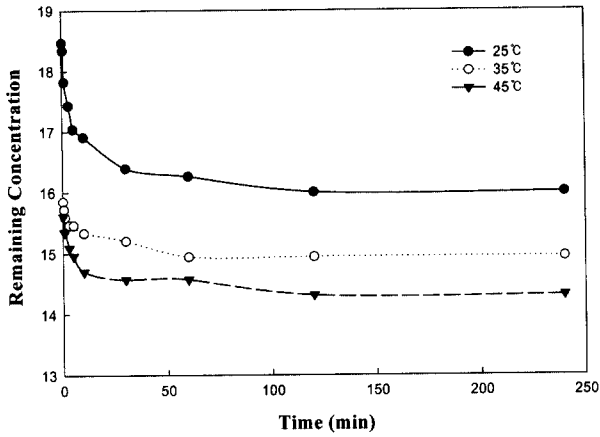


Fig. 5. Variations of the remaining concentration of humic acid with adsorption time for different temperatures (initial concentration of humic acid ; 20 mg/L).

$C_i - C_e$ 로 대체할 수 있다. 식 (4)는 평형조건에서 온도와 평형상수의 상관관계에 의한 표준상태 Gibbs 자유에너지 변화를 산출하는 식이다. 이러한 자유에너지의 변화와 흡착에 따른 엔탈피 및 엔트로피 변화의 상관관계는 다음의 식 (5)로 표현된다.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \tag{4}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \tag{5}$$

식 (4)와 (5)를 조합하여 정리하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \tag{6}$$

각 온도에서의 평형상수 K 를 식 (6)에 대입하여 $1/T$ 의 변화에 따른 $\ln K$ 의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 회귀직선의 기울기인 $-\Delta H^\circ / R$ 와 Y 절편 $\Delta S^\circ / R$ 로부터 각각 표준상태에서의 흡착반응의 ΔH° 및 ΔS° 를 도출할 수 있다. 또한, 이 결과를 이용하여 식 (5)에 의거해 ΔG° 값을 산정할 수 있다. CNT에 대한 Humic Acid의 흡착반응에 대한 이들 열역학적 인자들을 Table 1에 정리하여 나타내었다.

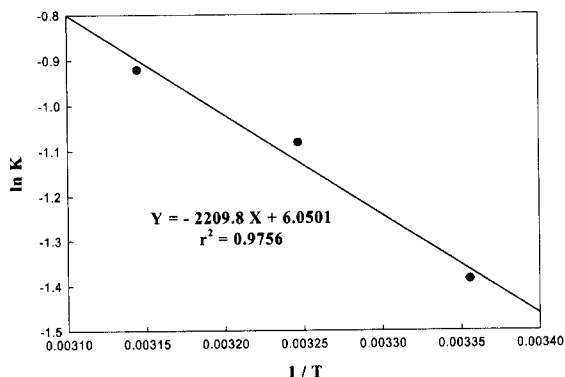


Fig. 6. Linear plot of $\ln K$ vs $1/T$.

Table 1. Thermodynamic parameters for the adsorption of humic acid on CNT

T(°C)	K	ΔG°	ΔH°	ΔS°
25	0.250	3.3829		
35	0.339	2.8799	18.3723	0.0503
45	0.398	2.3769		

(ΔG° , ΔH° ; kJ/mol, ΔS° ; kJ/mol)

Table 1에 제시된 온도에 따른 열역학적 인자들의 변화를 살펴보면, 실험조건 온도 범위에서 ΔH° 가 양의 값을 보임은 Humic Acid의 흡착반응이 흡열반응임을 의미하고 있는 바, 이는 온도가 증가함에 따라 ΔG° 의 값이 점차 감소하는 것으로부터도 확인할 수 있다. 그 값이 크지는 않으나 흡착에 따른 엔트로피의 변화가 양의 값을 보이고 있는 것은 Humic Acid의 흡착에 따른 물분자의 거동에 의한 결과로 간주할 수 있다. 즉, Humic Acid는 매우 큰 분자구조체로서 용해상태에서 많은 수의 물분자가 그 표면에 부착되어 있다. 이러한 Humic Acid가 CNT에 흡착될 경우 Humic Acid로부터의 물분자의 이탈이 일어나 Humic Acid 자체의 자유도는 감소하지만 System 전체의 엔트로피는 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

온도에 따른 반응속도상수의 변화를 검토하여 반응에 대한 Activation Energy(E_a)를 도출할 수 있다. 반응 초기 단계에서의 시간에 따른 Humic Acid의 농도 변화를 관찰하여 이를 각 반응차수에 대해 검토한 결과 CNT에 대한 Humic Acid의 흡착반응은 2 차임을 확인할 수 있었고, 2 차 반응속도식에 근거하여 각 온도에서의 반응속도상수를 도출하였다(Fig. 7).

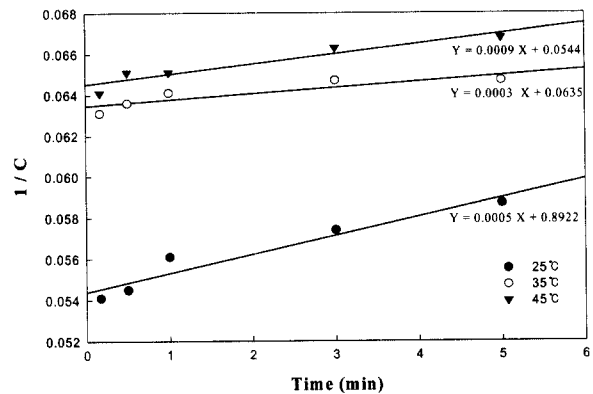


Fig. 7. $1/C$ vs time plots for different temperature.

이렇게 산정한 각 온도에서의 반응속도상수를 다음의 Arrhenius Equation에 대입하여 반응의 Activation Energy를 구할 수 있다(Ilhan et al., 2004).

$$k = A \exp (-E_a / RT) \tag{7}$$

여기서, k 는 반응속도상수이며, A 는 실험적으로 구해지는 값이다. (7)식에 의거하여 산출된 E_a 는 약 -23.8 kJ/mol로서

CNT에 대한 Humic Acid의 흡착은 속도론적인 면에서 신속히 진행되는 반응으로 간주할 수 있다.

Humic Acid의 흡착시 이의 구조내에 존재하는 화학적 작용기들 가운데 흡착제의 표면과 반응성을 보이는 부분을 파악하기 위하여 흡착 전후의 FT-IR 분석을 수행하였다. Humic Acid는 현재 그 화학적 구조가 명확히 알려져 있지 않으나 이에 포함되어 있는 작용기들로는 Carboxyl, Carbonyl, Phenolic, Ether, Alcohol, Ester, 그리고 Methoxyl 등이 있는 것으로 추정되고 있다(Martha et al., 2004). 본 연구에서 분석한 CNT에의 흡착 전후의 Humic Acid의 IR 스펙트럼을 고찰했을 때 Fig. 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 800~1100 cm^{-1} 의 Wavenumber 영역에서 흡수밴드들의 차이가 명확하게 드러났다. 이 영역에 해당되는 Humic Acid의 작용기들로는 -C-OH, $\equiv\text{C-O-C}\equiv$ 및 Phenol 등의 Aromatic Group 들이 고려될 수 있는 바, 따라서 CNT에 대한 Humic Acid의 흡착 과정에서 이러한 작용기들이 Bridge 역할을 함으로써 흡착이 형성되는 것으로 사료된다.

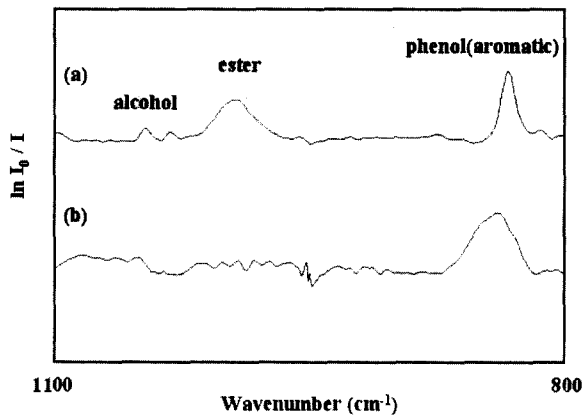


Fig. 8. FT-IR spectra for (a) humic acid and, (b) humic acid adsorbed on CNT.

4. 결론

환경분야에 대한 Nano 소재의 응용 가능성을 검토하고자 CNT를 Humic Acid 흡착제로 활용하는 방안에 대해 고찰한 결과 다음의 결론들을 도출할 수 있었다.

1. CNT 입자는 pH 8~10 영역에서 음의 Potential을 보였으며 계면활성제를 첨가할 경우 pH 전 영역에서 음의 안정한 Potential을 나타내었다.
2. 분산제의 농도에 따른 CNT 표면의 흡착양상이 변화하였으며 이에 따라 CNT의 분산도가 영향을 받는 것으로 파악되었다.
3. Humic Acid의 흡착은 실험조건에서 반응시작 후 초기량의 대부분이 수 분 이내에 흡착되었으며, 약 1 시간 후에는 평형에 도달하였다.

4. Humic Acid의 흡착은 Freundlich Isotherm을 잘 따르며 Monolayer Coverage의 가능성을 내포한 복합적 흡착 형태를 띠는 것으로 관찰되었다.
5. CNT 표면의 Humic Acid 흡착은 흡열반응이며, 온도에 따른 반응속도상수의 변화를 검토하여 흡착반응의 E_a 를 산출하였다.
6. Humic Acid의 흡착 전후의 FT-IR 스펙트럼 분석을 통해 -C-OH, $\equiv\text{C-O-C}\equiv$ 및 Phenol 등의 Aromatic 작용기가 CNT 흡착에 관여하는 것으로 파악되었다.

참고문헌

- A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, and H.M.H. Gsd., A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A*, **235**, pp. 1-10 (2004).
- A.V. Krashennnikov, K. Nordlund et al., Adsorption and migration of carbon adatoms on zigzag carbon nanotubes, *Carbon*, **42**, pp. 1021-1025 (2004).
- Erik T. Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites, *Composites Science and Technology*, **61**, pp. 1899-1912 (2001).
- Ilhan Uzun and Fuat Güzel, Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**, pp. 398-412 (2004).
- Linlin Jiang, Lian Gao, and Jing Sun, Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **260**, pp. 89-94 (2002).
- Martha Gonzalez Perez, Ladislau Martin-Neto et al., Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy, *Geoderma*, **118**, pp. 181-190 (2004).
- Min Hwan Jang, Seung Mok Lee, Jae Kyu Yang, Removal of Cr(6) and Humic Acid by using TiO_2 Photocatalysis, *Korean Society of Environmental Engineers*, **25**(6), pp. 694-700 (2003).
- Peter Kondratyuk, John T. Yates Jr. et al., Nanotubes as molecular sponges: the adsorption of CCl_4 , *A Chemical Physics Letters*, **383**, pp. 314-316 (2003).
- Se Jin Park, Hyung Sool Lee, Tai Il Yoon, Evaluation of Dominant Mechanisms for Soluble Humic Acid Removal in Coagulation Process by Aluminum Sulfate, *Korean Society of Environmental Engineers*, **24**(9), pp. 1623-1631 (2002).
- X. Zhang and Renbi Bai., Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules, *Journal of Colloid and Interface Science*, **264**, pp. 30-38 (2003).
- Young Hee Lee, Dong Jae Bae, Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes, *Carbon Science*, **2**(2) pp. 120-141 (2001).