

팔라듐과 인듐을 담지한 Al 층간가교 몬모릴로나이트 촉매의 수중 질산성질소 환원 특성

정상조[†]

육군사관학교 토목·환경학과

The Reduction Properties of Nitrate in Water with Palladium and Indium on Aluminum Pillared Montmorillonite Catalyst

Sangjo Jeong[†]

*Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy
(Received 27 August 2018, Revised 9 November 2018, Accepted 12 November 2018)*

Abstract

In this study, catalyst was made through incipient wetness method using palladium (Pd) as noble metal, indium (In) as secondary metal, and montmorillonite (MK10) and Al pillared montmorillonite (Al-MK10) as supporters. The nitrate reduction rate of the catalysts was measured by batch experiments where H₂ gas was used as reducing agent and formic acid as pH controller. Transmission electron microscopy (TEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were all used to determine the elemental distribution of Pd, In, Al, and Si on catalysts. It was observed that Al pillaring increased the Al/Si elemental composition ratio and point of zero charge of MK10, but decreased its BET specific surface area and pore volume. The nitrate reduction rate of Al-MK10 Pd/In was 2.0 ~ 2.5 times higher than that of MK10 Pd/In using artificial groundwater (GW) in ambient temperature and pressure. Nitrate reduction rates in GW were 1.2 ~ 1.7 times lower than those in distilled deionized water (DDW). Nitrate reduction rates in acidic conditions were higher than those in neutral condition in both GW and DDW. The amount of produced NH₃-N over degraded NO₃- at acid conditions was lower than that of neutral condition. Even though the leaching of Pd after reaction was measured in DDW it was not detected when both Al-MK10 Pd/In and MK10 Pd/In were used in GW. The modification of montmorillonite as a supporter significantly increased the reductive catalytic activities of nitrates. However, the ratio of producing ammonia by-products to degraded nitrates in ambient temperature and pressure was similar.

Key words : Catalyst, Indium, Nitrate, Palladium, Reduction

[†] Corresponding author, 교수(Professor), sangjoj@kma.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0001-6610-4476>

1. Introduction

안전한 물을 마시고자 하는 인간의 욕구는 지속적으로 증가하고 있으나, 산업화와 자연환경에 대한 일부 무분별한 개발의 영향으로 우리나라 음용수의 주요 수원이 되는 지표수 및 지하수 수질은 크게 개선되고 있지 않다. 2015년 우리나라 지하수 수질측정망 운영결과에 의하면 전체 측정망의 약 8.5%가 수질 기준을 초과하였으며, 질산성질소(NO_3^-) 등은 전국적으로 오염현상이 나타나고 있다(ME and NIER, 2016). 이러한 질산성질소로 인한 수질오염은 우리나라 뿐만 아니라 전 세계적인 문제로서 사람들의 건강을 위협하는 잠재적인 요소이다(Martínez et al., 2017).

농경지에 대한 질소 함유 비료의 과다한 사용, 생활 하수 및 공장이나 축산농가 폐수의 자연환경 유출 등은 지하수 및 지표수를 질산성질소로 오염시키는 대표적인 원인이다. 질산성질소는 인(P)과 더불어 여름철 하천이나 호소에 녹조를 발생시키고 부영양화를 초래하는 대표적인 영양염류 중의 하나이다. 질산성질소는 몸에 흡수되면 환원된 형태인 아질산성질소(NO_2^-)로 변형되어 청색증(methemoglobinemia)을 야기하며 발암성 물질인 니트로소 화합물(nitroso compound)을 생성하기도 한다(Bhatnagar and Sillanpaa, 2011; Gao et al., 2015). 환경부에서는 먹는물 수질기준으로 질산성질소와 암모니아성질소 농도를 10 mg/L와 0.5 mg/L 이하로 각각 규정하고 있다. 또한, 호소의 생활환경 기준으로 매우 좋음 등급과 좋음 등급에서는 총 질소(T-N) 농도를 각각 0.2 mg/L와 0.3 mg/L 이하로 규정하고 있다.

전통적인 흡착 및 침전을 활용한 질산성질소 수처리 방법은 질산성질소의 높은 용해도와 안정성 때문에 효능이 높지 않다(Islam et al., 2001). 이온교환(ion exchange), 역삼투압(reverse osmosis), 전기영동(electrodialysis) 등의 물리화학적 방법은 질산성질소를 무해한 물질로 변환하지 않고 물로부터 분리시키는 방법으로 추후 브라인(brine)에 있는 질산성질소를 처리해야 하는 문제점을 가지고 있다. 미생물을 활용한 질산성질소 환원 방법은 다양한 환경 변화에 따라 지속적인 반응조 운영이 쉽지 않으며 처리 수에 남아있는 미생물 및 처리과정에서 발생하는 슬러지를 폐기해야 하는 단점이 있다(Prusse and Vorlop, 2001; Soares et al., 2008).

Vorlop and Tacke이 1989년에 소개한 두 가지 금속촉매를 활용한 질산성질소 환원 처리 방법은 친환경적이고 경제적인 방법으로 촉망받고 있으며 이에 대한 지속적인 연구가 이루어지고 있다(Prusse and Vorlop, 2001). 질산성질소는 귀금속(noble metal, Pd, Pt, Au 등)과 전이금속(transition metal, Cu, Zn, Sn, In, Ni, Co 등)이 공존하는 금속촉매와 수소원 (e.g., 수소가스, 포름산 등)이 공급될 때 상온 대기압 환경 하에서 아질산성질소(NO_2^-), 질소가스(N_2), 그리고 암모니아성질소(NH_4^+)로 환원된다. 두 금속촉매를 활용한 질산성질소 제거 기술은 액상이나 고상의 폐기물 발생이 없는 장점이 있는 반면에 부산물로 암모니아성질소가 생성되는 단점이 있다(Soares et al., 2014).

금속촉매를 활용한 질산성질소 제거 연구는 질산성질소 제거 효율을 향상시키면서 환경에 유해한 암모니아성질소의 발생을 최소화하고, 환경에 무해한 질소가스의 발생 비율을 증진시키는 방향으로 진행되고 있다(Martínez et al., 2017). 이를 위해 담체에 담지한 두 촉매 금속의 종류, 담체 대비 촉매 금속의 무게 비율, 촉매 금속간의 상대적인 무게 비율, 촉매 금속 입자의 크기, 금속 촉매 입자 분포 등을 최적화할 뿐만 아니라 담체의 특성을 변화시켜 최적의 촉매를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 팔라듐은 다른 귀금속 촉매와 비교하여 활성도가 크며, 안정적이고, 질산성질소 환원 처리 시 질소가스 선택비율이 크고, 독성이 적은 장점이 있다(Chaplin et al., 2012). Prusse et al. (2000)은 알루미늄 담체에 팔라듐 촉매 제작 시 전이금속으로 In과 Sn을 사용하였을 때 Cu를 사용하였을 때 보다 향상된 효과를 보고하였으며, Krawczyk et al. (2011)은 질산성질소에서 암모니아성질소로 환원되는 비율은 Pd과 In의 상호작용과 담체의 공극률에 영향을 받는 것을 설명하였다.

금속촉매를 활용한 질산성질소 제거 시 금속촉매들을 나노 크기 입자 형태로 분산시켜 촉매의 반응성을 증가시키기 위해 적절한 담체의 활용은 매우 중요하다 (Kumar et al., 2014, Varadwaj and Parida, 2013). 좋은 담체가 갖추어야 할 조건은 높은 비표면적, 충분한 전기전도도, mesoporous한 기공구조 등을 들 수 있으며, 활성탄, 탄소 나노튜브, TiO_2 , 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 점토광물 등이 많이 연구 및 활용되고 있다(Kim et al., 2015). 동일한 금속촉매 일지라도 서로 다른 담체에 담지한 경우 반응의 정도가 서로 다르게 나타나는데, 이는 촉매 담체가 직접 촉매 반응에 참여하거나 금속촉매의 전기적 특성을 변화시켜 반응에 영향을 미치기 때문이다(Chaplin et al., 2012). 하지만 탄소 나노튜브, 그래핀 등 고가의 담체는 촉매 가격을 상승시켜 경제성을 저하시키므로, 친환경적이고 저렴하며, 비활성화된 촉매의 재활성화가 용이한 점토광물에 대한 관심이 증가하고 있다. Li et al. (2010)은 Al-층간가교 몬모릴로나이트(Al pillared montmorillonite)가 넓은 비표면적을 제공하여 촉매금속들을 잘 분산시킬 뿐만 아니라 묻히는 것을 방지하는 좋은 담체로 평가하였다.

Garron and Epron (2005)은 5%Pd-1.5%Sn을 SiO_2 에 담지하고, 포름산과 수소를 동시에 환원제로 사용하였을 때 질산성질소 환원에 환원제들의 시너지 효과로 촉매의 활성도가 높음을 발견하였다. Pizarro et al. (2015)은 Al 층간가교 벤토나이트에 귀금속(e.g., Ir, Pd, Pt, Rh)과 전이금속(e.g., Cu, In, Sn)을 2:1의 비율로 조합하여 촉매를 제조하고, 수소와 이산화탄소를 환원가스와 pH 조절용가스로 각각 활용하여 상온에서 질산성질소 제거 실험 결과 Pd-Sn과 Pd-In 촉매에서 높은 활성도를 나타내는 것을 발견하였다.

본 연구의 목적은 5%Pd-0.65%In을 담지한 몬모릴로나이트 촉매 및 Al 층간가교 몬모릴로나이트 촉매의 물리화학적 특성을 분석하고, Al-가교반응으로 인한 담체의 특성변화가 촉매의 질산성질소 환원에 미치는 영향을 고찰하는

것이다. 이를 위해 5%Pd-0.65%In을 Al 층간가교 몬모릴로나이트에 담지한 촉매를 제작하고, 수소와 포름산을 환원가스와 pH 조절용으로 각각 활용하여 서로 다른 pH 환경에서 질산성질소를 제거한 실험을 수행하였다. Al-가교반응은 담체의 비표면적, 구성원소 비율 등과 같은 물리화학적 특성을 변화시키고, Pd-In 촉매 분포 특성, 질산성질소 제거 효율 및 암모니아성질소 형성 비율에 영향을 미친다. 실험 결과는 질산성질소 제거에 보다 효과적인 점토광물 담체의 특성을 이해하는데 기여할 수 있으리라 판단된다.

2. Materials and Methods

2.1 실험재료

촉매 제작에 사용한 palladium(II) chloride (PdCl_2 , 순도 99%), indium(III) nitrate hydrate (In_2O_3 , 순도 99.999%), aluminum chloride hexahydrate ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 순도 99%), 몬모릴로나이트(montmorillonite, K-10, 이하 MK10)는 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 질산성질소 농도분석에 사용된 sodium nitrate(순도 98%)는 삼전순약, sodium nitrite(순도 $\geq 97\%$), octylamine(순도 99%), methanol(순도 $\geq 99.9\%$), formic acid(순도 $\geq 95\%$)은 각각 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 필터링을 위한 Econofiltr 주사기 필터는 Agilent Technology로부터 구매하였다. 또한 모든 용액 제조 및 실험에서는 Branstead Nanopure (Thermo Scientific)에 의해 제조된 초순수 ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 사용하였다. 인공지하수는 초순수에 NaNO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , MgCl_2 를 혼합하여 농도가 각각 0.42 mM, 0.30 mM, 0.24 mM, 0.22 mM 되도록 제조하였다. 실험에 사용된 질소, 수소가스는 한미가스 테크로부터 구매하였다.

2.2 담체 제조

Al 층간가교 몬모릴로나이트 K-10(이하 Al-MK10)는 Kar and Mishra (2016) 방법을 응용하여 MK10을 활용하여 제작하였다. 간단히 제조 방법에 대해 기술하면 우선 0.5 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액 0.2 L를 튜브연동식 펌프(peristaltic pump)를 활용하여 0.25 M NaOH 용액 0.8 L에 한 방울씩 떨어뜨리면서 혼합하였다. 이때 0.25 M NaOH 용액의 온도는 60 °C를 유지하고, 자석교반기(magnetic stirrer, PC-420, Corning)를 활용하여 지속적으로 교반하였으며, 혼합 완료 후 상온에서 24시간 이상 교반하여 OH/Al의 몰 비가 2가 되는 Keggin cation인 $(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$ 을 만들었다.

MK10 시료는 5 g을 증류수 0.5 L에 넣고 상온에서 4시간 이상 교반하여 물속에 균질하게 분산시켰다. 충분히 교반된 MK10 용액(60 °C) 0.5 L에 먼저 제조한 Keggin cation 0.5 L를 한 방울씩 떨어뜨리면서 혼합하였으며, 혼합 후 상온에서 17시간 이상 자석교반기를 활용하여 지속적으로 교반하였다. 반응 완료 후 불필요한 이온을 제거하기 위하여 침전물을 증류수로 전기전도도가 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지 세척하였다. 세척 후 시료는 110 °C에서 건조 후 튜브형 전기로를 활용하여 500 °C에서 2시간 동안 열처리하였

다. 위 과정을 거쳐 만들어진 Al 층간가교 몬모릴로나이트는 Al-MK10으로 명명하였다.

2.3 촉매 제조

촉매 제작을 위하여 0.1 M HCl 용액 3 mL에 palladium chloride (PdCl_2)와 indium nitrate hydrate ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)를 담체 무게 대비 Pd과 In의 무게가 각각 5.00%와 0.65%가 되도록 용해시켰다. 제조된 용액은 담체(e.g., MK10, Al-MK10)에 함침법(incipient wetness method)을 통해 Pd과 In을 담지시켰다. 제조된 촉매는 50 °C 오븐에서 6-10시간 건조시킨 후, N_2 환경하 120 °C에서 3시간 동안 소성시켰고, H_2 환경하 120 °C에서 1시간 동안 환원 처리 후, 촉매를 사용시까지 상온에서 데시케이터(desiccator)안에 보관하였다.

2.4 촉매의 물리·화학적 특성 분석

촉매의 입자 결정구조는 기초과학지원연구원 대구센터 다목적 x-선 회절분석기(multi-purpose x-ray diffractometer, Philips X'pert PRO)를 이용하여 분석하였다. X-선은 Cu K α 광원으로 40 kV, 25 mA 조건으로 1.5-40° 범위를 0.02° 간격, 1분당 2° 속도로 스캔하였다.

촉매의 비표면적 및 공극분포는 기초과학지원연구원 전주센터에서 ASAP 2010과 ASAP 2420 (Micromeritics)를 이용하여 질소가스 흡-탈착 분석을 실시하였다. 분석에 앞서 시료는 수분을 제거하기 위하여 1시간 이상 250 °C로 가열하여 전처리하였고, 비표면적은 BET 방식으로 계산하였다.

입자의 크기 및 형상은 기초과학지원연구원 서울센터에서 투과전자현미경(Transmission electron microscopy)을 통해 관찰하였고 에너지 분산형 x선 분광법(Energy dispersive x-ray spectrometer)을 통해 촉매의 원소 성분 및 분산 형태를 관찰하였다.

촉매 표면을 구성하는 원소의 화학적 구성과 각 성분의 산화 상태는 기초과학지원연구원 부산센터에서 x-선 광전자 분광 분석(X-ray photoelectron spectrometer)을 통해 관찰하였다. Al-K α 광원(1486.6 eV)을 적용하였고, 모든 결합 에너지는 C1s (284.6 eV)를 이용하여 보정하였다.

촉매의 작용기 분석은 Universal ATR sampling accessory를 부착한 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR, PerkinElmer)를 활용하여 분석하였다. 약 5 mg의 고형물과 400 mg의 브롬화칼륨(KBr)을 절구와 사발을 사용하여 각각 부드럽게 간 후, 균일하게 혼합하고 분석하였다. 스펙트럼은 4,000 cm^{-1} 부터 400 cm^{-1} 까지 구간을 4 cm^{-1} 해상도로 500회 스캔하여 획득하였다.

촉매의 point of zero charge (PZC)는 20 °C 질소환경 하에서 0.1 M NaNO_3 용액을 이용하여 측정하였다. 실험을 위하여 0.1 M NaNO_3 용액은 0.1 M HNO_3 와 0.1 M NaOH를 이용하여 pH를 XL20 (Fisher Scientific) pH 미터를 활용하여 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7로 조정하였다. 이때 0.1 M NaNO_3 용액은 질소가스를 폭기하여 pH 변화에 영향을 미칠 수 있는 가스상 물질들을 제거하였다. 실험을 위하여

시료 0.2 g을 50 mL vial에 넣고 준비된 각각의 pH 용액으로 vial을 채웠다. 시료는 상온 환경에서 교반기(Glas-Col)를 활용하여 약 1주일 동안 교반하여 평형에 이르게 하였다. 반응 완료 후 시료는 질소로 충전된 glove box (Jisico) 안에서 평형 도달 후 pH를 동일한 pH 미터를 활용하여 측정하였다. 초기 용액 pH와 평형 도달 후 용액 pH를 측정하고 그 차이를 그래프로 도시하여, 초기 용액 pH와 평형 후 용액 pH 차가 0이 되는 지점을 PZC로 결정하였다.

촉매의 질산성질소에 대한 흡착실험은 20 °C 질소환경 하에서 100 mg/L NaNO₃ 용액을 이용하여 측정하였다. 시료 0.2 g이 든 50 mL vial에 NaNO₃ 용액을 충전시키고, 2일 이상 교반기를 활용하여 교반 한 후 용액 속의 NO₃ 농도 변화를 HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Agilent technologies 1200 series)를 활용하여 측정하였고, 용액 속에 존재하는 초기의 질산성질소 양과 평형 후 질산성질소 양의 차이를 계산하였다.

2.5 질산성질소 환원 실험

질산성질소의 분해 실험은 회분식 반응기를 이용하여 실시하였으며 구체적인 실험조건은 Table 1과 같다. 네개의 주입부를 가진 등근바닥 플라스크에 증류수(혹은 인공 지하수)와 약 0.3 g의 촉매를 혼합한 후 magnetic stir bar와 plate (PC-420, Corning)를 이용하여 균질하게 혼합하였다. 이때 수소가스를 약 240 mL/min으로 15분 이상 fritted diffuser를 통해 주입하여 촉매를 환원시키고, 용액 내에 존재하는 산소 등을 제거하였다. 질산성질소 분해 실험 동안 수소가스를 동일한 유량으로 지속적으로 공급하였고, 수소 부족으로 인한 질산성질소 분해 활성도 저하는 없는 것을 확인하였다. 실험에 필요한 pH는 0.4 M HCOOH를 적정기(TitraLab AT1000 Series, HACH)를 이용하여 조성하였고, 환원 실험 중에도 일정한 pH를 유지하였다. 질산성질소는 NaNO₃의 초기 농도가 2.2 mM이 되는 양을 반응기 주입부를 통해 주입하였다. 용액 속 질산성질소의 분해를 관찰하기 위해 반응시간 동안 2 mL의 시료를 5 mL plastic syringe (NORM-JECT)를 이용하여 5-10분 간격으로 채취하고 0.45 µm pore size syringe 필터(Econofiltr PVDF, Agilent Technologies)로 여과한 후 시료를 HPLC를 사용하여 분석하였다. 분석용 칼럼은 ZORBAX Eclipse Plus C18 (4.6 × 250 mm, 5 µm, Agilent technologies)을 사용하였고, 운반용매는 0.01 M octylamine 용액과 메탄올을 85% : 15%로 혼합하여 사용

하였으며, 이때 운반용매의 유속은 0.4 mL/min이었다. 시료는 autosampler용 syringe를 사용하여 10 µL 주입하였으며, 질산성질소와 분해산물인 아질산성질소는 photo-diode array detector를 사용하여 213 nm 파장에서 측정하였다. 질산성질소의 중간 분해산물로 예상되는 아질산성질소는 표준액을 동일한 조건에서 HPLC로 분석하여 반응도중 검출되는 중간 분해산물의 크로마토그래피 상의 체류시간과 비교하여 확인하였다. 질산성질소의 환원과정에서 발생하는 암모니아성질소는 Salicylate method (DR 6000, HACH)를 사용하여 측정하였다. 질산성질소 환원 실험간 촉매의 안전성을 평가하기 위하여 반응 후 용액 속에 녹아있는 Pd를 ICP-OES (PerkinElmer, Optima 7000 DV)를 이용하여 측정하였다. 동일한 조건에서 실험은 2회 실시하였으며 각 실험의 평균값을 분석하였다.

3. Results and Discussion

Fig. 1은 MK10, Al-MK10 그리고 이 담체에 Pd와 In을 담지한 촉매 (MK10 Pd/In, Al-MK10 Pd/In)의 XRD 정보를 나타낸다. 모든 시료에서 0.99 nm (peak at 2θ = 8.9°)의 몬토릴로나이트 회절선이 나타나고, 기타 피크 특성은 Salem et al. (2014)와 유사하다. Al-MK10 시료에서는 1.94 nm (peak at 2θ = 4.6°)에서 다소 폭이 넓은 피크가 관찰되

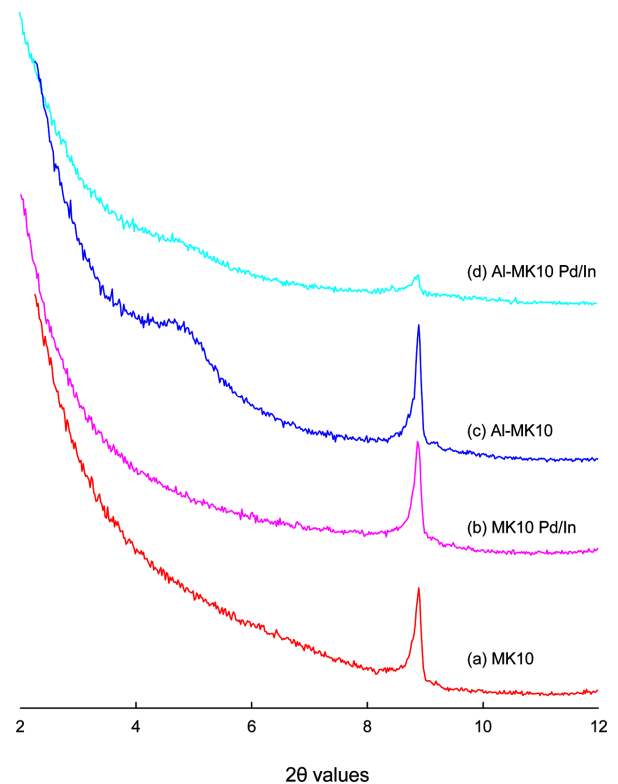


Fig. 1. XRD patterns of (a) montmorillonite K-10, (b) 5%Pd-0.65%In on montmorillonite K-10, (c) aluminum pillared montmorillonite K-10, and (d) 5%Pd-0.65%In on aluminum pillared montmorillonite K-10.

Table 1. The experimental conditions for the reduction of nitrate in aqueous solution

Experimental conditions
Reaction temperature 293 K
Operating pressure 1 atmosphere
Catalyst concentration 1 g/L
Nitrate initial concentration 2.2 mM
Reaction volume 0.3 L
H ₂ flow rate 0.24 L/min
HCOOH concentration 0.4 M

며, 층간가교 물질인 알루미늄에 의한 팽창에 기인하는 것으로 판단된다. Al-MK10 Pd/In에서 0.99 nm (peak at $2\theta = 8.9^\circ$) 회절선이 다른 시료에 비해 피크 크기가 작게 나타나는데, 이는 Al-MK10 시료에 Pd/In 담지 과정에서 z 방향의 층상배열 구조가 교란되었기 때문인 것으로 판단된다(Kar and Mishra, 2016, Hwang et al., 2002). 낮은 농도 때문에 분석한 2θ 범위의 모든 시료에서 Pd와 In 관련 피크는 관찰되지 않았다.

Table 2와 Fig. 2는 촉매의 비표면적과 평균 공극의 크기를 나타낸다. MK10은 알루미늄 가교반응 과정을 통해 BET 비표면적이 209.7 m²/g에서 146.8 m²/g로 감소하였으나, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 흡착 분석에 따른 평균 공극크기는 크게 변하지 않았다. Al 가교반응은 몬모릴로나이트의 층간 간격을 확대시켜 비표면적을 증가시키는 원인이 되기도 하지만, 일부 공극을 가교반응 물질인 알루미늄으로 채워 비표면적을 감소시킨다. Molu and Yurdakoc (2010)은 Al 가교반응을 통해 몬모릴로나이트 K-10의 비표면적이 197 m²/g에서 130.5 m²/g로 감소함을 보고하였고, Swirk et al. (2017)도 Al 가교반응을 통해 몬모릴로나이트 K-30의 비표면적이 212 m²/g에서 151 m²/g로 감소함을 보고하였다. Pd/In 금속의 담지과정도 촉매 전체의 비표면적

을 MK10의 경우 209.7 m²/g에서 194.2 m²/g, Al-MK10의 경우 146.8 m²/g에서 76.8 m²/g로 각각 감소시켰다. 담지한 금속들이 담체의 공극을 메워서 비표면적이 감소하는 것으로 판단된다. Pizarro et al. (2015)은 벤토나이트에 금속촉매를 담지할 경우 비표면적이 감소함을 보고하였고, Kim et al. (2013)도 유사한 결과를 보고하였다. 하지만, Zuo and Zhou (2006)는 Al 혹은 Al/Ce 가교반응 과정을 통해 사용한 몬모릴로나이트의 비표면적이 63.6 m²/g에서 238.8 m²/g로 증가하였다고 보고하여 본 결과와 대조된다. 본 실험과 기존 연구사례의 가교반응에 따른 비표면적의 변화가 상이한 이유는 실험에 사용한 몬모릴로나이트의 종류와 초기 비표면적이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

투과전자현미경 사진과 TEM 영상으로부터 관측한 Al-MK10 Pd/In 시료의 팔라듐 입자는 2.4 ± 0.6 nm (n = 87) 크기로 비교적 균일한 분포 특성을 나타낸다. Kim et al. (2016)은 Pd-Cu를 이온교환수지에 담지한 촉매를 제작하였는데, TEM으로 관찰한 Pd-Cu의 입자 크기는 2.0~4.5 nm로 유사한 결과를 보였다. MK10 Pd/In에서도 팔라듐 입자는 2.0 ± 0.6 nm (n = 34) 크기로 분포하여 알루미늄 가교반응이 촉매 금속 크기 분포에 미치는 영향은 미미하였다. 이는 가교반응한 점토광물 지지체에서 가교반응 전보다 현

Table 2. BET specific surface area and average pore diameter of samples

Sample	BET specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Sample	BET specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)
MK10	209.7	5.8	MK10 Pd/In	194.2	5.9
Al-MK10	146.8	5.6	Al-MK10 Pd/In	76.8	7.0

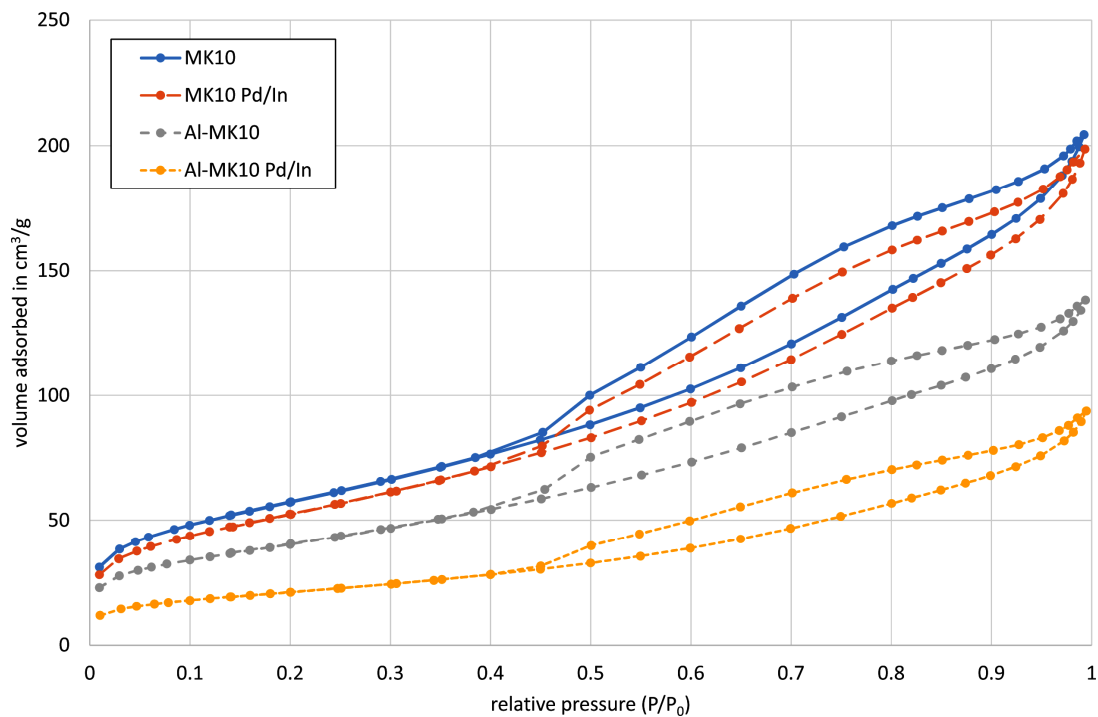


Fig. 2. Nitrogen sorption or desorption and average pore diameter of MK10, MK10 Pd/In, Al-MK10, and Al-MK10 Pd/In.

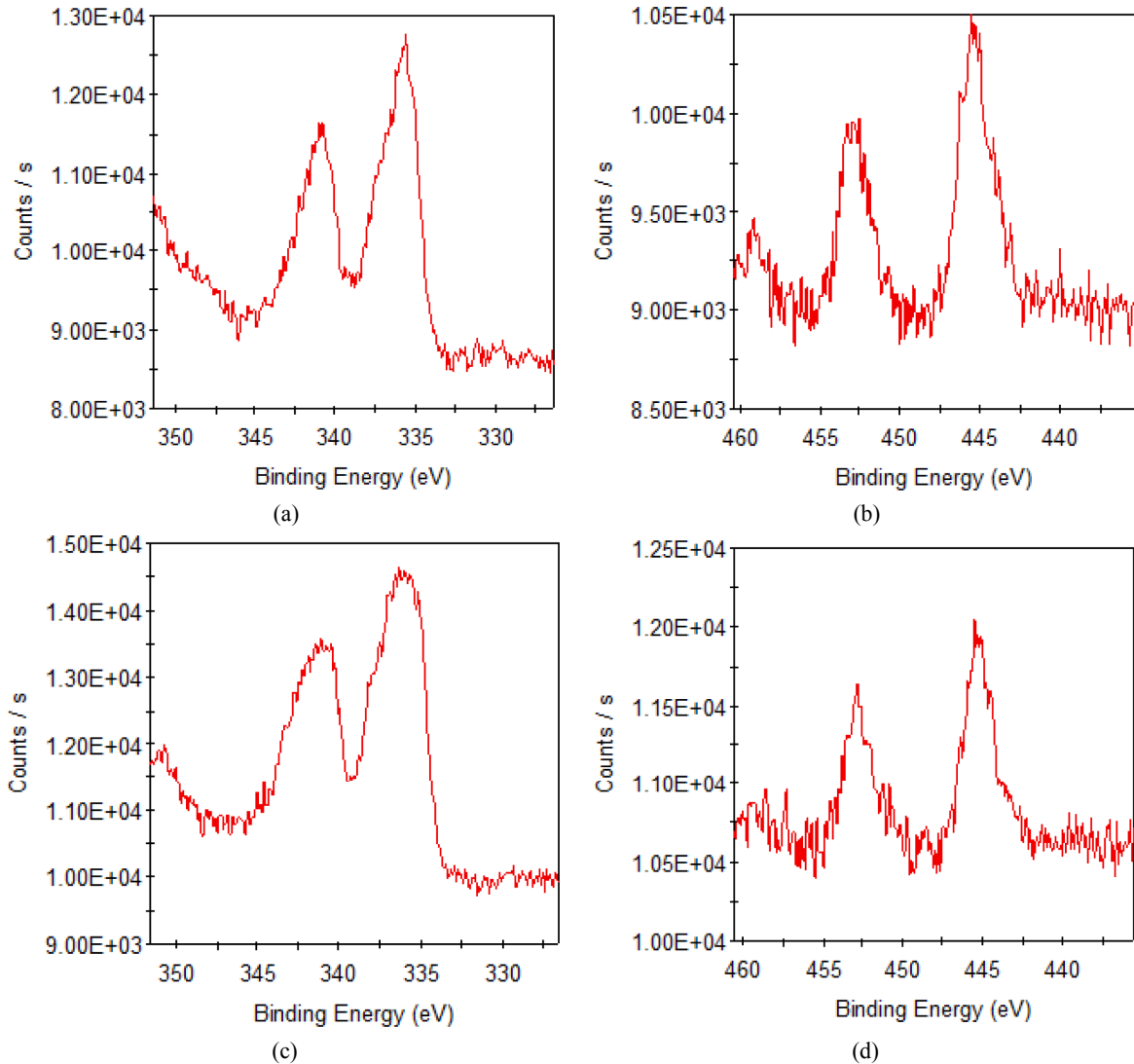


Fig. 3. XPS signals of (a) Pd_{3d} (b) In_{3d} of MK10 Pd/In and (c) Pd_{3d} (d) In_{3d} of Al-MK10 Pd/In.

Table 3. The relative compositions of major elements (e.g., Si, Al, Pd, In) of MK10 Pd/In and Al-MK10 Pd/In measured by EDX and XPS

Sample	TEM EDX (%)				XPS (%)			
	Si	Al	Pd	In	Si	Al	Pd	In
MK10 Pd/In	87.2	9.7	2.7	0.4	81.4	17.1	1.2	0.3
Al-MK10 Pd/In	67.8	26.2	5.4	0.6	71.6	26.6	1.6	0.2

저히 작은 크기의 Pd-Cu 입자를 관찰한 Rao and Mishra (2007)의 결과와 대비된다.

Fig. 3은 동일한 조건에서 측정된 MK10 Pd/In과 Al-MK10 Pd/In의 Pd_{3d}과 In_{3d} 전자의 core level 결합에너지를 나타낸다. 측정된 두 시료의 결합에너지 피크 모양은 유사하게 나타나지만, Al-MK10 Pd/In 시료에서 동일한 실험 조건하에서 보다 높은 강도의 결합에너지 피크가 나타난다. 이는 Al 층간가교에 의해 Pd과 In이 담체의 외부에 보다 많이 분포함을 알 수 있다.

Table 3은 MK10 Pd/In과 Al-MK10 Pd/In의 금속원소 Si, Al, Pd, In에 대한 상대적인 구성비를 EDX와 XPS를 이용

하여 측정된 결과를 나타낸다. XPS는 촉매 표면으로부터 수 nm 깊이까지의 원소 구성을, EDX는 촉매 표면으로부터 수 μm 깊이까지의 원소 구성을 나타낸다(Jeong et al., 2005). Al 가교반응은 촉매 표면과 μm 깊이에서 Al의 Si에 대한 원소 구성 비율을 증가시켰다. Rao and Mishra (2007)도 Al 가교반응으로 인해 Al/Si의 비율이 1.6배 증가한 결과를 EDX로 관찰하였다. ICP-OES로 측정된 결과 왕수로 추출한 Pd의 구성비율은 Al 가교반응 전, 후가 유사하였지만, EDX와 XPS로 측정된 Pd의 상대적인 구성 비율은 촉매 표면보다는 표면으로부터 수 μm 깊이까지가 높으며, Al-MK10 Pd/In에서 MK10 Pd/In 보다 높았다.

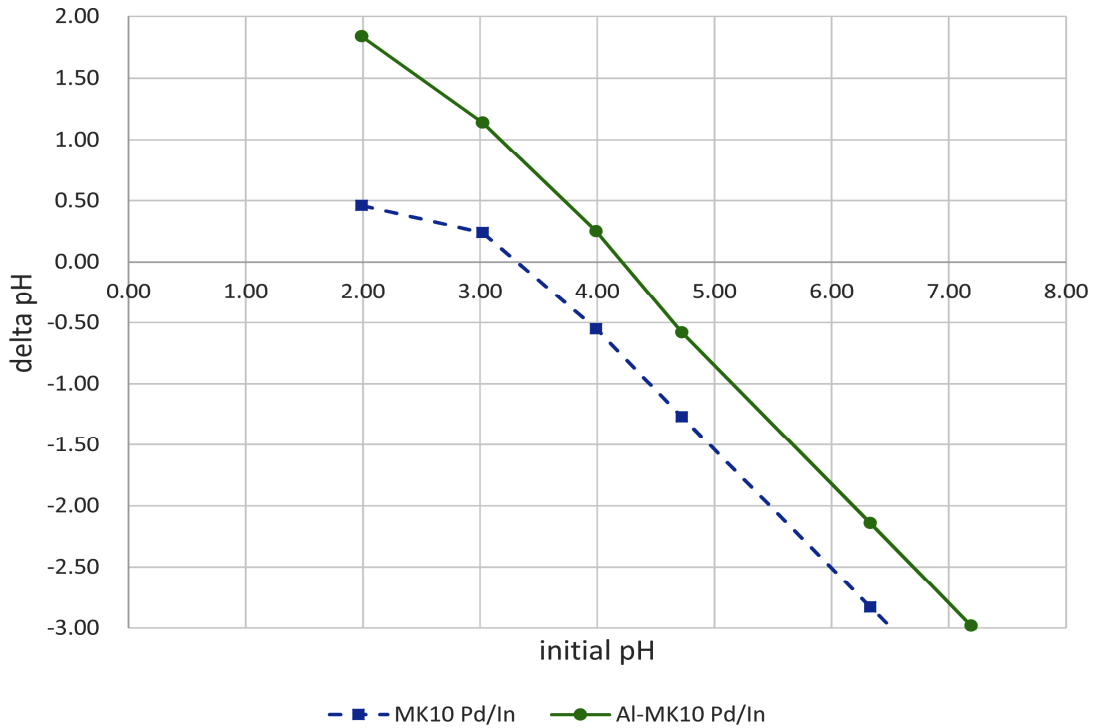


Fig. 4. Point of zero charge (PZC) of MK10 Pd/In and Al-MK10 Pd/In.

Fig. 4는 MK10 Pd/In과 Al-MK10 Pd/In의 point of zero charge (PZC)를 나타낸다. MK10 Pd/In의 PZC는 3.3을 나타내고, Al을 가교반응한 Al-MK10 Pd/In의 PZC는 4.3으로 증가하였다. 용액 조건이 pH=4.3 미만인 경우 Al-MK10 Pd/In은 양전하를 띄어 음이온인 질산성질소의 흡착을 증가시킬 수 있으며, 용액 조건이 pH=4.3 이상이라도 Al-MK10 Pd/In이 MK10 Pd/In과 비교하여 상대적으로 높은 질산성질소의 흡착 능력을 나타낼 수 있을 것이다. NaNO₃ 용액 (1.17 mM, pH=7)을 이용한 NO₃⁻ 흡착실험 결과 Al-MK10 Pd/In의 Kd값은 12 L/kg로 MK10 Pd/In의 Kd값 6 L/kg 보다 증가하였다. 이 결과는 Al 가교반응을 통해 담체의 전하분포가 변화되어 NO₃⁻의 흡착 능력 증가로 이어진 것으로 판단된다.

Fig. 5는 MK10, Al-MK10 그리고 이 담체에 Pd와 In을 담지한 촉매 (MK10 Pd/In, Al-MK10 Pd/In)의 FTIR 정보를 나타낸다. 파수 470, 530, 802, 1,058, 1,630 cm⁻¹에서 피크가 관찰되고, Al 가교반응 후 470, 530, 1,058 cm⁻¹에서 파의 흡수 강도가 약해졌지만, 담체에 Pd와 In 담지에 따른 FTIR 피크 변화는 크지 않았다. 몬모릴로나이트에서 470 cm⁻¹은 Si-O-Si 결합, 530 cm⁻¹은 Si-O-Al 결합, 그리고 1,058 cm⁻¹은 Si-O 결합을 나타낸다(Dancova et al., 2014, Holtzer et al, 2011). Al 가교반응으로 Si-O의 결합 강도가 약해진 것으로 판단되나, 다른 부분에서 피크의 현저한 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 6은 서로 다른 pH와 서로 다른 이온 강도 하에서 MK10 Pd/In와 Al-MK10 Pd/In의 질산성질소의 분해 반응을 나타낸다. 증류수 환경 및 인공지하수 환경하에서 질산

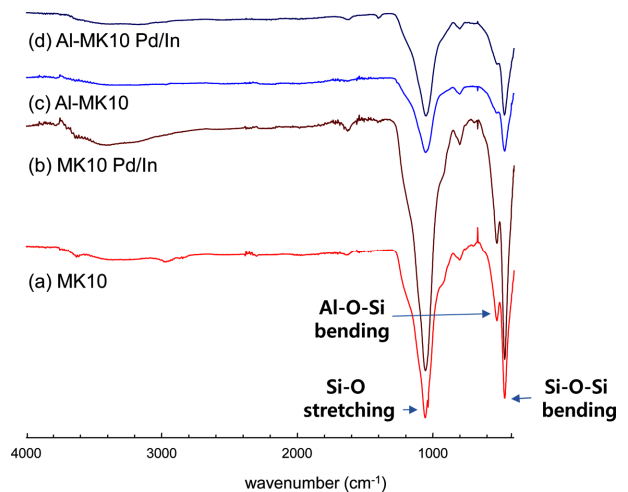


Fig. 5. Fourier transformation infrared spectroscopy of (a) montmorillonite K-10, (b) 5%Pd-0.65%In on montmorillonite K-10, (c) aluminum pillared montmorillonite K-10, and (d) 5%Pd-0.65%In on aluminum pillared montmorillonite K-10.

성질소는 모두 분해되었고, 인공지하수 환경에서 보다 증류수 환경하에서 분해 속도가 빨랐으며, 용액의 pH가 낮은 산성(pH=3~5) 환경에서 중성(pH=7)에서 보다 분해 속도가 빨랐다. 상대적으로 높은 pH (i.e., pH=7)에서는 낮은 pH (i.e., pH=3)와 비교하여 촉매 표면에 질산성질소 분해과정에서 발생하는 OH⁻ 이온이 축적되어 질산성질소의 환원을 방해하는 것으로 판단된다(Rao and Mishra, 2007).

Fig. 7은 증류수 및 인공지하수 환경 및 서로 다른 pH

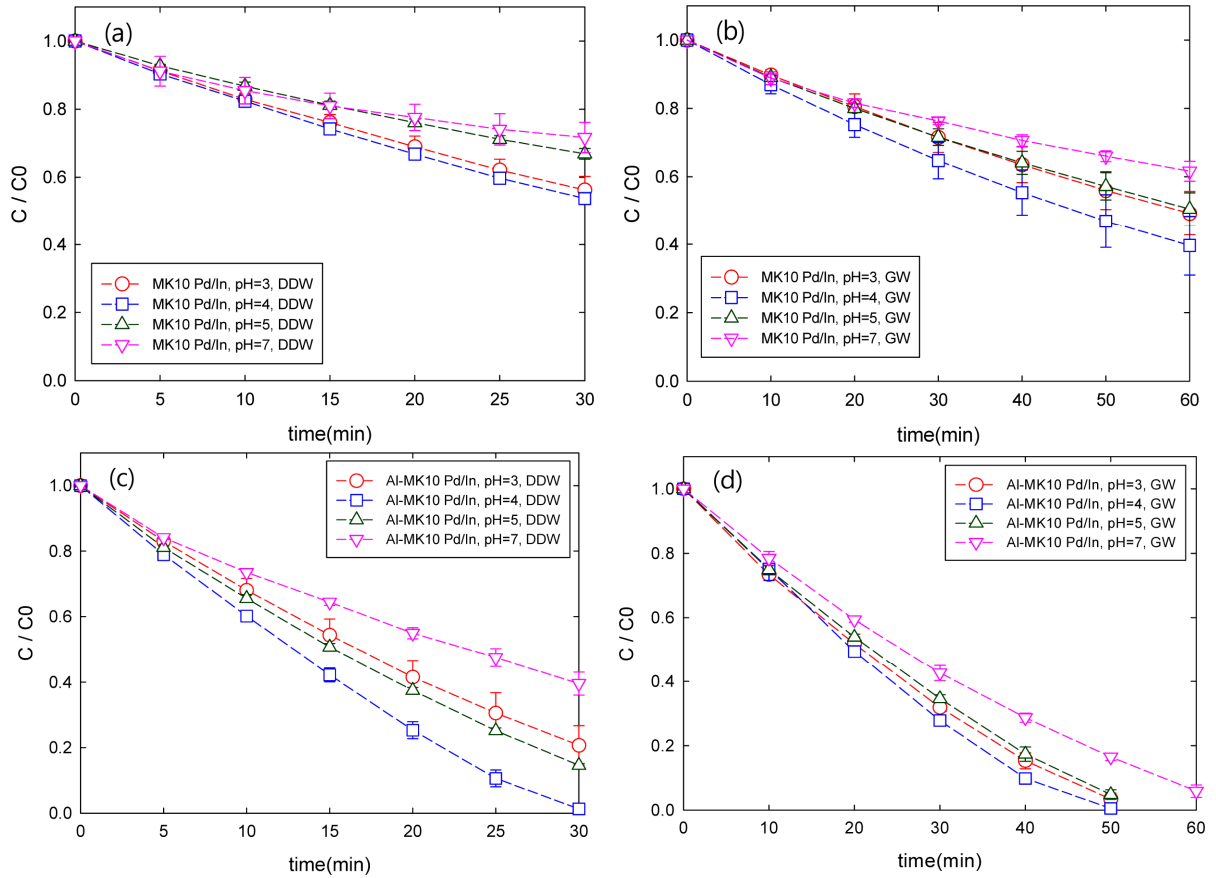


Fig. 6. Reduction rates of nitrates with (a) MK10 Pd/In in distilled deionized water (DDW), (b) MK10 Pd/In in artificial groundwater (GW), (c) Al-MK10 Pd/In in DDW, and (d) Al-MK10 Pd/In in GW with different pH conditions.

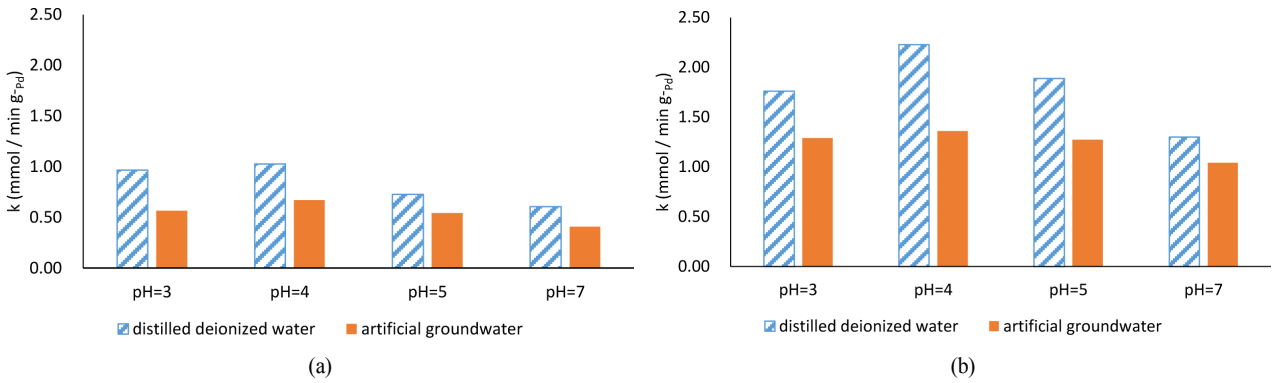


Fig. 7. Reduction rates of nitrates with (a) MK10 Pd/In and (b) Al-MK10 Pd/In in different pH conditions.

조건에서 질산성질소의 분해율을 나타낸다. 질산성질소의 분해율은 0.4~2.2 mmol/min g_{Pd} 분포를 보였다. Al-MK10 Pd/In 촉매를 사용할 때 증류수 환경 하에서는 pH 3~5 사이의 반응 속도는 1.7~2.2 mmol/min g_{Pd} 으로 MK10 Pd/In 촉매를 사용하였을 때 0.7~1.0 mmol/min g_{Pd} 보다 약 2배 정도 효율이 증가하였으며, 인공지하수 환경하에서도 반응 속도가 각각 1.2~1.4 mmol/min g_{Pd} , 0.5-0.6 mmol/min g_{Pd} 로서 Al 가교반응으로 약 2배 촉매의 효율이 증가하였다.

중성 환경(pH = 7)에서도 Al-MK10 Pd/In 촉매를 사용할

때 증류수 환경 하에서 반응 속도는 1.3 mmol/min g_{Pd} 으로 MK10 Pd/In 촉매를 사용하였을 때 0.6 mmol/min g_{Pd} 보다 약 2배 정도 효율이 증가하였으며, 인공지하수 환경하에서도 반응속도가 각각 1.0 mmol/min g_{Pd} , 0.4 mmol/min g_{Pd} 로서 약 2배 촉매의 효율이 증가하였으나 산성 환경 (pH 3~5) 대비 반응속도는 저하되었다.

위 결과는 Al을 가교반응한 벤토나이트에 담지한 두 가지 금속 촉매(5%Pd-2.5%Cu, 5%Pd-2.5%Sn, 5%Pd-2.5%In)를 사용한 Pizarro et al. (2015)의 결과 0.5~1.9 mmol/min

g_{pd} , 5%Pd-1.5%Sn on SiO₂를 사용한 Garron and Epron (2005)의 결과 0.2~1.8 mmol/min g_{pd} 등에 비해 다소 향상되었다. Al-MK10 Pd/In의 질산성질소 분해 활성도가 MK10 Pd/In에 비해 증가한 것은 촉매 표면으로부터 수 μ m 깊이까지 Pd의 상대적 분포가 높은 것이 그 원인의 일부로 찾을 수 있다.

Fig. 8은 질산성질소 분해 과정에서 발생하는 암모니아성 질소의 양을 나타낸다. 질산성질소의 분해 산물로는 질소가스, 암모니아성질소가 모든 시료에서 검출되었고, 아질산성질소는 pH=7인 일부 시료에서 검출되었다. 암모니아성질소의 경우 그 발생량이 인공지하수에 있는 질산성질소 분해 시에 증류수에 있는 질산성질소 분해 시 보다 많았으며, Al-MK10 Pd/In 촉매를 사용할 때에 MK10 Pd/In을 사용할 때 보다 많이 나타났다. Fig. 9는 분해된 질산성질소 대비 생성된 암모니아성질소의 비율을 나타내는데, 반응 pH가 낮을수록 그리고 질산성질소 분해가 증류수 환경에서 일어날 때 그 비율이 적었으나, Al 가교반응에 따른 차이는 크지 않았다.

포름산에 의한 pH 조절 결과 낮은 pH에서는 분해되는 질산성질소 대비 생성되는 암모니아성질소의 비율이 감소함을 나타낸다. Pizarro et al. (2015)는 CO₂를 추가하여 용액의 pH를 산성으로 유지함에 따라 암모니아성질소에 의한 촉매의 활성도 저하를 방지하였다. 암모니아성질소는 모든 실험조건에서 발생하였지만, 아질산성질소의 경우 그 발생

량이 pH=7 조건에서 다른 조건에 비해 높았고, pH가 낮을 경우 분해되어 거의 발견되지 않았다. Garron and Epron (2005)은 포름산이 존재하는 질산성질소의 환원 반응 시 낮은 pH 때문에 아질산성질소는 발생하지 않음을 보고하였다.

Fig. 10은 질산성질소 분해 반응 후 측정된 용액의 Pd 농도를 나타낸다. MK10 Pd/In을 사용하여 증류수 환경에서 질산성질소 분해 시 Pd의 용출은 약 1.2 mg/L에 이르며, Al-MK10 Pd/In을 사용 시 용출은 0.1 mg/L로 감소되어 Al 가교반응이 담체 상 Pd의 안정화에 기여하는 것으로 판단된다. 또한 인공지하수 환경에서는 질산성질소 분해 반응 후 용액의 Pd 농도가 측정되지 않아서 용액의 이온농도가

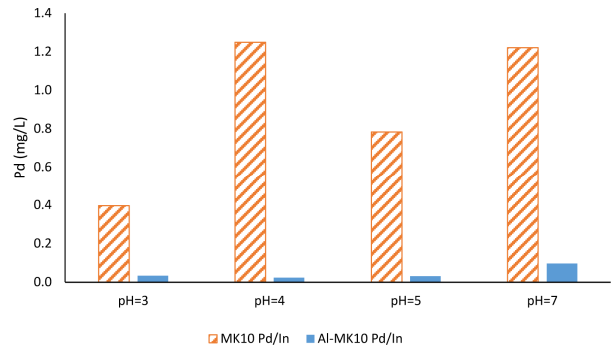


Fig. 10. The concentration of palladium in water after nitrate reduction using distilled deionized water.

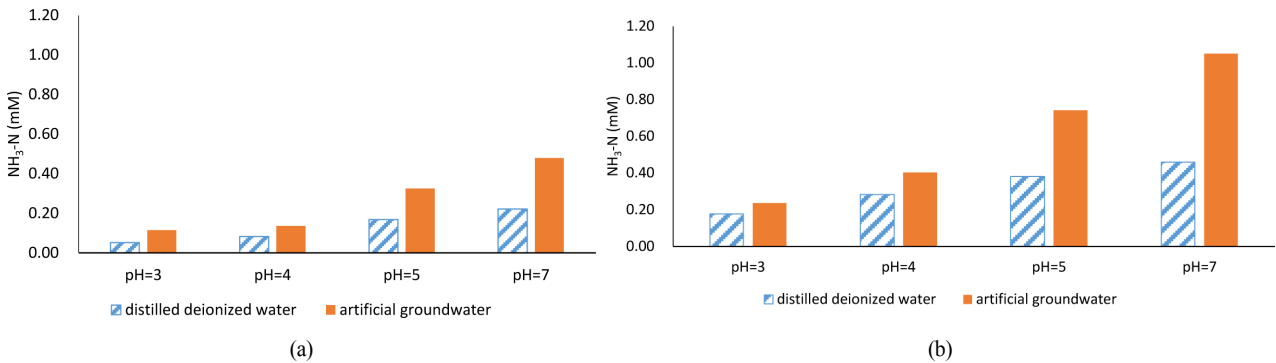


Fig. 8. Ammonium produced during reduction of nitrates with (a) MK10 Pd/In and (b) Al-MK10 Pd/In in different pH conditions.

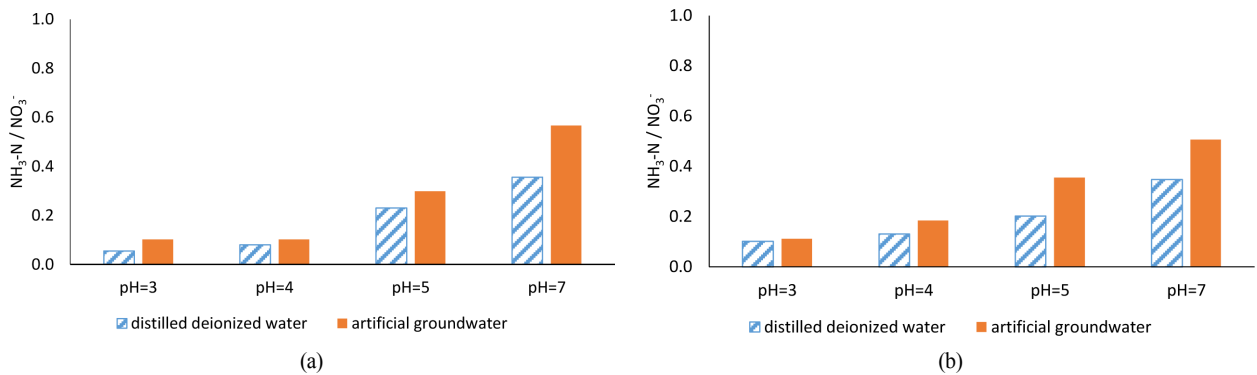


Fig. 9. The ratios of ammonium produced to degraded nitrates with (a) MK10 Pd/In and (b) Al-MK10 Pd/In in different pH conditions.

Pd의 용출에 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

4. Conclusion

Al 가교반응을 거친 Al-MK10은 MK10에 비해 비표면적 및 공극부피가 감소되었고, 이들 담체에 Pd/In을 담지하는 과정에서도 담체의 비표면적 및 공극부피가 감소되었다. 하지만 Al-MK10 Pd/In은 MK10 Pd/In에 비해 Al/Si의 비율, PZC, 질산성질소에 대한 흡착능력, 그리고 촉매 표면으로부터 수 μm 깊이까지 Pd 및 In의 분포비를 증가시켰다. Al 가교반응과 Pd/In 담지가 MK10의 작용기에 미치는 영향은 크지 않았다.

Al-MK10 Pd/In의 질산성질소 분해율은 상온 대기압 조건에서 MK10 Pd/In 대비 약 2배를 나타냈다. Al 가교반응의 영향으로 나타난 Al/Si의 비율, Pd/In의 담체 내 분포 특성이 영향을 미친 것으로 판단된다. 두 촉매 모두 분해율이 산성조건(pH=3-5) 증류수 환경에서 실험할 때 중성조건(pH=7) 인공지하수 환경에서 실험할 때 보다 높았다. 질산성질소의 분해산물로 생성되는 암모니아성질소는 분해율이 높은 조건에서 많이 생성되었으며, 두 촉매의 생성된 암모니아성질소 대비 분해된 질산성질소의 비율은 유사하였다. 증류수 환경 하에서 질산성질소 분해 반응 후 용액에서 Pd의 용출이 측정되었으며 그 양은 MK10 Pd/In 이 Al-MK10 Pd/In 대비 많았다. 또한 인공지하수 환경 하에서는 Pd의 용출이 측정되지 않아 담체의 Pd과의 결합력, 용액의 이온 농도 등이 Pd의 용출에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Al 가교반응으로 Al-MK10 Pd/In의 MK10 Pd/In의 상온 대기압 환경 하 질산성질소 분해율을 현저히 향상되었으며, 분해된 질산성질소 대비 부산물로 형성되는 암모니아성질소의 비율은 유사하였다.

Acknowledgement

이 연구는 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2016R1D1A1B03930151).

References

- Bhatnagar, A. and Sillanpaa, M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493-504.
- Chaplin, B., Reinhard, M., Schneider, W., Schth, C., Shapley, J., Strathmann, T., and Werth, C. (2012). Critical review of Pd-based catalytic treatment of priority contaminants in water, *Environmental Science & Technology*, 46(7), 3655-3670.
- Dankova, Z., Mockovciakova, A., and Dolinska, S. (2014). Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite, *Desalination and Water Treatment*, 52, 5462-5469.
- Gao, Z., Zhang, Y., Li, D., Werth, C., Zhang, Y., and Zhou, X. (2015). Highly active Pd-In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction, *Journal of Hazardous Materials*, 286, 425-431.
- Garron, A. and Epron, F. (2005). Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water, *Water Research*, 39(13), 3073-3081.
- Holtzer, M., Bobrowski, A., and Grabowska, B. (2011). Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites, *Metalurgija*, 50(2), 119-122.
- Hwang, J., Kim, N., and Lee, H. (2002). Characteristics of Al-pillared clay synthesized from bentonite and the adsorption properties for phosphate ion, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 15(4), 315-327. [Korean Literature]
- Islam, J., Singhal, N., and O'Sullivan, M. (2001). Modeling biogeochemical processes in leachate-contaminated soils: a review, *Transport in Porous Media*, 43, 407-440.
- Jeong, S., Werth, C., Jo, W., and Han, U. (2005). The properties of carbonaceous materials that control sorption capacities of hydrophobic organic contaminants, *Journal of the Geological Society of Korea*, 41(3), 437-450. [Korean Literature]
- Kar, P. and Mishra, B. G. (2016). Potential application of Pd-Ni bimetallic nanoparticles dispersed in Al-pillared clay matrix as catalyst for hydrodechlorination of chloroanilines from aqueous sources, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1962-1969.
- Kim, J., Hong, S., Kim, J., and Lee, M. (2015). Effect of preparation method for Pd/C catalysts on Pd characterization and their catalytic activity, *Applied Chemistry for Engineering* 26(5), 575-580. [Korean Literature]
- Kim, M., Chung, S., Lee, M., Lee, D., and Lee, K. (2013). Catalytic nitrate reduction in water over mesoporous silica Supported Pd-Cu catalysts, *Clean Technology*, 19(1), 65-72. [Korean Literature]
- Kim, Y., Kim, M., and Choi, M. (2016). Synergistic integration of catalysis and ion exchange for highly selective reduction of nitrate into N_2 , *Chemical Engineering Journal*, 289, 423-432.
- Krawczyk, N., Karski, S., and Witonska, I. (2011). The effect of support porosity on the selectivity of Pd-In/support catalysts in nitrate reduction, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 103(2), 311-323.
- Kumar, B., Dhakshinamoorthy, A., and Pitchumani, K. (2014). K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions, *Catalysis Science & Technology*, 4(8), 2378-2396.
- Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., and Dang, Z. (2010). Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, *Applied Clay Science*, 50, 330-336.
- Martínez, J., Ortiz, A., and Ortiz, I. (2017). State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 42-59.
- Ministry of Environment and National Institute of Environmental Research (ME and NIER). (2016). *2015 Annual Groundwater Quality Monitoring Report*. [Korean Literature]
- Molu, Z. and Yurdakoc, K. (2010). Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(1),

- 50-60.
- Pizarro, A., Molina, C., Rodriguez, J., and Epron, F. (2015). Catalytic reduction of nitrate and nitrite with mono- and bimetallic catalysts supported on pillared clays, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2777-2785.
- Prusse, U., Hahnlein, M., Daum, J., and Vorlop, K. (2000). Improving the catalytic nitrate reduction, *Catalysis Today*, 55(1), 79-90.
- Prusse, U. and Vorlop, K. (2001). Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1), 313-328.
- Rao, G and Mishra, B. (2007). Al-pillared clay supported CuPd catalysts for nitrate reduction, *Journal of Porous Materials*, 14, 205-212.
- Salem, I., El-Ghamry, H., and El-Ghobashy, M. (2014). Application of montmorillonite-Cu(II)ethylenediamine catalyst for the decolorization of Chromotrope 2R with H₂O₂ in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139(Supplement C), 130-137.
- Soares, O., Orfao, J., and Pereira, M. (2008). Activated carbon supported metal catalysts for nitrate and nitrite reduction in water, *Catalysis Letters*, 126(3-4), 253-260.
- Soares, O., Pereira, M., Orfao, J., Faria, J., and Silva, C. (2014). Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂, *Chemical Engineering Journal*, 251, 123-130.
- Swirk, K., Motak, M., Grzybek, T., Czosnek, C., and Kniaz, P. (2017). The influence of the modification of acidic montmorillonites with polyacrylamide and copper deposition on SCR-NH₃ catalytic performance, *E3S Web of Conferences*, 14, 02037.
- Varadwaj, G. and Parida, K. (2013). Montmorillonite supported metal nanoparticles: an update on syntheses and applications, *RSC Advances*, 3(33), 13583-13593.
- Zuo, S. and Zhou, R. (2006). Al-pillared clays supported rare earths and palladium catalysts for deep oxidation of low concentration of benzene, *Applied Surface Science*, 253(5), 2508-2514.