



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

팔라듐 흡착 및 촉매 활용을 위한 양이온화 리그닌 함유
재생 셀룰로오스 비드의 제조 및 특성 분석

Preparation and Characterization of
Regenerated Cellulose Beads Containing Cationized Lignin for
Palladium Adsorption and Utilization as Catalyst

2023 년 2 월

서울대학교 대학원

농림생물자원학부 환경재료과학전공

김윤진

팔라듐 흡착 및 촉매 활용을 위한
양이온화 리그닌 함유
재생 셀룰로오스 비드의 제조 및
특성 분석

지도교수 곽 효 원

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함
2022 년 12 월

서울대학교 대학원
농림생물자원학부 환경재료과학전공
김 윤 진

김윤진의 농학석사 학위논문을 인준함
2022 년 12 월

위 원 장 _____ 윤 혜 정 (인)

부위원장 _____ 곽 효 원 (인)

위 원 _____ 최 인 규 (인)

초 록

팔라듐 흡착 및 촉매 활용을 위한 양이온화 리그닌 함유 재생 셀룰로오스 비드의 제조 및 특성 분석

김 윤 진

농림생물자원학부 환경재료과학전공

서울대학교 대학원

팔라듐은 높은 촉매 활성을 가지고 있어 배터리 내 전극 및 온실가스 공정에서 촉매로서 사용되는 귀금속으로, 최근 사용량이 증가함에 따라 산업 폐수로 유출되는 양 또한 급증하고 있다. 팔라듐은 매우 희소하고 경제적 가치가 높은 금속이므로 폐수로부터 팔라듐을 다시 회수하고 재사용하는 기술이 지속적으로 연구되고 있다.

본 연구에서는 팔라듐에 대한 흡착능이 우수하면서 친환경 촉매로 업사이클링 이용이 가능한 리그노셀룰로오스 기반 흡착 소재를 제조하였다. 우선 흡착 소재의 가장 기본적인 성능인 팔라듐에 대한 흡착 성능을 부여하고자 리그닌을 폴리에틸렌이민을 사용하여 양이온화 개질하였다. 이때 효율적인 표면 개질을 위한 최적의 폴리에틸렌이민의 농도를 선정하였다. 최적의 조건에서 리그닌의 양이온화 공정을 수행한 결과, 가공 전 크라프트 리그닌에 비해 팔라듐에 대한 흡착 성능을 6배 향상할 수 있었다. 제조한 양이온화 리그닌을 셀룰로오스 용해-재생 공정에 도입하여 비드 형태로 가공함으로써 오염수로부터 흡착제 회수 및 재사용을 용이하게 하였다. 친환경 수용액 공정으로 용해한 셀룰로오스 용액과 양이온화 리그닌을 혼합하였고, 물리적인 교반에도 안정적으로 형태를 유지하는 비드 형태의 흡착 소재를 제조하였

다. 또한, 천연 가교제인 시트르산을 사용한 가교 반응을 통해 산성, 중성, 그리고 염기성의 모든 pH 조건에서의 비드의 수분 환경 안정성을 확보하였다. 이렇게 제조한 양이온화 리그닌 함유 재생 셀룰로오스 비드는 실체현미경, FE-SEM, FTIR, XPS, 원소질량분석기 등의 분석 기기를 이용하여 형태학적, 이화학적 특성을 분석하였다.

제조한 양이온화 리그닌 함유 재생 셀룰로오스 비드의 흡착 소재로서의 기능을 평가하기 위하여 pH, 초기 농도, 흡착 시간에 따른 팔라듐 흡착 성능을 측정하였다. 그 결과, 양이온화 리그닌 함유 재생 셀룰로오스 비드의 팔라듐에 대한 최대 단층 흡착 용량은 212.5 mg/g로 나타났다. XPS를 이용한 비드의 표면 원소 분석으로 정전기적 인력이 흡착의 주된 동력임을 확인하였다. 이어서 등온 흡착, 흡착 동역학 분석을 수행하였고, 양이온화 리그닌 함유 재생 셀룰로오스 비드는 Freundlich 모델과 Pseudo-second order에 더 적합한 흡착 거동을 보였다.

양이온화 리그닌 함유 재생 셀룰로오스 비드로 회수한 팔라듐을 촉매로서 재사용하기 위하여 비드를 환원 처리함으로써 비드의 Pd(II)를 Pd(0)로 전환하였다. 환원 후 비드 표면 및 내부에 존재하는 Pd(0)은 성공적으로 수소화 반응을 촉진하여 98%의 전환률로 4-NP를 4-AP로 환원하였다. 또한, 간단한 수세 과정 후 5회 재사용하였을 때 96% 이상의 전환률을 유지하며 높은 재사용 촉매 효율을 나타내었다.

본 연구는 리그닌의 양이온화 개질을 통한 기능화 가능성과 재생 셀룰로오스를 사용한 제형화 공정 가능성을 확인함으로써 목질계 천연 고분자가 고분자 재료로서 매우 유망한 소재임을 보여주었다. 이를 통해 목질계 천연 고분자가 다양한 기능성 고분자, 특히, 환경 복원 소재로서 활용될 것이라 기대할 수 있다.

주요어 : 리그닌, 재생 셀룰로오스, 비드, 팔라듐 회수, 촉매 재사용

학번 : 2021-25171

목차

초록

목차

List of Tables

List of Figures

1. 서론.....	1
2. 문헌연구.....	4
2.1. 리그닌의 특성 및 리그닌 기반 기능성 흡착 소재.....	4
2.1.1. 리그닌.....	4
2.1.2. 리그닌 기반 기능성 흡착 소재.....	6
2.2. PEI 개질 흡착 소재.....	7
2.2.1. PEI 개질 흡착 소재의 염료 흡착 사례.....	7
2.2.2. PEI 개질 흡착 소재의 중금속 흡착 사례.....	8
2.3. 재생 셀룰로오스.....	9
2.3.1. 재생 셀룰로오스 제조 방법.....	9
2.3.2. 재생 셀룰로오스 기반 흡착제 사례.....	11
3. 재료 및 방법.....	12
3.1. 재료.....	12
3.2. 방법.....	12
3.2.1. P-Lig 제조 및 특성 평가.....	12
3.2.1.1. P-Lig 제조 조건 분석.....	12
3.2.1.2. 화학적 구조 분석.....	13
3.2.1.3. 팔라듐 흡착 성능 평가.....	13

3.2.2. P-Lig/RC 비드 제조.....	13
3.2.2.1. P-Lig/RC 비드 제조 및 가교 조건 선정.....	13
3.2.2.2. 산, 염기 안정성 분석.....	14
3.2.3. P-Lig/RC 비드 특성 평가.....	14
3.2.3.1. 형태학적 특성 분석.....	14
3.2.3.2. 화학적 구조 분석.....	15
3.2.3.3. 팔라듐 흡착 성능 평가.....	15
3.2.4. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 특성 분석.....	15
3.2.5. rPd@P-Lig/RC 비드의 팔라듐 촉매 활성 평가.....	16
3.2.5.1. 촉매 활성 평가 및 특성 분석.....	16
3.2.5.2. 촉매 재사용 성능 평가.....	17
4. 결과 및 고찰.....	18
4.1. P-Lig의 제조.....	18
4.1.1. PEI 농도에 따른 P-Lig의 이화학적 특성 분석.....	18
4.1.2. PEI 농도에 따른 P-Lig의 팔라듐 흡착 성능 평가.....	23
4.2. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 제조 및 특성 분석.....	25
4.2.1. 비드 제조 및 가교 조건 선정.....	25
4.2.2. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 형태학적 특성 분석.....	30
4.2.3. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 이화학적 특성 분석.....	35
4.2.4. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 평가.....	39
4.3. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 분석.....	41
4.3.1. P-Lig/RC 비드의 pH에 따른 팔라듐 흡착 성능 평가.....	41
4.3.2. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 및 거동 분석.....	43
4.3.3. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 기작 분석.....	50
4.4. rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 활성 평가.....	56

4.4.1. rPd@P-Lig/RC 비드의 제조	56
4.4.2. rPd@P-Lig/RC 비드의 4-NP 환원 촉매 활성 평가 및 기작 분석	58
4.4.3. rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 재사용 성능 평가	63
5. 결론	65
6. 참고문헌	68

List of Tables

Table 1. R^2 value of P-Lig/RC beads to intra-particle modeling.....	46
Table 2. Isotherm parameters of Pd(II) adsorption on P-Lig/RC beads.....	48
Table 3. Kinetic parameters of Pd(II) adsorption on P-Lig/RC beads.....	49

List of Figures

Figure 1. (A) Hardwood lignin structure, (B) main alcohol structures in lignin.·····	5
Figure 2. Scheme of hydrogen bond network in cellulose.·····	9
Figure 3. FTIR spectra of kraft lignin(KL), P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder.·····	20
Figure 4. (A) XPS total survey of KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder. (B) N 1s peaks of KL and P-Lig 4% powder.·····	21
Figure 5. (A) Atomic percent (from XPS) and (B) elemental contents (from elemental analyzer) of KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder.·····	22
Figure 6. Pd(II) removal capacity of KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder. (Initial concentration of Pd(II) = 400 mg/L, pH = 2, adsorption time = 360 min)···	24
Figure 7. Optical images of (A) cellulose solutions, (B) regenerated cellulose hydrogel, (C) mechanically stirred regenerated cellulose containing P-Lig in various ratios (P-Lig:cellulose = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100). (D) Optical images of regenerated cellulose beads containing P-Lig fabricated in various ratios (P-Lig:cellulose = 0:100, 25:75, 50:50).·····	27
Figure 8. Optical images of lignin leakage of the beads in various pH solutions (2, 4, 7, 10) after 24 h. (A) Before crosslinking, (B) after stirring in 1 wt% citric acid (CA) for 24 h, and (C) after stirring in 1 wt% CA for 24 h under 60°C. (Beads with P-Lig:cellulose ratio of 50:50 are used.)·····	28

Figure 9. Lignin leakage of the beads in various pH solutions (2, 4, 7, 10) after 24 h under various crosslinking conditions. (Beads with P-Lig:cellulose ratio of 50:50 are used.)29

Figure 10. Stereomicroscope images of (A) RC beads, and (B) P-Lig/RC beads in various magnification (12 X, 30 X).....32

Figure 11. FE-SEM images of lyophilized (A) RC beads, and (B) P-Lig/RC beads in various magnification (500 X, 10 K X).....33

Figure 12. Diameter of (A) RC beads, and (B) P-Lig/RC beads.....34

Figure 13. (A) Atomic percent (from XPS), and (B) elemental contents (from elemental analyzer) of RC beads and P-Lig/RC beads.....37

Figure 14. (A) FTIR spectra of RC beads, P-Lig/RC beads and P-Lig. (B) Zeta potential in various pH conditions of RC beads, P-Lig/RC beads and P-Lig.....38

Figure 15. Pd(II) removal capacity of RC beads and P-Lig/RC beads. (Initial concentration of Pd(II) = 400 mg/L, pH = 2, adsorption time = 360 min)40

Figure 16. Pd(II) removal efficiency of P-Lig/RC beads in various pH conditions. (Initial concentration of Pd(II) = 400 mg/L, adsorption time = 360 min)42

Figure 17. Investigation of Pd(II) removal with P-Lig/RC beads. (A) Effect of initial concentration of Pd(II) solution on Pd(II) removal capacity, (B) intra-particle diffusion model fitted results. (Initial concentration of Pd(II) = 100 ~ 600 mg/L, pH = 2, adsorption time = 0 ~ 360 min)45

Figure 18. Fit curves of isotherm and kinetics adsorption model to investigate of Pd(II) removal behavior with P-Lig/RC beads. (A) Langmuir and Freundlich

isotherm fit curves, and (B) Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic fit curves.....47

Figure 19. Atomic percent of RC beads after Pd(II) adsorption (Pd@RC beads) and P-Lig/RC beads after Pd(II) adsorption (Pd@P-Lig/RC beads).....52

Figure 20. XPS results of high-resolution Pd 3d spectra of (A) RC beads and Pd@RC beads, and (B) P-Lig/RC beads and Pd@P-Lig/RC beads.....53

Figure 21. XPS results of high-resolution N 1s spectra of P-Lig/RC beads and Pd@P-Lig/RC beads.....54

Figure 22. Scheme of mechanism of palladium adsorption by P-Lig/RC beads.55

Figure 23. XPS results of high-resolution Pd 3d spectra of Pd@P-Lig/RC beads after reduction (rPd@P-Lig/RC beads).....57

Figure 24. (A) UV-vis absorption spectra of 4-AP, 4-NP, and 4-NP including NaBH₄ solution, (B) optical images of 4-NP including NaBH₄ solution with RC beads and rPd@P-Lig/RC beads. UV-vis absorption spectra of the reduction of 4-NP to 4-AP in presence of (C) RC beads and (D) rPd@P-Lig/RC beads.....60

Figure 25. Linear plots of $-\ln(A_t/A_0)$ versus reaction time for the reduction of 4-NP with rPd@P-Lig/RC beads.....61

Figure 26. Scheme of mechanism for the catalytic reduction of 4-NP by rPd@P-Lig/RC beads using NaBH₄ as a reduction agent.62

Figure 27. Reusability for the reduction of 4-NP to 4-AP with rPd@P-Lig/RC beads.....64

1. 서론

팔라듐은 높은 활성을 가지고 있어 커플링, 수소화, 산화, 탈카르보닐화 등과 같은 다양한 촉매 응용 분야에서 광범위하게 사용되는 중금속 중 하나이다. 뿐만 아니라 제약 산업, 전자 소재 산업, 전지 산업 등 다방면의 산업 응용 분야에서 사용된다.[1-3] 특히 최근에는 전지 내 음극 전극 촉매로 사용되던 백금 기반 촉매에 대한 대체 전극 촉매로 큰 관심을 받고 있어 사용량이 점차 증가하고 있다.[4] 이에 따라 산업에서 배출되는 폐수와 함께 노출되는 독성 중금속의 양 또한 증가하는 추세이며, 높은 독성, 발암성 및 비분해성으로 인해 수질오염 및 생태계 파괴의 위험성이 높아지고 있다.[5-7] 따라서 수질 환경 복원을 위한 다양한 연구가 진행 중인데 그중에서 흡착은 저비용, 저에너지, 쉬운 공정으로 이루어져 가장 효율적인 중금속 제거 방식으로 손꼽힌다.[7, 8] 또한, 팔라듐과 같이 매우 희소하고 경제적 가치가 높은 귀금속은 흡착을 통해 폐 회로기판이나 폐 자동차 촉매와 같은 폐자원으로부터 다시 회수할 수 있어 폐수 내 중금속 흡착 및 재사용에 관한 기술들은 계속해서 연구되고 있다.[9, 10]

흡착제로서 사용되는 소재는 활성탄[11], 실리카겔[12], 점토 광물[13] 등 매우 다양하지만 최근에는 친환경적이고, 가격 경쟁력이 있는 농업부산물, 목질계 바이오매스 등의 천연 고분자를 활용한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[14, 15] 그중에서도 리그닌은 자연계에서 두번째로 많이 존재하는 생분해성 고분자이면서, 오염물질과 상호작용할 수 있는 카르복실기, 페놀 등 다수의 유용한 작용기를 가지고 있어 폐수 내 오염물질 흡착 소재로서의 전망이 밝다.[16, 17] 하지만 개질이나 분획 전 자연 상태의 리그닌은 화학 구조가 불균일하므로 중금속 흡착 능력이 불안정하여 산업적 응용이 제한된다.[18] 따라서 물리적, 화학적 변형을 통해 산소, 질소, 황 등을 가진 관능기를 그래프팅하여 중금속 이온에 대한 친화성을 안정적으로 향상시키는 것이 중요하다.[19, 20] Li et al. [21]은 황산을 사용하여 펄프 리그닌의 방향족 고리 측쇄 일부에 고산성

카르복실기를 도입했다. 카르복실기의 함량이 증가함에 따라 중금속 흡착 용량이 증가함을 확인하였고, 납 이온에 대해 679 mg/g 의 최대 흡착 용량을 보였다. 즉, 리그닌의 화학적 개질을 통해 높은 흡착 성능을 부여할 수 있음을 확인하였다. 그런데 해당 연구에서 제조한 흡착제의 단점은 흡착제의 형태가 분말이므로 회수 및 재사용이 불가하다는 점이었다. 따라서 재사용 가능한 흡착제를 제조하기 위해서는 리그닌의 개질뿐만 아니라 리그닌을 안정적으로 형태화할 수 있는 방안 또한 모색해야 한다.

리그닌 기반 흡착제를 형태화하는 방법에는 천연 고분자, 혹은 합성고분자와 혼합하거나, 캡슐화, 고정화하는 방법 등이 있다. Kim et al. [22]은 과아세트산을 사용하여 크라프트 리그닌의 방향족 고리를 절단함으로써 개환을 통해 효과적으로 카르복실기를 도입하였다. 제조한 카르복실화 리그닌을 친환경적이며 양이온성을 가진 고분자인 알긴산에 캡슐화하여 형태적 안정성을 가진 비드형 흡착제를 제조하였다. 리그닌 입자로 인해 비드 표면에 거칠기가 부여되어 염료 흡착 성능이 향상되었지만, 비드 내부는 공극이나 나노 물폴로지 없이 단순 구조만을 가지고 있어 흡착제 내부 구조가 염료 흡착 성능 향상에 기여한다고 보기는 어려웠다. 따라서 흡착 성능을 향상시키기 위해서는 비표면적이 높은 소재를 매트릭스로 사용하여 흡착제를 형태화해야 한다.

셀룰로오스는 리그닌과 같은 목질계 고분자 중 하나로, 지구상에서 가장 풍부하며 생체 적합성, 생분해성, 재생 가능성, 우수한 기계적 강도를 가진 재료이다.[23] 또한, 셀룰로오스는 용해 및 재생 과정을 통해 하이드로겔 형태로 전환되었을 때 다공성 피브릴 구조와 뛰어난 내구성을 가지고 있어 폐수 처리나 조직 공학 분야에서 큰 잠재력을 갖고 있다.[24] 이에 따라 LiOH/유레아 또는 NaOH/유레아 용액을 사용하여 셀룰로오스를 용해하고 하이드로겔 형태로 제조하는 연구가 다수 수행되고 있다. 하지만, 유레아 시스템을 사용하여 하이드로겔을 제조하기 위해서는 80℃ 이상의 고온 공정이 필요하므로 공정의 효율성이 다소 저하될 수 있다.[25] 이에 따라 이전 연구에서 브롬화리튬 수용액 시스템을 이용하여 재생 셀룰로오스 하이드로겔을 제조하고, 아민기 가교 공정을 거쳐 흡착 소재를 제조한 바 있다.[24] 하지만, 재생 셀룰로오스 하이드로겔을 수용액에서 교반하며 가교

반응을 수행해야했기에 하이드로겔의 일부가 유실되는 현상이 발생하였고, 다량의 가교제가 필요하였다. 이에 따라 더 다수의 작용기를 가지고 있는 리그닌을 양이온화함으로써 흡착제 제조 공정의 안정성을 향상하고, 가교제의 함량을 감소시켜 가교 공정의 효율성을 증대하고자 하였다.

본 연구에서는 폴리에틸렌이민 (Polyethylenimine, PEI)으로 개질된 양이온성 리그닌 (P-Lig)을 함유한 다공성 재생 셀룰로오스 비드 흡착제 (P-Lig/RC)를 제조하였다. 우선 다양한 PEI 농도 조건에서 P-Lig 을 제조하였고, 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)과 X 선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)으로 분석하여 최적의 PEI 농도를 선정하였다. 이와 같이 양이온화 개질을 통하여 수중에서 팔라듐에 대한 흡착 성능을 부여한 P-Lig 을 브롬화리튬 수용액 시스템을 이용한 셀룰로오스 용액에 첨가한 후 비드로 제형화하였다. [24] 또한, 수중 환경에서 리그닌 용출을 최소화하기 위하여 화학적 가교 공정을 도입하였다. 가교제로는 무독성, 저렴한 비용, 높은 상용성이 특징인 천연 가교제 시트르산 (Citric acid, CA)을 사용하였고, 가교 전 후 및 반응 온도 조건에 따른 리그닌 용출량을 UV-Vis 분광 광도계를 이용한 검량선법으로 평가하였다.[26] 제조한 P-Lig 과 P-Lig/RC 비드의 형태학적 특성은 실체현미경 (Stereomicroscope)과 전계방사 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 통하여 확인하였다. 이화학적 특징은 X 선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 원소질량분석기 (Elemental Analyzer) 그리고 제타 전위 측정기 (Zetasizer)를 이용하여 분석하였다. 또한 제조한 흡착제의 팔라듐 흡착 성능을 평가하기 위해 초기 농도, pH, 시간에 따른 흡착 용량을 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)로 측정하고, 해당 결과를 바탕으로 P-Lig/RC 비드의 흡착 거동을 분석하였다. 마지막으로 팔라듐이 회수된 P-Lig/RC 비드 (Pd@P-Lig/RC 비드)에 존재하는 Pd(II)를 환원한 rPd@P-Lig/RC 비드의 4-NP (4-Nitrophenol) 촉매 환원 성능을 UV-vis 분광광도계로 측정하였고, 촉매로서의 재사용 성능을 평가하였다.

2. 문헌연구

2.1. 리그닌의 특성 및 리그닌 기반 기능성 흡착 소재

2.1.1. 리그닌

리그닌은 코니페릴 알코올, 시나필 알코올, p-쿠마릴 알코올로 구성된 3가지 전구체의 공중합을 통해 세포벽으로 합성되는 폴리페놀형 거대분자이다. 식물 세포 내에서 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 연결되어 있으며 식물 조직에 강도를 부여하는 것이 특징이다. 중합 과정은 모노리그놀의 페놀성 수산기의 탈수소화로 시작되며, 서로 결합할 수 있는 페녹시 라디칼을 생성한다. 라디칼은 β -O-4, β - β , α -O-4를 포함한 다양한 유형의 단위를 형성하면서 리그닌 구조를 만든다.[27] 리그닌은 식물 종과 성장 환경에 따라 반복되는 단량체 단위가 다르다. 예를 들어 침엽수 리그닌은 코니페릴 알코올이 주를 이루고, 활엽수 리그닌은 시나필 알코올이 주를 이룬다.[28]

환경 보호와 지속 가능한 자원에 대한 관심이 집중된 최근 몇 년간 리그닌은 지속가능성, 저렴한 비용, 생분해성과 같은 특성을 바탕으로 오염물질 흡착 소재로서의 가능성을 높게 평가받고 있다. 앞선 장점뿐만 아니라 리그닌은 풍부한 작용기들을 가지고 있어 오염물질에 대해 매우 효과적인 흡착 부위를 제공한다.[29, 30] 그러나 변형되지 않은 리그닌은 불균일한 화학 구조를 가지고 있으므로 화학적 그래프팅 반응, 혹은 다른 물질과의 혼합, 가교, 변형 등을 통한 균일화가 필요하다. 예를 들어 용매 교환, 초음파 처리, 알칼리 침전 등과 같은 방식으로 합성 혹은 균질화한 리그닌 기반 나노입자 흡착제, 리그닌 하이드로겔 흡착제 등은 높은 비표면적과 다공성, 균일한 화학 구조를 가지고 있어 높은 흡착 성능을 보유한다.[31]

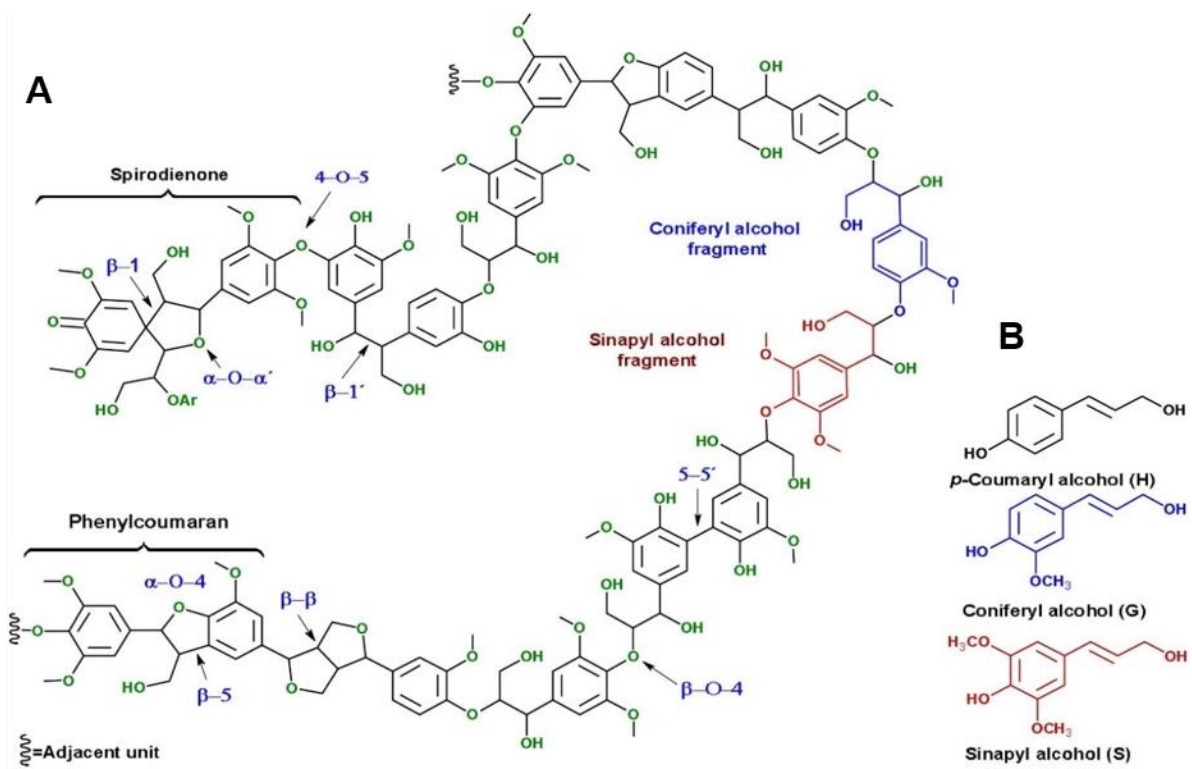


Figure 1. (A) Hardwood lignin structure, (B) main alcohol structures in lignin. [32,

33]

2.1.2. 리그닌 기반 기능성 흡착 소재

Li et al. [34]은 초음파 공정과 알칼리 처리를 통해 리그노설포네이트와 Fe_3O_4 나노 입자를 제조하여 자기 리그노설포네이트를 합성했다. 6가 크롬에 대한 흡착 성능 평가 결과 리그노설포네이트의 함량이 증가할수록 6가 크롬 흡착량이 증가하였고, 57.1 mg/g의 최대 흡착 용량을 나타내었다. 나노 입자화를 통해 표면적을 효과적으로 증가시켰고, 이에 따라 흡착 성능 또한 향상되었음을 보였다. Liu et al. [35]은 리그노설포네이트를 아크릴아미드, 말레산 무수물과 함께 증류수에 용해시켜 리그닌 하이드로겔을 제조하였다. 하이드로겔화된 리그닌은 FeS 용액에 담지하여 FeS 나노 입자를 하이드로겔에 수착하였다. 이렇게 제조된 nFeS@lh 복합체는 833.3 g/kg의 매우 높은 카드뮴 흡착 용량을 보였고, 기계적 강도 또한 향상되었음을 보고했다. Morales et al. [36]은 생분해성 고분자인 PVA와 알칼리 리그닌을 혼합하고 자연 건조, 진공 건조, 동결-해동 등 상이한 건조법으로 하이드로겔을 제조하였다. 동결-해동 과정을 3 ~ 5회 거치면 혼합물 내 리그닌과 PVA는 서로 상호 작용하며 3차원 구조를 생성하였다. 이를 통해 PVA 하이드로겔 보다 팽윤 용량을 4배 향상하여 높은 보수능과 공극 특성을 가진 하이드로겔을 제조함으로써 흡착 성능을 향상시켰다.

리그닌 기반 기능성 흡착 소재는 오염물질 흡착뿐만 아니라 재사용 가능한 촉매로서도 작용할 수 있다. Chen et al. [37]은 리그닌을 페놀, 포름알데히드 용액과 함께 에탄올에서 혼합하고 가열하여 열경화성 리그닌 기반 페놀 수지 나노 입자를 합성했다. 이를 탈이온수에 분산시킨 후 염화카드뮴을 첨가하여 Pd@LPR 나노 촉매를 제조했다. 환원에 의해 리그닌 입자에 고정된 카드뮴은 6가 크롬 촉매 환원과 메틸오렌지 등 염료 촉매 환원 실험에서 높은 촉매 활성을 나타냈고, 이는 리그닌 기반 페놀 수지 나노 입자의 높은 비표면적에 의해 카드뮴 나노 입자가 충분히 코팅되었기에 일어난 성과임을 증명했다.

위와 같이 리그닌의 기능화 및 변형을 통해 흡착 성능을 향상하는 연구가 다수 진행되고 있다. 문헌에서 흡착제의 성능을 향상하는 공통적인 전략은 첫째, 높은 흡착능을 부여할 수 있는 리그닌 개질 방법을 선정하는 것이고, 두번째는 흡착제의 비표면적을 극대화하는 것이다.

2.2. PEI 개질 흡착 소재

PEI는 다양한 물질에 단층을 형성하여 기질 표면의 물리화학적 특성을 개질할 수 있는 유기 폴리아민 중합체이다.[38] 그중에서도 분지형 PEI는 1, 2, 3 차 아민기를 보유하며 글루타르알데히드 (Glutaraldehyde), 에피클로로하이드린 (Epichlorohydrin) 등의 가교제를 사용하여 하이드록실, 알데히드, 혹은 카르복실기를 갖는 물질에 아미노기를 도입하는 쉽고 저렴한 방법으로 보고되었다.[39, 40] 다양한 바이오 고분자, 농업 폐기물 등의 표면을 기능화하여 킬레이트 반응이나 정전기적 인력을 유발하고, 폐수 내 중금속 및 오염물질을 제거하는 데에 사용된 바 있다.[41] 따라서 PEI 개질을 통해 흡착 성능을 발현하는 다양한 흡착 소재 사례를 조사하였다.

2.2.1. PEI 개질 흡착 소재의 염료 흡착 사례

Huang et al. [42]은 박테리아 셀룰로오스에 양이온성 백금 입자를 합성하여 바이오 흡착제 멤브레인을 제조하였다. 염화백금 용액에 PEI를 첨가하고 이어서 건조한 박테리아 셀룰로오스와 L-아스코르빈산 (L-ascorbic acid)을 첨가하여 환원 반응을 일으켰다. 혼합물은 수세 후 동결 건조하여 멤브레인 형태의 흡착제로 제조되었다. PEI 개질 백금 입자가 합성된 후에도 셀룰로오스 고유의 나노 피브릴 구조와 다공성 구조가 유지되었음을 확인했고, 결과적으로 음이온성 염료에 대해 1157.9 mg/g의 최대 흡착 용량을 보였다.

Wong et al. [43]은 폐차잎 (Spent tea leaves, STL)을 PEI로 개질하여 전형적인 잎 구조를 가진 흡착 소재를 개발하였다. 제조한 흡착제는 음이온성 염료인 RB5 (Reactive Black 5)와 메틸렌 오렌지에 대해 각각 71.9 mg/g, 62.1 mg/g의 흡착 용량을 가졌으며 입자 내 확산 모델을 분석한 결과 공극에 의한 흡착은 미미한 것으로 확인되었다.

Krishnamoorthi et al. [44]은 식물에서 얻을 수 있는 페놀 화합물 중 하나인 카페산에 PEI 층을 코팅하고 멜라민 스펀지에 고정하여 높은 유량과 음이온성 염료에 대한 흡착 성능을 가진 멤브레인을 제조하였다. 메조다공성 구조와 형태적 안정성을 가진 PEI 코팅 카페산 스펀지는 음이온성 염료인 로즈벵갈과 다이렉트 레드에 대해 흡착 성능을 보였다.

2.2.2. PEI 개질 흡착 소재의 중금속 흡착 사례

Zhang et al. [45]은 TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidin-1-Oxyl) 산화 셀룰로오스 나노 피브릴을 제조하여 카르복실기와 피브릴 구조를 가진 매트릭스를 고안했다. 이에 글루타르알데히드 가교법을 사용하여 분지형 PEI 를 접목하였고, 카르복실기와 아미노기를 가진 셀룰로오스 나노 피브릴 구조의 흡착제를 제조하였다. 최대 구리 흡착 용량은 52.32 mg/g 로 측정되었고, 4 회의 흡탈착 반복에도 형태를 안정적으로 유지하였다.

Hong et al. [46]은 피낭동물 (Tunicate)에서 추출한 나노셀룰로오스를 PEI 와 글루타르알데히드로 가교하여 PEI 개질 나노셀룰로오스를 제조했다. 흡착제 형태는 불규칙했으나 자동차 폐촉매 침출수로부터 방출되는 팔라듐, 크롬, 망간, 철, 니켈, 납에 대한 흡착 성능을 확인할 수 있었다. 이는 마찬가지로 높은 비표면적과 양이온성 개질에 의해 얻어진 흡착 성능이며, 백금에 대한 최대 흡착 용량은 약 600 mg/g 정도로 상당히 높았다.

Meng et al. [47]은 옥수수 속대에 PEI 를 접합하였다. NaIO₄ 을 사용하여 옥수수 속대를 산화한 후 PEI 와 NaBH₄ 을 사용하여 PEI 를 그래프팅하였다. 제조한 흡착제는 구리 21.44 mg/g, 카드뮴 32.94 mg/g, 납 56.71 mg/g 의 흡착 용량을 보였고, Langmuir 모델에 따른 최대 흡착 용량은 모두 100 mg/g 이상이었다. PEI 의 아민기가 박테리아의 파괴 및 용해를 일으키는 특성을 응용하여, [48] 그람 양성 박테리아 (*S. aureus*)와 그람 음성 박테리아 (*P. aeruginosa*, *E. coli*)에 대해 항균성을 가짐을 확인하였다.

2.3. 재생 셀룰로오스

2.3.1. 재생 셀룰로오스 제조 방법

셀룰로오스는 β (1 \rightarrow 4) 결합으로 연결된 D-glucose 단위의 선형 사슬 고분자이다. 나무, 채소 및 바이오 폐기물과 같은 재료에서 얻을 수 있어 환경 친화적이고 재생 가능한 것으로 알려져 있다. 하지만 분자 간 및 분자 내의 수소 결합이 강하고 반데르발스 힘의 존재로 인해 용해가 어려운 것이 단점이다.[49] 이러한 낮은 용해성을 개선하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있는데, 그중에서도 특정 용매 시스템은 셀룰로오스를 하이드로겔화하여 3차원 네트워크 구조를 구성함으로써 의료[50], 제약[51], 원예 및 농업[52]과 같은 다양한 산업에서 사용 가능한 재생 셀룰로오스를 만들 수 있다. 보편적으로 사용되는 재생 셀룰로오스 하이드로겔 제조 방법은 NaOH/요소 혹은 NaOH/티오요소를 사용하는 방법이다.

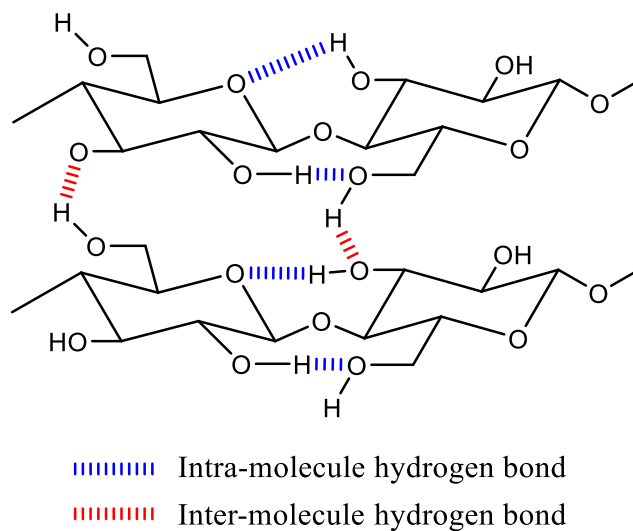


Figure 2. Scheme of hydrogen bond network in cellulose. [53]

NaOH/요소는 환경 친화적이고 독성이 낮으며 저렴하고 쉬운 공정법으로 주목 받고 있는 용해법이다.[54] 용해 과정은 알칼리와 요소가 셀룰로오스를 껍질 형태로 감싸면서 수소결합 유도 포집 착물을 형성하여 발생한다.[53] 용해도는 용매의 온도, 셀룰로오스의 분자량, 결정도, 교반 속도 및 교반 시간에 따라 달라진다. NaOH/요소 용매 시스템의 적정 온도는 비교적 저온 ($-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$)이며 농도는 주로 7 ~ 10 wt%를 사용한다. 저온 환경에서 OH^- 음이온은 셀룰로오스 고분자 사슬 간의 수소 결합을 절단하고, Na^+ 양이온은 물을 구조화하여 셀룰로오스 사슬에 새로운 수소 결합을 형성하면서 사슬의 재응집을 방지한다.[55] 따라서 NaOH는 셀룰로오스 분자 간 및 분자 내의 결합을 절단할 수 있다.

NaOH/티오요소는 NaOH/요소와 셀룰로오스를 용해하는 원리는 유사하나, 티오요소 수화물이 NaOH-셀룰로오스 수소 결합 표면에서 자가 조립한다는 점이 차이가 있다. 티오요소는 수소 결합 공여체 및 수용체 역할을 동시에 하면서 셀룰로오스 내 수소 결합의 재배치를 방지한다.[56] NaOH/요소와 NaOH/티오요소로 용해된 셀룰로오스는 산성의 응고욕과 접촉시켜 재생된다. 산성 용매의 H^+ 는 알칼리 함량을 감소하여 셀룰로오스 내 수소 결합의 재배열을 유도하면서 재생 셀룰로오스를 형성한다. 위 2 가지 용매 시스템은 강염기 용매를 사용한다는 점과 하이드로겔화 과정에서 산성 용매를 필요로 한다는 점이 공정의 효율성을 떨어트리는 단점이 될 수 있다.

이에 따라 최근에는 브롬화리튬을 사용한 재생 셀룰로오스 하이드로겔 제조 방법이 이목을 끌고 있다. 브롬화리튬이 물에 용해되면 Li^+ 이온은 물 분자에 의해 수화되고, 수화된 Li^+ 이온은 셀룰로오스의 수산기와 배위결합되어 분자 간 수소 결합을 와해한다. Br^- 이온 또한 리튬수화물의 배위결합을 촉진하거나 셀룰로오스의 수산기와 직접 상호 작용하여 셀룰로오스의 용해를 일으킨다.[57] 120°C 에서 용해된 후 상온에서 응고시키면 하이드로겔화가 이루어지고 용매 교환 없이 수세를 통해 재생 셀룰로오스 하이드로겔을 얻을 수 있다.

2.3.2. 재생 셀룰로오스 기반 흡착제 사례

Zhang et al. [58]은 폐담배 필터를 NaOH/요소 용액에 용해한 후 에탄올을 첨가하였다. 구조적 안정성을 보완하기 위해 폴리비닐알코올을 충전제로서 사용했고, 메틸트라이메톡시실란을 소수성 개질제로 사용하여 기름 흡착제를 제조하였다. PVA의 첨가에도 기공률은 거의 유지되었으며 접촉각 126.2° 정도의 매우 높은 소수성을 나타냈다. 기름 흡착 실험에서는 최대 14 g/g의 흡착 용량을 나타내었다.

Zhan et al. [59]은 NaOH/요소 용액에 용해된 셀룰로오스와 알긴산 나트륨을 매트릭스로 사용하고 이에 PEI와 글루타르알데히드에 의한 가교 반응을 진행하여 양이온성 흡착제를 제조하였다. 다공성 구조와 우수한 내구성으로 구리 177.1 mg/g, 아연 110.2 mg/g, 납 234.2 mg/g의 최대 흡착 용량을 나타내었다. 재사용도 가능한 정도의 적절한 안정성, 수중 회수 용이성을 가졌으나 일관된 형태의 흡착제로 제조는 불가하였다.

Zhang et al. [60]은 TEMPO 산화 셀룰로오스 나노 피브릴을 NaOH/요소 용액에 분산시키고, 칼리 리그닌 용액과 혼합하여 리그노셀룰로오스 기반 복합 하이드로겔을 제조하였다. 하이드로겔은 다공성의 3차원 구조를 가지고 있었으며 구리 이온에 대한 최대 흡착량이 541 mg/g에 달하였다. TEMPO 산화 셀룰로오스 나노피브릴을 보강제로 사용하고 알칼리 리그닌으로 흡착 성능을 부여하고자 하였으나, 알칼리 리그닌 보다는 TEMPO 산화 셀룰로오스 나노피브릴에 의한 흡착이 더 강하게 이루어졌다.

Tu et al. [61]은 셀룰로오스와 키토산을 저온 환경에서 NaOH/요소 용액에 용해하고 에피클로로하이드린을 첨가하여 키토산 함유 재생 셀룰로오스 하이드로겔을 제조하였다. 형태학적 성질은 마찬가지로 다공성 구조였으며, 콩고 레드에 대해 최대 166.10 mg/g의 흡착 성능을 보였다. 기존 재생 셀룰로오스 하이드로겔과의 차이점은 키토산과 에피클로로하이드린의 첨가로 인성, 압축, 복원 특성이 매우 향상되었다는 것이었다.

3. 재료 및 방법

3.1. 재료

리그닌 (Lignin, kraft), 셀룰로오스 (Filter paper, diameter of 125 mm), 폴리에틸렌이민 (Polyethyleneimine, PEI, branched, Mw ~ 800), 시트르산 (Citric acid, CA, 99%), 포름알데히드 (Formaldehyde, 37 wt%), 염화팔라듐 (Palladium(II) chloride, PdCl₂, 99%), 4-NP (4-Nitrophenol, ≥ 99%), 수소화붕소나트륨 (Sodium borohydride, NaBH₄, ≥ 98%)은 Sigma-Aldrich (Yongin, Korea)에서 구입하여 사용하였다. 브롬화리튬 (Lithium bromide, LiBr, 99%), 염산 (Hydrochloric acid, HCl, 36.5 ~ 38.0%)는 Alfa Aesar (Incheon, Korea)에서 구입하여 사용하였다. 수산화나트륨 (Sodium hydroxide, NaOH, 98%)는 Junsei Chemical (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

3.2. 방법

3.2.1. P-Lig 제조 및 특성 평가

3.2.1.1. P-Lig 제조 조건 분석

50 mL 증류수에 크라프트 리그닌 5 g 과 PEI 를 다양한 함량 (2, 4, 6%)으로 첨가하였다. 반응의 촉진을 위해 포름알데히드를 1 g 넣고 교반하며 pH 를 10.0 으로 조절하였다. 50°C에서 5 시간 동안 반응하며, 반응이 끝난 후에는 pH 를 3.5 로 조절하여 침전물을 형성하였다. 침전물은 세척수가 중성이 될 때까지 세척하고 건조하여 사용하였다.

3.2.1.2. 화학적 구조 분석

제조한 P-Lig 의 화학적 특성을 분석하기 위해 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR, Summit, Thermo scientific, USA), X 선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, K-Alpha, Thermo scientific, USA), 원소질량분석기 (Elemental Analyzer, Isoprime, UK)를 이용하여 화학적 관능기 및 원소 함량을 분석하였다. FTIR 은 감쇠 전반사 모드 (Attenuated Total Reflectance, ATR)로 진행하며, 범위는 $4,000-700\text{ cm}^{-1}$, 스캔 수는 64 번, 해상도는 4 cm^{-1} 로 설정하였다.

3.2.1.3. 팔라듐 흡착 성능 평가

제조한 P-Lig 의 PEI 함량 별 팔라듐 흡착 성능을 평가하기 위해 pH 2 환경에서 400 mg/L 농도의 팔라듐 용액에 제조한 P-Lig 을 넣고 6 시간 동안 교반하였다. 흡착 전 후의 팔라듐 용액의 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석기 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, 7900 ICP-MS, Japan)로 분석하였다.

3.2.2. P-Lig/RC 비드 제조

3.2.2.1. P-Lig/RC 비드 제조 및 가교 조건 선정

P-Lig/RC 비드는 60 wt% 브롬화리튬 수용액에 P-Lig 과 셀룰로오스를 다양한 비율 (P-Lig:셀룰로오스 = 0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 100:0)로 첨가하고 120°C 에서 1 시간 교반하였다. P-Lig/셀룰로오스 혼합 용액은 1 mL 주사기와 cut-down 바늘을 사용하여 1 wt% 시트르산 용액에 적하하였다. 수분 안정성을 부여할 수 있는 가교 조건을 찾기 위해 비드가 담긴 시트르산 용액은 25°C 와 60°C 에서 24 시간 교반한 후 증류수로 세척하여 미반응 물질을 제거하였다. 제조한 P-Lig/RC 비드는 상온의 증류수에서 보관하였다.

3.2.2.2. 산, 염기 안정성 분석

P-Lig/RC 비드의 산 및 염기 환경에서의 안정성을 분석하기 위하여 비드를 pH 2, 4, 7, 그리고 10 용액에 담지하고 24 시간 후 용액에 용출된 리그닌 양을 측정하였다. 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-Vis spectrometer, OPTIZEN™ POP, KLAB, Korea)를 이용하여 280 nm 파장의 흡광도를 통해 수행하였고, 리그닌 용출량 (%)을 식 (1)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{Lignin leakage (\%)} = \frac{A_a - A_t}{A_a} \times 100 \dots \text{식 (1)}$$

A_a 는 리그닌이 모두 용출되었을 때 280 nm 파장에서의 용액의 흡광도를 의미하고, A_t 는 t 분 후의 280 nm 파장에서의 용액의 흡광도를 의미한다.

3.2.3. P-Lig/RC 비드 특성 평가

3.2.3.1. 형태학적 특성 분석

P-Lig/RC 비드 표면의 형태학적 특성 분석은 실체현미경 (Stereomicroscope, Zeiss, Germany)을 이용하여 수행하였다. P-Lig/RC 비드 내부의 형태학적 특성을 분석하기 위해 시료를 액체 질소로 동결 후 건조하고 횡단면으로 절단하였다. 비드 내부의 형태학적 특성 분석은 전계방사 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 2.0 kV의 가속 전압에서 수행하였다. P-Lig/RC 비드의 직경은 디지털 카메라 (Galaxy S22, Samsung, Korea)로 촬영한 사진을 사용하여 Image J 소프트웨어를 통해 측정하였다.

3.2.3.2. 화학적 구조 분석

P-Lig/RC 비드의 화학적 특성을 분석하기 위해 시료를 건조하고, FTIR 을 이용하여 화학적 관능기를 분석하였다. 시험은 ATR 모드로 진행하며, 범위는 $4,000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$, 스캔 수는 64 번, 해상도는 4 cm^{-1} 로 설정하였다. 이어서 건조한 시료를 펠렛 형태로 제조하고 XPS 를 이용하여 화학적 관능기 및 원소 함량을 분석하였다. 그리고 용액의 pH 에 따른 표면 전하를 조사하기 위해 Zetasizer (Litesizer 500, Malvern, UK)를 사용하여 비드의 표면 전하를 측정하였다.

3.2.3.3. 팔라듐 흡착 성능 평가

제조한 RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능을 평가하기 위해 pH 2 환경에서 400 mg/L 농도의 팔라듐 용액에 제조한 비드를 넣고 6 시간 동안 교반하였다. 흡착 전 후의 팔라듐 용액의 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석기 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, 7900 ICP-MS, Japan)로 분석하였다.

3.2.4. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 특성 분석

P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능을 평가하기 위하여 등온 흡착 및 흡착 동역학 분석을 수행하였다. 1000 mg/L 의 팔라듐 용액은 염화팔라듐을 염산에 먼저 용해하고 증류수로 부피를 맞추어 제조하였다. 이를 증류수로 희석하여 다양한 농도 (100, 200, 300, 400, 500, 600 mg/L)로 제조하였다. 흡착 실험에 사용되는 P-Lig/RC 비드는 건조 중량 기준 25 mg, 팔라듐 용액은 25 mL 이며, 흡착 실험은 200 rpm 에서 진행하였다. 초기 농도 (100, 200, 300, 400, 500, 600 mg/L)와 흡착 시간 (10, 20, 30, 40, 50 분, 1, 2, 3, 4, 5, 6 시간), pH

(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) 조건에 따른 영향을 확인하기 위해 다양한 환경에서의 흡착 성능을 측정하였다. 팔라듐 제거 용량 (q_e)은 다음의 식 (2)을 이용하여 계산하였다.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \cdots \text{식 (2)}$$

C_0 (mg/L)는 팔라듐 용액의 초기 농도를 의미하고, C_e (mg/L)는 흡착 평형 상태의 팔라듐 용액의 농도를 의미한다. M (g)은 흡착제의 무게이며, V (L)는 팔라듐 용액의 부피를 뜻한다.

팔라듐 용액의 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석기 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, 7900 ICP-MS, Japan)로 측정하였다.

3.2.5. rPd@P-Lig/RC 비드의 팔라듐 촉매 활성 평가

3.2.5.1. 촉매 활성 평가 및 특성 분석

팔라듐을 최대 흡착하기 위해 600 mg/L 농도의 팔라듐 용액에 P-Lig/RC 비드를 첨가하여 6 시간 동안 교반하였다. 이처럼 팔라듐이 흡착된 비드는 Pd@P-Lig/RC 비드로 명명한다. 이후 Pd@P-Lig/RC 비드는 0.1 M NaBH₄ 수용액에서 1 시간 동안 교반하여 흡착된 팔라듐이 환원된 rPd@P-Lig/RC 비드를 제조하였다. 4-NP 환원 실험을 위한 용액은 증류수 2.8 mL 에 0.2 M NaBH₄ 수용액 0.1 mL 와 4 mM 4-NP 수용액 0.1 mL 을 첨가하여 제조하였다. 이에 25 mg 의 rPd@P-Lig/RC 비드를 넣어 시간 (2, 4, 6, 8, 30 분)에 따른 촉매 활성을 평가하였다. 석영 큐벳과 UV-Vis 분광 광도계를 이용하여 200 ~ 600 nm 파장의 흡광 스펙트럼을 통해 촉매 활성을 평가하였다. rPd@P-Lig/RC 의 4-NP 농도 감소에 따른 동역학 방정식 (3)를 이용하여 촉매 동역학을 분석하였다.

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = -\ln \frac{A_t}{A_0} = kt \cdots \text{식 (3)}$$

C_0 와 C_t 는 초기와 t 분 후의 용액 내 4-NP 의 농도를 의미한다. A_0 와 A_t 는 초기와 t 분 후의 용액 내 4-NP 의 흡광도를 의미하며, k (min^{-1})는 속도 상수이다.

3.2.5.2. 촉매 재사용 성능 평가

4-NP 의 완전한 환원 후, rPd@P-Lig/RC 비드는 용액에서 손쉽게 회수되었다. 간단한 증류수 수세 과정을 거친 뒤, 촉매 활성 평가와 같은 방법으로 실험을 진행하여 rPd@P-Lig/RC 비드의 재사용 성능을 평가하였다. 재사용 성능은 5 회 반복하여 측정하였고, 다음의 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \cdots \text{식 (3)}$$

4. 결과 및 고찰

4.1. P-Lig의 제조

4.1.1. PEI 농도에 따른 P-Lig의 이화학적 특성 분석

크라프트 리그닌 (KL)에 효과적으로 양이온기를 도입하기 위한 PEI 적정 농도를 선정하고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. KL 중량 기준 2%, 4%, 그리고 6% 농도의 PEI를 KL 분산 용액에 첨가하여 P-Lig을 제조하였고, PEI 농도에 따른 제조된 P-Lig의 이화학적 특성을 FTIR, XPS, 원소질량분석기로 분석하였다.

KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, 그리고 P-Lig 6%의 FTIR 분석 결과, Figure 3과 같이 모든 샘플에서 리그닌의 특징적인 피크를 확인할 수 있었다. $2,970 \sim 2,820 \text{ cm}^{-1}$ 에서 CH_3 , CH_2 , CH 기의 C-H 결합을 의미하는 피크가 관찰되었고, [62] $1,600, 1,511, 1,451 \text{ cm}^{-1}$ 에서 방향족 고리에 의한 피크가 관찰되었다. [63] 반면, PEI가 그래프팅된 P-Lig은 KL과 비교했을 때 몇가지 차이점을 볼 수 있었다. P-Lig의 스펙트럼은 KL와 달리 아마이드 결합에 해당하는 $1,654 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 발생하였고, $-\text{NH}_2$ 에 해당하는 $1,455 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크 강도가 강해졌다. 이러한 아마이드 결합과 아미노 그룹의 존재는 PEI가 리그닌에 성공적으로 그래프팅되었음을 시사한다. [16] 그 중에서도 특히 P-Lig 4%의 경우 $1,654 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크가 가장 강하게 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 PEI에 존재하는 아미노 그룹이 가장 효과적으로 KL 표면에 도입되는 PEI의 농도는 4%인 것으로 판단된다.

이어서 XPS를 사용하여 표면 화학 조성을 분석하고, Figure 4에 전체 스펙트럼과 N 1s 고해상도 스펙트럼 결과를 나타내었다. Figure 5에는 XPS와 원소질량분석기를 이용하여 분석한 원소 질량 비율을 나타내었다. 우선, XPS 전체 스펙트럼 분석을 통해 KL은 O 원자와

C 원자 영역에서만 피크를 보인 반면, P-Lig 는 N 원자 영역인 398 ~ 402 eV 에서 피크를 나타냄을 확인하였다. 이러한 N 원자의 존재는 PEI 가 도입됨에 따라 아미노 그룹이 표면에 개질되면서 관찰되는 결과이다. 또한, Figure 5(A)에서 볼 수 있듯이 PEI 농도에 따라 N 원자는 4.2 ~ 5.5% 함량으로 존재함을 확인하였다. 이는 PEI 가 효과적으로 크라프트 리그닌에 그래프팅 되었음을 의미한다. 그 중에서도 P-Lig 4%인 경우 N 원자 함량이 5.5%로 가장 높았고, 이는 FTIR 분석 결과와 마찬가지로 PEI 농도가 4%일 때 아미노 그룹이 가장 효과적으로 그래프팅 됨을 의미한다. 다음으로 N 1s 고해상도 스펙트럼에서는 Figure 4(B)와 같이 피크가 나타나지 않는 KL 과 달리 P-Lig 4%에서는 뚜렷한 피크가 나타남을 확인할 수 있다. 또한 양이온 작용기로서의 역할을 수행하는 1 ~ 3 차 아민과 $-NH_3^+$ 가 표면에 풍부하게 존재함을 확인하였다.[64]

원소질량분석기를 이용하여 분석한 원소 질량 비율은 XPS 를 이용하여 분석한 결과와 일치하였다. Figure 5(A)와 Figure 5(B)을 통해 KL 에는 N 원소가 존재하지 않고, 리그닌 골격이 가진 C, H, O 원소만 존재함을 알 수 있었다. P-Lig 은 PEI 그래프팅에 의해 KL 과 달리 N 원소를 함유하고 있었고, 공통적으로 P-Lig 4% 샘플에서 N 함량이 가장 높게 나타났다. 이에 따라 적정 PEI 농도는 크라프트 리그닌 질량 대비 4%로 선정하였다.

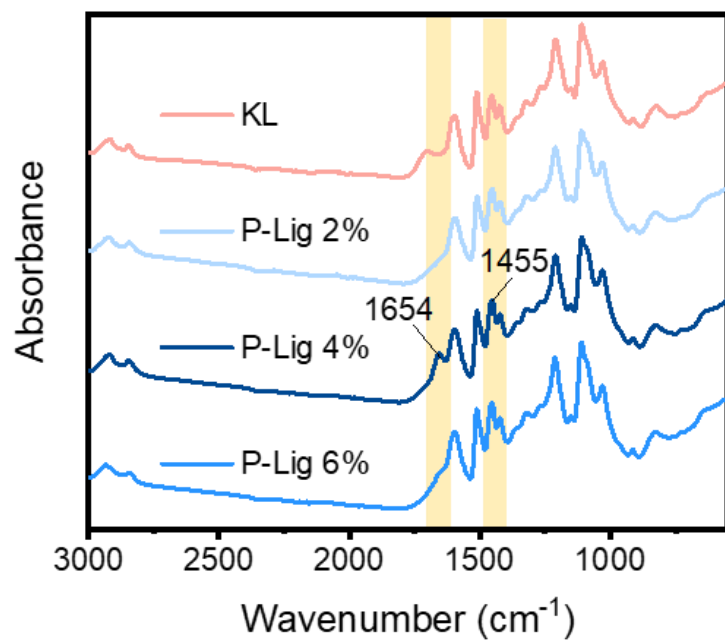


Figure 3. FTIR spectra of kraft lignin (KL), P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder.

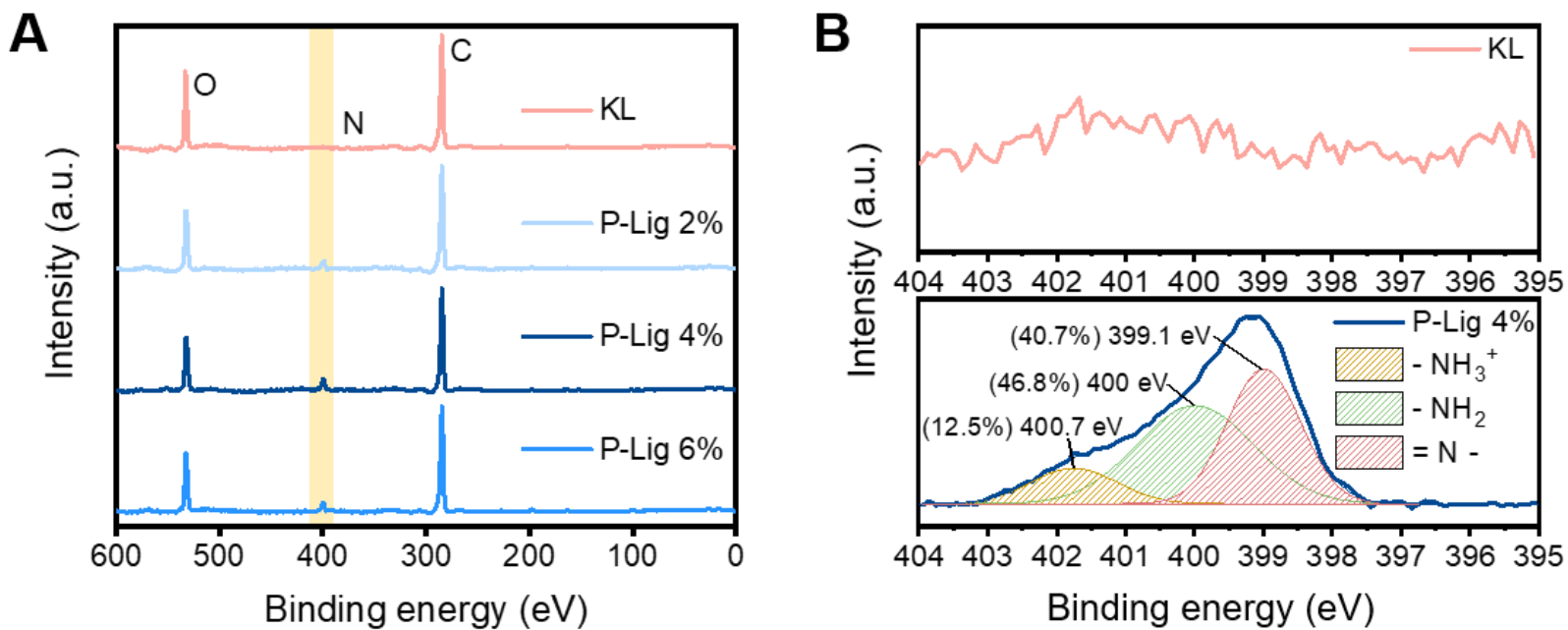


Figure 4. (A) XPS total survey of KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder. (B) N 1s peaks of KL and P-Lig 4% powder.

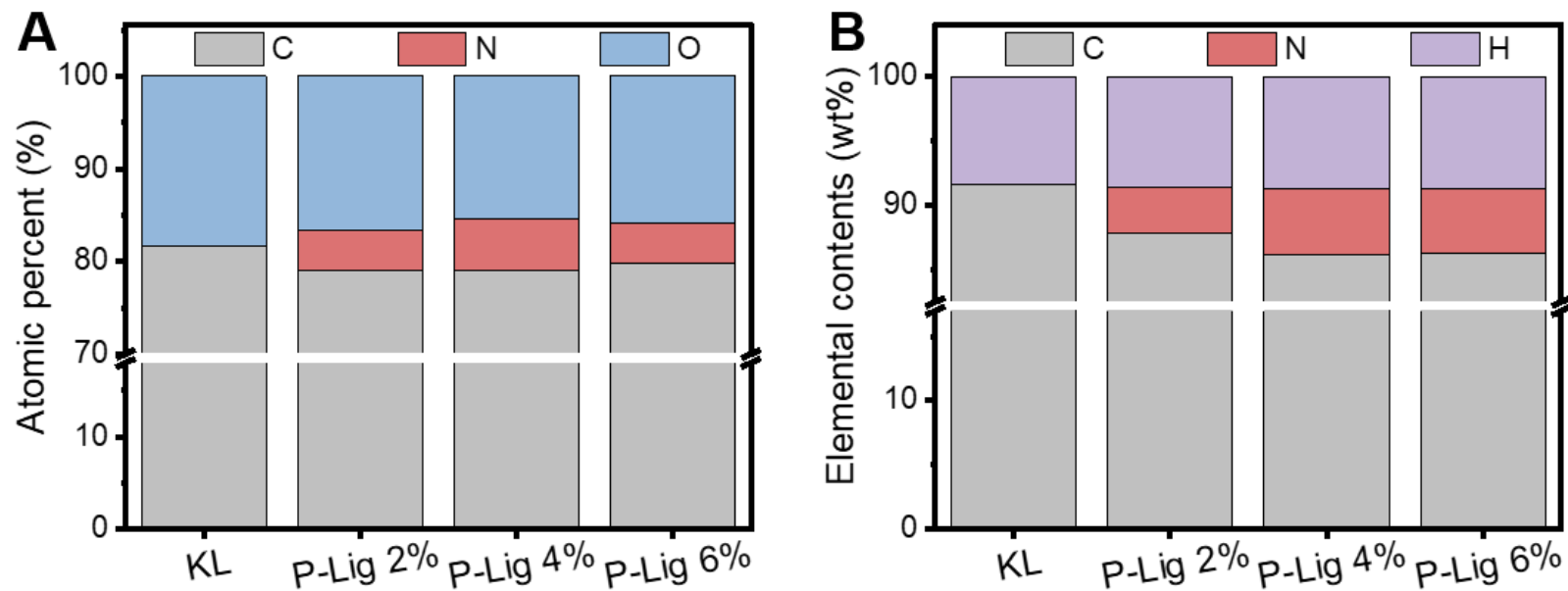


Figure 5. (A) Atomic percent (from XPS) and (B) elemental contents (from elemental analyzer) of KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder.

4.1.2. PEI 농도에 따른 P-Lig의 팔라듐 흡착 성능 평가

앞선 이화학적 분석을 통해 KL 에 PEI 가 효과적으로 그래프팅 되었음을 확인했다. 리그닌 표면에 개질된 아민은 산성 조건에서 양이온화되어 정전기적 인력으로 음이온성 오염물질을 흡착할 수 있다. 이에 따라 제조한 P-Lig 의 팔라듐에 대한 흡착 성능을 측정하였다. Figure 6 에서 볼 수 있듯이, pH 2 환경에서 P-Lig 은 KL 에 비해 4.1 ~ 5.9 배 높은 팔라듐 흡착 성능을 나타내었다. 이러한 결과를 통해 리그닌의 양이온화 표면 개질이 팔라듐에 대한 흡착 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 앞선 이화학적 분석 결과와 마찬가지로 P-Lig 4% 일 때 가장 높은 흡착 성능을 나타낸 것으로 보아, 가장 효과적인 양이온화 개질을 수행할 수 있는 PEI 농도는 4%임을 확인할 수 있었다. 보다 구체적인 표면 전하 특성은 4.2.3.에서 논의하였다.

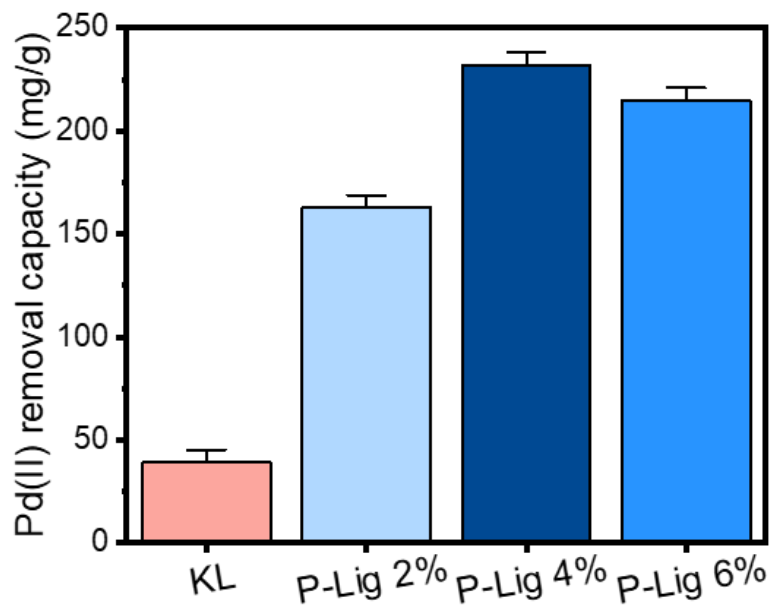


Figure 6. Pd(II) removal capacity of KL, P-Lig 2%, P-Lig 4%, and P-Lig 6% powder. (Initial concentration of Pd(II) = 400 mg/L, pH = 2, adsorption time = 360 min)

4.2. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 제조 및 특성 분석

4.2.1. 비드 제조 및 가교 조건 선정

셀룰로오스를 용해하고 재생하여 형태화하기 위해서는 적정 고분자 농도를 찾는 것이 중요하다. 브롬화리튬 수용액에서 용해한 셀룰로오스는 냉각 과정에서 분자 내 및 분자 간 수소 결합에 의해 3 차원 네트워크 구조를 형성한다.[65] 이렇게 형성된 재생 셀룰로오스 하이드로겔은 약 1% 농도에서 안정적으로 하이드로겔 형태를 유지하는 것으로 알려져 있다.[24] 따라서 총 고분자 농도를 1%로 고정하였고, 셀룰로오스와 P-Lig 의 비율을 다양하게 혼합하여 Figure 7(A)와 같이 혼합 용액을 제조하였다. 냉각 과정을 통해 하이드로겔로 제조하였고, 물리적인 교반을 가한 후에도 형태를 유지하는지 확인하였다. Figure 7(B)에서 볼 수 있듯이 P-Lig:셀룰로오스 비율이 75:25, 50:50, 25:75, 그리고 0:100 인 경우에만 혼합 용액이 하이드로겔 형태로 응고되었다. 또한, Figure 7(C)에서 볼 수 있듯이 50:50, 25:75, 그리고 0:100 인 경우에만 물리적인 교반 후에도 형태를 유지하였다. 이는 셀룰로오스 함량이 총 고분자 농도 대비 최소 25% 이상이어야 하이드로겔을 형성할 수 있음을 의미한다. 나아가 물리적인 교반 후에도 안정적으로 형태를 유지하기 위해서는 50% 이상의 셀룰로오스가 필요함을 알 수 있었다. 따라서 P-Lig:셀룰로오스 비율이 50:50, 25:75, 그리고 0:100 인 용액을 수용액에 적하하여 Figure 7(D)와 같이 비드로 제형화하였다. 그 결과, 세 가지 경우 모두 안정적으로 비드가 제조됨을 확인하였고, 흡착 성능을 극대화하기 위해 P-Lig 의 함량이 가장 높은 비율인 50:50 을 최적 비율로 선정하였다.

하지만 증류수에 적하하여 제조한 P-Lig 을 함유한 재생 셀룰로오스 비드 내의 P-Lig 은 수용액 상태에서 안정적으로 재생 셀룰로오스 구조 내에 고정되지 못하고 Figure 8(A)와 같이 쉽게 용출되었다. 이에 따라 UV-vis 분광 광도계를 이용하여 리그닌 용출량을 정량화한 결과, Figure 9 에서 볼 수 있듯이 알칼리 환경에서는 약 15.24% 의 다소 높은 리그닌

용출량을 보였다. 따라서 리그닌 용출을 억제하기 위한 천연 가교제로 시트르산 (Citric acid, CA)을 사용하였고, 적정 가교 반응 온도 조건을 탐색하기 위해 25℃와 60℃에서 가교 반응을 수행하였다.

먼저 25℃에서 가교 반응을 수행한 후 P-Lig 을 함유한 재생 셀룰로오스 비드의 리그닌 용출량은 pH 2, 4, 그리고 7 환경에서 약 1%로 감소하면서 높은 안정성 향상을 보여주었다. 하지만 pH 10 환경에서는 여전히 약 12%의 리그닌 용출이 발생하였다. 온도를 높여 60℃에서 가교 반응을 수행한 후의 비드는 pH 2, 4, 7 뿐만 아니라 pH 10 환경에서도 1.12%의 낮은 리그닌 용출을 보였다. 실험 결과를 통해 비드 내 P-Lig 의 수분 환경 안정성 향상을 위해서는 고온에서의 가교 공정이 필수적임을 확인하였다. 위와 같은 가교 공정을 거쳐 안정성을 확보한 비드 (P-Lig:셀룰로오스 = 50:50)를 P-Lig/RC 비드라고 칭하겠다.

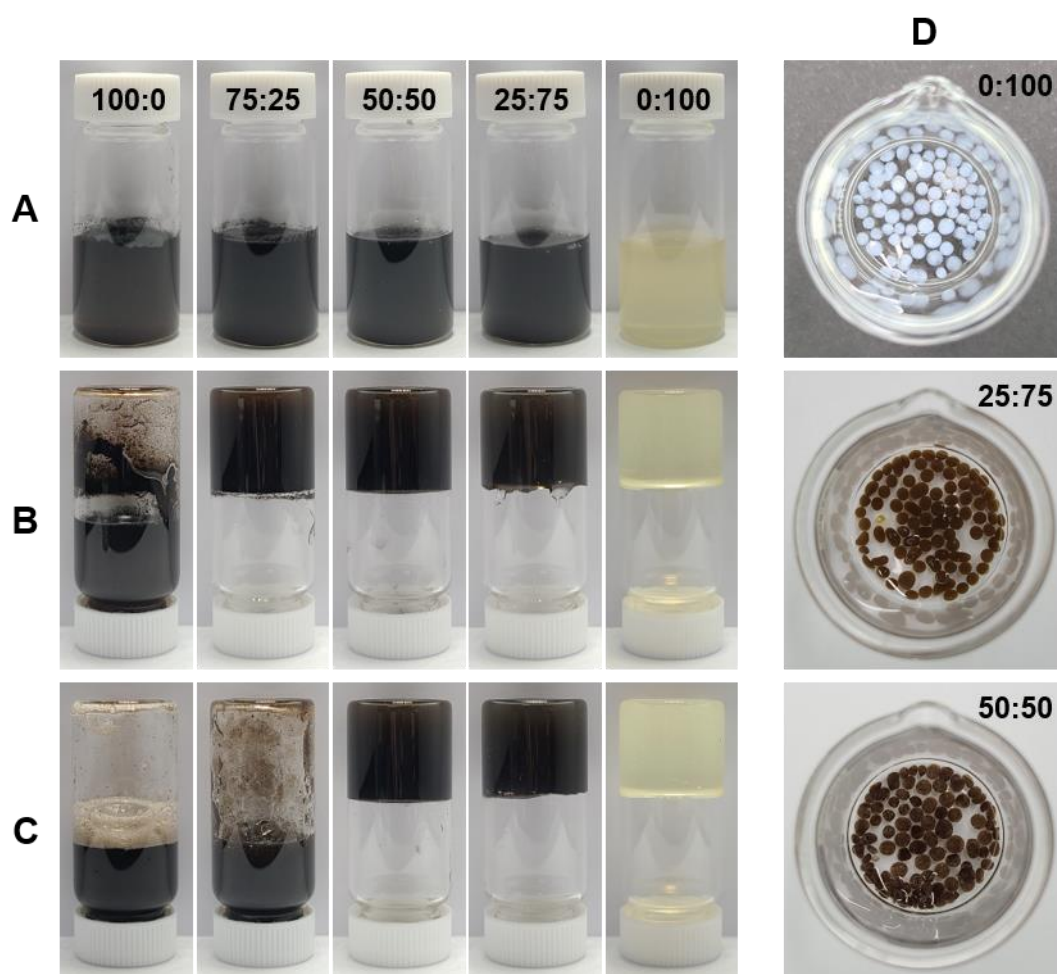


Figure 7. Optical images of (A) cellulose solutions, (B) regenerated cellulose hydrogel, (C) mechanically stirred regenerated cellulose containing P-Lig in various ratios (P-Lig:cellulose = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100). (D) Optical images of regenerated cellulose beads containing P-Lig fabricated in various ratios (P-Lig:cellulose = 0:100, 25:75, 50:50).

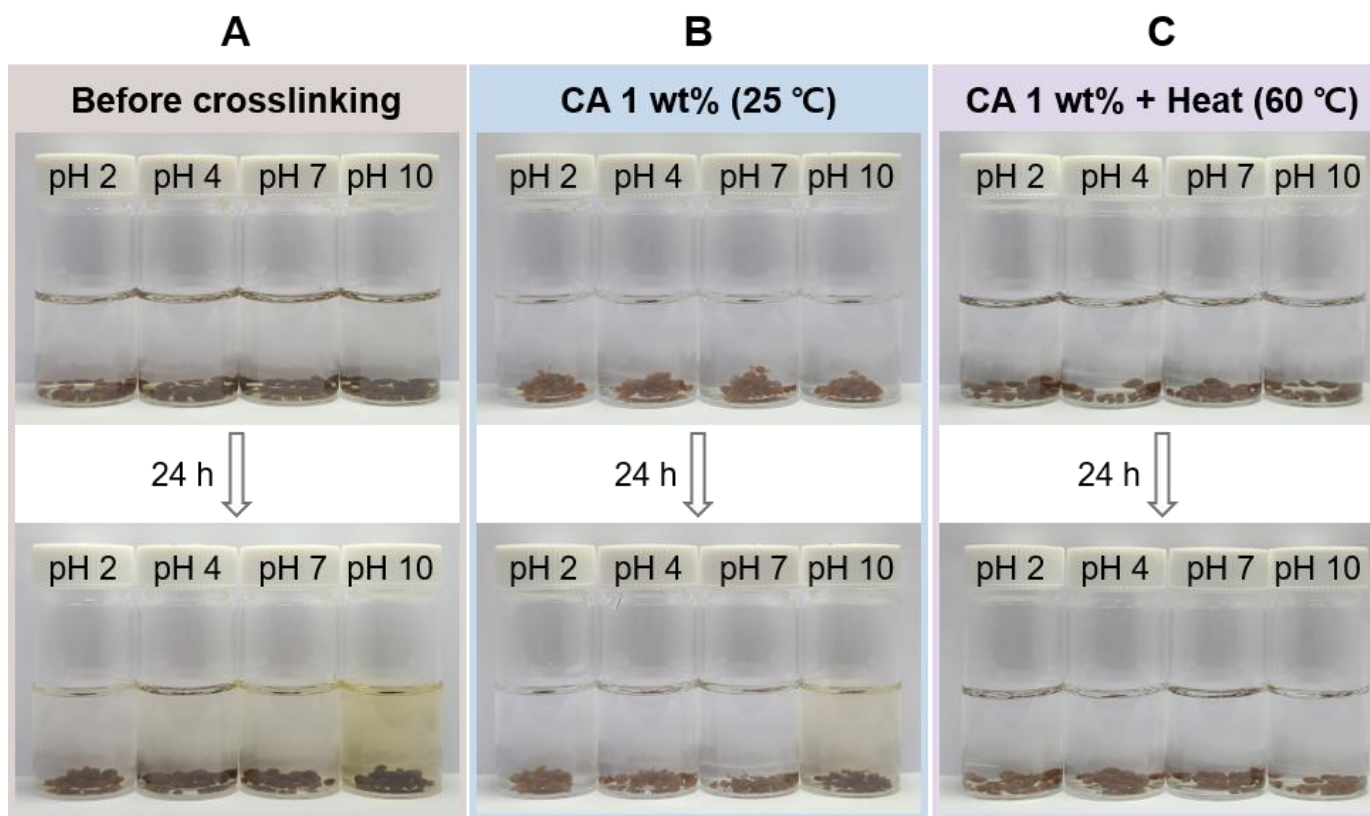


Figure 8. Optical images of lignin leakage of the beads in various pH solutions (2, 4, 7, 10) after 24 h. (A) Before crosslinking, (B) after stirring in 1 wt% citric acid (CA) for 24 h, and (C) after stirring in 1 wt% CA for 24 h under 60°C. (Beads with P–Lig:cellulose ratio of 50:50 are used.)

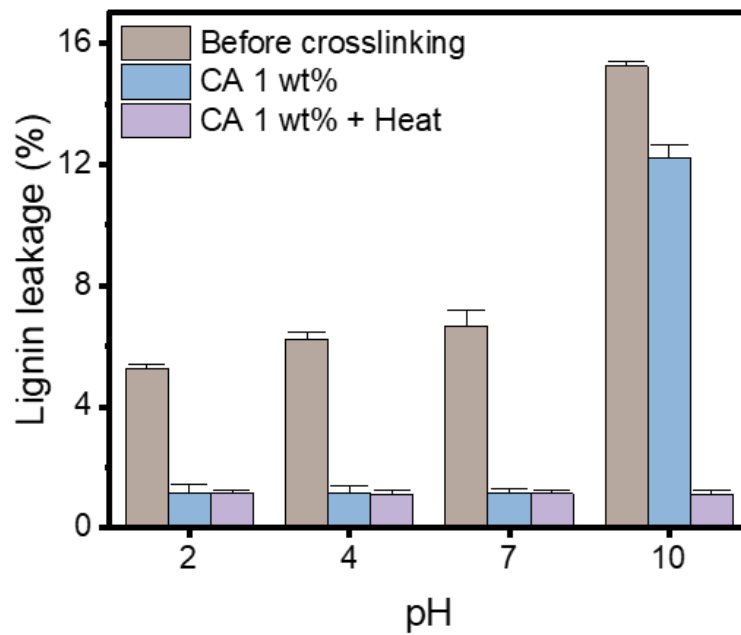


Figure 9. Lignin leakage of the beads in various pH solutions (2, 4, 7, 10) after 24 h under various crosslinking conditions. (Beads with P-Lig:cellulose ratio of 50:50 are used.)

4.2.2. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 형태학적 특성 분석

P-Lig 의 도입으로 인한 비드의 형태학적 특성 변화를 확인하기 위하여 재생 셀룰로오스로만 제조한 비드 (RC 비드)와 P-Lig/RC 비드의 표면을 Figure 10 과 같이 실체현미경으로 관찰하고, 비드의 단면은 Figure 11 과 같이 FE-SEM 이미지를 통해 관찰하였다.

Figure 10(A)에서 확인할 수 있듯이 재생 셀룰로오스로 이루어진 RC 비드의 경우, 브롬화리튬에 의해 팽윤된 상태로 3 차원 구조를 구성하고 있는 고밀도의 셀룰로오스 섬유를 관찰할 수 있다. 반면에 Figure 10(B)에서 볼 수 있듯이 P-Lig 이 함유된 P-Lig/RC 비드의 경우, P-Lig 의 존재에 의한 색상 변화를 관찰하였으며, RC 비드에 비해 3 차원 섬유 상 구조의 밀도 또한 낮음을 확인하였다.

이어서 내부 morphology를 관찰하기 위하여 샘플을 동결 건조하고 횡단면을 FE-SEM 을 사용하여 얻은 이미지를 Figure 11 과 같이 나타내었다. Figure 11(A)에서 볼 수 있듯이, RC 비드는 미세한 셀룰로오스 섬유 구조와 공극 구조를 확인할 수 있었으며, 이는 브롬화리튬 용해법이 셀룰로오스의 완전한 용해와 조밀한 섬유 상 구조로의 재생을 가능하게 함을 증명한다. P-Lig 이 도입된 P-Lig/RC 비드는 Figure 11(B)에서 볼 수 있듯이 RC 비드가 가진 셀룰로오스 섬유 구조를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다. 따라서, P-Lig 의 도입은 기존의 셀룰로오스 구조에 영향을 미치지 않으며, 이에 따라 유지된 공극 구조는 흡착 효율을 증진시킬 뿐만 아니라 칼럼식 공정으로의 적용 시, 용액의 흐름성에 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 더 높은 배율로 확대한 P-Lig/RC 비드의 FE-SEM 단면 이미지를 통해 P-Lig 입자를 관찰할 수 있었고, 이에 따라 P-Lig 입자가 재생 셀룰로오스 3 차원 구조 내에 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

추가적으로 P-Lig 의 도입에 따른 비드의 직경 변화를 관찰하기 위해 Image J 소프트웨어를 이용하여 RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 직경 분포를 분석하고, Figure 12 에

나타내었다. RC 비드의 평균 직경은 2.98 mm 이고, P-Lig/RC 비드의 평균 직경은 2.68 mm 로 RC 비드에 비해 작았으며, 직경 분포는 RC 비드보다 더 좁게 나타났다. Ponnusamy et al. [66]에 따르면, CA 의 카복실기는 셀룰로오스의 수산기를 에스터화하여 셀룰로오스의 흡습 특성을 다소 감소시킨다. 이에 따라 CA 와의 가교 반응에 참여하지 않은 수산기가 더 많이 존재하는 RC 비드가 P-Lig/RC 비드보다 더 쉽게 팽윤되므로 다소 큰 직경을 가지는 것으로 판단된다.

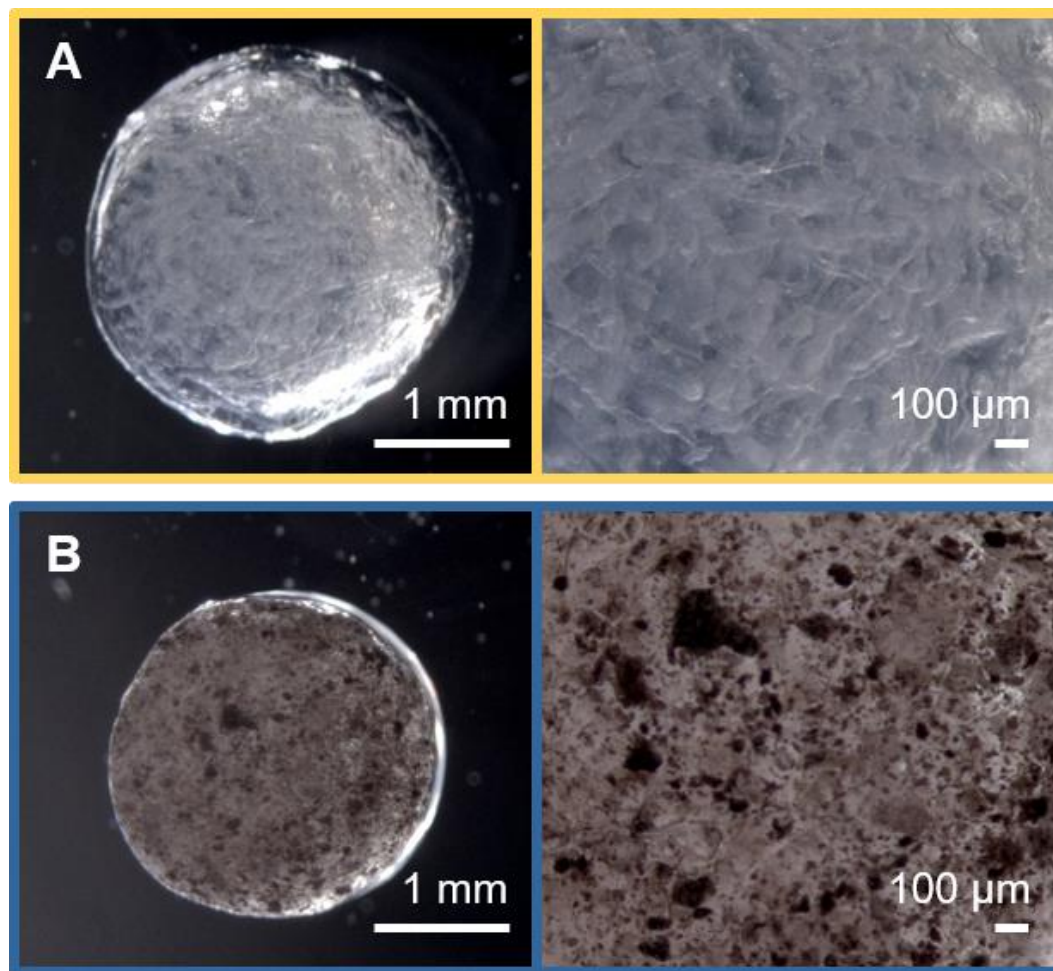


Figure 10. Stereomicroscope images of (A) RC beads, and (B) P-Lig/RC beads in various magnification (12 X, 30 X).

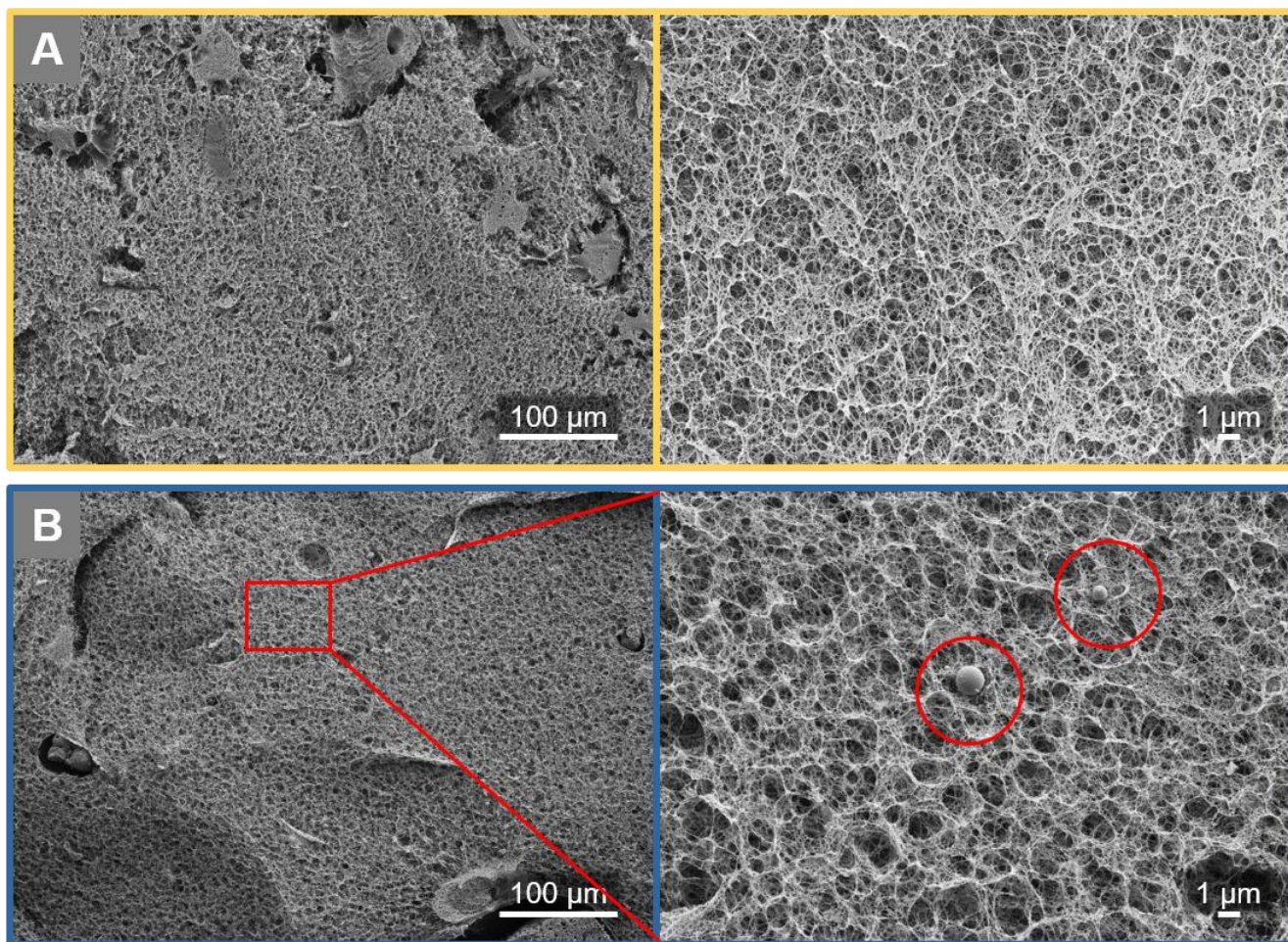


Figure 11. FE-SEM images of lyophilized (A) RC beads, and (B) P-Lig/RC beads in various magnification (500 X, 10 K X).

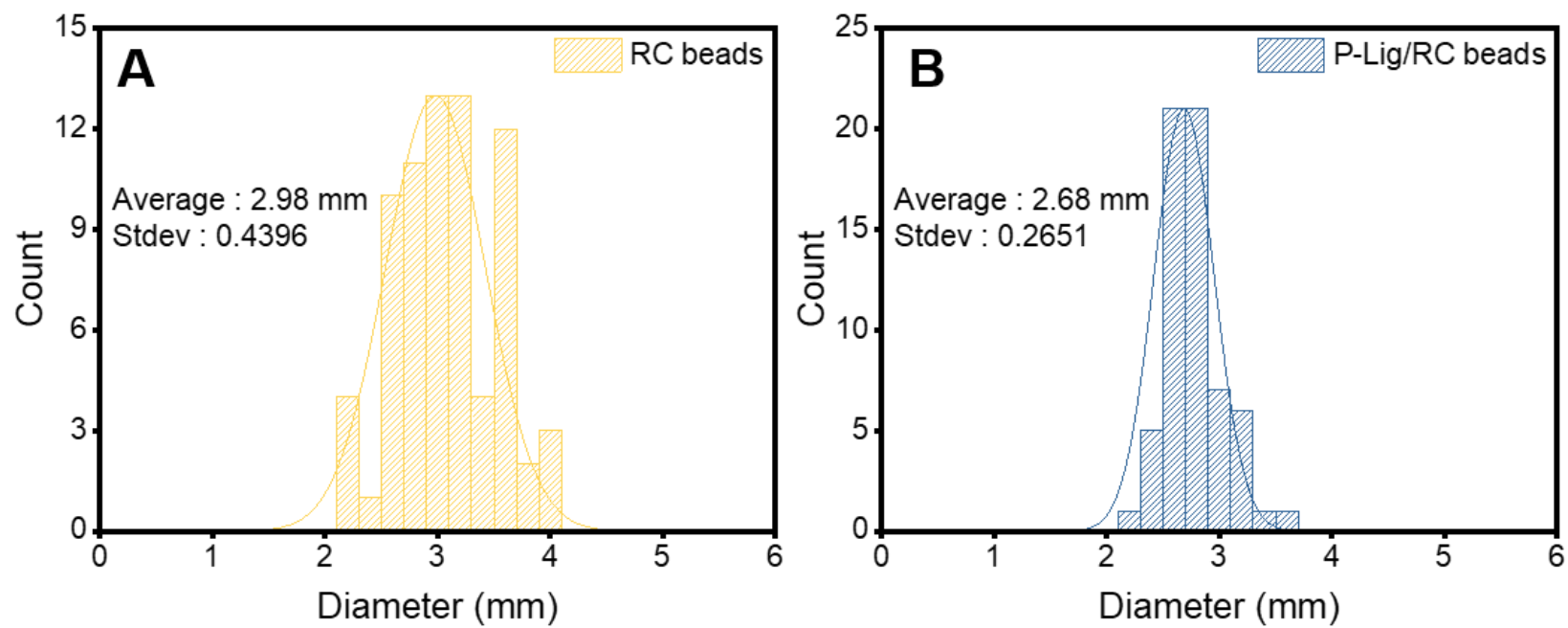


Figure 12. Diameter of (A) RC beads, and (B) P-Lig/RC beads.

4.2.3. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 이화학적 특성 분석

P-Lig 의 도입에 따른 RC 비드의 이화학적 특성 변화를 분석하기 위해 XPS 와 원소질량분석기를 이용하여 원소 함량을 측정하였다. RC 비드는 β (1 \rightarrow 4) 결합으로 연결된 D-glucose 단위의 선형 고분자 사슬로 이루어져 있으므로 XPS 결과에서는 C 와 O 만 측정되었고, 원소질량분석기 결과에서는 C 와 H 의 존재만 확인되었다. 반면에 P-Lig/RC 비드는 PEI 가 그래프팅 된 리그닌이 함유되어 있으므로 XPS 와 원소질량분석기 결과에서 모두 N 의 존재를 확인할 수 있었다. 각각의 N 함량은 3.1%, 2.27 wt%로 유사하게 나타났다. 앞선 Figure 5 에 따르면 P-Lig 의 N 함량은 XPS 결과에서는 5.5%, 원소질량분석기 결과에서는 5.07 wt% 였으므로, P-Lig 과 셀룰로오스가 50:50 비율로 혼합된 것을 고려하면 Figure 13 의 결과의 타당성을 확인할 수 있다. 이러한 원소 분석 결과로 P-Lig 이 성공적으로 재생 셀룰로오스 비드 내에 도입되었음을 확인하였다.

이어서 P-Lig 의 도입과 CA 가교 공정에 따른 비드의 이화학적 특성 변화를 분석하기 위해 FTIR 를 이용하여 샘플의 스펙트럼을 분석하였다. Figure 14(A)에서 볼 수 있듯이, RC 비드는 셀룰로오스의 전형적인 피크를 나타내었다. O-H 결합을 의미하는 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 에 넓은 피크와, C-H 결합을 의미하는 $2,900\text{ cm}^{-1}$ 의 피크, C-O-C 결합을 의미하는 $1,110\text{ cm}^{-1}$ 피크가 이를 뒷받침한다. P-Lig/RC 비드의 스펙트럼은 RC 비드와 P-Lig 의 특성을 모두 가지는 스펙트럼 형태를 나타내었다. O-H 결합을 의미하는 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 의 피크 강도가 RC 비드에 비해 감소하였고, P-Lig 에 비해 증가하였다. 이는 수산기가 풍부한 셀룰로오스와 비교적 수산기가 적은 리그닌의 혼합에 의해 나타난 현상으로 판단된다. Figure 5 에 따르면 P-Lig 의 산소 함량은 15.4%인 반면, Figure 13 에 따르면 RC 비드의 산소 함량은 36.2%이다. P-Lig/RC 비드의 산소 함량은 P-Lig 보다 많고, RC 비드보다 적은 30.4%로, FTIR 스펙트럼에서 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 피크 강도가 감소한 것이 수산기 함량에 따른 결과임을 뒷받침할 수 있다. P-Lig/RC 비드의 스펙트럼은 셀룰로오스와 리그닌의 피크뿐만

아니라 PEI 의 존재를 확인할 수 있는 $1,654, 1,455 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크도 관찰할 수 있었다. 이에 따라 P-Lig/RC 비드에도 아미노 그룹이 존재함을 확인할 수 있었다. 이외에도 P-Lig/RC 비드의 스펙트럼은 $1,720 \text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 피크를 나타내었다. 이는 수산기와 카복실기 간의 에스테르 결합 ($-\text{CO}-\text{O}-$)을 형성하는 $\text{C}=\text{O}$ 의 생성으로 인해 발생한 것으로 보인다. Dinesh et al.[67]은 CA 를 가교제로 하는 가교 반응에서 셀룰로오스를 가공할 시에 셀룰로오스의 수산기와 CA 의 카복실기 간의 에스테르 반응이 발생하면서 $\text{C}=\text{O}$ 피크가 형성된다고 밝힌 바 있다. 또한, P-Lig 은 RC 비드에 비해 비교적 수산기가 적으므로 P-Lig 보다는 셀룰로오스의 수산기가 주로 가교 반응에 참여한 것으로 판단된다.

정전기적 인력은 흡착에서 주된 동력으로 작용하므로 제조한 P-Lig/RC 비드가 음이온성 화합물로 존재하는 팔라듐과 상호작용하기 위해서는 P-Lig/RC 비드의 표면이 양전하를 가져야한다. 따라서 제타전위측정기를 이용하여 다양한 pH (2, 4, 7, 10)에 따른 샘플의 표면 전위를 분석하였다. 실험 결과에 따르면, Figure 14(B)와 같이 RC 비드는 모든 pH 범위에서 $-46.06 \sim -2.08 \text{ mV}$ 의 음전하를 보였고, 이는 셀룰로오스가 풍부한 수산기를 가지기 때문이다.[46] 반면, P-Lig 은 효과적인 표면 양이온화로 인해 pH 7 이하에서는 $+15.55 \sim +37.61 \text{ mV}$ 의 양전하의 표면 전위를 가졌다. P-Lig/RC 비드는 pH 7 이하에서 $+0.49 \sim +25.24 \text{ mV}$ 의 표면 전위를 보여 RC 비드와 P-Lig 의 사이 값을 가짐을 확인하였다. 따라서 P-Lig 은 PEI 에 의해 아미노 그룹을 함유하므로 산성 ~ 중성 조건에서 양의 값의 표면 전하를 가짐을 확인하였고, P-Lig/RC 비드로 가공된 이후에도 P-Lig 의 성질을 유지하고 있음을 확인하였다. 이에 따라 P-Lig/RC 비드는 음이온성 화합물로 존재하는 팔라듐에 대해 정전기적 인력 기반의 강한 흡착 동력을 가질 것으로 예상된다.

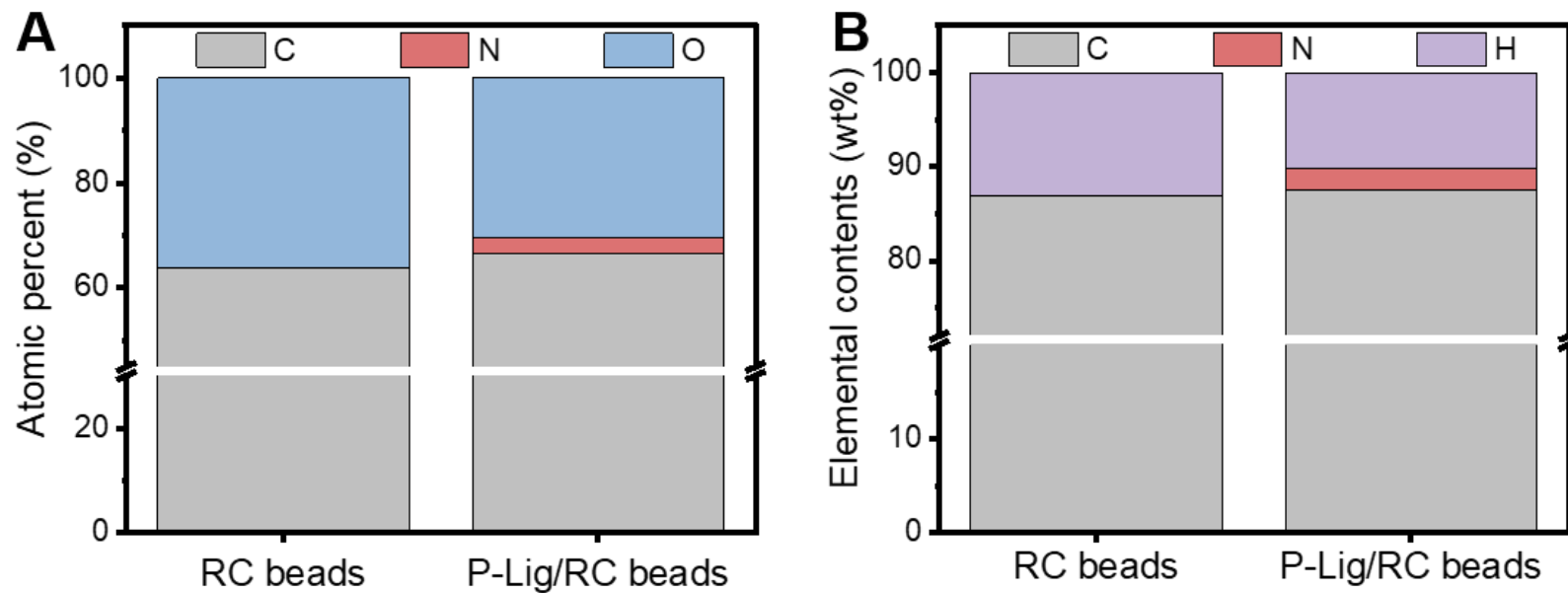


Figure 13. (A) Atomic percent (from XPS), and (B) elemental contents (from elemental analyzer) of RC beads and P-Lig/RC beads.

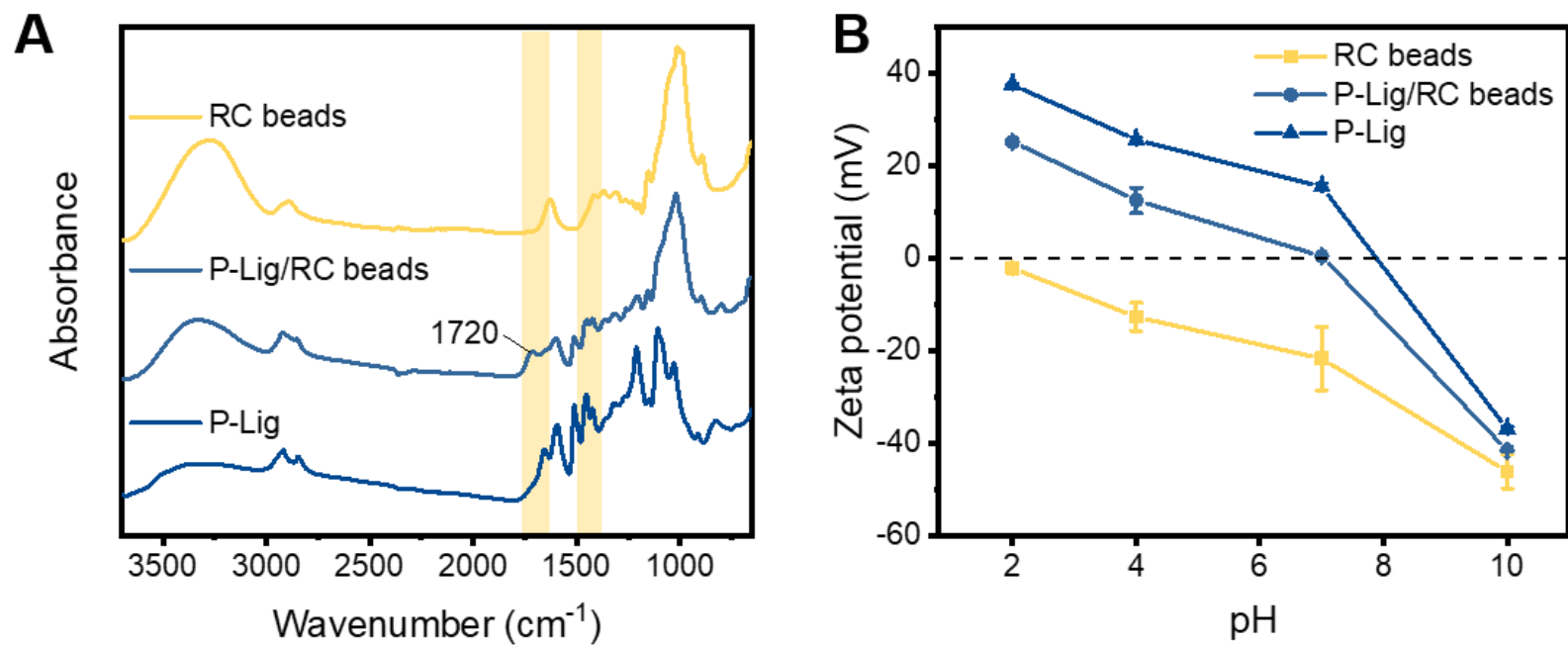


Figure 14. (A) FTIR spectra of RC beads, P-Lig/RC beads and P-Lig. (B) Zeta potential in various pH conditions of RC beads, P-Lig/RC beads and P-Lig.

4.2.4. RC 비드와 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 평가

P-Lig/RC 비드의 형태학적, 이화학적 분석을 통해 풍부한 공극 구조와 성공적인 P-Lig 의 도입을 확인하였고, 이에 따라 표면의 양이온화가 효과적으로 이루어졌음을 검증하였다. 따라서 RC 비드와 비교하여 P-Lig/RC 비드의 음이온성 중금속인 팔라듐에 대한 흡착 성능을 간단하게 평가하고자 pH 2, 400 mg/L 농도의 염화팔라듐 용액에서 6 시간 동안 흡착 공정을 수행하고, 흡착 성능을 ICP 를 이용하여 측정하였다.

Figure 15 에서 볼 수 있듯이, P-Lig 이 함유되지 않은 RC 비드는 6.02%의 흡착 효율을 보였다. 이는 RC 비드 내 미세한 공극 구조로 인해 팔라듐이 일부 물리적으로 흡착되어 나타난 결과로 판단되며, 이에 관해서는 4.3.3.의 Figure 19 에서 자세하게 논의하겠다. P-Lig/RC 비드는 RC 비드에 비해 10 배 향상된 60.46%의 높은 흡착 효율을 보였다. 이는 앞선 표면 전위 측정 결과에 따라 정전기적 인력에 기인한 결과로 판단되며, 이어지는 실험에서 초기 농도, 시간, pH 등 다양한 조건에 따른 흡착 성능을 측정하여, P-Lig/RC 비드의 팔라듐에 대한 흡착 거동을 보다 구체적으로 분석하였다.

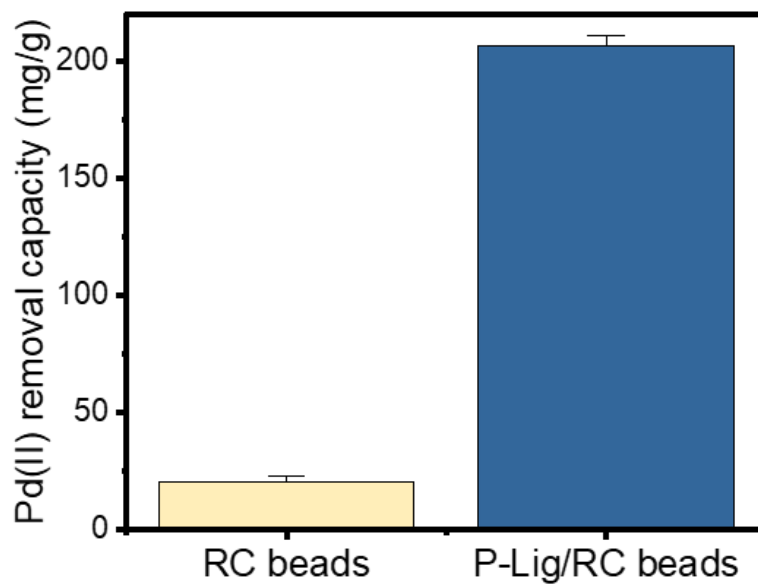


Figure 15. Pd(II) removal capacity of RC beads and P-Lig/RC beads. (Initial concentration of Pd(II) = 400 mg/L, pH = 2, adsorption time = 360 min)

4.3. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 분석

4.3.1. P-Lig/RC 비드의 pH에 따른 팔라듐 흡착 성능 평가

P-Lig/RC 비드의 pH에 따른 제타 전위 결과에서 알 수 있듯이, pH는 흡착제의 표면 전하에 주된 영향을 미치기 때문에 흡착 공정에서 용액의 pH는 매우 중요한 인자 중 하나이다. 따라서 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능을 평가하기 위해 pH에 따른 흡착 효율을 먼저 측정하였다. Figure 16에서 볼 수 있듯이, P-Lig/RC 비드는 pH < 2 환경에서 팔라듐에 대해 가장 높은 흡착 효율을 보였고, pH > 3에서는 흡착 효율이 급격히 감소하였다. 이는 앞선 Figure 14(B)의 제타 전위 결과에서 알 수 있듯이 산성 조건에서 아미노 그룹이 강하게 양성자화되기 때문으로 판단된다. 또한 팔라듐은 pH에 따라 용액 내에서 다양한 종으로 존재하는데, pH < 2에서는 주로 $\text{PdCl}_n^{(n-4)-}$ 혹은 $\text{PdCl}_n^{(n-2)-}$ 와 같은 음이온종 형태로 존재하는 반면, pH > 3에서는 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 종이 지배적이다.[68] 즉, pH에 따른 P-Lig/RC 비드의 표면 전위 변화뿐만 아니라 팔라듐 종의 전하 특성으로 인해 pH < 2 환경에서 가장 높은 흡착 효율이 나타난 것으로 사료된다.[69, 70] 이에 따라 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 평가는 pH 2 환경에서 수행하였다.

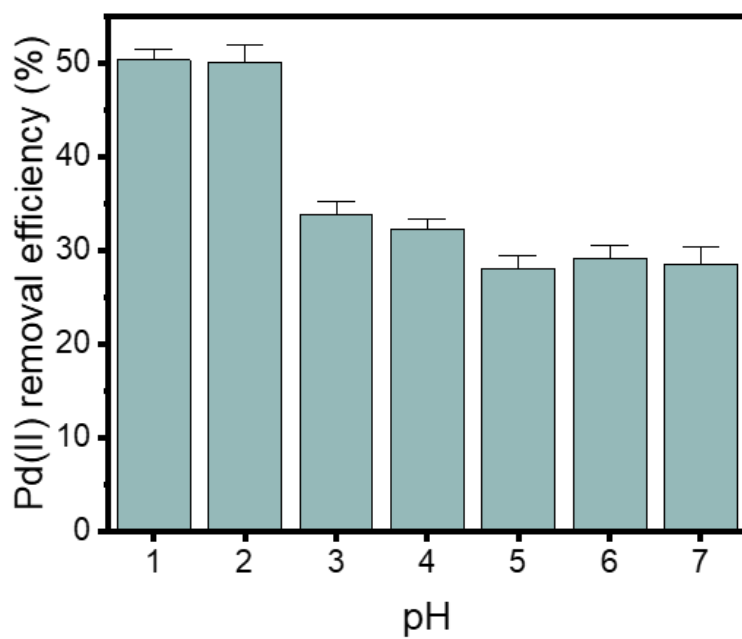


Figure 16. Pd(II) removal efficiency of P-Lig/RC beads in various pH conditions.

(Initial concentration of Pd(II) = 400 mg/L, adsorption time = 360 min)

4.3.2. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 성능 및 거동 분석

오염 물질의 초기 농도, 흡착 시간, pH 등은 수처리에서 팔라듐과 같은 오염 물질을 흡착할 때 가장 큰 영향을 미치는 주요 인자이다. 따라서 다양한 처리 조건 하에서 얻은 결과를 바탕으로 등온 흡착, 흡착 동역학 연구를 수행할 수 있으며, 이는 흡착 메커니즘을 면밀하게 이해하는 데에 유용하다.[71] 따라서 P-Lig/RC 비드의 등온 흡착 및 흡착 동역학 연구를 위해 100 ~ 600 mg/L 농도의 팔라듐 용액을 이용하여 팔라듐 흡착 실험을 수행하였으며, 흡착 시간에 따른 흡착 용량을 Figure 17(A)에 나타내었다. 실험 결과에서 볼 수 있듯이, P-Lig/RC 비드는 100 mg/L 농도의 팔라듐 용액에서 93.3%의 제거 효율을 보였으며, 초기 농도가 증가할수록 제거 용량은 증가하였다. 흡착 시간 10 분 이내에 총 흡착 용량의 62.3 ~ 97.6%가 제거될 정도로 초기 흡착 속도가 매우 빠르고, 이후 1 시간 동안에도 흡착 용량은 증가한다. 하지만 1 시간 이후에는 흡착 용량의 증가율이 점차 둔화되어 점차 평형 상태에 가까워지는 양상으로 흡착이 진행된다. 이는 부피를 가진 흡착 소재에서 일반적으로 나타나는 양상으로, 표면과 내부 영역이 구분됨에 따라 오염물질과의 친화력이 달라지면서 시간에 따른 흡착률이 달라지는 현상이다. Yuliana et al.[72]에 따르면 비드 내부로의 오염물질의 이동은 다음과 같은 세 단계로 나누어진다. 오염물질은 (1) 용액에서 비드의 외부 경계층으로의 확산, (2) 경계층에서 비드 입자 내부로의 이동, (3) 비드 입자 내 활성 결합 부위에 매립되는 단계로 흡착된다. 본 논문에서 제조한 P-Lig/RC 비드 또한 유사한 경향성을 가짐을 IPD (Intra-Particle Diffusion) 분석으로 확인하였다. Figure 17(B)에 따르면 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 거동은 시간에 따른 흡착 속도의 변화를 기준으로 3 단계로 구분되었다. 이는 벌크 형태로 제조된 P-Lig/RC의 형태적 특성에 기인한 결과로 판단되며, 각 단계의 R² 값은 Table 1에 나타내었다.

이어서 Figure 17(A)에 나타낸 실험 결과를 바탕으로 등온 흡착 모델인 Langmuir 및 Freundlich 모델을 적용한 연구를 수행하여 Figure 18(A)에 나타내었고, Table 2에는 등온

흡착 매개변수를 나타내었다. 이를 활용하여 팔라듐과 P-Lig/RC 비드 간의 상호작용을 분석하였다. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 거동은 Langmuir 모델에서 0.86의 R^2 값을 가졌고, Freundlich 모델에서 1에 매우 가까운 0.99의 R^2 값을 가졌다. 따라서 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델에 더 적합한 것으로 드러났고, 이를 통해 P-Lig/RC 비드와 팔라듐 간의 흡착은 불균일 흡착으로 이루어짐을 알 수 있었다. Freundlich 흡착은 복합 재료 혹은 표면 개질된 흡착제에서 주로 따르는 흡착 거동으로 알려져 있다.[73] 본 논문에서 제조한 흡착제도 셀룰로오스와 리그닌의 복합 재료이면서 PEI로 개질된 입자를 함유하는 소재이므로 불균일 흡착에 더 적합한 것으로 판단된다. Langmuir 모델에서 최대 단층 흡착 용량 (q_m)은 흡착제의 흡착 성능을 평가하는 기준 값을 제공한다.[74] Table 1에 따르면 P-Lig/RC 비드는 팔라듐에 대한 최대 단층 흡착 용량으로 212.5 mg/g의 우수한 흡착 성능을 보였다.

또한, 팔라듐 용액의 농도가 600 mg/L 일 때 흡착 시간에 따른 제거 용량 측정 결과를 사용하여 Pseudo-first order 및 Pseudo-second order 모델링을 수행하였고, 그 결과를 Figure 18(B)과 Table 3에 나타내었다. Pseudo-first order 모델에서는 0.60의 R^2 값을 가졌고, Pseudo-second order 모델에서는 0.93의 R^2 값을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 P-Lig/RC 비드와 팔라듐 간의 흡착 거동은 Pseudo-first order 모델 보다는 Pseudo-second order 모델에 더 적합한 것으로 나타났고, 화학적 흡착에 가깝다는 것을 알 수 있었다.[75] 또한 매개변수로 계산한 평형 흡착 용량 (q_e)이 실제 평형 흡착 용량 (234.1 mg/g)과 매우 근접하게 나타난 것을 통해 데이터의 신뢰성을 뒷받침 할 수 있었다.

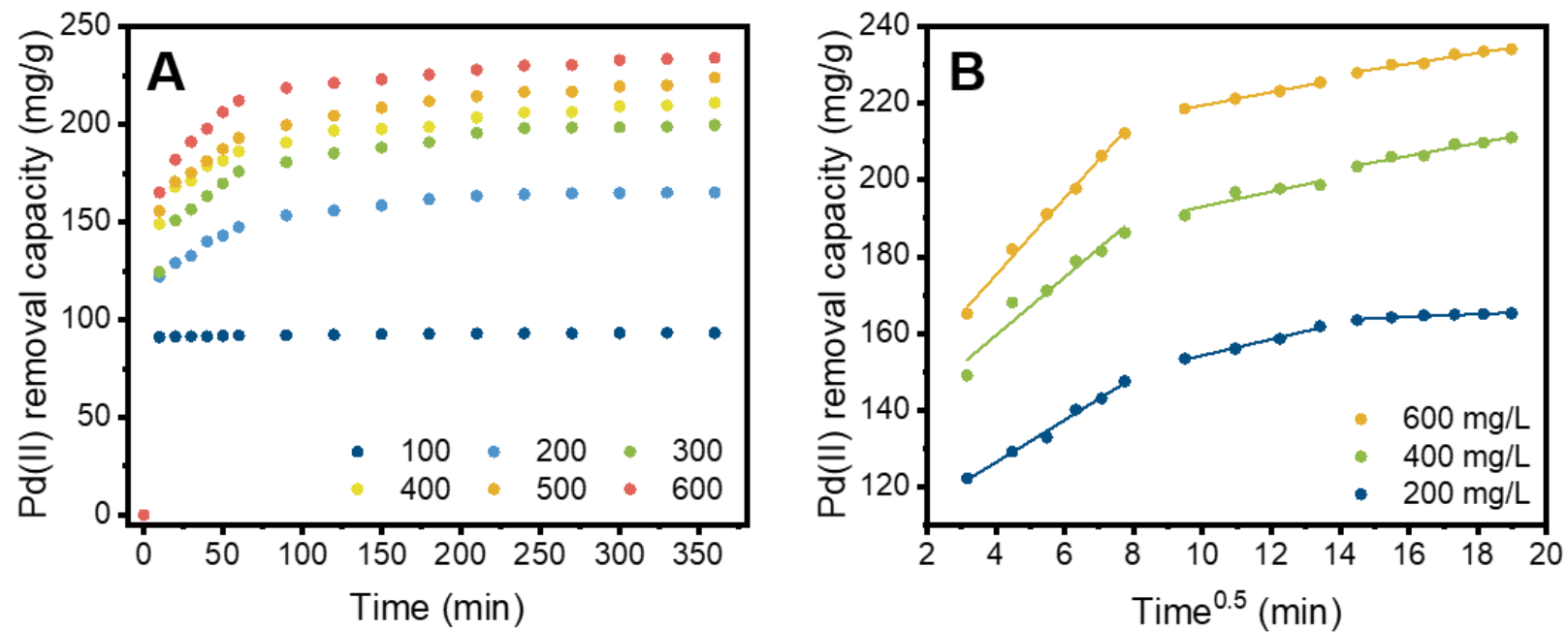


Figure 17. Investigation of Pd(II) removal with P-Lig/RC beads. (A) Effect of initial concentration of Pd(II) solution on Pd(II) removal capacity, (B) intra-particle diffusion model fitted results. (Initial concentration of Pd(II) = 100 ~ 600 mg/L, pH = 2, adsorption time = 0 ~ 360 min)

Table 1. R^2 value of P-Lig/RC beads to intra-particle modeling.

Initial concentration (mg/L)	R^2		
	1 st stage	2 nd stage	3 rd stage
200	0.993	0.998	0.958
400	0.944	0.832	0.956
600	0.990	0.988	0.915

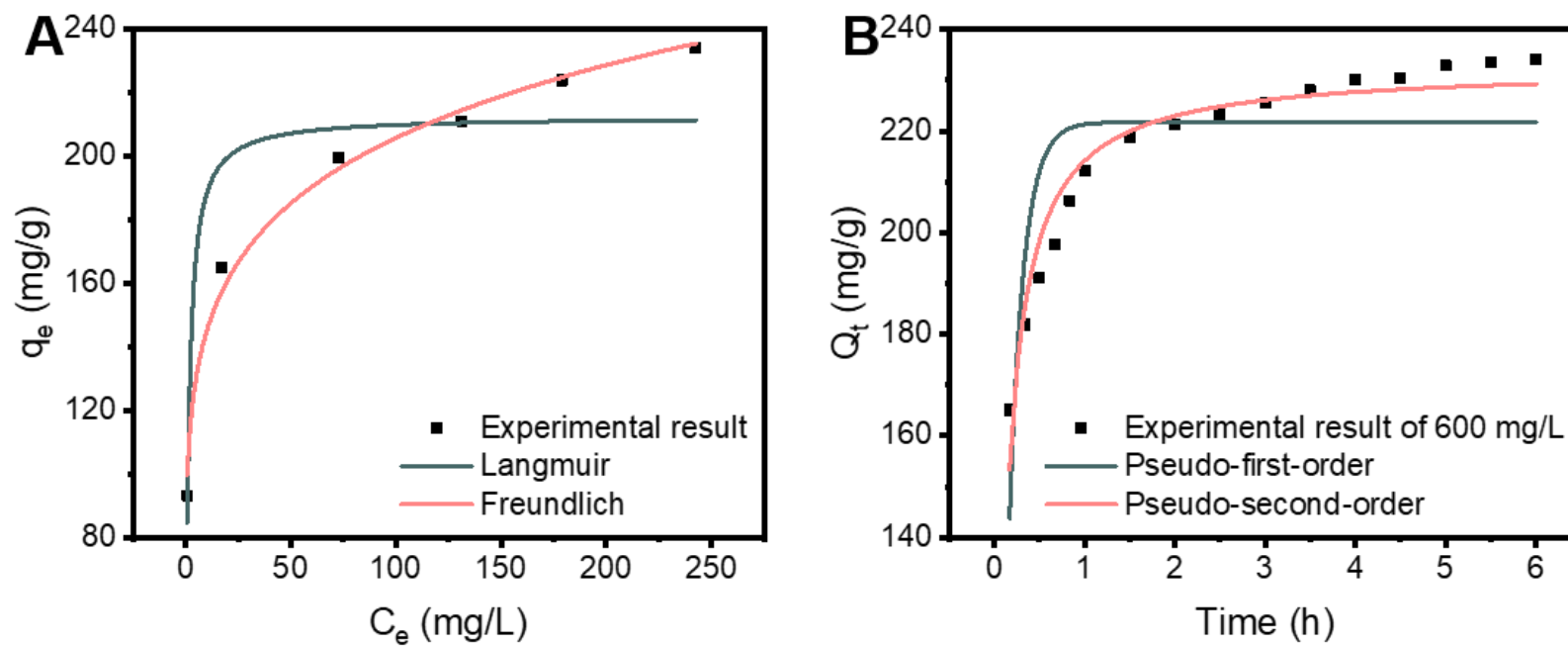


Figure 18. Fit curves of isotherm and kinetics adsorption model to investigate of Pd(II) removal behavior with P-Lig/RC beads. (A) Langmuir and Freundlich isotherm fit curves, and (B) Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic fit curves.

Table 2. Isotherm parameters of Pd(II) adsorption on P-Lig/RC beads.

Parameter	Value	R^2
Langmuir isotherm		0.860
q_m (mg/g)	212.5	
K_L (L/mg)	0.777	
Freundlich isotherm		0.990
K_f (mg/g)	102.1	
$1/n$ (mg/L)	0.152	

Table 3. Kinetic parameters of Pd(II) adsorption on P-Lig/RC beads.

Parameter	Value	R^2
Pseudo-first order		
q_e (mg/g)	221.6	0.602
K_1 (h ⁻¹)	6.273	
Pseudo-second order		
K_2 (g/g·h)	0.05	0.937
q_e (mg/g)	232.5	

4.3.3. P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 기작 분석

흡착제에 대한 팔라듐의 흡착 기작을 분석하기 위하여 RC 비드의 팔라듐 흡착 전, 후와 P-Lig/RC 비드의 팔라듐 흡착 전, 후의 시료를 증류수로 수세하여 건조한 뒤에 XPS 를 통해 비드 표면을 분석하였다. RC 비드의 흡착 후 샘플은 Pd@RC 비드라 칭하고, P-Lig/RC 비드의 흡착 후 샘플은 Pd@P-Lig/RC 비드라 칭하였다. Figure 19 에서 볼 수 있듯이, Pd@RC 비드에는 팔라듐 원자가 검출되지 않았다. 앞서 Figure 15 에 나타낸 바에 의하면 RC 비드 또한 6.02%의 팔라듐 제거 효율을 보였지만, 이는 재생 셀룰로오스의 다공성 구조로 인한 물리적 흡착에 의한 결과이며, 수세 후 XPS 로 분석한 결과 팔라듐 원자가 거의 검출되지 않음을 확인하였다. 반면에 Pd@P-Lig/RC 비드에는 1.1%의 팔라듐 원자가 측정되었고, 수세 후에도 팔라듐이 남아있음을 통해 P-Lig/RC 비드와 팔라듐 간의 상호작용은 물리적 흡착뿐만 아니라 화학적 흡착에 의한 결합임을 추정할 수 있었다.

다음으로 RC 비드와 Pd@RC 비드, 그리고 P-Lig/RC 비드와 Pd@P-Lig/RC 비드의 Pd 3d 고해상도 스펙트럼을 Figure 20 에 나타내었다. Figure 20(A)에서 알 수 있듯이, RC 비드는 팔라듐 흡착 전과 후 모두 334 ~ 346 eV 에서 피크가 발생하지 않아 변화가 관찰되지 않았다. 반면에 P-Lig/RC 비드는 팔라듐 영역에서 피크가 없었던 흡착 전과 달리, 흡착 후 Pd@P-Lig/RC 비드에서는 뚜렷한 피크를 관찰할 수 있었다. 피크가 나타난 335.8 및 337.9 eV 의 결합 에너지 영역은 Pd 3d_{5/2} 오비탈에 해당하며, 341.0 및 342.5 eV 는 Pd 3d_{3/2} 오비탈을 의미한다.[76] Pd 3d_{5/2} 와 Pd 3d_{3/2} 영역은 Pd(II)과 Pd(0) 영역으로 분할되어 팔라듐의 조성을 정성적으로 분석하는 데 사용할 수 있다. 그 중에서도 335.8 eV 와 341.0 eV 는 Pd(II)를 의미하고, 337.9 eV 와 342.5 eV 는 Pd(0)를 의미한다. 이러한 팔라듐의 종에 따라 차지하는 함량을 계산한 결과, Pd(II)가 84.1%, Pd(0)가 15.9%로 Pd(II)이 주로 존재함을 확인하였다.[77] 따라서 대부분의 팔라듐은 PdCl_n⁽ⁿ⁻⁴⁾⁻ 혹은 PdCl_n⁽ⁿ⁻²⁾⁻과 같은 Pd(II)의 형태로 정전기적 인력에 의해 흡착되었으며, 이 중 일부의

Pd(II)이 Pd(0)로 환원되었음을 추정할 수 있다. Amatore et al.[78] 에 따르면 물과 아민이 존재하는 환경에서 각각의 분자가 OH^- 와 $-\text{NH}_3^+$ 의 형태로 전환되면 OH^- 가 Pd(II)를 Pd(0)으로 환원하는 반응이 일어난다. 이에 따라 P-Lig/RC 비드에 부착된 Pd(II)도 물과 아민의 작용으로 인해 Pd(0)으로 일부 환원된 것으로 보이며, 충분한 환원제가 제공되지 않았기 때문에 Pd(0) 착화물을 15.9% 정도로만 형성한 것으로 판단된다.

이어서 팔라듐의 흡착 구동력을 조사하기 위하여 P-Lig/RC 비드와 Pd@P-Lig/RC 비드의 N 1s 고해상도 스펙트럼을 분석하고 Figure 21에 나타내었다. 분석 결과에 따르면 400.7 eV에 해당하는 $-\text{NH}_3^+$ 의 함량에 변화가 관찰되었다. P-Lig/RC 비드의 흡착 전 $-\text{NH}_3^+$ 함량은 4.2%였던 반면, 흡착 후 Pd@P-Lig/RC 비드의 $-\text{NH}_3^+$ 함량은 24.1%로 크게 증가하였다. 이는 pH 1 ~ 2 조건에서 효과적으로 양성자화 될 수 있는 아미노 그룹들이 산성 조건이었던 팔라듐 흡착 공정에서 $-\text{NH}_3^+$ 로 양성자화되어 나타난 결과로 사료된다.[16] 이와 같은 $-\text{NH}_3^+$ 의 증가는 P-Lig/RC 비드 표면의 양이온성을 더 극대화함으로써 팔라듐에 대한 정전기적 인력을 통해 효과적으로 팔라듐을 흡착할 수 있게 한다. 이와 같은 기작을 Figure 22에 모식도로 나타내었다.

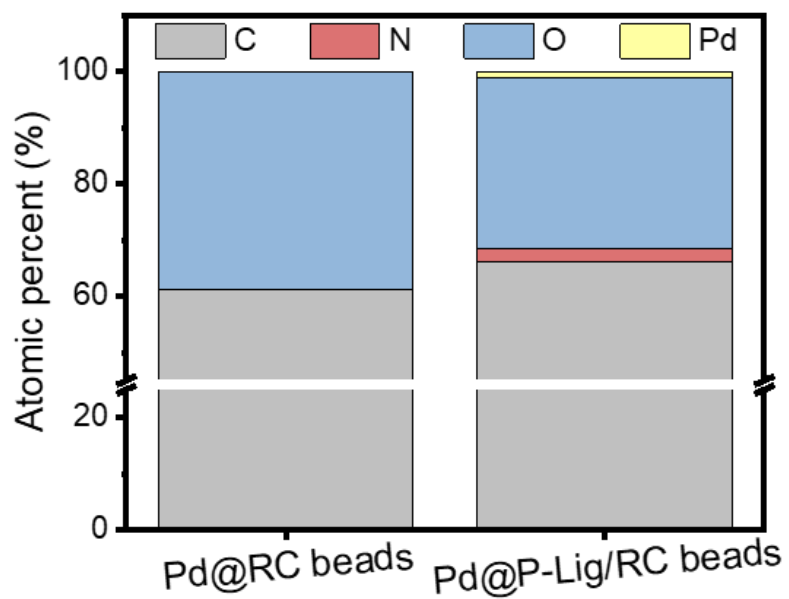


Figure 19. Atomic percent of RC beads after Pd(II) adsorption (Pd@RC beads) and P-Lig/RC beads after Pd(II) adsorption (Pd@P-Lig/RC beads).

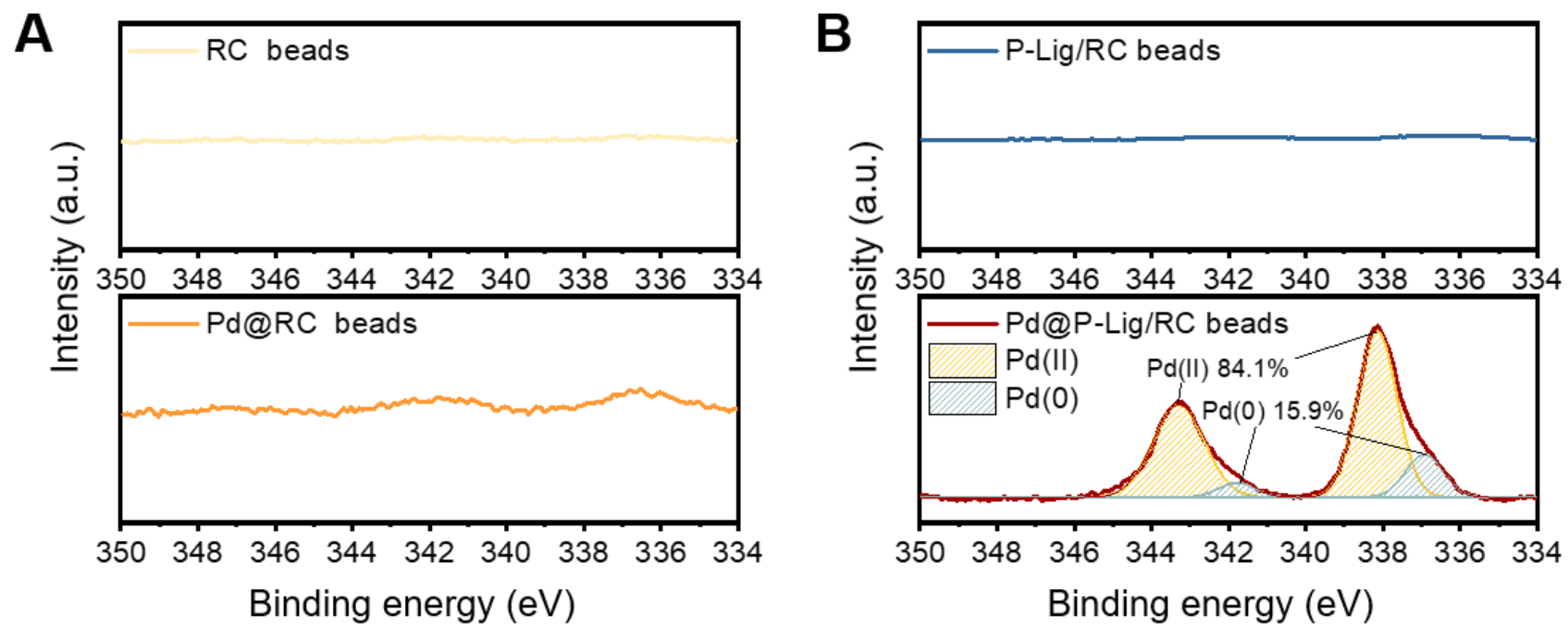


Figure 20. XPS results of high-resolution Pd 3d spectra of (A) RC beads and Pd@RC beads, and (B) P-Lig/RC beads and Pd@P-Lig/RC beads.

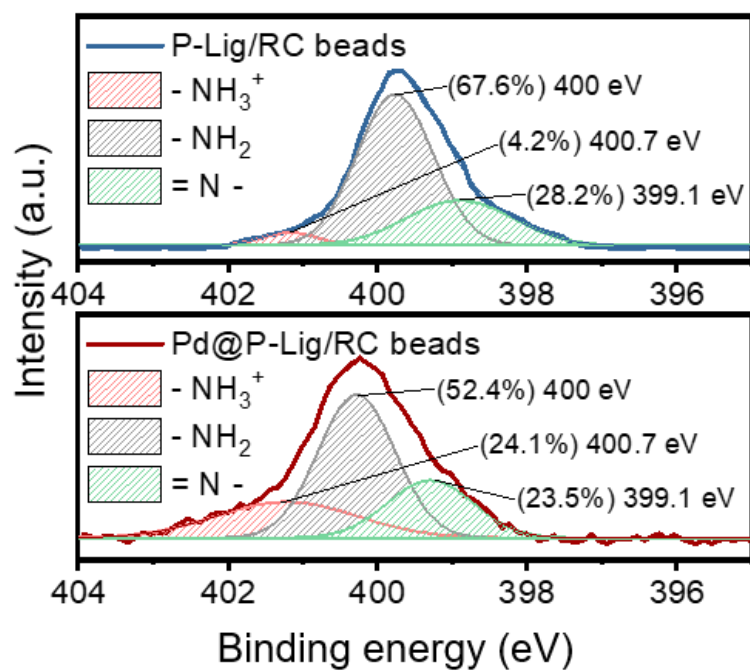


Figure 21. XPS results of high-resolution N 1s spectra of P-Lig/RC beads and Pd@P-Lig/RC beads.

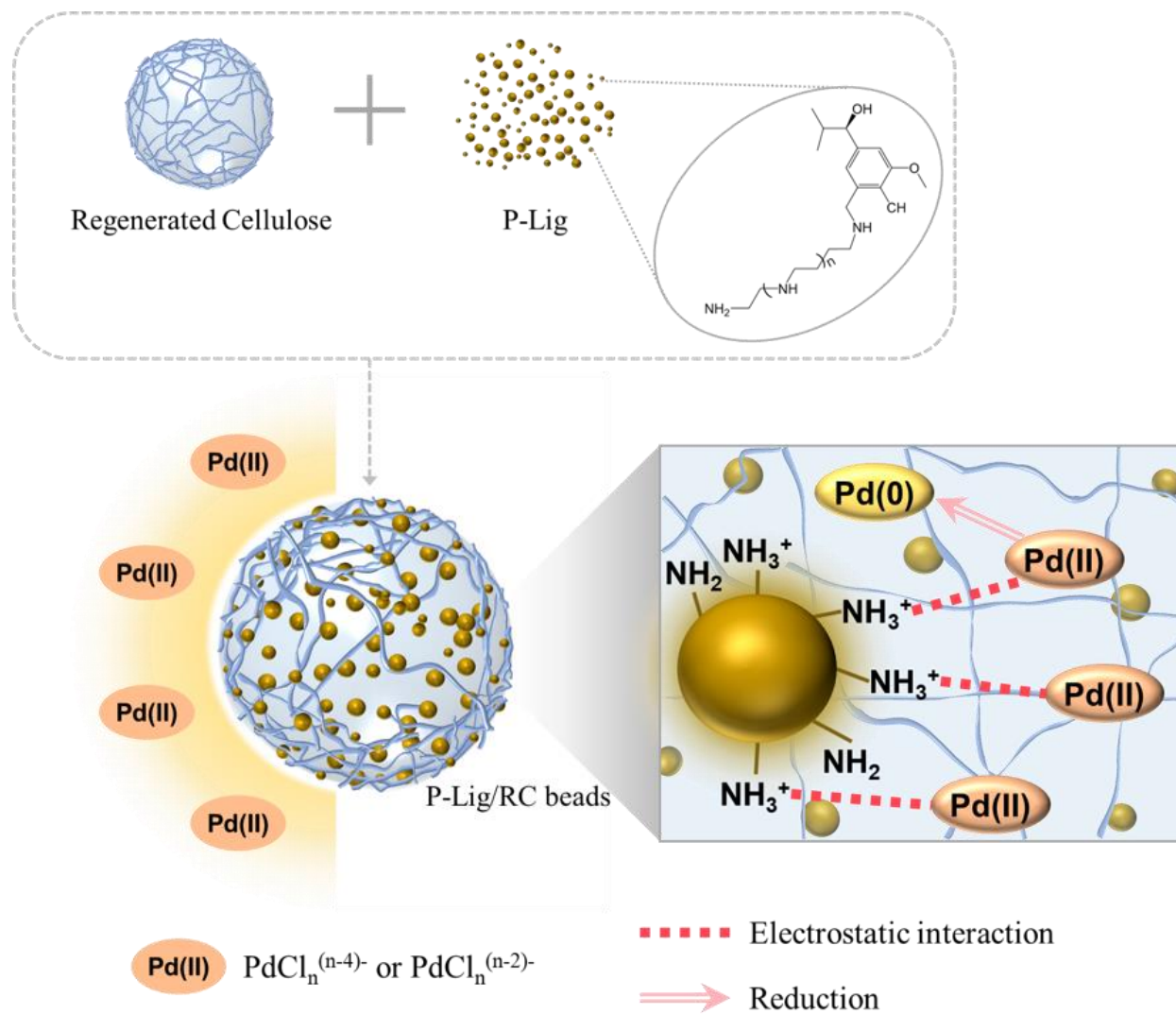


Figure 22. Scheme of mechanism of palladium adsorption by P-Lig/RC beads.

4.4. rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 활성 평가

4.4.1. rPd@P-Lig/RC 비드의 제조

팔라듐은 전이금속 중에서도 활성이 높아 산화와 비-산화 전환에서 촉매로 주로 사용되는 것으로 알려져 있다. 앞서 분석한 바와 같이 Pd@P-Lig/RC 비드 표면의 팔라듐 종은 대부분 Pd(II)로 존재한다. 하지만 회수한 팔라듐을 촉매로서 재사용하기 위해서는 Pd(0)로 환원하는 공정이 필요하다. 팔라듐은 +2 가로 산화된 상태가 아닌 0 가로 환원된 상태일 때 활성 착물이 형성되면서 촉매로서 기능할 수 있기 때문이다.[79] 따라서 Pd@P-Lig/RC 비드를 환원제인 NaBH₄ 용액에 교반하여 표면의 Pd(II)를 Pd(0)로 전환하였다. 이렇게 환원 과정을 거친 비드는 rPd@P-Lig/RC 비드로 명명하였고, 팔라듐 종 분석을 위해 수행한 XPS 고해상도 Pd 3d 결과를 Figure 23 에 나타내었다. 환원 전 Pd@P-Lig/RC 비드의 Pd 3d 분석에 따르면 Pd(II)가 84.1%, Pd(0)가 15.9%로 팔라듐이 흡착제 표면에 흡착될 때는 대부분 +2 의 산화 상태로 존재한다는 것을 보여주었다. 환원 공정을 거친 후 rPd@P-Lig/RC 비드의 Pd 3d 피크는 더 낮은 결합 에너지 값으로 이동했으며, Pd(II)가 44.4%, Pd(0)가 55.6%로 팔라듐이 성공적으로 0 가 상태로 환원되었음을 입증하였다.[80]

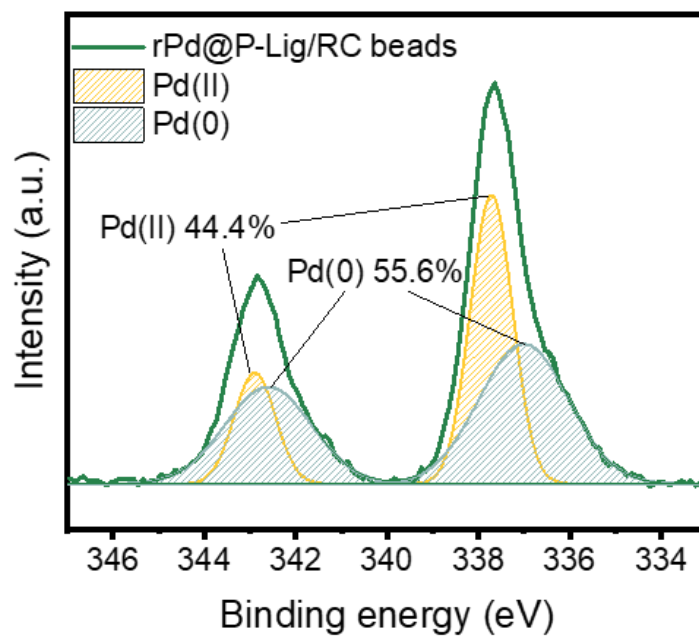


Figure 23. XPS results of high-resolution Pd 3d spectra of Pd@P-Lig/RC beads after reduction (rPd@P-Lig/RC beads).

4.4.2. rPd@P-Lig/RC 비드의 4-NP 환원 촉매 활성 평가 및 기작 분석

팔라듐의 촉매 성능을 평가하는 방법 중 가장 많이 사용되는 것은 4-Nitrophenol (4-NP)를 4-Aminophenol (4-AP)로 전환하는 촉매 환원 평가법이다.[81] 4-NP는 내분비 교란을 야기하는 페놀성 독성 화합물이므로 단독으로는 활용성이 떨어지지만 환원 과정을 통해 4-AP로 전환하면 파라세타몰의 합성을 위한 전구체로서 사용이 가능하다.[82] 따라서 팔라듐을 사용한 4-NP → 4-AP 촉매 환원 과정은 독성을 제거하고 유해 화학 물질을 가치화한다는 점에서 의의가 있다.[83] 위 평가법은 4-NP에 환원제인 NaBH₄를 첨가하여 4-Nitrophenolate 이온을 형성하고, 촉매를 첨가한 후 4-AP로 전환되는 비율을 측정하는 과정으로 이루어져있다. NaBH₄가 첨가된 4-NP, 순수 4-NP와 4-AP의 농도는 UV-vis 분광광도계를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Figure 24(A)에 나타내었다. 4-NP는 317 nm에서 강한 흡착 피크를 나타내고, NaBH₄ 수용액을 첨가하면 4-Nitrophenolate 이온의 형성으로 인해 400.5 nm로 적색편이가 발생한다. 마지막으로 4-AP는 307 nm에서 강한 피크를 형성한다.[84]

rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 성능을 시각적으로 확인하기 위하여 팔라듐이 없는 RC 비드와 rPd@P-Lig/RC 비드를 NaBH₄ 수용액이 첨가된 4-NP 용액에 넣어 변화를 관찰해 본 결과 Figure 24(B)와 같이 RC 비드만 넣은 용액에는 색상 변화가 일어나지 않았고, rPd@P-Lig/RC 비드를 넣은 용액은 노란색에서 투명색으로 색상 변화가 발생하였다.

또한 팔라듐이 없는 RC 비드를 NaBH₄ 수용액이 첨가된 4-NP 용액에 넣은 후 시간에 따른 흡수 스펙트럼을 측정하고 Figure 24(C)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 팔라듐이 없는 RC 비드를 NaBH₄ 수용액이 첨가된 4-NP 용액에 넣었을 때는 30분이 지난 후의 스펙트럼과 초기 스펙트럼 간의 변화가 발생하지 않았다.

이어서 환원 촉매 활성 평가를 위해 NaBH_4 수용액이 첨가된 4-NP 용액에 rPd@P-Lig/RC 비드를 넣은 후 UV-vis 분광광도계를 사용하여 시간에 따른 흡수 스펙트럼을 분석하고 그 결과를 Figure 24(D)에 나타내었다. 실험 결과, 시간이 지남에 따라 400.5 nm 파장대의 흡착 피크가 감소하고, 동시에 307 nm 파장대의 흡착 피크가 생성되면서 피크 강도 또한 점차 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 용액 내에 존재하던 4-NP가 rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 작용으로 인해 시간에 따라 점차 4-AP로 전환됨을 의미한다. 4-AP로의 전환율이 98%를 달성하는 데에 소요되는 시간은 30분이었으며, 이는 흡착제의 형태가 벌크 형태이기 때문에 비드의 표면뿐만 아니라 내부의 팔라듐 또한 촉매로서 작용하는 데에 다소 시간이 소요되는 것으로 판단된다. 이와 같이 4-NP \rightarrow 4-AP 촉매 환원 과정을 통해 rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 활성 성능을 평가할 수 있었고, 팔라듐 회수 소재뿐만 아니라 촉매로서의 활용 가능성 또한 검증할 수 있었다.

이어서 촉매 활성 평가에서 얻은 결과를 활용하여 rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 동역학 연구를 수행하였다. 4-NP의 농도 감소에 따른 동역학 방정식을 통해 시간과 농도 감소에 따른 선형 상관관계를 Figure 25에 나타내었고, 촉매 반응 속도를 의미하는 속도 상수 k 를 계산하였다. Figure 25에 따르면 k 값은 0.16 min^{-1} 로 계산되었고, R^2 값은 0.98로 매우 높은 선형 상관관계를 보였다. 따라서 rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 반응은 Pseudo-first order에 적합함을 확인할 수 있었다.

팔라듐에 의한 4-NP \rightarrow 4-AP 촉매 환원 과정은 4-NP 내 NO_2 기의 O 원소를 H 원소로 치환하는 수소화 과정에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.[85] 이에 따른 rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 기작은 Figure 26에 나타내었다.

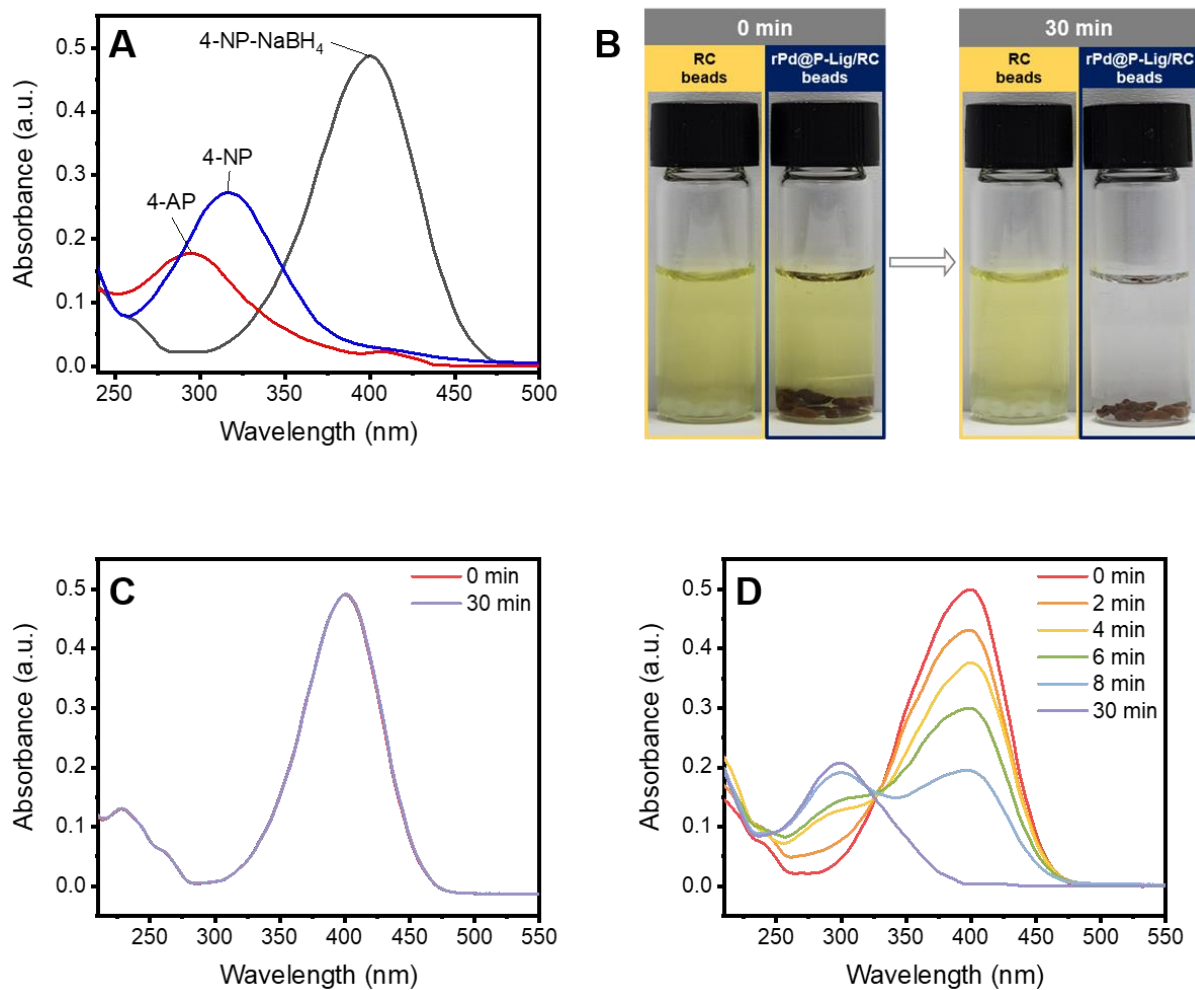


Figure 24. (A) UV-vis absorption spectra of 4-AP, 4-NP, and 4-NP including NaBH₄ solution, (B) optical images of 4-NP including NaBH₄ solution with RC beads and rPd@P-Lig/RC beads. UV-vis absorption spectra of the reduction of 4-NP to 4-AP in presence of (C) RC beads and (D) rPd@P-Lig/RC beads.

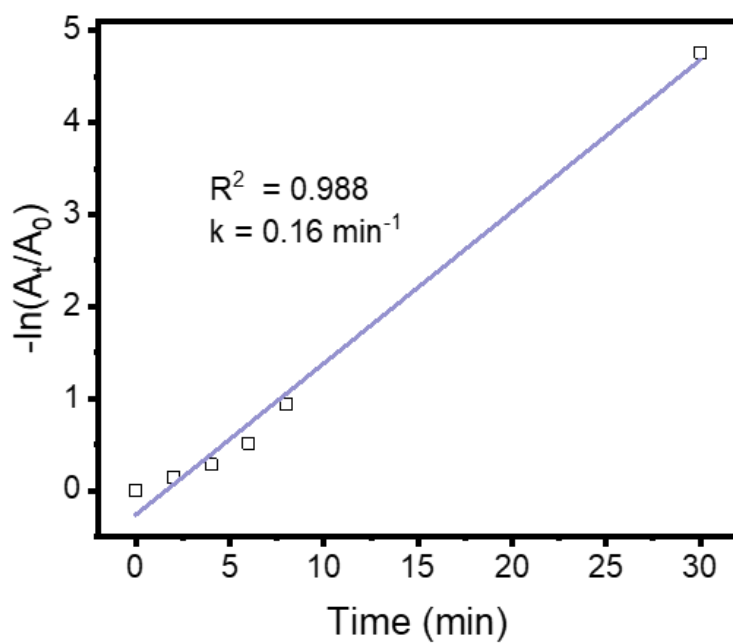


Figure 25. Linear plots of $-\ln(A_t/A_0)$ versus reaction time for the reduction of 4-NP with rPd@P-Lig/RC beads.

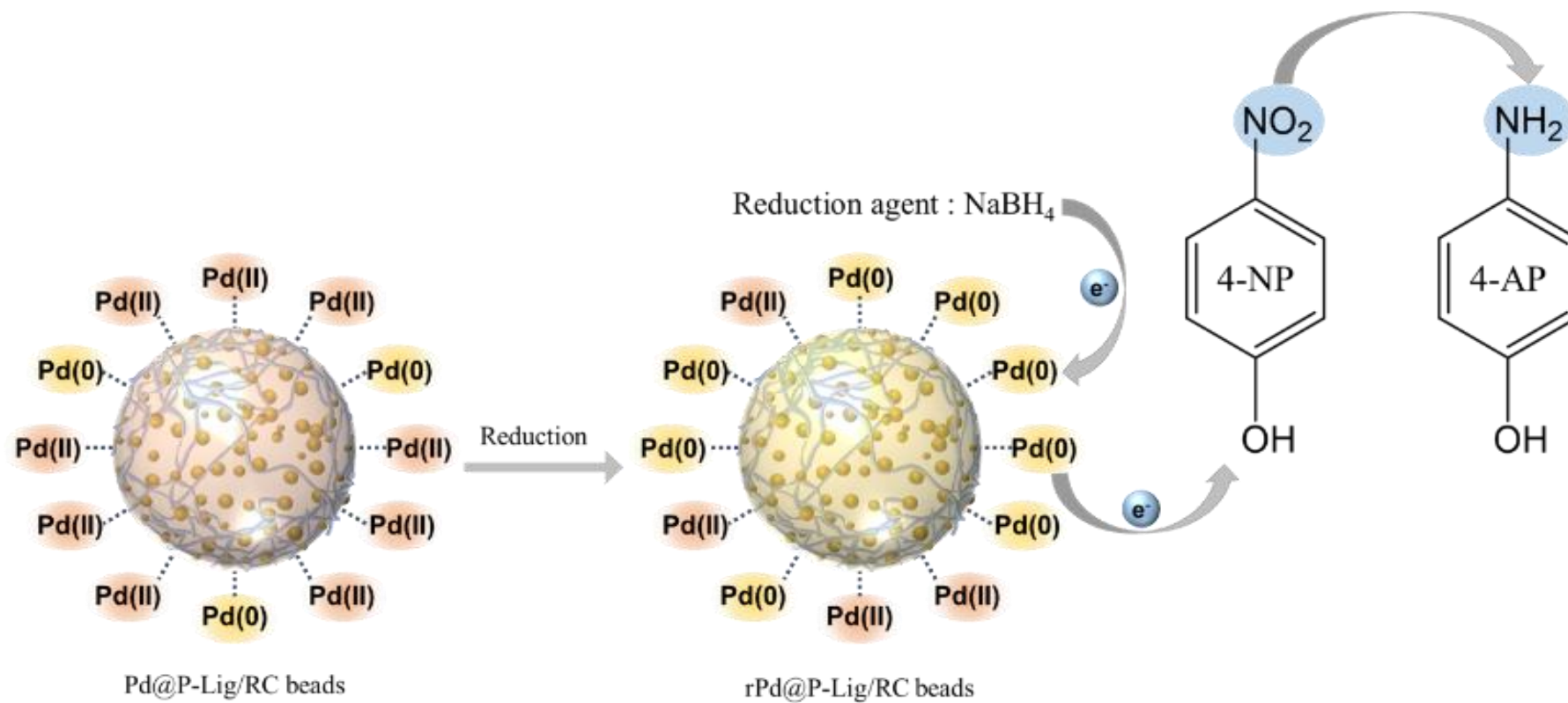


Figure 26. Scheme of mechanism for the catalytic reduction of 4-NP by rPd@P-Lig/RC beads using NaBH₄ as a reduction agent.

4.4.3. rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 재사용 성능 평가

rPd@P-Lig/RC 비드의 촉매 재사용 가능성을 확인하기 위해 비드를 증류수로 완전히 세척하고 5 회 반복하여 촉매 환원 평가를 수행하였다. 환원 반응 시간은 30 분으로 고정하였고, 4-NP 에서 4-AP 로의 전환율을 측정하여 Figure 27 에 나타내었다. 실험 결과에 따르면 5 회 반복하여 촉매 반응을 진행한 후의 4-AP 전환율은 96.75%로, 초기 전환율인 98.84%에 비해 2.16% 정도로 약간 감소하였다. 또한, 평균 전환율은 97.84%로 우수한 촉매 재사용성을 보였고, 모든 과정에서 안정적인 형태를 유지하였기에 용액으로부터 쉽게 회수 및 재사용이 가능하였다. 따라서, rPd@P-Lig/RC 비드는 촉매로서의 활용 가능성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

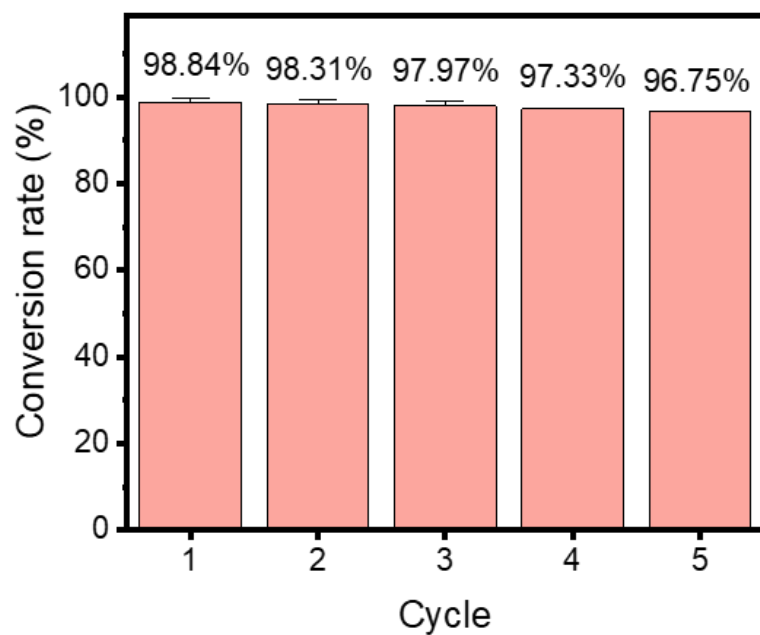


Figure 27. Reusability for the reduction of 4-NP to 4-AP with rPd@P-Lig/RC beads.

5. 결론

본 연구에서는 폐촉매로부터 유래되는 팔라듐을 회수하고 재사용하기 위해 목질계 천연 고분자 기반의 흡착 소재를 제조하였다. 리그닌의 양이온화 개질을 통해 P-Lig 을 제조하여 흡착 성능을 높였고, 재생 셀룰로오스를 사용하여 제형화하는 전략을 세웠다. P-Lig 과 재생 셀룰로오스를 다양한 함량으로 혼합하여 안정적인 비드를 제조할 수 있는 적정 비율을 선정하고, CA 와 열 처리를 포함한 가교 공정으로 수분 환경 안정성을 높였다. 가교 반응은 셀룰로오스의 수산기와 CA 의 카복실기 간의 에스터화를 통해 이루어졌으며, 산, 염기 및 증류수 환경에서 P-Lig/RC 비드의 리그닌 용출량을 성공적으로 제어할 수 있었다. 이어서 제조한 P-Lig/RC 비드의 팔라듐에 대한 흡착 실험을 진행함으로써 흡착 소재로의 성능과 흡착 거동을 분석하였다. 뿐만 아니라 팔라듐을 흡착한 Pd@P-Lig/RC 비드는 환원 공정을 거쳐 rPd@P-Lig/RC 비드로 제조하였고, rPd@P-Lig/RC 비드의 4-NP 환원 촉매 성능과 기작을 분석함으로써 촉매로서의 재사용 가능성을 확인하였다.

흡착 소재는 흡착 기작에 따라 높은 비표면적, 음이온 혹은 양이온 특성 등 적절한 흡착 성능을 지니고 있으며, 이때의 흡착 성능이 총 흡착 용량에 주된 영향을 미치므로 효율적으로 높은 흡착 성능을 부여하는 것이 가장 중요하다. 본 연구에서는 리그닌에 흡착 성능을 부여하기 위해 PEI 를 사용한 아미노 그룹 그래프팅을 통해 표면에 양이온성 작용기를 부여하였다. 이렇게 제조한 P-Lig 의 특성을 FTIR, XPS, 원소질량분석기, 제타전위측정기를 사용하여 분석하였고, 표면에 아민이 풍부하게 존재함을 확인하였으며, 산성 조건에서 최대 +39.61 mV 의 표면 전하를 가졌다. 이로써 P-Lig 에 성공적으로 팔라듐 흡착 성능을 부여했음을 규명하였다.

흡착이나 재사용 공정 측면에서 흡착 소재로서 가져야 할 중요한 요소 중 하나는 용이한 회수성이다. 본 연구에서는 3 차원 섬유 상 네트워크 구조로 높은 기계적 안정성이 특징인

셀룰로오스를 매트릭스 소재로서 활용하였다. 특히 브롬화리튬을 사용한 친환경적인 수용액 공정법으로 셀룰로오스를 용해하고, 가공성을 높여 방사 또는 적하 공정을 통해 손쉽게 형태화할 수 있게 하였다. 본 논문에서는 흡착제의 표면적을 극대화하기 위해 비드 형태로 제조하는 방식을 택하였고, P-Lig 과 적정 농도로 혼합된 셀룰로오스 용액은 수용액에 적하함으로써 P-Lig 혼합 재생 셀룰로오스 비드로 제형화가 가능함을 실험을 통해 확인하였다.

흡착제는 수처리 공정에서 안정적으로 사용할 수 있어야 하기에 다양한 pH 환경에서 형태를 유지하는 것이 중요하다. 제조한 P-Lig 혼합 재생 셀룰로오스 비드는 수용액에서 리그닌이 용출되는 현상을 보였고, 이를 개선하기 위해 CA 와 열 처리를 포함한 가교 공정을 수행하였다. 가교 반응을 거친 후 비드는 pH 2, 4, 7, 그리고 10 환경에서 2% 미만의 매우 낮은 리그닌 용출량을 보였다. 즉, 성공적인 가교 공정을 통해 산성, 중성, 염기성 조건에서 안정적으로 사용 가능한 P-Lig/RC 비드를 제조하였다.

실체현미경과 FE-SEM 을 이용하여 P-Lig/RC 비드의 표면 및 단면의 형태학적 분석을 통해 재생 셀룰로오스의 3 차원 섬유 상 네트워크 구조와 다공성 구조를 확인할 수 있었고, P-Lig 입자가 섬유 사이에 도입되어 있음을 확인하였다. 이어서 이화학적 특성은 XPS, FTIR, 원소질량분석기를 사용하여 분석하였고, P-Lig 표면에 개질된 아민기의 존재와 CA 의 카복실기에 의한 수산기의 에스터화를 확인하였다. 제타 전위 측정 결과 산성 조건에서 +25.24 mV 의 표면 전하를 가짐을 확인하였고, 이에 따라 음이온성으로 존재하는 팔라듐에 대한 흡착 성능을 가질 것으로 예측하였다.

P-Lig/RC 비드의 흡착 소재로서의 평가를 위해 팔라듐 흡착 실험을 수행하였으며, 최대 단층 흡착 용량 (q_m)은 212.5 mg/g 으로 측정되었다. XPS 를 통한 N 1s 고해상도 스펙트럼을 토대로 분석한 결과, 산성 조건에서 P-Lig/RC 비드 표면에 존재하는 아민기가 $-NH_3^+$ 로 양성자화되면서 흡착제와 팔라듐 간의 정전기적 인력이 강하게 작용하여 흡착이 이루어졌음을 규명할 수 있었다. 이어서 P-Lig/RC 비드의 흡착 거동을 평가하기 위하여 등온

흡착, 흡착 동역학 모델링을 통해 분석한 결과, 본 흡착은 Freundlich isotherm 과 Pseudo-second-order kinetics 에 가까운 거동을 보이는 것으로 나타났다. 즉, P-Lig/RC 비드는 팔라듐에 대한 불균일 흡착과 화학적 흡착 거동으로 반응함을 확인할 수 있었다.

rPd@P-Lig/RC 비드의 환원 촉매로서의 평가를 위해 Pd@P-Lig/RC 비드 표면의 Pd(II)를 Pd(0)로 환원하는 공정을 수행하였고, XPS 를 통한 Pd 3d 고해상도 스펙트럼 분석으로 환원이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. rPd@P-Lig/RC 비드는 4-NP 환원 촉매 활성 평가에서 30 분만에 99.14%의 전환율을 보였고, 5 회 재사용 후에도 촉매 성능을 96% 이상으로 유지하였다.

본 연구를 통해 목질계 기반 천연 고분자의 폐촉매 유래 중금속 흡착 소재 및 재사용 촉매로서의 활용 가능성을 확인할 수 있었다. 풍부한 작용기를 가진 리그닌은 효과적으로 양이온화 개질될 수 있었으며, 친환경적인 수용액 공정법으로 용해한 셀룰로오스 용액에 첨가하여 손쉽게 비드 형태로 제형화가 가능했다. 또한, 천연 가교제인 CA 와 열처리를 통해 가교 공정을 거친 P-Lig/RC 비드는 우수한 수중 안정성을 보였으며, 높은 팔라듐 회수율 및 촉매 재사용 효율을 가진 소재로서의 가능성을 보였다. 본 연구는 목질계 고분자인 리그노셀룰로오스를 이용한 고분자 가공 공정에 기초 자료로 사용될 수 있을 것이다. 또한 본 연구에서 다룬 리그노셀룰로오스는 환경 복원 소재로서 높은 응용 가능성을 가진 재료 중 하나임을 증명하였다.

6. 참고문헌

1. Suresh Kumar B, Amali AJ, Pitchumani K: **Mesoporous Microcapsules through d-Glucose Promoted Hydrothermal Self-Assembly of Colloidal Silica: Reusable Catalytic Containers for Palladium Catalyzed Hydrogenation Reactions.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016, **5**(1):667–674.
2. Ruiz-Castillo P, Buchwald SL: **Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions.** *Chem Rev* 2016, **116**(19):12564–12649.
3. Dodson JR, Parker HL, Muñoz García A, Hicken A, Asemave K, Farmer TJ, He H, Clark JH, Hunt AJ: **Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use.** *Green Chemistry* 2015, **17**(4):1951–1965.
4. Wang T, Chutia A, Brett DJL, Shearing PR, He G, Chai G, Parkin IP: **Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.** *Energy & Environmental Science* 2021, **14**(5):2639–2669.
5. Jia T, Zhang B, Huang L, Wang S, Xu C: **Enhanced sequestration of Cr(VI) by copper doped sulfidated zerovalent iron (SZVI-Cu): Characterization, performance, and mechanisms.** *Chemical Engineering Journal* 2019, **366**:200–207.
6. Wang Y, Yu L, Wang R, Wang Y, Zhang X: **A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale Fe(0) for Cr(VI) adsorption and reduction.** *Sci Total Environ* 2020, **726**:138625.
7. Yadav S, Chandra R: **Detection and assessment of the phytotoxicity of residual organic pollutants in sediment contaminated with pulp and paper mill effluent.** *Environ Monit Assess* 2018, **190**(10):581.

8. Lin S, Kumar Reddy DH, Bediako JK, Song M-H, Wei W, Kim J-A, Yun Y-S: **Effective adsorption of Pd(ii), Pt(iv) and Au(iii) by Zr(iv)-based metal-organic frameworks from strongly acidic solutions.** *Journal of Materials Chemistry A* 2017, **5**(26):13557-13564.
9. Yamada M, Kimura S, Rajiv Gandhi M, Shibayama A: **Environmentally friendly Pd(II) recovery from spent automotive catalysts using resins impregnated with a pincer-type extractant.** *Sci Rep* 2021, **11**(1):365.
10. Kim Ji Sun KJS, Baek Jae Ho, Lee Man sig: **Recovery of Palladium (Pd) from Spent Catalyst by Dry and Wet Method and Re-preparation of Pd/C Catalyst from Recovered Pd.** *KoreaScience* 2018, **29**(4):6.
11. Raza Ul Mustafa M, Salihi IU, Kutty SRM, Ismail HHM, Bin Othman I, Latheef M, Bayu Endrayana D, Zulaikha Bt Yusof N: **Copper Metal Removal using Sludge Activated Carbon Derived from Wastewater Treatment Sludge.** *MATEC Web of Conferences* 2018, **203**.
12. Samiey B, Toosi AR: **Adsorption of malachite green on silica gel: effects of NaCl, pH and 2-propanol.** *J Hazard Mater* 2010, **184**(1-3):739-745.
13. Chen H, Zhong A, Wu J, Zhao J, Yan H: **Adsorption Behaviors and Mechanisms of Methyl Orange on Heat-Treated Palygorskite Clays.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, **51**(43):14026-14036.
14. Dai Y, Sun Q, Wang W, Lu L, Liu M, Li J, Yang S, Sun Y, Zhang K, Xu J *et al*: **Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review.** *Chemosphere* 2018, **211**:235-253.
15. Hasan MN, Shenashen MA, Hasan MM, Znad H, Awual MR: **Assessing of cesium removal from wastewater using functionalized wood cellulosic adsorbent.** *Chemosphere* 2021, **270**:128668.

16. Kwak HW, Lee H, Lee KH: **Surface–modified spherical lignin particles with superior Cr(VI) removal efficiency.** *Chemosphere* 2020, **239**:124733.
17. Naseer A, Jamshaid A, Hamid A, Muhammad N, Ghauri M, Iqbal J, Rafiq S, khuram S, Shah NS: **Lignin and Lignin Based Materials for the Removal of Heavy Metals from Waste Water–An Overview.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 2019, **233**(3):315–345.
18. Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL: **Typical lignocellulosic wastes and by–products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review.** *Bioresour Technol* 2014, **160**:57–66.
19. Ge Y, Li Z: **Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, **6**(5):7181–7192.
20. Eraghi Kazzaz A, Hosseinpour Feizi Z, Fatehi P: **Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials.** *Green Chemistry* 2019, **21**(21):5714–5752.
21. Li Y, Wang F, Miao Y, Mai Y, Li H, Chen X, Chen J: **A lignin–biochar with high oxygen–containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization.** *Bioresour Technol* 2020, **307**:123165.
22. Kim J–C, Kim J, Park J, Oh J–K, Choi I–G, Kwak HW: **Highly efficient and sustainable alginate/carboxylated lignin hybrid beads as adsorbent for cationic dye removal.** *Reactive and Functional Polymers* 2021, **161**.
23. Chen X, Chen J, You T, Wang K, Xu F: **Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution.** *Carbohydr Polym* 2015, **125**:85–91.
24. Kim Y, Bang J, Kim J, Choi JH, Hwang SW, Yeo H, Choi IG, Jin HJ, Kwak HW: **Cationic surface–modified regenerated nanocellulose hydrogel for efficient**

- Cr(VI) remediation.** *Carbohydr Polym* 2022, **278**:118930.
25. Isobe N, Kimura S, Wada M, Kuga S: **Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali–urea solution.** *Carbohydr Polym* 2012, **89**(4):1298–1300.
 26. Salihu R, Abd Razak SI, Ahmad Zawawi N, Rafiq Abdul Kadir M, Izzah Ismail N, Jusoh N, Riduan Mohamad M, Hasraf Mat Nayan N: **Citric acid: A green cross–linker of biomaterials for biomedical applications.** *European Polymer Journal* 2021, **146**.
 27. Yáñez–S M, Matsuhira B, Nuñez C, Pan S, Hubbell CA, Sannigrahi P, Ragauskas AJ: **Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from Eucalyptus globulus: Effect of extraction conditions on the molecular structure.** *Polymer Degradation and Stability* 2014, **110**:184–194.
 28. Demirbas A: **Higher heating values of lignin types from wood and non–wood lignocellulosic biomasses.** *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2017, **39**(6):592–598.
 29. Li Z, Zhang J, Qin L, Ge Y: **Enhancing Antioxidant Performance of Lignin by Enzymatic Treatment with Laccase.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, **6**(2):2591–2595.
 30. Llevot A, Grau E, Carlotti S, Grelier S, Cramail H: **From Lignin–derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers.** *Macromol Rapid Commun* 2016, **37**(1):9–28.
 31. Chauhan PS: **Lignin nanoparticles: Eco–friendly and versatile tool for new era.** *Bioresource Technology Reports* 2020, **9**.
 32. Santander P, Butter B, Oyarce E, Yáñez M, Xiao L–P, Sánchez J: **Lignin–based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: A review.**

- Industrial Crops and Products* 2021, **167**.
33. D.V.Evtuguin CPN, J.Rocha, J.D.Pedrosa de Jesus: **Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions : mechanism and kinetic studies.** *Applied Catalysis A: General* 1998, **167**(1):17.
 34. Li X, He Y, Sui H, He L: **One–Step Fabrication of Dual Responsive Lignin Coated Fe(3)O(4) Nanoparticles for Efficient Removal of Cationic and Anionic Dyes.** *Nanomaterials (Basel)* 2018, **8**(3).
 35. Liu Y, Huang Y, Zhang C, Li W, Chen C, Zhang Z, Chen H, Wang J, Li Y, Zhang Y: **Nano–FeS incorporated into stable lignin hydrogel: A novel strategy for cadmium removal from soil.** *Environ Pollut* 2020, **264**:114739.
 36. Morales A, Labidi J, Gullón P: **Assessment of green approaches for the synthesis of physically crosslinked lignin hydrogels.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2020, **81**:475–487.
 37. Chen S, Wang G, Sui W, Parvez AM, Dai L, Si C: **Novel lignin–based phenolic nanosphere supported palladium nanoparticles with highly efficient catalytic performance and good reusability.** *Industrial Crops and Products* 2020, **145**.
 38. Wang J, Lu X, Ng PF, Lee KI, Fei B, Xin JH, Wu JY: **Polyethylenimine coated bacterial cellulose nanofiber membrane and application as adsorbent and catalyst.** *J Colloid Interface Sci* 2015, **440**:32–38.
 39. Ma Y, Liu WJ, Zhang N, Li YS, Jiang H, Sheng GP: **Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution.** *Bioresour Technol* 2014, **169**:403–408.
 40. Sun XF, Wang SG, Cheng W, Fan M, Tian BH, Gao BY, Li XM: **Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge.** *J Hazard Mater* 2011, **189**(1–2):27–33.

41. Oellig C, Schmid S: Polyethyleneimine as weak anionic exchanger adsorbent for clean-up in pesticide residue analysis of fruits and vegetables. *J Chromatogr A* 2019, **1597**:9–17.
42. Huang X, Li B, Wang S, Yue X, Zhengguo Y, Deng X, Ma J: Facile in-situ synthesis of PEI-Pt modified bacterial cellulose bio-adsorbent and its distinctly selective adsorption of anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, **586**.
43. Wong S, Tumari HH, Ngadi N, Mohamed NB, Hassan O, Mat R, Saidina Amin NA: Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). *Journal of Cleaner Production* 2019, **206**:394–406.
44. Krishnamoorthi R, Anbazhagan R, Tsai H-C, Wang C-F, Lai J-Y: Preparation of caffeic acid-polyethyleneimine modified sponge for emulsion separation and dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2021, **118**:325–333.
45. Zhang N, Zang GL, Shi C, Yu HQ, Sheng GP: A novel adsorbent TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibrils modified with PEI: Preparation, characterization, and application for Cu(II) removal. *J Hazard Mater* 2016, **316**:11–18.
46. Hong HJ, Yu H, Park M, Jeong HS: Recovery of platinum from waste effluent using polyethyleneimine-modified nanocelluloses: Effects of the cellulose source and type. *Carbohydr Polym* 2019, **210**:167–174.
47. Meng Q, Wu S, Shen C: Polyethylenimine-Grafted-Corn cob as a Multifunctional Biomaterial for Removing Heavy Metal Ions and Killing Bacteria from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020,

- 59(39):17476–17482.
48. Giano MC, Ibrahim Z, Medina SH, Sarhane KA, Christensen JM, Yamada Y, Brandacher G, Schneider JP: **Injectable bioadhesive hydrogels with innate antibacterial properties.** *Nat Commun* 2014, **5**:4095.
 49. Luo X, Zhang L: **New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/urea aqueous system.** *Food Research International* 2013, **52**(1):387–400.
 50. El Fawal GF, Abu-Serie MM, Hassan MA, Elnouby MS: **Hydroxyethyl cellulose hydrogel for wound dressing: Fabrication, characterization and in vitro evaluation.** *Int J Biol Macromol* 2018, **111**:649–659.
 51. Rasoulzadeh M, Namazi H: **Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent.** *Carbohydr Polym* 2017, **168**:320–326.
 52. Bauli CR, Lima GF, de Souza AG, Ferreira RR, Rosa DS: **Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2021, **623**.
 53. Jiang Z, Fang Y, Xiang J, Ma Y, Lu A, Kang H, Huang Y, Guo H, Liu R, Zhang L: **Intermolecular interactions and 3D structure in cellulose–NaOH–urea aqueous system.** *J Phys Chem B* 2014, **118**(34):10250–10257.
 54. Liu G, Li W, Chen L, Zhang X, Niu D, Chen Y, Yuan S, Bei Y, Zhu Q: **Molecular dynamics studies on the aggregating behaviors of cellulose molecules in NaOH/urea aqueous solution.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, **594**.

55. Dormanns JW, Schuermann J, Müssig J, Duchemin BJC, Staiger MP: **Solvent infusion processing of all-cellulose composite laminates using an aqueous NaOH/urea solvent system.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016, **82**:130–140.
56. Medronho B, Lindman B: **Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms.** *Adv Colloid Interface Sci* 2015, **222**:502–508.
57. Zhang L, Liao Y, Wang YC, Zhang S, Yang W, Pan X, Wang ZL: **Cellulose II Aerogel-Based Triboelectric Nanogenerator.** *Adv Funct Mater* 2020, **30**(28):2001763.
58. Zhang Q, Cheng Y, Fang C, Shi J: **Construction of novel regenerated cellulose based foam derived from waste cigarette filters as effective oil adsorbent.** *Journal of Applied Polymer Science* 2021, **139**(14).
59. Zhan W, Xu C, Qian G, Huang G, Tang X, Lin B: **Adsorption of Cu(ii), Zn(ii), and Pb(ii) from aqueous single and binary metal solutions by regenerated cellulose and sodium alginate chemically modified with polyethyleneimine.** *RSC Adv* 2018, **8**(33):18723–18733.
60. Zhang L, Lu H, Yu J, Fan Y, Yang Y, Ma J, Wang Z: **Synthesis of lignocellulose-based composite hydrogel as a novel biosorbent for Cu²⁺ removal.** *Cellulose* 2018, **25**(12):7315–7328.
61. Tu H, Yu Y, Chen J, Shi X, Zhou J, Deng H, Du Y: **Highly cost-effective and high-strength hydrogels as dye adsorbents from natural polymers: chitosan and cellulose.** *Polymer Chemistry* 2017, **8**(19):2913–2921.
62. Liu L, Qian M, Song Pa, Huang G, Yu Y, Fu S: **Fabrication of Green Lignin-based Flame Retardants for Enhancing the Thermal and Fire Retardancy Properties of Polypropylene/Wood Composites.** *ACS Sustainable Chemistry &*

- Engineering* 2016, **4**(4):2422–2431.
63. Zong E, Huang G, Liu X, Lei W, Jiang S, Ma Z, Wang J, Song P: **A lignin-based nano-adsorbent for superfast and highly selective removal of phosphate.** *Journal of Materials Chemistry A* 2018, **6**(21):9971–9983.
64. Choi K, Lee S, Park JO, Park JA, Cho SH, Lee SY, Lee JH, Choi JW: **Chromium removal from aqueous solution by a PEI-silica nanocomposite.** *Sci Rep* 2018, **8**(1):1438.
65. Zhao D, Huang J, Zhong Y, Li K, Zhang L, Cai J: **High-Strength and High-Toughness Double-Cross-Linked Cellulose Hydrogels: A New Strategy Using Sequential Chemical and Physical Cross-Linking.** *Advanced Functional Materials* 2016, **26**(34):6279–6287.
66. Ponnusamy PG, Sundaram J, Mani S: **Preparation and characterization of citric acid crosslinked chitosan-cellulose nanofibrils composite films for packaging applications.** *Journal of Applied Polymer Science* 2021, **139**(17).
67. Dinesh, Wang H, Kim J: **Citric Acid-Crosslinked Highly Porous Cellulose Nanofiber Foam Prepared by an Environment-Friendly and Simple Process.** *Global Challenges* 2022, **6**(11).
68. Cr. Conțescu: **The effect of pH on the adsorption of palladium (II) complexes on alumina.** *Applied Catalysis* 1987, **33**(2):13.
69. Zhou L, Xu J, Liang X, Liu Z: **Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine.** *J Hazard Mater* 2010, **182**(1–3):518–524.
70. Mosai AK, Johnson RH, Tutu H: **Modelling of palladium(II) adsorption onto amine-functionalised zeolite using a generalised surface complexation approach.** *J Environ Manage* 2021, **277**:111416.

71. Aazam ES, Zaheer Z: **Gold@Silver bimetallic nanoparticles: fabrication and removal of toxic chromium(VI)**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2021, **32**(8):11043–11058.
72. Yuliana M, Ismadji S, Lie J, Santoso SP, Soetaredjo FE, Waworuntu G, Putro JN, Wijaya CJ: **Low-cost structured alginate-immobilized bentonite beads designed for an effective removal of persistent antibiotics from aqueous solution**. *Environ Res* 2022, **207**:112162.
73. Elwakeel KZ, Elgarahy AM, Khan ZA, Almughamisi MS, Al-Bogami AS: **Perspectives regarding metal/mineral-incorporating materials for water purification: with special focus on Cr(vi) removal**. *Materials Advances* 2020, **1**(6):1546–1574.
74. Huang X, Dognani G, Hadi P, Yang M, Job AE, Hsiao BS: **Cationic Dialdehyde Nanocellulose from Sugarcane Bagasse for Efficient Chromium(VI) Removal**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020, **8**(12):4734–4744.
75. Kwak HW, Shin M, Yun H, Lee KH: **Preparation of Silk Sericin/Lignin Blend Beads for the Removal of Hexavalent Chromium Ions**. *Int J Mol Sci* 2016, **17**(9).
76. Wu P, Huang Y, Kang L, Wu M, Wang Y: **Multisource Synergistic Electrocatalytic Oxidation Effect of Strongly Coupled PdM (M = Sn, Pb)/N-doped Graphene Nanocomposite on Small Organic Molecules**. *Sci Rep* 2015, **5**:14173.
77. Jin H, Xiong T, Li Y, Xu X, Li M, Wang Y: **Improved electrocatalytic activity for ethanol oxidation by Pd@N-doped carbon from biomass**. *Chem Commun (Camb)* 2014, **50**(84):12637–12640.
78. Amatore C, El Kaïm L, Grimaud L, Jutand A, Meignié A, Romanov G: **Kinetic Data on the Synergetic Role of Amines and Water in the Reduction of**

- Phosphine–Ligated Palladium(II) to Palladium(0). *European Journal of Organic Chemistry* 2014, **2014**(22):4709–4713.
79. Jasim SA, Ansari MJ, Majdi HS, Opulencia MJC, Uktamov KF: **Nanomagnetic Salamo–based–Pd(0) Complex: an efficient heterogeneous catalyst for Suzuki–Miyaura and Heck cross–coupling reactions in aqueous medium.** *Journal of Molecular Structure* 2022, **1261**.
80. Saifullah MSM, Ganesan R, Lim SH, Hussain H, Low HY: **Large area sub–100 nm direct nanoimprinting of palladium nanostructures.** *RSC Advances* 2016, **6**(26):21940–21947.
81. Mallampati R, Valiyaveetil S: **Eggshell Membrane–Supported Recyclable Catalytic Noble Metal Nanoparticles for Organic Reactions.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014, **2**(4):855–859.
82. Nagarjuna R, Sharma S, Rajesh N, Ganesan R: **Effective Adsorption of Precious Metal Palladium over Polyethyleneimine–Functionalized Alumina Nanopowder and Its Reusability as a Catalyst for Energy and Environmental Applications.** *ACS Omega* 2017, **2**(8):4494–4504.
83. Atarod M, Nasrollahzadeh M, Sajadi SM: **Green synthesis of Pd/RGO/Fe₃O₄ nanocomposite using Withania coagulans leaf extract and its application as magnetically separable and reusable catalyst for the reduction of 4–nitrophenol.** *J Colloid Interface Sci* 2016, **465**:249–258.
84. Verma AD, Pal S, Verma P, Srivastava V, Mandal RK, Sinha I: **Ag–Cu bimetallic nanocatalysts for p–nitrophenol reduction using a green hydrogen source.** *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, **5**(6):6148–6155.
85. Hao J, Liu B, Maenosono S, Yang J: **One–pot synthesis of Au–M@SiO₂ (M = Rh, Pd, Ir, Pt) core–shell nanoparticles as highly efficient catalysts for the**

reduction of 4-nitrophenol. *Sci Rep* 2022, **12**(1):7615.

Abstract

Preparation and Characterization of Regenerated Cellulose Beads Containing Cationized Lignin for Palladium Adsorption and Utilization as Catalyst

Kim YunJin

Program in Environmental Materials Science

Department of Agriculture, Forestry and Bioresources

The Graduate School

Seoul National University

Palladium (Pd) is a precious metal that has a high catalytic activity that is used as a catalyst for an electrode in batteries and greenhouse gas processes. As Pd is more widely used, the amount of it discharged to industrial wastewater is also rapidly increasing. Since Pd is a rare and economically valuable metal, technologies for recovering and reusing it from wastewater are continuously being studied.

In this study, a lignocellulose-based adsorption material with excellent Pd adsorption capacity and upcycling use as an eco-friendly catalyst was prepared. First, lignin was cationically modified with polyethyleneimine (PEI) to impart Pd

adsorption performance. The optimal PEI concentration for efficient lignin surface modification was selected. As a result of performing the lignin cationization process under optimal conditions, the Pd adsorption performance was improved by 6 times compared to the unmodified kraft lignin. The prepared cationized lignin was introduced into a cellulose dissolution–regeneration process and made into bead form to facilitate adsorbent recovery from the contaminated water and its reuse. In addition, through a cross–linking reaction using citric acid, a green cross–linking agent, stability in a water environment was secured under all pH conditions – acidic, neutral, and basic. The morphological and physicochemical properties of cationized lignin containing regenerated cellulose beads were analyzed using instruments including stereomicroscope, FE–SEM, FTIR, XPS, and elemental analyzer.

To evaluate the Pd removal performance of cationized lignin containing regenerated cellulose beads, the Pd adsorption capacity according to pH, initial concentration, and adsorption time was measured. As a result, the maximum monolayer adsorption capacity for Pd was 212.5 mg/g. Moreover, surface elemental analysis of the beads using XPS confirmed that electrostatic interaction was the main driving force for adsorption. Subsequently, isotherm and kinetics analysis were performed, and the cationized lignin containing regenerated cellulose beads exhibited adsorption behaviors more suitable to the heterogeneous Freundlich model and chemisorption–based Pseudo–second order model.

As the next step, for upcycling utilization of recovered Pd to effective catalyst adsorbed Pd(II) on the surface of cationized lignin was reduced to Pd(0). As a result, reduced Pd(0) on the adsorbent successfully catalyzed the hydrogenation reaction, reducing 4–NP to 4–AP with a conversion rate of 98%. In addition, when reused 5 times after a simple water washing process, an excellent conversion rate of 96% or

more was maintained.

In this study, the application of lignin-based polymers as eco-friendly adsorption materials was proposed by using the chemical modification of lignin and the regeneration process of cellulose. Therefore, the prepared lignocellulosic functional adsorbent is expected to be utilized not only effective adsorbent for the removal of industrial anionic contaminants but also as a green catalyst.

Keywords : Lignin, Regenerated cellulose, Bead, Palladium recovery,
Catalyst recycling

Student Number : 2021-25171