

## 아림계 및 초림계수마당에서 제조된 층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형 몬모릴론석의 흡착특성

김일룡, 정선영, 박현일

층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형 몬모릴론석들은 여러가지 유해물질들을 흡착분해시키는 성능높은 흡착제[2-6]로 널리 이용되고있으며 이러한 흡착제들의 성능에서 흡착특성은 중요한 지표의 하나로 된다.

우리는 아림계 및 초림계수마당에서  $\text{TiO}_2$ 분산계에 의하여 제조된 층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형 몬모릴론석( $\text{Ti-PM-T}$ )들의 피리딘흡착특성을 고찰하였다.

### 실험 방법

아림계 및 초림계수마당에서  $\text{TiO}_2$ 분산계에 의한 층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형 몬모릴론석의 제조는 선행연구[1]의 방법으로 하였다. 피리딘흡착평형특성은 먼저 시료를 전처리( $350^\circ\text{C}$ , 공기속에서 1h 소성한 후 3h동안 진공배기)한 다음 시료의 온도를 방온도( $293\text{K}$ )까지 식히고 흡착질의 분압을 변화시키면서 해당 평형분압에서의 피리딘흡착량을 무게법으로 상대압력( $P/P_0$ )이 1.0이 될 때까지 7~8개의 실험점을 얻는 방법으로 진행하였다.

한편 피리딘흡착운동학실험은 흡착등온선을 얻을 때와 마찬가지로 시료들을 전처리하고 주어진 온도의 피리딘포화증기압에서 시간에 따르는 피리딘흡착량을 재는 방법으로 진행하였다.

### 실험결과 및 고찰

#### 1) 층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형 몬모릴론석의 피리딘흡착평형특성

층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형 몬모릴론석( $\text{Ti-PM-T}$ )들의 피리딘흡착등온선은 그림 1과 같다.

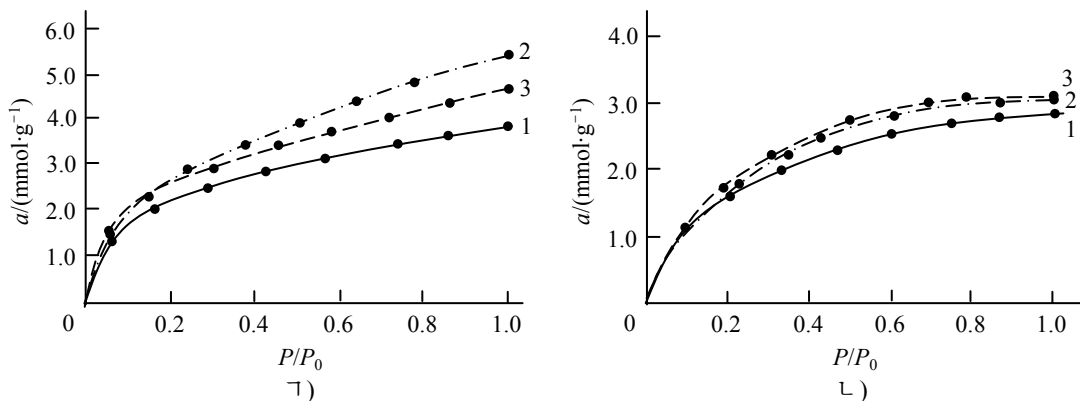


그림 1.  $\text{Ti-PM-T}$ 계의 피리딘흡착등온선

ㄱ)  $293\text{K}$ , ㄴ)  $313\text{K}$

1-3은 각각  $\text{Ti-PM-100}$ ,  $\text{Ti-PM-360}$ ,  $\text{Ti-PM-400}$ 인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 Ti-PM-T시료들의 피리딘흡착등온선은 초립계수처리활성 몬모릴론석(SCWM)계나 아립계수이온교환형활성몬모릴론석( $M^{++}$ -SM)계와 마찬가지로 상대 압력이 0.4일 때까지 피리딘흡착량이 급격히 증가하다가 그이상부터는 완만하게 증가한다.

선행연구[2]에서 금속이온교환형활성몬모릴론석시료들에서는 피리딘흡착등온선의 모양이 서로 다르며 주어진 온도에서의 피리딘포화증기압에서도 평형흡착량은 포화값에 이르지 못하고 상대압력이 커지면서 흡착제가 팽윤되어 더 많은 산점들이 로출되며 따라서 흡착량도 커진다고 보았다. 또한 흡착등온선의 여러곳에 굴곡이 있는데 이것은 피리딘이 흡착되면서 몬모릴론석이 부풀어나는 과정이 여러 단계를 거쳐 일어나는것과 관련된다고 보았다.

그리고 흡착온도가 293K에서 313K으로 높아지면 시료들의 흡착등온선의 차이가 줄어들지만 등온선의 여러곳에 있는 굴곡은 그대로 나타나며 상대압력이 0.2근방까지는 흡착량이 완만하게 변하다가 그이상부터는 급격히 증가한다는것을 밝혔다.

그러나 Ti-PM-T시료들의 피리딘흡착등온선은 이와는 반대로 처음에는 피리딘흡착량이 급격히 증가하다가 다음에는 완만한 경사를 보여주었는데 이것은 시료의 층간에  $TiO_2$ 립자들이 끼여들어가 균일한 층간화합물을 형성한다는것을 보여주는것으로 된다. 결과 선행연구[2]에서의 금속이온교환형활성몬모릴론석시료들에서는 피리딘흡착량이 3.5mmol/g 정도이지만 Ti-PM-360, Ti-PM-400시료들에서는 피리딘흡착량이 4~6mmol/g으로서 현저한 차이를 나타내고있다.

293, 313K에서 Ti-PM-T계의 피리딘평형흡착량( $P/P_0=1$ )은 표 1과 같다.

표 1. 293, 313K에서 Ti-PM-T계의 피리딘평형흡착량(mmol·g<sup>-1</sup>)

온도/K	시료		
	Ti-PM-100	Ti-PM-360	Ti-PM-400
293	3.92	5.48	4.73
313	2.85	3.05	3.12

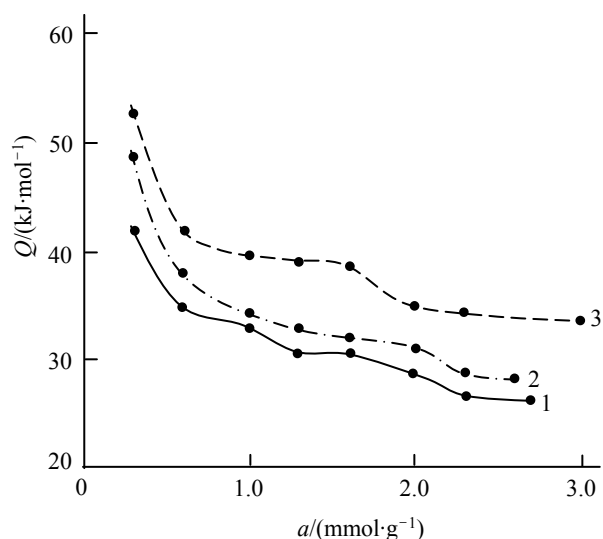


그림 2. Ti-PM-T계의 피리딘흡착량에 따르는 미분흡착열변화  
1-3은 그림 1과 같음.

표 1에서 보는바와 같이 293K에서 Ti-PM-T계의 피리딘평형흡착량은 Ti-PM-100<Ti-PM-400<Ti-PM-360의 순서로 증가하며 Ti-PM-360시료의 피리딘평형흡착량은 5.48mmol·g<sup>-1</sup>으로서 초립계수처리활성몬모릴론석계[3]나 아립계수이온교환형활성몬모릴론석계[4]의 산량에 비하여 매우 크며 또한  $TiO_2$ 로 수열처리한 Ti-PM-100보다 훨씬 크다.

한편 313K에서의 피리딘평형흡착량은 Ti-PM-100<Ti-PM-360<Ti-PM-400의 순서로 증가한다. 즉 Ti-PM-400시료에 세기가 센 산점들이 많이 형성된다는것을 알수 있다.

Ti-PM-T계의 피리딘흡착량에 따르는 미분흡착열변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 Ti-PM-T

계의 미분흡착열변화형태는 서로 비슷하며 Ti-PM-400시료의 경우 미분흡착열이 흡착열전구간에서 제일 크다.

그림 2에서 미분흡착열이 40kJ·mol<sup>-1</sup>이상인 피리딘 흡착량을 결정하면 표 2와 같다.

표 2. 미분흡착열이 40kJ·mol<sup>-1</sup>이상인 피리딘흡착량

시료	Ti-PM-100	Ti-PM-360	Ti-PM-400
$a/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	0.321	0.403	0.934

표 2에서 보는바와 같이 Ti-PM-T계에서 미분흡착열이 40kJ·mol<sup>-1</sup>이상인 피리딘 흡착량은 Ti-PM-100<Ti-PM-360<Ti-PM-400의 순서로 커진다. 이것은 Ti-PM-400시료에 산세기가 센 산점의 수가 많이 형성된다고 본 313K에서의 피리딘평형흡착실험자료와도 일치한다.

금속이온교환형활성몬모릴론석시료[2]들에서 피리딘 흡착시 미분흡착열이 40kJ·mol<sup>-1</sup>이상인 흡착량은 교환금속이온에 따라 0.74mmol·g<sup>-1</sup>이 최대이지만 Ti-PM-400시료에서는 0.934mmol·g<sup>-1</sup>으로서 훨씬 많다는것을 알수 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub>분산제로 아림제 및 초림계수마당에서 몬모릴론석을 처리할 때 높은 이온적에 의하여 Ti<sup>4+</sup>들이 많이 이온교환되어 산세기가 센 산점의 수가 증가하기때문이라고 보아진다.

## 2) 층간TiO<sub>2</sub>기동형몬모릴론석의 피리딘흡착운동학

층간TiO<sub>2</sub>기동형 몬모릴론석(Ti-PM-T)들의 피리딘 흡착운동학곡선은 그림 3과 같다.

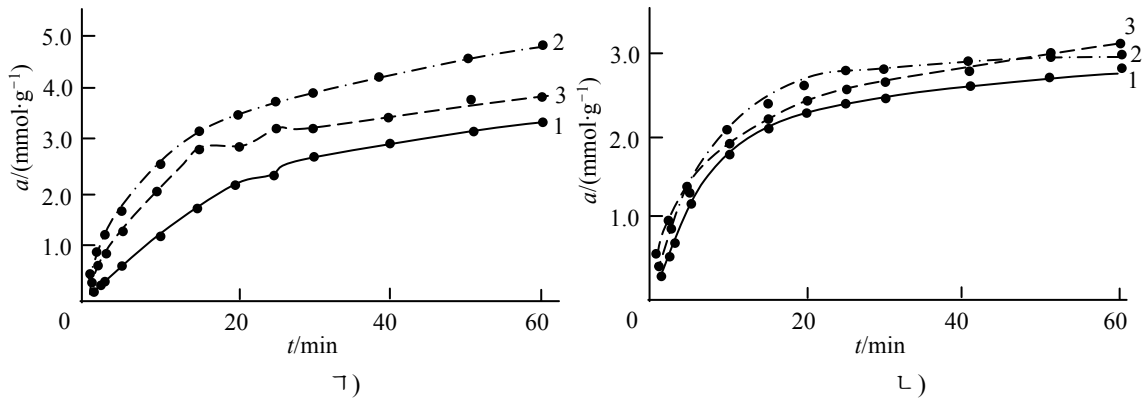


그림 3. Ti-PM-T계의 피리딘흡착운동학곡선

ㄱ) 293K, ㄴ) 313K

1-3은 그림 1과 같음.

Ti-PM-T계의 피리딘 흡착량도 293K에서는 첫 20min사이에, 313K에서는 첫 10min사이에 크게 변한다.

그림 3의 흡착운동학곡선으로부터 식  $\ln(1-\theta) = -k'_{\text{흡}} \cdot t$ 를 리용하여 구한 피리딘 흡착 속도상수와 겔보기활성화에너지는 표 3과 같다.

표 3. 피리딘흡착속도상수와 겔보기활성화에너지

시료	Ti-PM-100	Ti-PM-360	Ti-PM-400
$k_{293}/\text{min}^{-1}$	0.016 6	0.024 1	0.028 8
$k_{313}/\text{min}^{-1}$	0.039 5	0.046 8	0.053 4
$E_{\text{겔}}^{\#}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	33.0	25.3	23.5

표 3에서 보는바와 같이 Ti-PM-T계에서 흡착속도상수는  $\text{Ti-PM-100} < \text{Ti-PM-360} < \text{Ti-PM-400}$ 의 순서로 커지며 결보기활성화에너지는  $\text{Ti-PM-100} > \text{Ti-PM-360} > \text{Ti-PM-400}$ 의 순서로 감소한다.

Ti-PM-T계의 미분흡착열자료와 선행연구[1]의 결면산성자료로부터 Ti-PM-T계에서 역시 센 산점의 수가 증가할수록 결보기활성화에너지가 작아진다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

몬모릴론석을 아립계 및 초립계수마당에서  $\text{TiO}_2$ 분산계로 처리하면 층간 $\text{TiO}_2$ 기둥형몬모릴론석이 형성되면서 층간이 균일해지며 결과 결면산량이 많아지고 결면산세기도 세진다는것을 밝혔다.

Ti-PM-T계의 293, 313K에서의 피리딘평형흡착량은  $\text{Ti-PM-100} < \text{Ti-PM-400} < \text{Ti-PM-360}$ ,  $\text{Ti-PM-100} < \text{Ti-PM-360} < \text{Ti-PM-400}$ 의 순서로 증가하며 처리온도가 높을수록 세기가 센 산점들이 많이 형성된다.

결과 Ti-PM-T계에서 피리딘흡착의 결보기활성화에너지는  $\text{Ti-PM-100} > \text{Ti-PM-360} > \text{Ti-PM-400}$ 의 순서로 감소한다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 66, 1, 66, 주체109(2020).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 41, 4, 43, 1995.
- [3] 김일룡 등; 조선민주주의인민공화국과학원통보, 3, 57, 주체107(2018).
- [4] 박현일 등; 조선민주주의인민공화국과학원통보, 1, 56, 주체108(2019).
- [5] Hongjuan Sun et al.; Applied Clay Science, 114, 440, 2015.
- [6] Chao Yang et al.; Applied Clay Science, 105, 243, 2015.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

## Adsorption Characteristics of Interlayer $\text{TiO}_2$ -pillared Montmorillonite Prepared in the Subcritical and Supercritical Water Field

Kim Il Ryong, Jong Son Yong and Pak Hyon Il

The pyridine equilibrium adsorption capacities of Ti-PM-T samples increase in order of  $\text{Ti-PM-100} < \text{Ti-PM-400} < \text{Ti-PM-360}$  and  $\text{Ti-PM-100} < \text{Ti-PM-360} < \text{Ti-PM-400}$  at 293 and 313K, respectively and lots of strong acid sites are formed in Ti-PM-400 sample.

Therefore, the apparent activation energies of pyridine adsorption of Ti-PM-T samples decrease in order of  $\text{Ti-PM-100} > \text{Ti-PM-360} > \text{Ti-PM-400}$ .

Keywords: montmorillonite, adsorption