

## 메티오닌에 의한 다벽탄소나노관의 수식과 특성

리춘길, 이성춘, 리광혁

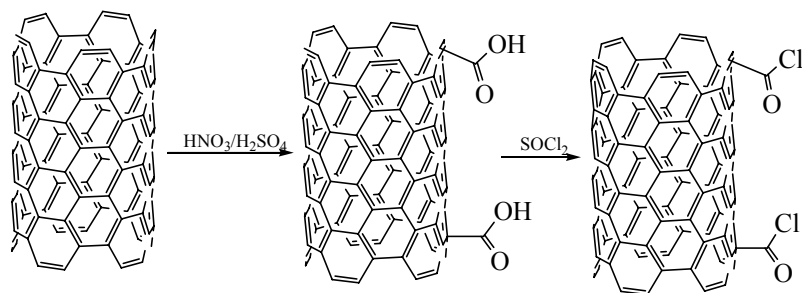
탄소나노관은 독특한 물리화학적 및 전기적성질과 속이 빈 벌집모양의 구조를 가진 것으로 하여 여러가지 물질들에 대한 흡착특성을 나타내며 특히 환경, 생체시료에서 미량성분의 분리농축에 널리 이용되고있다.[1, 2] 최근에 원소들과 안정한 킬레이트착체를 형성할수 있는 착염형성제들을 탄소나노관에 수식시켜 그 흡착특성을 개선하고있다.[3, 4]

논문에서는 다벽탄소나노관(MWCNTs)에 아미노산의 하나인 메티오닌(Met)을 수식시키고 그 특성을 고찰하였다.

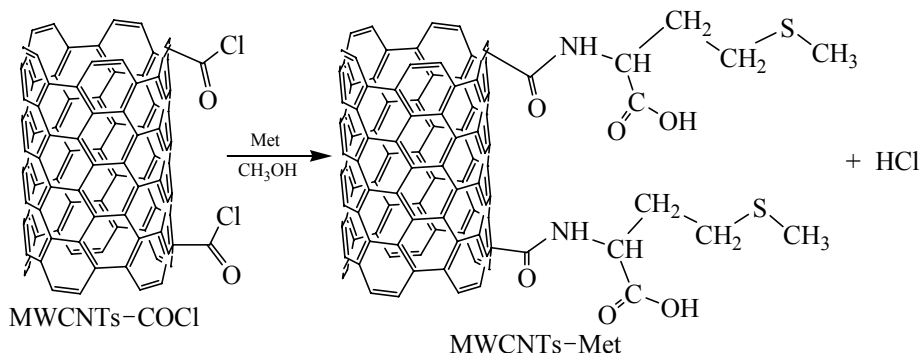
### 실 험 방 법

기구로는 푸리에변환적외선스펙트럼분석기(《Nicolet 6700》), 열무게분석기(《TGA-50H》), 불길원자흡광분석기(《Perkin Elmer 5100PC》), 초음파분산기를, 시약으로는 다벽탄소나노관(MWCNTs,  $d=10\sim20\text{nm}$ ,  $l=5\sim15\mu\text{m}$ , 순도 97%이상), 메티오닌(분석순), 염화티오닐(분석순), 메틸알콜(분석순), 류산(98%), 질산(65%), 2차증류수를 이용하였다.

다벽탄소나노관의 활성화 및 염소화과정은 다음과 같다.



메티오닌은 다음의 반응을 통하여 MWCNTs에 수식된다.



MWCNTs를 활성화하기 위하여 100mL 플라스크에 MWCNTs 3.00g, 질산 10mL, 류산

30mL를 넣고 초음파분산기(50℃)에서 8h동안 반응시켰다. 다음 반응물을 2차증류수로 여러 번 세척하고 60℃에서 24h동안 진공건조시켰다. MWCNTs를 염소화하기 위하여 100mL 플라스크에 활성화한 MWCNTs 0.50g, 염화티오닐 25mL를 넣은 다음 수욕(70℃)에서 12h동안 교반하고 메틸알콜로 MWCNTs를 여러 번 세척하였다.

MWCNTs에 메티오닌을 수식하기 위하여 염소화한 MWCNTs에 메틸알콜 20mL, 클로로포름에 푼 1% 메티오닌용액 10mL를 첨가하고 80℃에서 3h동안 초음파분산시켰다. 다음 2차증류수와 메틸알콜을 리용하여 여러 번 세척하고 70℃에서 12h동안 진공건조시켰다.

메티오닌수식다벽탄소나노관(MWCNTs-Met)의 특성은 푸리에변환적외선스펙트럼과 열무게분석곡선을 리용하여 평가하였다. MWCNTs-Met의 카르미움흡착용량은 최적흡착pH에서 결정하였다. 흡착용량은 다음의 식을 리용하여 계산하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C_{\infty}) \cdot V}{m}$$

식에서  $q$ 는 흡착용량( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $m$ 은 흡착제의 질량(g),  $V$ 는 카르미움표준용액의 체적(mL),  $C_0$ ,  $C_{\infty}$ 은 카르미움표준용액의 초기 및 흡착평형농도( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )이다.

## 실험결과 및 해석

MWCNTs-Met의 특성 메티오닌수식다벽탄소나노관흡착재료의 푸리에변환적외선분석 결과는 그림 1과 같다.

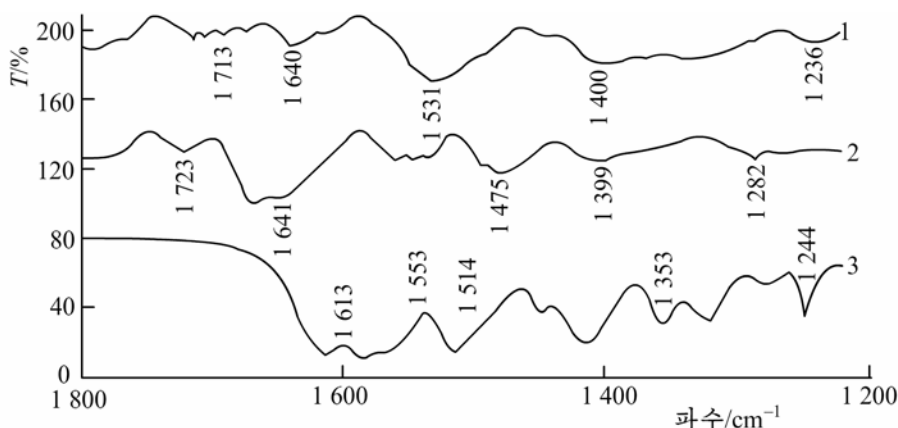


그림 1. 메티오닌수식다벽탄소나노관의 FTIR스펙트럼  
1-MWCNTs-COOH, 2-MWCNTs-Met, 3-메티오닌

MWCNTs-COOH에서  $1713\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 카르복실기의 C=O신축진동을 나타내는데 이것은 MWCNTs에 카르복실기가 생겨났다는것을 알수 있다.

메티오닌에서  $1553\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 1급아민의 N-H변각진동,  $1613\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 카르복실기의 C=O의 신축진동,  $1244\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 C-N신축진동을 나타낸다.

MWCNTs-Met에서는  $1613\text{cm}^{-1}$ 봉우리가 없어졌으며 MWCNTs-COOH의  $1713\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 MWCNTs-Met에서  $1723\text{cm}^{-1}$ 봉우리로 변위되었다. 이것은 결국 MWCNTs-COOH에 존재하던 카르복실기대신에 MWCNTs에 수식된 메티오닌의 카르복실기에 의하여 봉우

리가 나타난다고 볼수 있다. MWCNTs-Met와 MWCNTs-COOH의 FTIR스펙트르를 비교해보면  $1\,670$ ,  $1\,476\text{cm}^{-1}$ 봉우리가 새로 나타난다.  $1\,670\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 펩티드결합의 카르보닐기진동,  $1\,476\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 펩티드결합된 2급아미드의 N-H변각진동으로 해석할수 있다.  $1\,282\text{cm}^{-1}$ 봉우리는 펩티드결합된 C-N신축진동으로 해석할수 있다. 즉 메티오닌분자는 나노관겔면에 있는 카르복실기와 펩티드결합을 형성하면서 정확히 결합되었다고 해석할수 있다.

메티오닌수식다벽탄소나노관흡착재료의 열무게분석곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이  $142.14^{\circ}\text{C}$ 에서부터  $273.64^{\circ}\text{C}$ 까지 약 14%의 질량감소가 일어나는데 이것은 메티오닌수식과정에 생성되는 HCl에 의한것으로 볼수 있다.  $273.64^{\circ}\text{C}$ 부터 일어나는 질량감소는 메티오닌의 의한것으로 볼수 있다. 메티오닌에 의한 질량감소는 약 4%정도이다. 이것은 MWCNTs에 메티오닌이 약 4%정도 수식되었다는것을 보여준다.

$469.10^{\circ}\text{C}$ 부터 나타나는 질량감소는 MWCNTs에 의한것이다. 결과적으로 MWCNTs에 메티오닌이 정확히 수식되었다는것을 알수 있다.

MWCNTs-Met의 카드미움흡착특성 고상추출에서 시료용액의 pH는 분석성분을 정량적으로 분리농축하는데서 중요한 인자로 된다. 흡착제의 량을 10mg, 카드미움의 농도를 2mg/L로 고정하고 pH를 1부터 10까지 변화시키면서 그에 따르는 MWCNTs-Met의 카드미움흡착률변화를 고찰하였다.(그림 3)

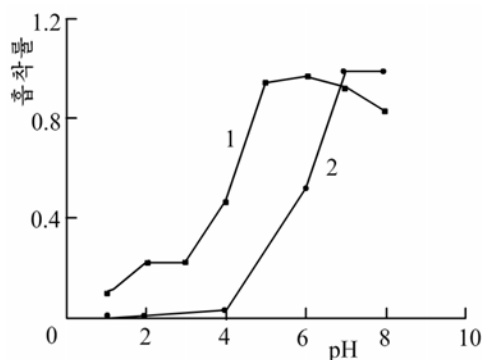


그림 3. pH에 따르는 카드미움의 흡착률변화  
1-MWCNTs-COOH, 2-MWCNTs-Met

MWCNTs-Met에서 카드미움의 흡착용량은 카드미움의 농도를 10mg/L로 고정하고 온도  $25^{\circ}\text{C}$ , pH 7에서 흡착제의 량을 0~14mg사이에서 변화시키면서 결정하였다.

계산결과 MWCNTs-Met에서 카드미움이온흡착용량은 12.7mg/g이다.

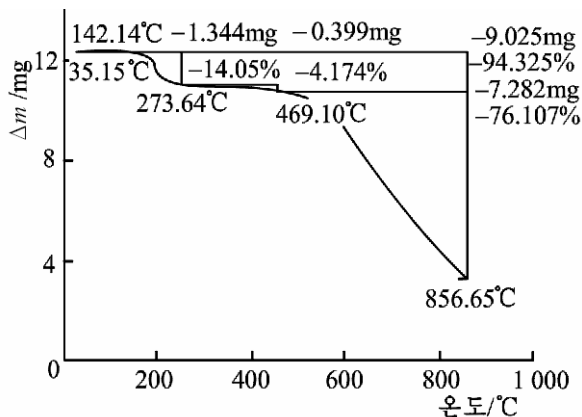


그림 2. MWCNTs-Met의 열무게분석곡선

그림 3에서 보는바와 같이 pH가 커지는데 따라 카드미움흡착률은 MWCNTs-COOH에서 pH 6까지 급격히 증가하다가 최대가 되며 그 이상에서는 약간 감소한다. MWCNTs-Met에서는 pH 4까지 거의나 증가하지 않으며 그 이상에서 급격히 증가하다가 pH 7에서 최대가 된다.

수용액에서 카드미움이온은 pH 7.2에서 수산화물로 앙금앉기 시작하며 8.2에 이르면 완전히 앙금앉는다.[1] 따라서 MWCNTs-Met에서 카드미움의 최적흡착pH를 7로 정하였다.

## 맺는 말

푸리에변환적외선스펙트럼과 열무게분석곡선으로부터 MWCNTs는 활성화되었으며 메티오닌이 정확히 수식되었다는것을 확인하였다. MWCNTs-Met의 Cd(II)이온에 대한 최적 흡착pH는 7이며 흡착용량은 12.7mg/g이다.

## 참고 문헌

- [1] J. Zhang; Journal of Environmental Sciences, 25, 11, 2331, 2013.
- [2] H. Tavallali et al.; J. Chin. Chem. Soc., 59, 114, 2012.
- [3] Z. A. Allothman et al.; Microchim Acta, 177, 397~403, 2012.
- [4] M. R. Nabid et al.; J. Mol. Recognit., 27, 421~428, 2014.

주제108(2019)년 1월 5일 원고접수

## **Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Methionine and Characteristics**

*Ri Chun Gil, Ri Song Chun and Ri Kwang Hyok*

We confirmed that multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs) were activated and correctly modified by methionine from FTIR spectrum and TGA curve. The optimum adsorption pH of MWCNTs-Met for Cd(II) ion is 7 and the adsorption capacity is 12.7mg/g.

Key words: MWCNTs, methionine, cadmium