

전기방사 후 탄소화된 폴리아크릴로니트릴(PAN) 나노섬유의 수용액 중 붕소 흡착

홍소희, 한선기, 김수영, 원용선*

국립부경대학교 화학공학과,
부산광역시 남구 용소로 45

(2022년 5월 2일 접수; 2022년 6월 1일 수정본 접수; 2022년 6월 24일 채택)

Aqueous Boron Adsorption on Carbonized Nanofibers Prepared from Electrospun Polyacrylonitrile(PAN) Mats

So Hee Hong, Sun-Gie Han, Su Young Kim, and Yong Sun Won*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University,
365, Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea

(Received for review May 2, 2022; Revision received June 1, 2022; Accepted June 24, 2022)

요 약

붕소(Boron)은 희소자원으로 유리, 반도체 재료, 화약 등 다양한 용도로 사용되고 있는데, 우리나라의 경우 붕소를 전량 수입에 의존하고 있으며 전 세계 붕소 매장량과 현재 추세의 생산량을 고려하면 50년 이후 지상의 붕소는 고갈될 확률이 높다. 따라서 안정적 붕소의 공급을 위해 해수 내의 붕소를 회수할 수 있는 소재 및 공정의 개발이 요구된다. 이에 본 연구에서는 수용액 중 붕소를 회수하기 위한 소재로 전기방사 후 탄소화된 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 나노섬유를 도입하였다. 먼저 탄소섬유 표면의 붕소 흡착 기작을 이론적으로 구현하기 위해 범밀도함수이론(density functional method) 기반의 분자모델링 작업을 수행하였는데, 계산된 에너지도(energetics)에 따르면 붕소가 탄소섬유 표면에 흡착되는 화학반응이 가능한(viable) 것으로 판단되었다. 한편 전기방사로 제작된 PAN 나노섬유를 대기 중에서 안정화를 진행한 후 아르곤(Ar) 분위기에서 탄소화하였고 붕산 수용액에 담지시켰다. SEM과 Raman 분석을 통해 각각 전기방사와 탄소화가 잘 진행되었는지 확인하였고, XPS 분석을 통해 탄소섬유 표면에 질소가 잘 도핑되었는지 여부와 붕소의 흡착 여부를 확인하였다. 결과적으로 전기방사된 PAN으로부터 제작된 탄소섬유는 해수 내 붕소 회수에 사용될 수 있는 소재로 판단된다.

주제어 : 붕소흡착, 범밀도함수이론(DFT), 전기방사, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 탄소화

Abstract : Boron(B) is a rare resource used for various purposes such as glass, semiconductor materials, gunpowder, rocket fuel, etc. However, Korea depends entirely on imports for boron. Considering the global boron reserves and its current production rate, boron will be depleted on earth in 50 years. Thus, a process including proper adsorbent materials recovering boron from seawater is demanded. This research proposed carbonized nanofibers prepared from electrospun PAN(polyacrylonitrile) mats as promising materials to adsorb boron in aqueous solution. First, the mechanism of boron adsorption on carbonized nanofibers was investigated by DFT(density functional method)-based molecular modeling and the calculated energetics demonstrated that the boron chemisorption on the nitrogen-doped graphene surface by a two-step dehydration is possible with viable activation energies. Then, the electrospun PAN mats were stabilized in air and then carbonized in an argon atmosphere before being immersed in the boric acid aqueous solution. Analytically, SEM(scanning electron microscopy) and Raman measurements were employed to confirm whether the electrospinning and carbonization of PAN mats proceeded successfully. Then, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) peak analysis showed whether the intended nitrogen-doped carbon nanofiber surface was formed and boron was properly adsorbed on nanofibers. Those results demonstrated that the carbonized nanofibers prepared from electrospun PAN mats could be feasible adsorbents for boron recovery in seawater.

Keywords : Boron adsorption, Density Functional Method(DFT), Electrospinning, Polyacrylonitrile(PAN), Carbonization.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yswon@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6431; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2022.28.3.210 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

붕소(boron, 원자기호 B)는 국내 22개 56종 희소 금속에 포함되는 자원으로 유리, 특수합금, 공업용 촉매, 자성재료, 반도체 재료, 화약 등 다양한 용도로 사용되고 있다[1]. 우리나라는 붕소를 전량 수입에 의존하고 있는데, 붕소의 수입량은 2010년에 크게 증가한 이래로 현재는 연 6만 톤 수준에서 안정되게 유지되고 있으며('12년 ~63,000 톤, '17년 ~62,000 톤) 수입금액도 2010년 이후 몇 년간 증가하였으나 현재는 일정 수준('12년 \$103,810,000, '17년 \$64,271,000)에서 안정된 상황이다(광물자원통계포탈, 한국 지질자원연구원(KIGAM), www.kigam.re.kr/mici/). 하지만 전 세계 붕소 매장량의 70% 정도를 터키가 차지하고 있어(www.ioneer.com) 자원 공급이 매우 편재되어 있고 중동지방의 정치적인 불안정성과 자원의 무기화라는 예상치 못한 돌발 변수의 가능성이 높다. 또한 전 세계 붕소의 매장량과 현재 추세의 생산량을 고려하면 약 50년 이후 육상자원으로서의 붕소의 고갈과 이에 따른 단가 상승의 우려가 있다[1]. 한편 해수 중의 붕소는 비록 약 4.5 ppm의 미량으로 존재하지만 해수 전체의 용량을 고려하면 해수 중 붕소의 용존량이 약 5조 4억 톤으로 해수로부터 붕소를 효과적으로 회수하는 공정을 개발한다면 미래에 국내 산업 시장에 붕소를 안정적으로 공급할 수 있으며 국가 경쟁력 향상에 큰 도움이 될 것이다[1].

그 동안 해수 내에 용존된 붕소에 대한 연구는 회수보다는 제거에 초점이 맞추어져 있었다. 이는 역삼투 공정(seawater reverse osmosis, SWRO)이 해수담수화에 광범위하게 적용되면서 WHO(world health organization)에서 지정한 음용수 내의 붕소 농도를 만족시켜야 했기 때문이다. 실제로 역삼투 공정만으로는 붕소의 효과적인 제거가 쉽지 않다. 따라서 해수 내 붕소가 중성에서 붕산(B(OH)₃, boric acid)의 형태로 존재하고 pH가 증가할수록 붕산에 비해 분자 크기가 커진 붕산염(B(OH)₄⁻, borate)의 형태를 띠게 된다는 점을 이용하는데, 2-pass 역삼투 공정을 구성하여 공정수의 일부를 by-pass하고 pH를 증가시키면서 음전하를 띤 역삼투막에서 붕산염을 제거함으로써 최종 음용수 내 붕소의 농도를 제어한다[2]. 하지만 2011년 WHO가 음용수 내의 붕소 농도를 0.5 ppm 이하에서 2.4 ppm 이하로 상향 조정하면서 2-pass 공정만으로 붕소 제거가 충분히 가능한 상황이 되었다.

본 연구진에서도 수산기(hydroxyl ligand)를 다수 가지고 있는 자일리톨(xylitol)이나 매니톨(mannitol)과 같은 폴리올(polyol)이 붕산과 반응하여 크기가 큰 화합물(complex)을 만들고 이들이 역삼투막에서 효율적으로 제거된다는 것을 보여주었다[3,4]. 또한 폴리올의 투여가 역삼투막에 추가 부담으로 작용될 뿐 아니라 막 오염(fouling)을 유발할 수 있다는 점을 고려하여 기존 역삼투막 제작 시에 통합될 수 있는 막 형태의 PVA(polyvinyl alcohol) 매트(mat)를 제작하였다. 마찬가지로 다수의 수산기를 가지고 있는 PVA 매트는 전기방사(electrospinning)로 제작되어 메탄올에서 안정화를 거친 후 중성의 수용액에서 구조의 붕괴 없이 붕소를 화학적으로 흡착할 수 있었다[5]. 하지만 PVA 매트가 붕소를 회수하는 용도로 사용될 경우 흡착된 붕소를 탈착하기 위해 강산 조건이 필요한데, PVA 매트는 강산 수용액에서 모두 용해되어 버린다[6]. 따라서 다수의 수산기를 가지면서 강산 조건에서도 구조적 안정성을 가져 흡착공

정에 재사용이 가능한 새로운 소재의 탐색이 필요하다.

한편 최근에 질소가 도핑(doping)된 산화 그래핀(graphene oxide)을 이용하여 해수 중 붕소를 흡착하는 연구가 보고되었다[7]. 표면적이 넓은 산화 그래핀에 질소가 도핑되면 질소에 인접한 탄소들이 수화되어 다수의 수산기를 보유하게 되고, 붕산이 수산기와 화학반응을 일으켜 표면에 흡착된다.

이에 본 연구에서는 질소가 도핑된 탄소섬유를 매우 간단하게 구현하는 방법으로 전기방사를 이용하여 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 매트를 제작하고 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 탄소화(carbonization)를 진행함으로써 PAN 내부의 질소가 탄소섬유에 도핑되도록 유도하였고 탄소섬유 표면이 수용액 중에서 붕소 흡착이 가능한 수산기를 가지도록 하였다[8,9]. 탄소섬유는 흡착된 붕소를 강산 조건에서 회수할 때 구조적 안정성을 유지하며 흡착공정에 재사용이 가능할 것으로 기대된다. 또한 붕소의 흡착을 이론적으로 검증하기 위해 범밀도함수이론(density-functional theory, DFT) 기반의 분자모델링(molecular modeling)을 이용하여 붕소가 질소로 도핑된 그래핀 표면에 흡착되는 표면반응 기작(mechanism)이 가능함을 확인해 보고자 하였고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 질소로 도핑된 탄소섬유 표면이 생성되고 붕소가 이 탄소섬유 표면에 흡착될 수 있음을 확인하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 분자모델링

Gaussian 09W 상용 프로그램(software)으로 계산 작업을 수행하였고, GaussView 상용 프로그램으로 결과를 형상화(visualization)하였다[10,11]. 포텐셜 에너지 표면(potential energy surface, PES)에서 국소점(local minimum)에 해당하는 분자구조를 최적화하기 위해 B3LYP 범함수와 6-31g(d) 기저 집합(basis set)을 사용하였고, 전이상태(transition state)의 분자 구조는 Gaussian 09W 프로그램에 내재되어 있는 Berny 알고리즘으로 최적화하였다[12-14].

이 계산에서 가장 중요한 것은 질소로 도핑된 그래핀 표면을 구현하는 일이다. 그래핀은 2차원 상에 탄소로 이루어진 육각형 단위 셀이 무한히 반복되는 구조이므로 계산을 위해서 Figure 1와 같이 일종의 클러스터(cluster)를 구성할 수밖에 없는데 대칭성(symmetry)을 유지하며 육각형 단위 셀을 5 × 5까지 고려하였다. 한편 클러스터의 가장자리 탄소들에 인위적으로 수소를 결합시켜 화학적으로 포화(saturation)된 상태로 클러스터를 안정화함으로써 클러스터의 중앙부에서 일어나는 반응에 영향이 없도록 조치하였다. 충분히 큰 크기의 5 × 5 클러스터를 구성한 것도 같은 이유이다. 실제로 계산은 포화된 수소들의 좌표(coordinate)가 고정(frozen)되고 나머지 원자들은 모두 반응에 영향을 관여하는 상태(relaxed)로 진행된다. 다음 클러스터 중심부에 질소 도핑을 구현하기 위해 탄소를 질소로 교체하고 인접한 탄소가 수화되어 수산기를 가지도록 초기 구조(initial geometry)를 구성하는데, Figure 1와 같이 가능한 대칭을 가지면서 후에 붕산과 2차 탈수(dehydration) 반응까지 진행되도록 질소와 수산화기를 배치하였다. 참고로 붕산은 붕소를 중심으로 세 개의 수산기가 평면 삼각형 구조를 이루며 두 수산기의 산소 사이의 거리가 2.377 Å으로 Figure 1에서 클러스터에 흡착된

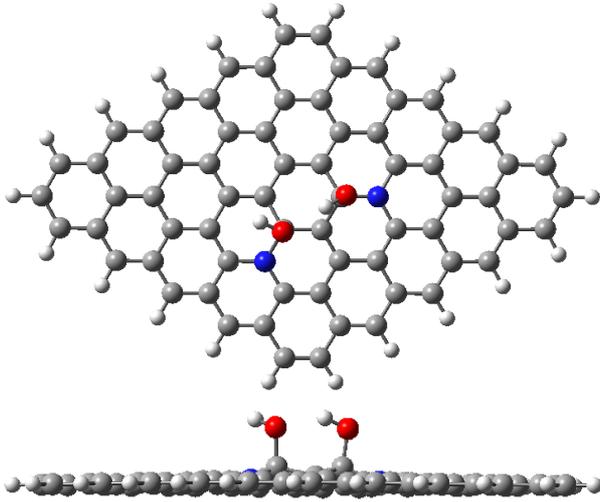


Figure 1. Optimized geometries(top and side views) of a hydrolyzed N-doped graphene cluster. Red, white, gray, and blue balls indicate oxygen, hydrogen, carbon, and nitrogen, respectively.

두 수산기의 산소 사이의 거리가 2.818 Å이고 수산기와 결합한 두 탄소 사이의 거리가 2.561 Å으로 비슷하다는 점을 고려하면 봉산의 흡착반응이 생길 수 있는 기본 요건은 갖춘 것으로 판단된다. Figure 1은 질소가 도핑된 그래핀 클러스터 표면에 수산기가 흡착되어 최적화된(가장 낮은 에너지를 가진) 구조를 보여주고 있다. 수소결합(hydrogen bonding)으로 한 수산기의 수소가 인접한 다른 수산기의 산소를 향하고 있으며 수산기와 결합한 탄소들이 그래핀 표면에서 솟아올라온 것을 볼 수 있는데, 이는 탄소를 중심으로 정사면체(tetrahedron) 구조를 이루면서 안정화되려는 경향 때문이다.

2.2. 전기방사로 제작된 PAN 매트 of 탄소화

전기방사는 상업적으로 구매할 수 있는 전기방사장치(ESP-100D, NanoNC, 대한민국)에서 진행되었으며 실험조건은 Table 1과 같다. PAN과 용매인 DMF(dimethylformamide), 봉산 모두 Aldrich Co.로부터 구매한 후 별도의 처리 없이 사용하였으며, PAN이 DMF에 완전히 용해된 8 wt% 농도의 용액을 만들기 위해 자석식 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 상온에서 3시간 800 rpm으로 교반하였다. 한편 전기방사로 제작된 PAN 매트는 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 잘라 관형 전기로(SH-FU-1200STG-WG, SH Scientific, 대한민국)에서 Table 2와 같은 조건으로 안정화와 탄소화를 진행하였다. 안정화가 끝난 후 탄소화에 앞서 관형 전기로 내부에 남아 있는 산소를 제거하기 위해 아르곤으로 2회 퍼징(purging)을 실시하였다. 제작된 탄소섬유 매트의 봉소 흡착 능력을 확인하기 위하여 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 시료를 봉산 0.1 M 수용액에 24시간 담지하였으며 세정을 거친 후 진공오븐에서 100 °C, 12시간 건조시켜 담지하지 않은 시료와 비교분석을 진행하였다.

2.3. 기기분석

탄소화 전후 매트의 미시적인 형태(morphology)를 주사전자현

Table 1. Experimental conditions of PAN electrospinning

Concentration of PAN/DMF solution	8 wt%
Voltage	18 kV
Feed rate	1.5 mLh ⁻¹
Temperature	20 °C (Room temperature)
Distance between tip and collector	9 cm
Rotation speed of collector	130 rpm
Diameter of collector	16 cm

Table 2. Experimental conditions for the stabilization and carbonization of electrospun PAN mats

Stabilization temperature	300 °C
Type of stabilization atmosphere	Air
Carbonization temperature	1000 °C
Type of stabilization atmosphere	Argon
Flow rate of argon	0.1 L min ⁻¹
Stabilization & Carbonization heating rate	5 °C min ⁻¹
Stabilization & Carbonization time	60 min each

미경(scanning electron microscopy, SEM, JSM-7401F, JEOL, 일본)으로 분석하여 전기방사가 문제없이 잘 진행되었는지를 판단하였고, 라만(Raman) 분석기(JASCO, NRS-5100, 독일)를 이용하여 탄소화가 잘 진행되었는지를 확인하였다. 한편 XPS(AXIS SUPRA, KRATOS Analytical Ltd., 일본)를 통해 질소가 도핑된 탄소섬유 표면이 형성되었는지를 분석하였고, 탄소섬유의 봉산 수용액 담지 전후 XPS 성분 분석을 통해 봉소의 흡착 여부를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자모델링 계산을 이용한 봉소 흡착의 반응 기작과 에너지도(Energetics)

Figure 2는 수용액 중의 봉소가 질소가 도핑된 그래핀 표면에 인접한 두 개의 수산기들과 화학적 반응을 통해 흡착되는 반응 기작과 에너지도를 보여준다. 먼저 Figure 1에서 보인 클러스터에 증성의 수용액에서 봉소는 봉산의 형태로 존재하므로 봉산이 표면에 물리적으로 흡착(physisorption)한다(I1). 1차 탈수반응을 위해 35.9 kcal mol⁻¹의 활성화 에너지(activation energy)가 필요하며(T1), 생성물로 물을 배출하고 2차 탈수화 반응을 준비한다(I2). 2.1절에서 언급했듯이 본 계산에서 사용한 클러스터는 두 개의 수산기가 인접하게 구성되어 있는데, 인접한 수산기의 존재로 인한 구조적인 방해(steric hindrance)가 1차 탈수화 반응의 활성화 에너지를 다소 증가시킨 측면이 있다. 다시 말하면, 봉산은 단독으로 존재하는 수산기와 더 쉽게 반응이 일어날 것으로 예상되며 1차 탈수반응만으로도 봉소는 표면에 화학적으로 흡착될 수 있다. 이후 인접한 수산기가 존재할 경우 2차 탈수반응까지 진행되는데, 활성화 에너지는 26.8 kcal mol⁻¹(T2)로 1차에 비해 다소 낮아졌고 마찬가지로 생성물로 물을 배출한다(I3). 본 연구진은 이미 폴리올과 봉산이

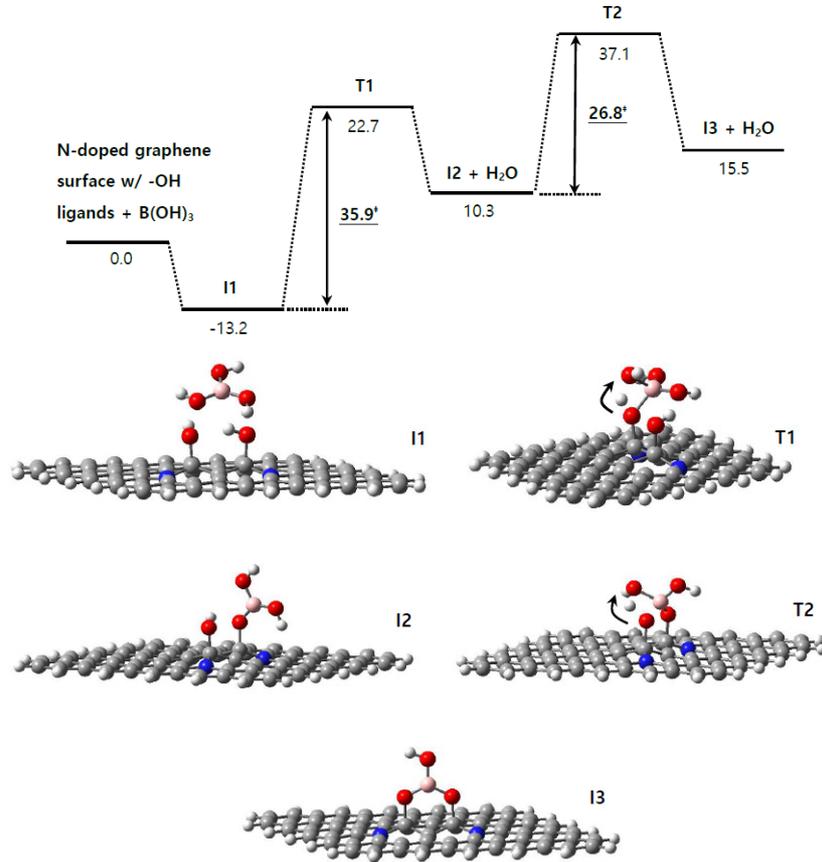


Figure 2. Calculated energetics for boron adsorption on the hydrolyzed N-doped graphene surface by two-step dehydration reactions Red, white, gray, blue, and incarnadine balls indicate oxygen, hydrogen, carbon, nitrogen, and boron, respectively. All the energy values are in kcal mol⁻¹.

반응하여 크기가 큰 화합물을 만드는 반응 기작을 분자모델링을 이용해 제시하였고 역삼투막 실험을 통해 화합물의 형성이 붕소 제거에 효과적임을 보여주었다[3,4]. 이 때 활성화 에너지의 범위가 16.8 ~ 35.3 kcal mol⁻¹이었음을 고려하면[3] Figure 2에서 제시한 반응 기작도 수용액 중에서 충분히 가능(viable)한 것으로 판단된다.

3.2. 질소가 도핑된 탄소 섬유의 수용액 중 붕소 흡착

탄소화된 PAN 매트를 주사전자현미경으로 살펴보았다. Figure 3의 이미지에서 알 수 있듯이 비드(bead)가 거의 없는데, 비드는 제트(jet)의 형성이 불안정할 때 형성되므로 전기방사와 이후 탄소화 과정까지 문제없이 진행되었다는 것을 확인할 수 있다. 한편 전기방사로 제작된 매트가 그러하듯이 넓은 표면적을 보유하고 있으며 공정 적용 시 압력손실(pressure drop)이 발생하지 않는 그물 구조를 가지고 있다. 참고로 탄소화 이전 PAN 매트의 주사전자현미경 이미지를 Figure 1S(supporting information)에 제시하였는데, 탄소화 후의 구조와 크게 다르지 않았으며, 안정화와 탄소화를 거치면서 약 60%의 무게 감소(평균 0.03833 g → 0.01533 g)를 동반하기 때문에 탄소화 전인 Figure 1S의 나노섬유의 직경이 더 크다. 한편 탄소섬유를 라만으로 분석(Figure 2S)해 보면, 1600 cm⁻¹ 부근에서 탄소의 sp² 결합에 의한 G 밴드와 1350 cm⁻¹ 부근에서 D 밴드가 나타난다. D 밴드는 흑연에서 나타나는 피크로 흑연을

이루는 그래핀 결정의 구조적 결함에 의한 것으로 질소 도핑에 의해 발생한 것으로 볼 수 있다. 또한 D와 G 밴드의 피크 크기가 비슷한 것으로 보아 결함이 많은 구조이며 3.1절에서 보였듯이 탄소섬유 표면의 이러한 결함 주위에 수산기가 부착되어 이를 반응점(reaction site)으로 붕산이 화학적으로 흡착된다.

이렇게 제작된 매트를 붕산 수용액에 담지하여 붕소를 흡착할 수 있을지 XPS 분석을 통해 알아보았다. Figure 4는 붕산 수용액 담지 전후 XPS로 검출된 성분을 보여주는데, 예상했듯이 탄소화된 PAN 매트(Figure 4(a))는 탄소, 산소, 그리고 질소 성분을 포함하여 질소가 도핑될 가능성이 있음을 시사한다. 한편 붕산 수용액 담지 후에는 Figure 4(b)에서 확인할 수 있듯이 붕소가 검출되었고 산소의 피크도 증가됨을 관찰할 수 있다. Table 3에 XPS로 측정된 원소 농도(atomic concentration)를 담지 전후에 대해 비교하였는데, 질소의 농도가 2.5 ~ 2.8 at%로 크게 차이 나지 않는 가운데 담지 후 붕소의 농도가 4.2 at%였다. 3.1절에서 보였듯이 그래핀 표면에 질소가 도핑되면 인접한 탄소가 수화되어 수산기를 가지게 되고 이를 반응점으로 붕소가 흡착되므로 질소의 원소 농도가 높을수록 흡착된 붕소의 원소 농도도 같이 증가한다. 다만 흡착된 붕소의 원소 농도가 질소의 농도보다 약간 높은 것은 질소 도핑과 별도로 탄소섬유 표면에 추가로 수화가 가능한 결함(defect)이 존재할 수 있다는 걸 의미한다. 또한 산소의 농도도 담지 후에 증가한다.

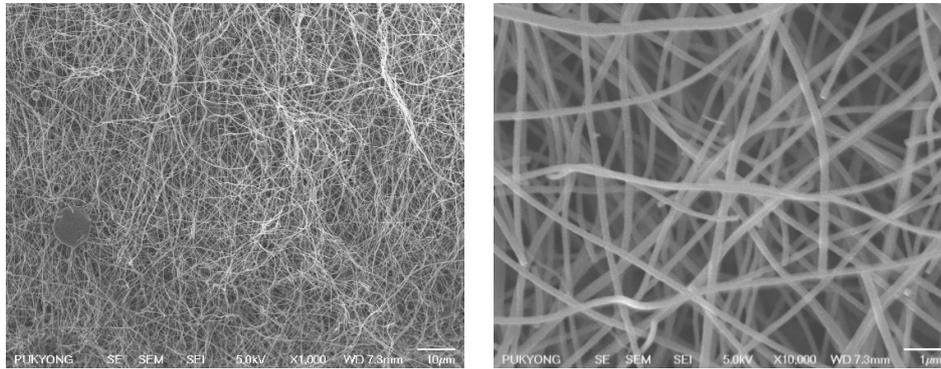
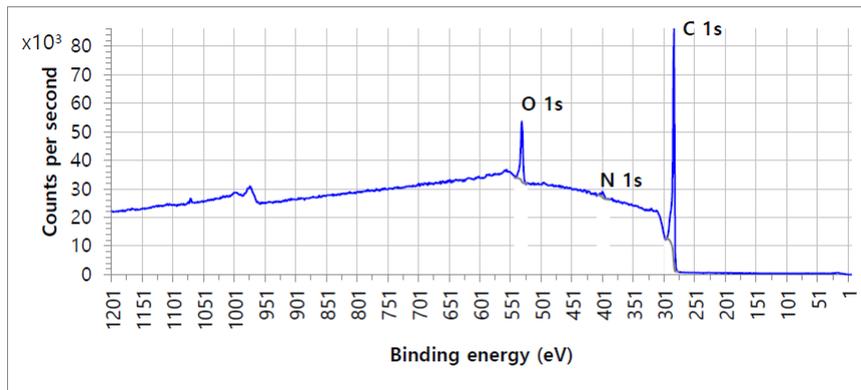
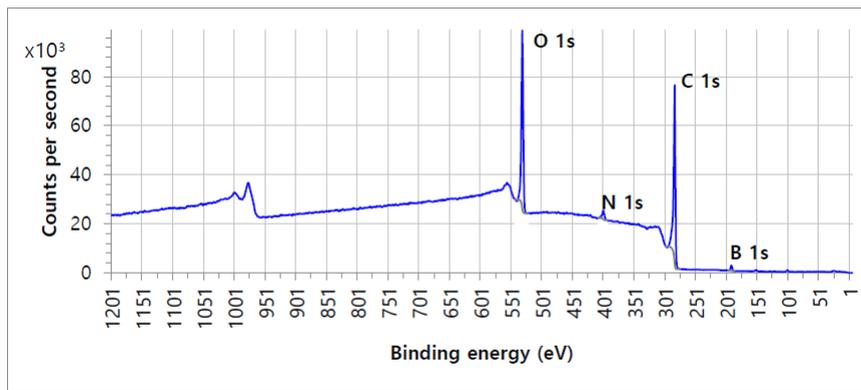


Figure 3. SEM micrographs of carbonized mats prepared from electrospun PAN nanofibers with $\times 1,000$ (left) and $\times 10,000$ (right) magnifications.



(a)



(b)

Figure 4. Comparison of XPS survey spectra for carbonized nanofibers from electrospun PAN mats between before(a) and after(b) the immersion in boric acid aqueous solution.

Table 3. Comparison of atomic concentration in carbonized nanofibers prepared from electrospun PAN mats between before and after the immersion in boric acid aqueous solution

	Atomic concentration (%)	
	Before immersion into boric acid aqueous solution	After immersion into boric acid aqueous solution
N 1s	2.5	2.8
B 1s	-	4.2
C 1s	86.2	68.6
O 1s	11.3	24.5

Figure 2의 중간생성물(12)과 최종생성물(13)의 구조에서 알 수 있듯이 붕소 1개가 흡착하면 산소 3개가 같이 표면에 흡착되므로 담지 후 XPS에 의한 붕소의 검출과 대략 붕소의 3배에 해당하는 산소 원소 농도의 증가는 붕소가 3.1절에서 제시한 반응 기작으로 탄소화된 PAN 매트에 흡착이 가능하다는 것을 보여준다.

PAN 나노섬유를 탄소화한 것은 PAN이 자체적으로 보유하고 있는 질소들에 의한 도핑 효과를 유도하기 위함이었고 3.1절의 반응 기작에서 알 수 있듯이 도핑된 질소에 인접한 탄소가 수화되고 이곳이 붕소가 흡착되는 반응점이다. 즉, 탄소섬유 표면에 도핑된 질소의 존재를 증명하는 것이 매우 중요하다. Figure 5는 질소 원소에 대한 XPS 스펙트럼을 보여주고 있는데, 질소 1s 피크가 PAN이

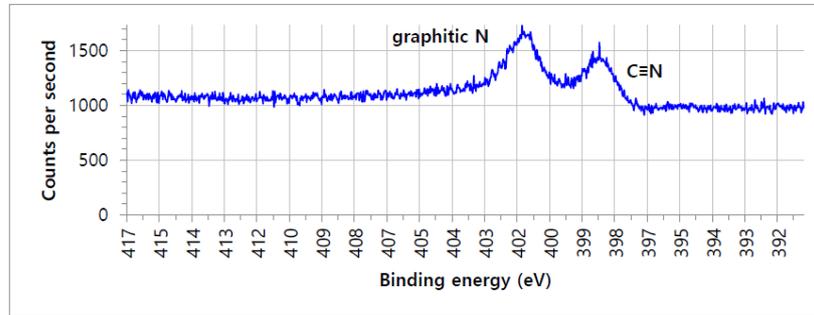


Figure 5. XPS spectrum of N 1s peak for the carbonized nanofibers prepared from electrospun PAN mats after the immersion in boric acid aqueous solution.

원래 가지고 있던 탄소와 질소의 C≡N 결합상태와 탄소섬유 표면이 질소로 도핑된 형태(graphitic N)로 분리(deconvoluted)되는 것을 알 수 있다[8]. 한편 석영(quartz)관을 사용하는 관형 전기로에서 최대 가능 소성온도인 1000 °C에서 소성이 이루어져 탄소화 정도가 충분하므로 graphitic N 결합상태가 C≡N 상태보다 더 많이 형성된 것으로 판단되며 소성온도가 낮을수록 두 피크의 크기가 역전되는 것이 알려져 있다[9]. 다만 소성온도가 올라갈수록 탄소화 섬유 내 질소 원소의 양이 작아지므로(600 °C에서 ~10 at%와 비교) 질소 원소의 절대량이 아니라 graphitic N 결합상태를 가지는 질소의 양이 최대가 되도록 소성온도를 최적화하는 것이 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 수용액 중 붕소를 잘 흡착하고 동시에 후 공정에서 붕소를 회수할 때 구조적인 안정성을 가질 수 있는 붕소 흡착물질(adsorbent)을 제시하고자 하였다. 먼저 분자모델링을 이용하여 질소가 도핑된 그래핀 표면에서 질소에 인접한 탄소가 수산화되고 수산기와 붕산이 탈수반응을 거치면서 붕소가 그래핀 표면에 화학적으로 흡착되는 반응 기작이 가능함을 보여 주었다. 이에 매우 간단하게 전기방사로 제작된 PAN 나노섬유 매트를 고온(1000 °C)에서 탄소화시킴으로써 PAN이 보유하고 있는 질소에 의해 도핑된 탄소섬유 표면을 구현하고자 하였다. XPS 분석결과 질소 1s 피크가 PAN이 원래 가지고 있는 C≡N 결합상태와 새로운 graphitic N 결합상태로 분리됨을 확인하였고 후자는 의도하였던 질소가 도핑된 탄소섬유 표면을 의미한다. 마지막으로 XPS를 이용하여 붕산 수용액 담지 전후의 탄소섬유의 성분분석을 진행하였다. 담지 후에 4.2 at%의 붕소 성분이 검출되었고 붕소 1개에 대하여 3개의 원소 비율로 같이 흡착되는 산소의 원소 농도도 비슷한 비율로 같이 증가한 것을 고려하면, PAN 매트로부터 제작된 탄소섬유는 수용액 중 붕소 흡착이 가능한 소재로 판단된다. 현재 해당 소재의 정량적인 흡착능(adsorption capacity) 측정과 강산 조건에서의 붕소 탈착 후 소재의 구조안정성 평가 등과 같은 후속 연구들이 진행 중이다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었습니다(C-D-2021-0765).

References

- Jung, S., and Kim, M.-J., "Trends in Recovering Dissolved Boron from Wastewater and Seawater," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **25**(4), 3-10 (2016).
- Eom, K. H., Jeong, H. C., An, H. Y., Lim, J.-H., Lee, J.-K., and Won, Y. S., "Removal of Aqueous Boron by Using Complexation of Boric Acid with Polyols: A Raman Spectroscopic Study," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(6), 1-6 (2015).
- Kim, M.-K., Eom, K. H., Lim, J.-H., Lee, J.-K., Lee, J. D., and Won, Y. S., "Simple Boron Removal from Seawater by Using Polyols as Complexing Agents: A Computational Mechanistic Study," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(11), 2330-2334 (2015).
- Park, B., Lee, J., Kim, M., Won, Y. S., Lim, J.-H., and Kim, S., "Enhanced Boron Removal Using Polyol Compounds in Seawater Reverse Osmosis Processes," *Desalin. Water Treat.*, **57**, 7910-7917 (2016).
- Lee, K. S., Eom, K. H., Lim, J.-H., Ryu, H., Kim, S., Lee, D.-K., and Won, Y. S., "Aqueous Boron Removal by Using Electrospun Poly(vinyl alcohol) (PVA) Mats: A Combined Study of IR/Raman Spectroscopy and Computational Chemistry," *J. Phys. Chem. A*, **121**, 2253-2258 (2017).
- Wang, J., Wang, T., Li, L., Wu, P., Pan, K., and Cao, B., "Functionalization of Polyacrylonitrile Nanofiber Using ATRP Method for Boric Acid Removal from Aqueous Solution", *J. Water Process. Eng.*, **3**, 98-104 (2014)
- Chen, F., Guo, L., Zhang, X., Leong, Z. Y., Yang, S., and Yang, H. Y., "Nitrogen-doped Graphene Oxide for effectively Removing Boron Ions from Seawater," *Nanoscale*, **9**, 326-333 (2017).
- Jo, E., Lee, S., Kim, K. T., Won, Y. S., Kim, H.-S., Cho, E. C., and Jeong, U., "Core-sheath Nanofibers Containing Colloidal Arrays in the Core for Programmable Multi-agent Delivery," *Adv. Mater.*, **21**, 968-972 (2009).
- Sun, X.-L., Liu, Z., and Cheng, Z.-L., "Design and Fabrication of in-situ N-doped Paper-like Carbon Nanofiber Film for Thiophene Removal from a Liquid Model Fuel," *J. Hazard.*

- Mater.*, **389**, 121879 (2020).
10. Gaussian 09, Revision C.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016).
 11. GaussView, Version 6, Dennington, R., Keith, T. A., and Millam, J. M., Semicem Inc., Shawnee Mission, KS (2016).
 12. Becke, A. D., "A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-functional Theories," *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372-1377 (1993).
 13. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., and Frisch, M. J., "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623-11628 (1994).
 14. Li, X., and Frisch, M. J., "Energy-represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method," *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 835-839 (2006).

Supporting Information

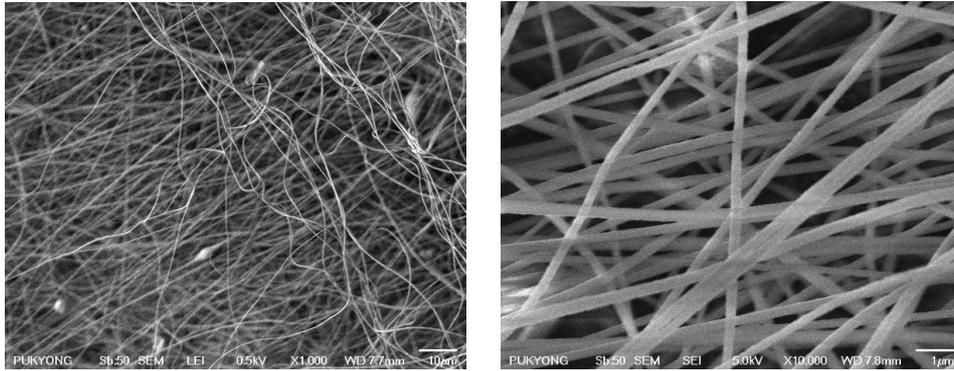


Figure 1S. SEM micrographs of as-prepared electrospun PAN nanofibers with $\times 1,000$ (left) and $\times 10,000$ (right) magnifications

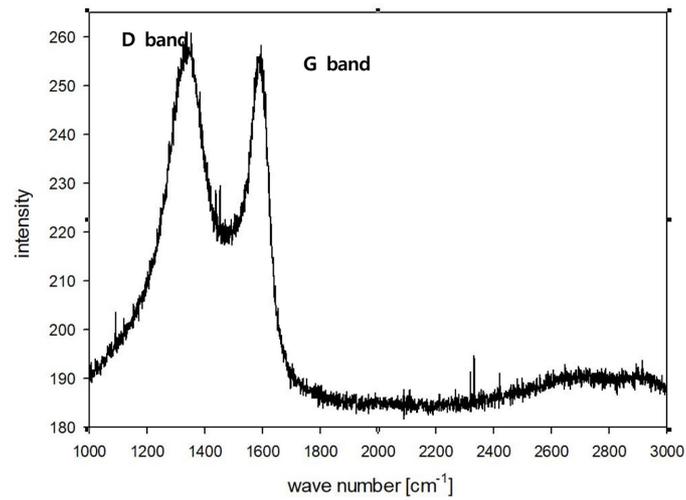


Figure 2S. Raman spectrum of carbonized nanofibers prepared from electrospun PAN mats