

광환원 또는 작용기에 의한 금 이온의 Au^0 로의 화학적 환원 및 흡착제와 금 이온의 침전에 기인한다.

이러한 금 흡착제는 500 ppm~3000 ppm의 금 농도에서 높은 금 추출 용량을 나타내지만¹²⁻²², 전자폐기물 재활용과 관련된 금 농도 범위, 구체적으로 ppb 수준에서 수십 ppm에 이르는 농도에서는 이 용량이 250 mg/g 미만으로 감소합니다.^{4,12,19}. 또한, 전자폐기물에는 복잡한 공존 금속 원소가 포함되어 있어, 추출된 금에서 공존 원소를 분리하는 과정을 방지하고 금 재활용에 대한 높은 자원 및 에너지 효율성을 달성하기 위해 실제 금 추출 공정에서는 금에 대한 우수한 추출 선택성이 요구되는 경우가 많습니다. 기존의 새로운 금 흡착제들은 금에 대해 우수한 선택성을 입증하였으나, 공존 금속 원소에 대한 흡착 또한 여전히 무시할 수 없습니다^{4,12,15,16,19}. 따라서 미량의 금에 대한 높은 금 추출 용량, 정밀한 금 선택성 및 경제적 타당성을 갖춘 소재의 개발은 여전히 미진한 상태입니다.

본 연구에서는 화학적으로 환원된 산화 그래핀(rGO)의 탁월하게 높은 금 추출 용량을 보고합니다. 이는 25 °C 및 60 °C의 10 ppm 용액에서 금을 추출할 때 각각 1850 mg/g 및 9059 mg/g에 달하며, 수조분율(ppb) 수준의 극미량 농도에서도 금을 추출할 수 있는 능력과 높은 선택성을 견비하고 있습니다. 추출 과정에서 rGO는 금 이온의 >95%를 금속 금으로 환원시켜, 흡착 후 처리에 필요한 용출 및 침전 과정을 거치지 않아도 됩니다. 또한, 전자 폐기물에 일반적으로 존재하는 다른 14가지 원소는 흡착하지 않고 금만을 선택적으로 추출할 수 있습니다. 이는 나아가 전자 폐기물에서 두 번째로 가치 있는 금속인 구리의 재활용을 가능하게 합니다. 마지막으로, 우리는 rGO 분리막을 이용한 고효율 관류식 금 추출 공정을 선보입니다. 본 연구 결과는 전 세계적인 전자 폐기물 과제와 금 부족 문제를 해결하기 위한 유망한 방안을 제시합니다.

결과 및 고찰

rGO를 이용한 고효율 금 추출

rGO는 아스코르브산을 환원제로 사용하여 상용 대량 생산 그래핀 옥사이드(GO) 나노시트를 화학적으로 환원시켜 얻었다(방법). 생성된 rGO 나노시트는 안정한 콜로이드가 형성될 때까지 탈이온수로 반복 세척한 다음, rGO 현탁액을 금 이온이 포함된 용액에 직접 첨가하였다(그림 1a). 습식 화학 공정이 전자 폐기물 재활용을 위한 유연하고 저비용이며 지속 가능한 방법이라는 점^{23,24},과 $[\text{AuCl}_4^-]$ 이 습식 화학 공정에서 흔히 볼 수 있는 금 착물이라는 점을 고려하여^{4,7,12}, 우리는 KAuCl_4 용액을 다양한 농도(C)로 제조하여 rGO의 금 추출 능력을 조사하였다(그림 1a, b); 다른 흡착제에서 관찰된 거동과 유사하게^{4,13,14}, 추출

추출 용량은 C 가 증가함에 따라 증가하여 10 ppm 이상에서 정제 구간에 도달했다(그림 1b). 구체적으로 1 g의 rGO는 0.1, 1 및 10 ppm 금 용액으로부터 각각 ~ 690, 1180 및 1850 mg의 금을 추출할 수 있다. 이러한 추출 용량은 동일한 농도에서 신규 나노다공성 흡착제들의 성능을 능가했으며, 중요하게는 금을 단 1 ppb만 함유한 용액으로부터 확장된다(보충 노트 1, 보충 그림 1 및 보충 표 1). 더 낮은 C에 대해서는 추출 용량을 정량화할 수 없었지만(정량 분석법이 검출 한계에 도달함), 10 ppt에 불과한 극미량까지도 여전히 유의미한 금 추출이 관찰되었다(보충 그림 1). 이는 보고된 rGO 기술을 특히 흥미롭게 만드는데, 폐수와 담수에 함유된 금의 C는 흔히 10 ppb 미만이며 이를 효율적으로 회수하는 것은 어렵기 때문이다².

pH 2에서 11까지 다양한 pH에서 rGO의 추출 용량을 측정했을 때, 추출 용량이 pH에 따라 달라진다는 것을 확인했는데, 이는 드문 일이 아니며 여러 금 흡착제와 유사합니다^{4,13-16,19-21}. 보충 그림 2에 나타난 바와 같이, 최대 금 흡수량은 pH ≈ 4에서 나타났습니다. 이는 더 낮은 pH에서는 rGO 콜로이드가 안정성을 잃는 반면^{25,26}, 염기성 pH에서는 rGO가 탈양성자화되어 음전하를 띠게 되고⁴ 음전하를 띤 $[\text{AuCl}_4^-]$ 를 밀어내기 시작한다는 사실에 기인합니다. 두 효과 모두 추출 용량을 감소시킵니다. 산성 및 염기성 용액에서의 추출 용량이 동일한 C에서(보충 그림 1 및 2) 이전에 보고된 금 추출 용량보다 여전히 더 높다는 점과, rGO의 양을 늘림으로써 ~99%의 금 이온을 pH 2-11 인 10 ppm 용액으로부터 추출할 수 있다는 점에 주목할 필요가 있습니다(방법 및 그림 1b). 우리는 또한 시간의 함수로서 금 추출을 조사했습니다(그림 1c 및 보충 그림 3). 10분 이내에 1 g의 rGO는 ~1010 및 325 mg의 금을 10 ppm 및 100 ppb 용액에서 각각 추출하여(그림 1c), 이는 효율적일 뿐만 아니라 신속한 추출임을 시사합니다. 흥미롭게도, 1 ppm 금을 추출한 후 rGO는 몇 시간 이내에 색상이 검은색에서 금색으로 변하여 거의 즉각적인 Au 회수가 이루어짐을 시사했습니다(보충 동영상 1).

rGO의 금 추출 거동 메커니즘 연구

rGO의 초고효율 금 추출 거동을 이해하기 위해, 우리는 금 추출 후 rGO의 특성 분석부터 시작했다. 금 용액에 24 시간 동안 노출시킨 후 rGO 나노시트 상에서 나노입자를 발견했다(그림 2a). X선 회절(XRD) 분석 결과 이 미립자는 금속성 금인 것으로 나타났으며, 이는 $[\text{AuCl}_4^-]$ 가 Au^0 로 환원되었음을 시사한다(보충 그림 4). 이는 X선 광전자 분광법(XPS) 분석(그림 2b)을 통해 확인되었으며, 해당 분석에서 미립자의 >95%가 금속성 Au^0 이며, $[\text{AuCl}_4^-]$ 이 아님을 보여주었다. 열 분석(보충 노트 2; 보충 그림 4)은 XPS 결과와 잘 일치했는데, 이는 다음에 대한 흡열 피크가 전혀 나타나지 않았기 때문이다

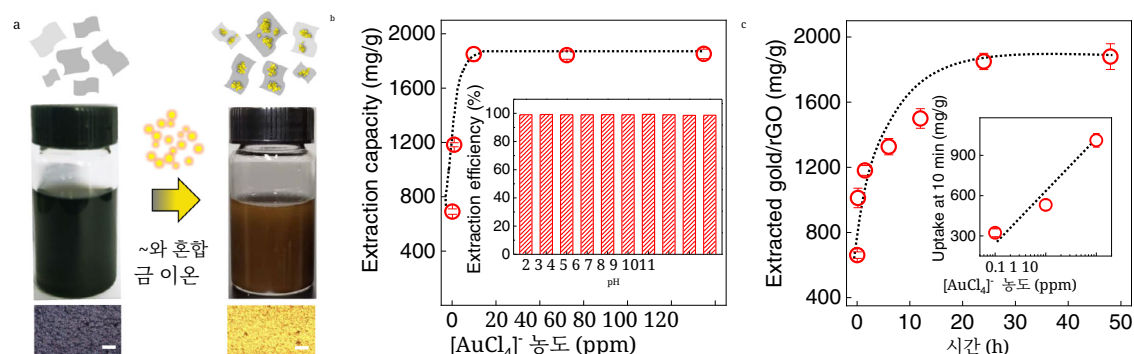


그림 1 | 미량 금의 고효율 추출. a rGO를 이용한 추출 공정의 모식도. 금 이온(10 ppm)과 12시간 동안 혼합한 후, rGO 현탁액은 검은색에서 갈색으로 색상이 점차 변했다. 하단 패넌은 금 추출 전(검은색) 및 후(갈색) rGO 나노시트로부터 추출된 rGO 필름의 광학 이미지이다. 스케일 바: 20 μm . b ~와 혼합 금 이온. c 24시간 후의 금 농도. 삽입도는 다양한 pH에서 10 ppm 용액에 대해 측정된 추출 효율을 나타낸다. d 10 ppm 금 용액에 대한 시간에 따른 추출 용량. 삽입도: 10분 후 서로 다른 용액에서의 추출. 점선은 시각적 안내선임. 모든 실험은 25 °C에서 수행되었다. 이 그림의 모든 오차 막대는 표준편차를 나타낸다.