

메조포러스 실리카의 기공특성에 따른 중금속 흡착능의 변화

김영훈 · 이병환 · 조영성 · 이종협[†]

서울대학교 공과대학 응용화학부
(2000년 12월 18일 접수, 2001년 2월 13일 채택)

Effects of the Pore Properties of Mesoporous Silica on the Metal Adsorption Capacities

Younghun Kim, Byunghwan Lee, Young Sung Cho and Jongheop Yi[†]

School of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 18 December 2000; accepted 13 February 2001)

요 약

구조유도체로 알킬 아민과 삼중 혼성중합체를 이용하여 수은이온에 대하여 선택적인 흡착을 보이는 메조포러스 실리카(HMSs, SBAs)를 제조하여 결정성과 기능기의 밀도에 따른 금속의 흡착효과를 파악하였다. 지지체의 기공크기가 2.8 nm 이하인 경우에는 기능기 부착과정에서의 기공의 구조적 장애가 일어나지만, 기공크기가 3 nm 이상인 경우에는 기공의 구조적 장애 정도가 유사하여 지지체 기공크기에 대한 기능기 부착후의 흡착제내의 mercapto 밀도와의 상관성은 감소하였다. 지지체에 대한 XRD와 원소분석 결과와 Scherrer 식으로부터 계산된 지지체의 결정크기와 기공의 균일성이 흡착제에 함유된 기능기의 농도를 결정하는 주요인자임을 확인하였다. 단일 금속이온에 관한 흡착 실험결과, mercapto 그룹에 관한 친화도는 수은이 가장 우수하였으며 mercapto 함유량에 비례하였다. 수은과 구리의 복합상에서는 수은이 구리보다 약 29배 정도 많은 흡착능을 보였다.

Abstract – A series of chemically active mesoporous silicas(HMSs and SBAs), which show selective adsorption properties for Hg(II) ion, has been synthesized using primary amines and poly(alkylene oxide) triblock copolymer as a structure-directing agent. This study investigated the effects of crystallinity and surface properties on the mercapto densities and the metal adsorption capacities. The steric effect of functional groups was observed in the supports with the pore diameters less than 2.8 nm, while no close correlations between the pore diameters of supports and mercapto densities of the adsorbents were observed in those with the pore diameters greater than 3 nm. The results of XRD and elemental analysis show that the pore uniformity and the crystallite domain size of the supports, which were calculated by Scherrer formula, plays a key role in the determination of the extent of the mercapto densities of the adsorbents. The adsorbents showed high selectivity to the adsorption of mercury ions in a single metal solution among others under the given conditions.

Key words: Mesoporous Silica, Crystallite Size, Removal of the Heavy Metal Ion, Adsorbents

1. 서 론

국제 환경규제의 강화와 함께 국내에서도 1999년부터 수은, 납, 카드뮴, 구리, 코발트 등과 같은 인체 및 자연생태계에 악영향을 줄 수 있는 중금속 물질에 관하여 유해화학물질배출량보고제도(Toxic Release Inventory, TRI) 등을 통하여 배출규제를 강화하고 있다[1]. 후처리기술에 주로 의존하던 폐수처리 방식은 1980년대 후반에 들어서 오염물질의 원천적인 발생방지와 자원의 재사용 등과 같은 청정기술 개념을 통하여 오염물질 배출량을 최소화하는 방향으로 전환되고 있다[2]. 뿐만 아니라 자원 및 에너지의 절약과 효율적인 이용측면에서 중금속에 대한 회수 및 재사용의 중요성이 증대되고 있다. 금속의 환경 위해성과 자원으로

갈 속도를 고려한 회수 우선도를 살펴보면 카드뮴, 납, 수은, 아연이 우선적이고 구리, 코발트, 니켈이 중간정도를 보이며, 알루미늄, 크롬, 철이 낮은 우선도를 나타내고 있다[3].

이들 중금속 이온을 제거하기 위하여 주로 사용되는 기존의 물리적, 화학적 처리법으로는 화학응집 침전법, 증발법, 역삼투막법, 액막법, 산화/환원법, 활성탄흡착법, 이온교환법, 전기분해법 등이 있다. 중금속 농도가 높은 경우는 중금속을 수산화물로 침전시켜 대부분의 중금속을 제거할 수 있다. 중금속의 농도가 낮은 경우에는 이온교환 수지나 박막을 이용하여 처리할 수 있다[3]. 그러나 이러한 방법들은 특정 중금속 이온을 선택적으로 흡착/제거할 수 없는 단점이 있다.

이와 같은 단점을 극복하기 위하여 활성탄, 합성 제올라이트, 점토와 같은 물질에 기능기를 부착하여 중금속의 선택적인 흡착/제거에 이용하였다. 그러나 이들은 넓은 표면적을 가지고 있으면서도 대체로 기공크

[†]E-mail: jyi@snu.ac.kr

기가 작거나 구조가 균일하지 않은 단점이 있다. 따라서, 중금속 흡착을 위한 기능기를 기공내에 일정하게 분포하도록 결합시키기 어렵다. 또한, 액상에서 중금속이온의 기공내 침투가 억제되어 기공내 넓은 면적의 기능기와의 접촉을 막게 되고 중금속 흡착효율을 감소시킨다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 기공 크기가 크고 일정하며 표면적이 넓은 메조포러스 유기/무기 복합 흡착제가 개발되고 있다[4-8].

분자체의 기공 크기를 획기적으로 증가시킨, Beck 등[4]의 선구적 연구 이래로 수 nm의 기공 크기를 갖는 메조포러스 실리카 물질에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 이때 구조유도체(template)로 사용되는 계면활성제의 탄소길이와 농도를 조절하여 기공크기를 변화시킬 수 있다. 메조포러스 실리카는 기존의 실리카 흡착제에 비하여 표면적이 5배 이상 크며 일정한 기공크기분포를 보인다는 면에서 효과적인 흡착제 개발에 적합하다[4-9].

Beck 등이 제조한 메조포러스 실리카는 이온계 계면활성제와 무기 전구체간의 전하맞춤(charge matching)에 기반을 둔, 정전기적 인력을 이용한 직접적인 자기조립(self-assembly) 방법으로 제조되었다(MCM-41)[4]. 이 방법은 강산성조건(5-10 M HCl 또는 HBr)에서 반응을 시키며, 계면활성제를 제거하기 위하여 주로 소성(calcination)을 하는데, 이는 기능기 부착에 사용되는 수산기까지 감소시키는 결과를 초래한다. Pinnavia 등[6]은 비이온계 계면활성제인 알킬 아민과 비이온계 무기 전구체 사이의 수소결합을 이용하여 보다 비자극적인 반응 조건에서 메조포러스 실리카를 제조하였다. 이로부터 MCM-41 보다 기공벽이 두꺼워 수열안정성(hydrothermal stability)이 우수한 메조포러스 실리카(HMS)를 제조할 수 있었다. 또한 정전기적 인력보다 약한 수소결합력으로 결합된 계면활성제는 용매추출을 통하여 제거될 수 있기 때문에 기능기 부착을 위하여 필요한 수산기의 손실이 적었다. 최근에 Stucky 등[7]은 혼성중합체를 구조유도체로 사용하여 HMS 및 MCM-41 보다 큰 기공크기를 지닌 물질(SBA)을 개발하였다. 그러나 HMS와 비교하여 기공크기는 크지만 표면적은 HMS 보다 작았다.

메조포러스 실리카를 이용하여 중금속이온을 제거하기 위해서는 중금속이온과 선택적으로 반응할 수 있는 리간드가 필요하다. Mercapto 그룹은 여러 금속이온(Cu^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , As^{2+})에 대하여 친화력이 좋은 것으로 알려져 있다. 이를 기능기로 부착한 메조포러스 실리카는 금속이온에 대한 흡착능이 크며, 수온과 같은 특정 금속이온에 대한 선택도 또한 뛰어난 것으로 알려져 있다[1, 8-13].

금속이온의 흡착능은 흡착제 단위면적당 mercapto 밀도에 비례하며, 기공의 크기 및 기공부피 등에도 영향을 받는다. 흡착제의 mercapto 양은 기능기 부착시에 지지체내 수산기와 mercapto 그룹의 충분한 결합 여부에 달려 있다. 기능기들은 지지체 표면의 수산기와 결합하여 mono-, bi-, tri-dentate 구조를 지닌다. 기능기의 분포면에서 보면 기능기가 흡착제 표면에 무작위적으로 분포되어 있는 경우보다, 밀집되어 분포하고 있는 tri-dentate를 보여야 기능기의 활성이 증대된다[14].

기존의 HMS와 MCM-41을 이용한 금속이온의 흡착능과 선택적 흡착은 주로 하나의 지지체에 대한 중금속흡착 등온선을 찾아 최대 흡착능을 파악하는 것이었다. Feng 등[14]은 기능기를 메조포러스 분자체에 단분자층으로 입혀 3.05 mmol/g의 수은 흡착능을 보이는 흡착제를 개발하였다. Mercier 등[11]은 비이온계 계면활성제인 Triton-X100을 전구체와 동시축합반응으로 제조한 흡착제를 이용하여 2.3 mmol/g의 수은 흡착능을 보였다. 흡착능에 있어서는 Mercier의 결과가 Feng의 결과보다는 떨어지지만 제조 시간과 비용 소요가 적어서 보다 경제적인 제조방법으로 제시되고 있다. 최근에는 SBA-15를 이용하여 1.45 mmol/g의 수은 제거능을 보인 연구 결과도 발표되었다[7].

본 연구에서는 이러한 중금속의 흡착능을 결정하는 주요 변수를 찾고자 지지체의 기공특성에 따른 기능기 밀도의 변화를 해석하였다. 또한, 구리, 카드뮴, 납, 수은이 존재하는 액상에서의 중금속 흡착 실험을 실

시하였다. 이를 위하여 기공특성이 서로 다른 다양한 종류의 지지체(HMS 7종, SBA 3종, 상용실리카 1종)에 같은 양의 mercapto(1.0 g 3-mercaptopropyltrimethoxysilane/1.0 g support) 그룹을 기능기로 부착하였다. 단일상의 중금속 용액뿐만 아니라 이성분계 용액에 관한 흡착실험을 통하여 특정 금속이온과 흡착제간의 선택성을 파악하고 지지체의 기공특성과 기능기 밀도와의 상관성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. HMS 지지체 제조

구조유도체로 비이온계 알킬아민 계면활성제를 사용하여 졸-겔 방법에 기반을 둔 자기조립법을 통하여 HMS를 제조하였다. 서로 다른 기공 크기를 지닌 지지체를 제조하기 위하여 구조유도체로 탄소수가 12인 도데실아민(98%, Aldrich)과 탄소수가 16인 헥사데실아민(99%, Fluka)을 사용하였다. 또한 기공의 크기를 조절하기 위하여 메시틸렌(99%, trimethylbenzene, TMB, Fluka)을 사용하였다[15].

에탄올 46 ml에 도데실아민 5.1 g을 용해시킨 후, 물 53 ml를 섞어 에밀전 상태를 만들었다. 30분간 교반한 후에 테트라에톡시실란(99%, TEOS, Fluka) 22.33 ml를 첨가한 후 실온에서 20시간 동안 교반하여 메조포러스 실리카(MSd)를 제조하였다. 기공크기를 조절하기 위하여 계면활성제의 양을 고정시키고 TMB의 양을 조절하여 4가지의 시료(MSh-Tx; x=00, 05, 10, 15)를 제조하였다. 즉, TMB와 헥사데실아민의 몰비를 각각 0:1(MSh-T00), 0.5:1(MSh-T05), 1:1(MSh-T10), 1.5:1(MSh-T15)로 다르게 혼합하여 서로 다른 기공크기를 가지는 메조포러스 실리카를 제조하였다. 반응 혼합물의 조성비는 다음과 같다. 이때 MSd-1은 0.8 TEOS를 사용하고 TMB를 사용하지 않고 제조된 메조포러스 실리카이며, MSd-T는 MSd-1 제조과정에서 TMB를 첨가하여 제조된 시료이다.

1.0 TEOS : 0.27 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$: 7.93 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 29.4 H_2O : m TMB
n=12, 16; m=0, 0.14, 0.27, 0.41, 0.54

제조된 메조포러스 실리카는 에탄올을 이용한 세척과 여과과정을 거쳐 이틀간 상온에서 건조시켰다. 건조한 실리카에서 구조유도체를 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 24시간동안 속실텐(Soxhlet) 추출을 하였다.

2-2. SBA 지지체 제조

구조유도체로 poly(alkylene oxide) 형태의 삼중 혼성중합체를 사용하여 SBA 형태의 메조포러스 실리카를 제조하였다. Pluronic P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_w=5800$), P103($\text{EO}_{17}\text{PO}_{36}\text{EO}_{17}$, $M_w=4950$), P65($\text{EO}_{20}\text{PO}_{30}\text{EO}_{20}$, $M_w=3400$) 4 g을 각각 물 30 ml와 2 M HCl 용액 120 g에 혼합하여 70 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 다시 TEOS 9.08 ml를 첨가한 후 20시간동안 80 °C에서 교반하였다. 제조된 실리카(SBA-123, SBA-103, SBA-65)는 에탄올을 이용한 세척과 여과과정을 거쳐 이틀간 상온에서 건조시킨 후 속실텐 추출을 4일간 실시하였다.

2-3. 기능기 부착

접붙임(grafting) 과정을 통하여 제조된 메조포러스 실리카의 표면에 mercapto 그룹을 결합시켰다. 수분이 완전히 제거되지 않은 실리카에 기능기를 부착할 경우, MPTMS의 알콕시(-OR) 그룹이 수화와 축합을 하여 올리고머를 형성하며, 실리카 표면의 수산기와의 반응성이 떨어지게 된다. 이러한 반응을 막기 위하여 제조된 실리카 1 g을 24시간 동안 진공 건조시켜 지지체 내 잔류 수분을 제거하였다. 톨루엔 25 ml, MPTMS 1 g을 제조된 실리카 1 g과 혼합하여 에밀전 상태로 만들어, 교반하면서 24시간동안 환류(refluxing)시켰다. 비교실험을 위하여 상용실리카(99%, Davisil™ silica gel, Aldrich)에도 동일한 과정으로 기능기를 결합시켰

다. 환류 후 세척을 이용하여 잔류 유기실란을 제거하였다. 용매세척은 톨루엔, 메틸클로라이드, 아세톤, 에탄올 등의 용매를 사용하여 순서대로 세척을 실시하였다.

2-4. 물성측정

질소흡탈착 장치(BET, ASAP-2010, Micromeritics)를 사용하여 기능기 부착전후의 기공크기, 기공부피, 표면적 변화를 측정하였다. 기공의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 HMS의 경우는 X선 분말 회절 분석기(XRD, MXP 18XHF-22 SRA, MAX/Science)를, SBA의 경우는 소각(小角)과 광각(光角) X선 산란 분석기(SAXS with GADDS, Bruker)를 이용하여 d spacing, cell 변수, 기공벽두께 등을 구하였다. 주사선은 $\text{CuK}\alpha$ 복사파($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)를 사용하였으며, XRD는 $1\text{--}10^\circ$ (단색화장치 30 kV, 40 mA), SAXS는 $0.1\text{--}8^\circ$ (40 kV, 45 mA)에서 측정하였다. 제조된 메조포러스 실리카의 결정구조를 규명하기 위하여 XRD와 함께 투과 전자현미경(TEM, JEM 2000EXII)을 이용하였다. 지지체와 흡착제의 작용기 규명을 위하여 적외선 분광기(FT/IR-430, Jasco)를 사용하였다. 중금속 이온의 흡착능 해석의 기본이 되는 흡착제내의 mercapto 함유량을 측정하기 위하여 원소분석기(CHNS MT-2, Yanaco)를 사용하였다.

2-5. 중금속 이온 흡착 실험

Mercapto 그룹이 부착된 지지체에 대한 구리, 카드뮴, 납, 수은 등의 중금속 흡착실험을 수행하였다. 대상 시료는 기능기가 부착된 HMS 7종, SBA 3종, 상용실리카 1종과 기능기가 부착되지 않은 메조포러스 실리카(MSd, SBA-123)와 상용실리카(CS)를 사용하였다. 금속이온 용액은 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (95%, Junsei), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Junsei), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Junsei), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%, Junsei)를 이용하여 제조하였다. 2가 이온 상태로 존재하는 금속이온에 관한 흡착능을 조사하기 위하여 질산을 이용하여 pH 4 용액을 제조하여 대상 중금속을 용해시켰다. MINEQL+(ver. 3.01©ERS)을 이용한 모사 결과, pH가 높아질수록 2가 이온상태가 줄어들고 침전이 일어나, 액상 중금속 이온의 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 약 pH 5 이상에서 실리카가 중금속 이온에 대하여 흡착 효과를 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 pH 효과에 의한 중금속 이온 농도 감소를 배제하기 위하여 용액의 초기 pH를 4로 고정하여 실험하였다.

구리, 카드뮴, 납 용액의 농도는 0.5 mmol/l , 수은은 0.2 mmol/l 로 제조하였다. 구리, 카드뮴의 경우는 시료 0.1 g 과 용액 50 ml 을 혼합하여 교반시켰다. 납은 시료 0.05 g 을 용액 50 ml 에, 수은은 시료 0.01 g 을 용액 100 ml 에 혼합하였다. 시료들을 균일하게 분산시킨 후, 12시간동안 30°C 에서 반응시키며 흡착평형에 도달하도록 하였다. 반응이 완료된 용액은 여과를 거친 후 용액내 잔류 금속이온 농도를 측정하였다. 흡착제에 흡착된 구리와 카드뮴의 흡착량 측정은 원자 흡수 분광계(AAS, Perkin Elmer 3110)를 사용하였고, 수은과 납은 유도결합 플라즈마 발광분광계(ICPS-7500, Simatz)를 사용하였다. 흡착된 양은 초기농도와 반응 후 잔류농도의 차를 이용하여 계산하였다.

이성분계 용액에서의 흡착제의 특정 금속이온에 대한 선택적 흡착능을 파악하기 위하여 수은과 구리의 복합상 용액을 제조하였다. 수은과 구리를 각각 0.2 mmol/l 로 제조하여 0.01 g 의 시료에 용액 100 ml 을 혼합하였다. 나머지 과정은 단일 금속이온 용액의 흡착실험과 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 지지체와 흡착제의 기공특성

11가지의 지지체에 기능기를 부착하여 중금속 흡착제를 제조하였다. 기공특성 분석을 위하여 BET, XRD 등을 사용하였다. 다양한 지지체에 관한 질소 흡탈착 등온선은 Fig. 1, 2에 보인 바와 같이 Brunauer가 제

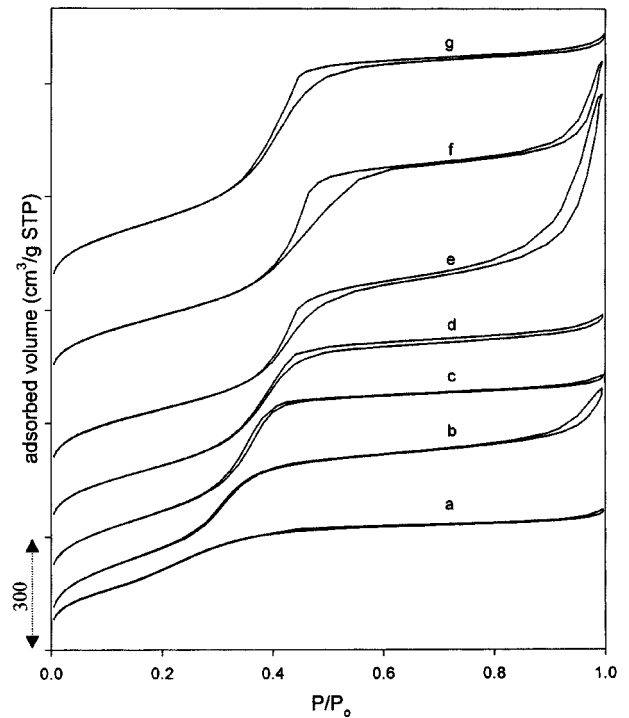


Fig. 1. N_2 adsorption/desorption isotherms of (a) MSd-1, (b) MSd, (c) MSd-T, (d) MSh-T00, (e) MSh-T05, (f) MSh-T10, and (g) MSh-T15.

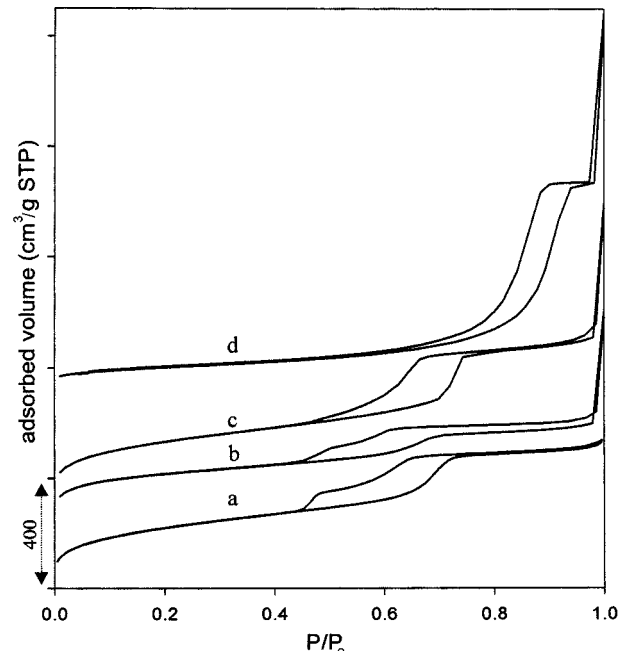


Fig. 2. N_2 adsorption/desorption isotherms of (a) SBA-103, (b) SBA-65, (c) SBA-123, and (d) CS.

시한 메조포어를 지닌 물질에 대한 흡탈착 등온선인 IV형태를 보였다 [16]. 그림에서 나타나는 흡탈착 등온선의 히스테리시스 곡선은 세공내 응축으로 생성된 메니스커스의 반지름 모양이 흡탈착시에 서로 다르기 때문에 발생한다. 또한 기공의 크기가 작을수록 모세관 응축은 낮은 상대압에서 발생한다. HMS는 상대압 0.4-0.5에서 나타났으며, SBA는 그보다 큰 상대압 0.6-0.7에서 나타났다. 따라서 SBA가 HMS보다 큰 기공을 지닌 메조포러스 실리카임을 예상할 수 있으며, 이는 BET의 결과와도 일치한다(Table 1).

Table 1. Pore properties of synthesized mesoporous silicas

Materials	Pore size(nm)	Surf. area(m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)	d ₁₀₀ spacing(Å)	Wall thickness(Å)
MSd-1	2.00	825.37	0.54	38.71	24.70
MSd	2.31	1002.51	0.89	40.13	23.24
MSd-T	2.63	859.46	0.87	38.71	18.40
MSH-T00	2.80	811.75	0.89	-	-
MSH-T05	3.01	825.19	1.04	47.46	24.70
MSH-T10	3.10	838.72	1.04	53.16	30.38
MSH-T15	3.10	938.85	1.08	42.85	18.48
SBA-123	7.55	877.39	0.96	102.16	42.46
SBA-103	6.48	799.97	0.79	98.63	49.08
SBA-65	6.32	829.06	0.70	88.81	39.35
CS	21.30	293.50	1.16	amorphous	-

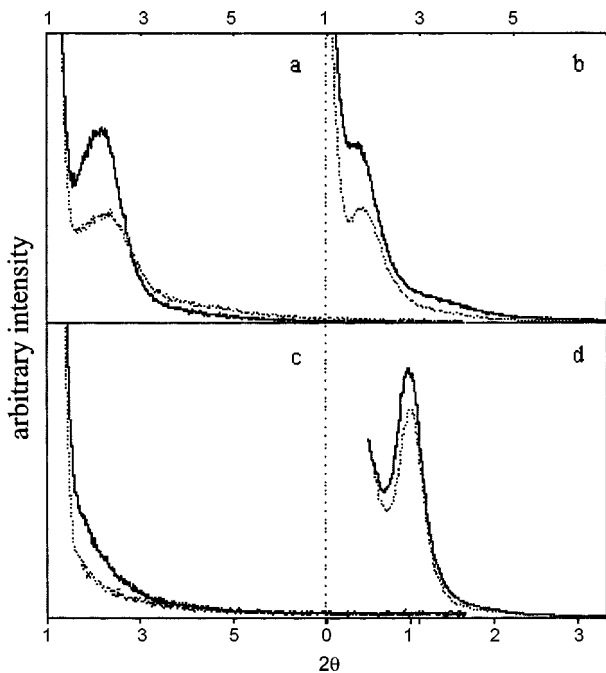


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of (a) MSd, (b) MSH-T10, (c) CS, and (d) SBA-65. Solid lines and dotted lines represent un- and functionalized silicas, respectively.

MSH-Tx의 경우 단분자층 질소 흡착 후 다중분자층 흡착이 발생하는 단분자층 최대흡착점이 반응물 조성에서 TMB 비가 증가할수록 높은 상대압에서 나타났다[Fig. 1(d)-(g)]. 이는 반응물의 조성에서 TMB의 비가 커질수록 기공크기가 증가하는 것과 일치하였다(Table 1). 즉, 마이

셀 형성시에 소수성을 띄는 TMB가 마이셀 내부로 침투하여 보다 큰 마이셀을 형성하게 된다. TMB의 양이 증가할수록 소수성을 띄는 마이셀 내부에 TMB 충전이 많아져 균일한 마이셀 형성이 억제된다. 이러한 현상은 TMB/헥사테실아민의 비가 2 이상일 때 나타났다.

TMB/헥사테실아민의 비를 1로 하여 TEOS와 동시에 혼합하면 TMB를 사용하지 않은 경우보다 오히려 기공크기, 표면적이 감소하고 기공분포도 넓어졌다. TEOS가 구조유도체와 어느정도 반응을 이루게 한 뒤 TMB를 혼합시켰을 때는 기공의 팽윤(swelling) 효과를 보였다. 이를 통하여 실란화반응이 먼저 일어난 후 TMB가 마이셀 내부로 침투하여 팽윤이 발생한다고 볼 수 있다. 따라서 흡착제의 기공을 늘리기 위해서는 사용한 구조유도체의 종류뿐만 아니라 팽윤제의 비와 혼합시점이 중요하였다.

지지체의 결정성을 통하여 기공의 균일성과 결정자의 크기(crystallite domain size)를 해석할 수 있다. 시료의 X선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각 시료에 대한 d spacing을 Table 1과 2에 나타내었다. 메조포러스 실리카의 육각형태로 배열된 기공구조를 고려하여 기공 중심간의 거리를 구하고, 기공의 크기인 $D_{B/H}$ 를 이용하여 기공 벽두께를 계산하였다. MCM-41의 기공벽두께는 약 10 Å인 것으로 알려져 있다. MSd, MSH-Tx의 경우 기공 크기가 커질수록 벽두께가 대체로 작아지고 있지만 기공벽두께는 20-30 Å를 유지하고 있다(Table 1). SBA의 경우는 40 Å 정도의 기공 벽두께를 보여서 수열안정성이 가장 우수한 지지체라 할 수 있다.

HMS의 XRD 결과는 2° 근처에서 단일 피크를 보이고 더 큰 2θ에서는 피크가 나타나지 않았다(Fig. 3). MCM-41의 결정의 크기가 작을 때 XRD 분석에서 단일 피크 특성이 나타나는 것으로 알려져 있다[4, 15]. 따라서 HMS의 결정 크기가 작아서 높은 각도의 Bragg 반사는 나타나지 않고 단일 피크만 나타나는 것으로 사료된다. 기능기 부착후에는 피크의 강도가 감소하였다. 이는 실리카내 접붙임된 기능기로 인한 기공 내부 변화 때문이다. 기능기를 부착하였을 때 높은 회절 각도로 피크가

Table 2. Pore properties of functionalized mesoporous silicas

Materials	Pore size(nm)	Surf. area(m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)	d ₁₀₀ spacing(Å)	Wall thickness(Å)
MP-MSd-1	0.70	618.43	0.32	38.37	37.31
MP-MSd	1.64	968.72	0.54	38.37	27.91
MP-MSd-T	1.92	809.55	0.58	42.44	29.81
MP-MSH-T00	1.84	738.03	0.45	44.58	33.08
MP-MSH-T05	2.34	650.90	0.68	44.58	28.08
MP-MSH-T10	2.42	621.54	0.55	50.74	34.39
MP-MSH-T15	2.47	845.75	0.84	39.06	20.40
MP-SBA-123	6.11	677.47	0.72	96.47	50.29
MP-SBA-103	5.57	639.21	0.61	96.47	55.69
MP-SBA-65	5.61	331.04	0.30	87.40	44.82
MP-CS	21.70	276.16	1.06	amorphous	-

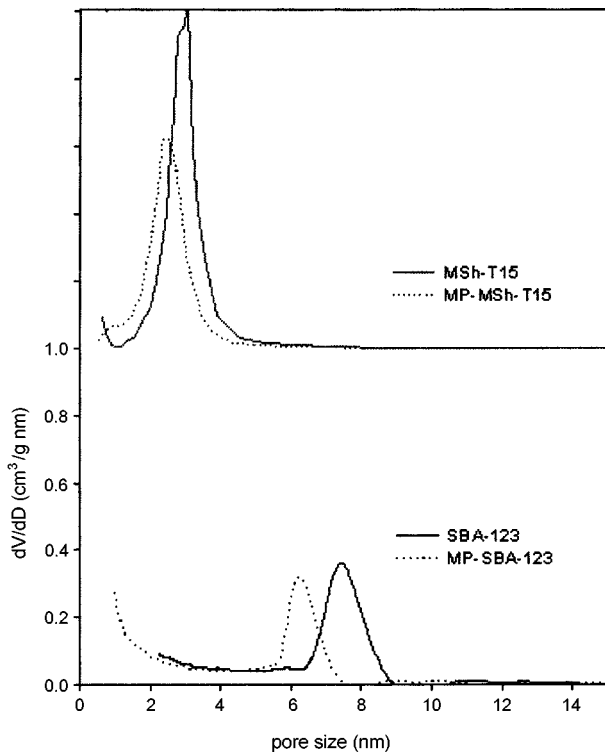


Fig. 4. Pore size distributions of mesoporous silicas and functionalized silicas.

이동한 것은 기능기의 함유에 따른 결정격자 d spacing의 점진적인 감소로 인한 것이다. SBA는 중심 피크가 1° 근처에서 나타났으며, SBA-123과 SBA-103의 경우는 기능기 부착후의 피크의 강도가 줄어들지 않아서 기능기 부착으로 인한 기공구조의 변형은 작았다고 고려된다. 기능기를 부착한 후의 기공크기, 기공부피, 표면적은 Table 2에 나타난 것과 같이 감소하였으며, 기공분포도 Fig. 4와 같이 기능기 부착전 보다 넓어졌다. 또한 기능기의 부착으로 HMS의 경우, 2.8 nm 근처의 기공들이 줄어들고 2 nm의 기공들이 늘어나고 있음을 확인할 수 있었다.

메조포러스 실리카에 부착된 기능기의 길이를 계산한 결과 5.8 Å 정도인 것으로 나타났다(ChemPen3D©1999 Hilton Evans). 기능기를 부착하는 과정에서 지지체의 기공벽 수축이 없다고 가정하면, 수산기와 결합된 기능기의 길이는 3.4 Å(HMS)과 7.2 Å(SBA)으로 추정할 수 있다. MSd, MSh-T05, MSh-T15와 기능기가 부착된 경우를 보면 기공크기가 증가할수록 기능기의 부착전후 기공벽두께 증가율과 기공크기 감소율이 각각 감소하였다(Table 1, 2). 또한 기능기가 부착된 후에는 기공 중심간 거리가 감소하였다. 이는 기공 중심이 이동하였음을 의미한다. 메조포러스 실리카에 기능기를 부착하는 과정이나 용매추출, 용매세척, 숙성, 진공건조를 거치는 동안 지지체의 구조적 수축이 일어나 d spacing이 감소한 것으로 사료된다. MP-MSd의 경우 기공중심간 거리가 3.0 Å 감소하였다. 따라서 기공벽의 수축과 기능기 부착으로 기공 크기 감소와 함께 중심간의 거리도 함께 감소하였다. 기능기 부착으로 증가한 기공 벽두께는 4 Å(HMS)과 6.6 Å(SBA)을 보인다. SBA에 부착된 기능기는 지지체의 기공이 더 크기 때문에 기공중심으로 수직 배향될 가능성이 더 큰 것으로 고려된다.

SBA-123의 SAXS 피크는 2θ 가 0.87, 1.55, 1.68인 위치에서 나타나며, 그 비율은 육각 결정구조가 나타날 때 보이는 비인 $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ 였다[17]. SBA-123의 육각 기공분포는 기공의 중심축 방향으로 촬영한 TEM 사진을 통하여 확인되었다(Fig. 5). SBA-123의 지름 방향 TEM 결과에서는 기공이 300-500 nm 정도의 긴 튜브 다발 모양을 보였다. MSd의

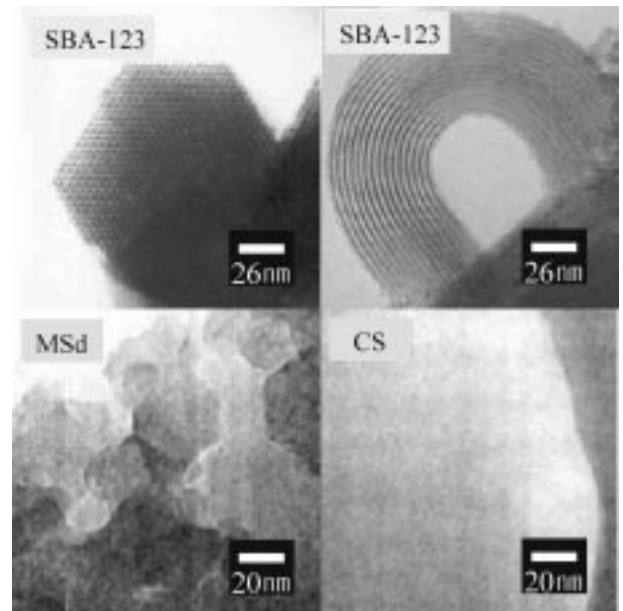


Fig. 5. TEM images of SBA-123, MSd, and CS.

TEM 결과에서는 이러한 긴 튜브 다발 모양은 보이지 않았으며, MSd의 기공들이 SBA와는 다르게 보다 짧은 기공을 지니고 있으며 결정입자들이 뭉쳐져 있음을 확인할 수 있었다. SBA에 비하여 짧은 기공길이에 의하여 MSd의 축방향과 지름방향의 상들이 쉽게 중첩되어 선명한 TEM 결과를 얻을 수 없었다. CS의 경우는 무정형에 가까운 기공분포를 보였다.

3.2. 지지체의 기공특성에 따른 흡착제내의 기능기 밀도

제조된 메조포러스 실리카와 기능기를 부착한 시료의 작용기 확인을 위하여 적외선 분광기를 사용하였다. Fig. 6에서와 같이 기능기 부착전후 모두 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 실록세인(Si-O) 기를 확인할 수 있었으며, 기능기 부착에 사용되는 실리카 표면의 수산기도 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 나타났다. CS에 비하여 MSh-T10의 경우는 실리카 표면적이 넓고 많은 수산기를 지니고 있어서 기능기 부착량이 증가하였다. 또한 기능기 부착후에도 잔류중인 수산기로 인하여 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 OH 띠가 나타났다. 기능기를 부착한 MP-MSh-T10에서는 기능기 부착전에는 볼 수

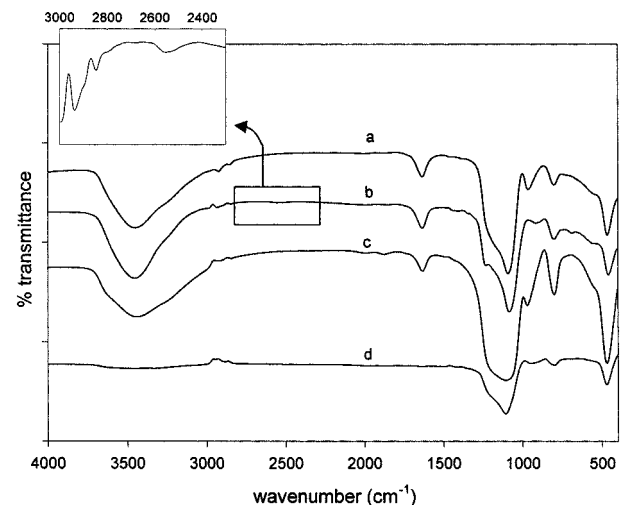


Fig. 6. Infrared spectra of (a) MSh-T10, (b) MP-MSh-T10, (c) CS, and (d) MP-CS[Insert: Mercapto spectrum band of (b)].

없었던 $2,580\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 약한 SH 띠가 나타났다. CS의 경우는 기능기 부착후에 실리카 표면 수산기의 감소로 Si-OH 띠가 약하게 관찰되었으며, MP-CS의 적은 양의 수산기로 인하여 부착된 기능기에 대한 SH 띠를 감지할 수 있을 정도로는 나타나지 않았다.

서로 다른 기공 특성을 지닌 지지체에 동일한 조건으로 기능기를 부착하였을 때, 기능기의 함유량이 서로마다 다양하게 나타났다. Table 3에서 Mercapto 그룹의 단위 nm^2 당 밀도는 지지체로서 제조한 메조포러스 실리카의 표면적과 기능기 부착후의 mercapto 함유량을 이용하여 계산하였다. 기능기 부착을 위한 표면적이 유사한 HMS와 SBA는 mercapto 함유량과 밀도는 선형적인 비례관계를 보였다. CS는 HMS, SBA의 25% 정도의 표면적을 지니서 mercapto 밀도와 mercapto 함유량과의 선형관계에서 벗어났다. 메조포어를 지닌 실리카의 경우, 대체로 지지체의 기공크기가 작을수록 입체적 장애(steric hindrance)가 증가하여 기능기 부착을 방해하여 상대적으로 적은 mercapto 밀도를 보인다. 기공의 크기가 3 nm 이상이 되면 기능기 부착과정에서 작용하는 입체적 장애 정도가 유사하여 mercapto 밀도와 기공크기의 상관성이 감소하였다. 본 연구에서 제조된 지지체의 경우, 기공크기가 2.8-3.1 nm를 보이는 HMS간의 기능기 밀도와 기공크기의 상관성은 적었으며, 7 nm 기공크기를 보이는 SBA에서도 선형적인 상관성은 찾을 수 없었다.

기능기의 부착에 있어서는 표면적이 클수록 지지체내의 수산기와 기능기와의 접촉 기회가 늘어난다. 이러한 면에서 지지체의 표면적이 클수록 부착된 기능기의 밀도가 높을 것으로 예상할 수 있다. HMS, SBA의 표면적의 차이가 크지 않아 지지체의 표면적과 기능기 밀도와의 상관성은 찾기 어려웠으나, 상용실리카와 비교하면 표면적이 4배정도 큰 HMS가 보다 많은 기능기를 부착할 수 있었다.

HMS 보다 기공이 2배 이상 큰 SBA는 HMS의 20%도 안되는 mercapto 그룹을 함유하는 것으로 나타나, 기공크기와 표면적이 기능기 함유량을 제어하는 변수가 아닌 것으로 사료된다. 구조적인 관점에서 보면, SBA는 긴 튜브 다발 형태의 기공구조로서 축방향의 기공중심까지 기능기 확산이 제한되어, 큰 기공크기를 지니면서도 HMS보다 적은 양의 기능기가 부착되었을 것으로 고려된다. 본 연구에서 흡착체의 기능기 함유량은 지지체의 기공크기나 표면적 등과 상관성이 낮은 것으로 나타났다.

그러나 HMS의 XRD 결과로부터, 결정자크기(crystallite domain size)가 작을수록 mercapto 밀도가 증가하여 두 변수간에 상관성이 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 7). 결정자크기는 Scherrer 식 (1)을 사용하여 구하였다.

$$D(\text{\AA}) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

(여기서 λ 는 XRD 주사선의 파장인 1.5418 \AA 이며, β 는 d_{100} 피크의 반가폭(FWHM, Full-Width Half-Maximum)을 라디안으로 환산한 값으로 Lorentzian distribution regression을 이용하였다.)

메조포러스 분자체에서 입자가 지나는 기공은 framework porosity와 textural porosity로 나눌 수 있다. 전자의 경우는 inter-aggregation으로 메조포러스 실리카의 메조포어를 나타내며, 이는 질소흡탈착 곡선이 상대압 0.5에서 급작스런 증가를 보이는 것을 통하여 확인할 수 있다. 후자는 intra-aggregation으로 발생하는 기공특성으로 Fig. 1처럼 상대압 0.9에서의 증가현상이 나타나며 기공이라고 할 수 없지만 높은 상대압에서 나타나는 특성으로 전자의 경우보다는 큰 기공으로 대변할 수 있다. 기능기를 많이 부착할 수 있었던 지지체일수록 D 값이 작으며, 질소흡탈착 곡선에서 보이는 textural porosity의 히스테리시스 루프가 커지고 있음을 확인할 수 있다(Fig. 1). MSh-T10을 예로 들면, framework porosity와 textural porosity로 인한 기공특성이 나타내는 히스테리시스 루프가 기능기 부착후에 줄어들고 있어 기능기가 기공내부뿐만 아니라 기공사이의 조직적 기공에도 부착되고 있음을 알 수 있다[Fig. 8(a), (b)]. 점결임에 의한 기능기 부착은 메조포어 내부의 수산기뿐만 아니라 textural porosity를 보이는 부분에 존재하는 수산기까지 사용하게 되어, 결정자크기가 작을수록 textural porosity가 커져서 이 부분에 대한 기능기 부착량이 늘어나는 것으로 사료된다. 즉 framework porosity가 나타내는 메조포어내 기능기의 부착은 기공크기로 인한 구조적 장애를 보이지만, 높은 상대압에서 보이는 textural porosity가 보이는 큰 기공에 대한 기능기 부착에서는 이러한 제한성이 적어진다고 볼 수 있다. 따라서 결정자크기가 작을수록 textural porosity로 인한 기공이 많이 나타나게 되고, 기능기 부착시에 지지체 내부뿐만 아니라 외부에 존재하는 적지 않은 수산기까지 활용할 수 있게 되어 지지체내의 기능기 함유량이 늘어난다고 볼 수 있다.

또한 기능기를 많이 부착할 수 있었던 지지체일수록 XRD 피크가 강하게 나타났다. XRD 피크의 세기가 클수록 해당 d spacing에 대한 단위격자면이 많이 존재하고 입자의 결정성이 우수하며, 다공성물질의 경우에는 기공의 균일성이 우수하다는 것을 의미한다. 상용 실리카에 가까운 무정형의 기공구조를 가질수록 기공 내부 구조가 점점 무질서하게 되어, 기능기 부착후에 기공입구가 막히는 병목현상이 늘어난다. 이러한 경우에는 기공내부의 기능기를 사용하지 못하고 기공 바깥면에 있는 적은 양의 기능기만을 사용하게 되어 사용가능 기능기수가 감소한다.

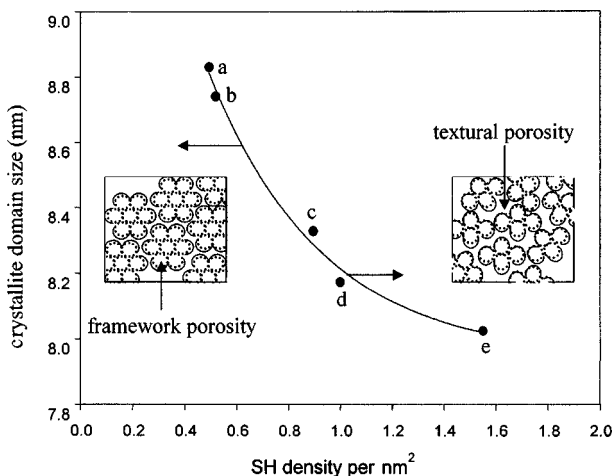


Fig. 7. The effect of crystallite domain size on the mercapto density for HMS. (a) MSh-T15, (b) MSd-T, (c) MSd, (d) MSh-T05, and (e) MSh-T10.

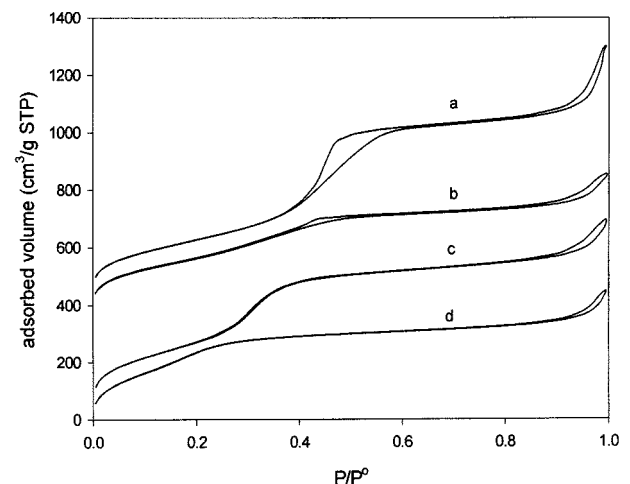


Fig. 8. Change of the structural and textural porosity of (a) MSh-T10, (b) MP-MSh-T10, (c) MSd, and (d) MP-MSd.

즉 기공의 균일한 분포와 기공내부의 균일성이 기능기 부착과 중금속 흡착면에서 중요함을 알 수 있다.

본 실험에서는 흡착제내의 기능기의 밀도는 단순히 지지체의 기공과 표면적의 함수가 아닌 구조적인 특성이 고려된다는 것을 확인할 수 있었다. 즉 기능기 부착에 제한이 적은 조직적 기공에 의한 기능기의 부착과 결정자크기, 그리고 기공의 균일성에 영향을 받음을 확인할 수 있었다. 그러나 SBA에서는 HMS와 같은 상관성을 찾기가 어려웠다.

3-3. 액상에서의 중금속 이온제거

메조포러스 실리카를 이용한 기존의 중금속 흡착은 주로 중금속 이온에 대하여 최대 흡착 등온값을 찾고자 하였다[9, 12, 13, 15]. 본 연구에서는 기공특성이 다른 지지체에 결합된 기능기의 함유량에 따른 중금속 흡착능을 비교하였다.

흡착실험결과, 흡착제내의 mercapto 함유량이 증가할수록 금속이온에 대한 흡착량이 증가하였다. 본 연구대상 시료 중 가장 흡착능이 좋은 MP-MSh-T10의 경우, 구리와 카드뮴은 각각 0.14 mmol/g, 0.11 mmol/g를 흡착하였으며, 납은 0.25 mmol/g, 수은은 1.2 mmol/g를 흡착하였다(Fig. 9). 수은에 대한 mercapto 기능기의 친화도는 구리, 카드뮴의 10배, 납의 5배 이상을 보였다. 비교 흡착실험을 실시한 기능기를 부착하지 않은 MSd, SBA-123, CS는 중금속을 흡착하지 않았다.

MP-MSd 계열의 흡착제를 이용한 수은 흡착의 경우, MP-MSh 계열의 흡착제에 비하여 흡착능이 떨어졌다. 이는 앞서 설명한 결정자크기에 따른 기능기 밀도와의 상관성에서 확인할 수 있었듯이, MSd 보다 결정자가 작아서 기능기 밀도가 큰 MSh 계열이 흡착능이 좋은 것으로 나타났다. MP-MSh에 비하여 mercapto 밀도가 작은 MP-SBA 흡착제는 흡착량이 작았다. MP-CS는 MP-SBA에 비하여 mercapto 밀도는 크지만 작은 표면적(293 m²/g)과 기공의 균일성이 떨어져서 중금속 이온과 가용 기능기 사이트의 접촉이 이루어지지 않아 흡착능이 떨어졌다.

기공내 금속이온의 확산은 기공내의 굴곡에 따른 이동과 구조적 장애 등에 영향을 받는 분자확산과 기공벽과의 충돌로 인한 Knudsen 확산, 표면에서의 확산 등의 복합 확산으로 이루어진다. 5 Å 미만인 금속이온의 경우, 기공내로의 침투를 위해서는 어느정도 이상의 기공크기를 요구하게 된다. 흡착제의 기공 크기가 상대적으로 작은 경우에는(본 연구에서는 2 nm 이하) 흡착이 진행되면서 양쪽 기공벽에 이미 흡착된 입자들로 인하여 기공입구에서는 기공내부로의 입자 침투와 관련이 있는 경계 효과가 작용하게 되고, 기공내부에서는 구조적 장애 효과가 작용하게 된다. 따라서 기공의 크기면에서 보면, 흡착제의 기공크기가 2 nm 이하의 기공을 지닌 흡착제(MP-MSd-T, MP-MSd-1)에서는 전체 수은 이온의 기공내부 접근을 다하지 못하여 Hg/SH 몰비가 상당히 떨어졌

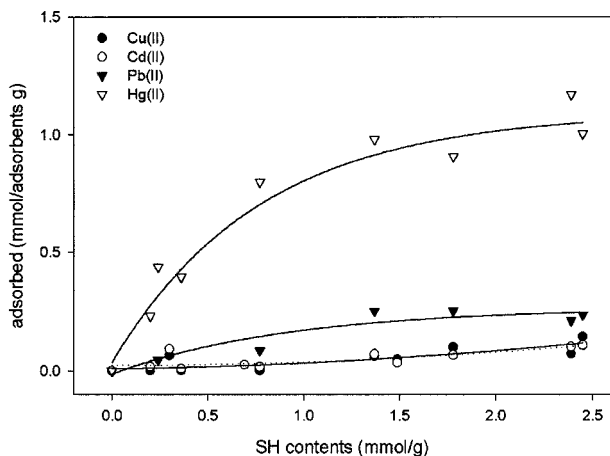


Fig. 9. Adsorption test for single heavy metal ion solution.

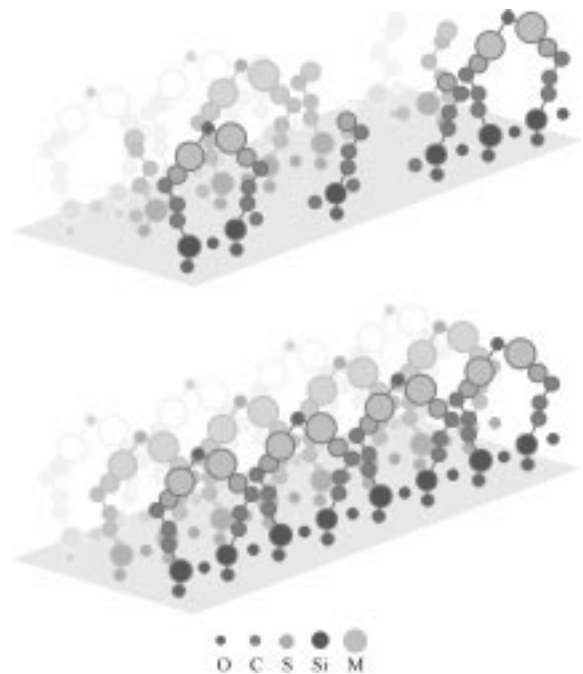


Fig. 10. Disordered(top) and close-packed(bottom) surface coverage of metal ion adsorbed mesoporous silicas.

다. 2-2.5 nm인 MP-MSh-T05, MP-MSh-T10 등은 mercapto 함유량이 높으며 흡착능이 좋은 것으로 나타났다. 그러나 5.5 nm 정도의 기공을 보이는 MP-SBA의 경우는 mercapto 함유량이 0.2-0.3 mmol/g을 보여 금속이온의 흡착이 상당히 작았다. 이와 같은 작은 기공크기로 인한 구조적 장애는 기공크기 증가와 기공의 균일성 향상으로 감소할 수 있다.

금속이온과 mercapto의 몰비인 Hg/SH는 0.5-1을 보였고, 구리와 카드뮴은 ~0.05를 보였다. 1 : 1의 Hg/SH 몰비는 기능기가 1.0 mmol/g 이하인 영역에서 나타났다. 또한 수은과 납의 경우는 1.2 mmol/g 이상의 기능기를 함유한 흡착제에서 흡착량 증가폭이 점점 감소하였다. 즉 1.2 mmol/g 까지는 Hg/SH 몰비가 1 : 1을 보이다가 그 이상에서는 비가 감소하여 가용 기능기들이 잔류하게 되었다. 두 개의 금속이온이 두 개의 mercapto 그룹과 가교결합을 하기 위해서는 Fig. 10의 하단 그림처럼 기능기들이 bi-dentate 이상의 구조를 보이며 밀집하여야 한다. Mono-dentate 구조를 보이는 사이트가 많아질수록 금속이온과 결합하지 못하고 잔류하는 기능기가 발생하여 금속이온/SH 몰비가 감소하게 된다. 즉 mercapto의 함유량이 1.2 mmol/l 이상에서는 mono-dentate 구조가 많이 발생하였다고 볼 수 있다. 또한 흡착능 증가율의 감소는 mercapto 기능기 함유량의 증가로 인한 흡착제의 친수성의 감소의 영향도 고려할 수 있다.

흡착제에 수증기가 흡수되는 양을 자기서스펜전 저울(magnetic suspension balance)로 측정하였을 때, mercapto 함유량이 증가할수록 수분의 흡수량과 흡수 속도가 감소하였다[18]. Mercapto의 특성상 강한 소수성을 지니게 되어 금속이온 수용액과 접촉이 이루어지지 않아, 물질전달 계수가 증가하게 된다. 이를 개선하기 위해서는 친수성을 띄는 아민 기능기를 이용하여 mercapto 기능기를 지닌 흡착제의 친수성을 향상시킬 수 있다. 그러나 금속이온을 흡착시키는 주요 기능기인 mercapto 그룹의 표면농도가 감소하기 때문에 기능기간의 최적 제조비를 찾아야 한다.

3-4. 수은/구리의 이성분계 중금속 용액에 관한 흡착

제조된 흡착제의 특정 중금속에 대한 선택성을 파악하고자 이성분계 수은/구리의 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험 결과는 Fig. 11과 같으며, 기능기 밀도가 큰 MP-MSh-T10이 가장 좋은 흡착결과를 보였다. 구리

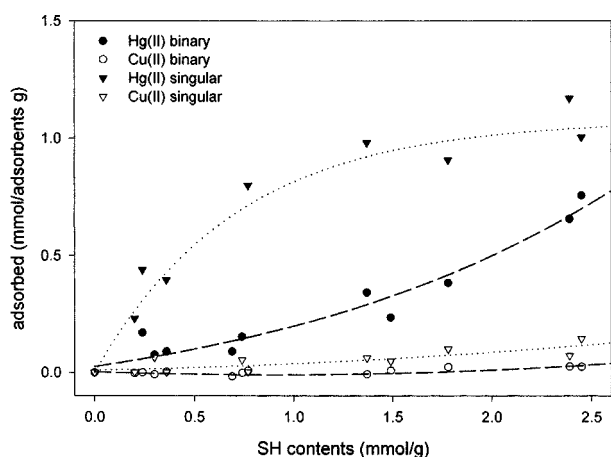


Fig. 11. Adsorption test for single and binary heavy metal solution.

Table 3. Elemental analysis and mercapto density of adsorbents

Material	Content (mmol/g)			SH groups per nm ²
	C	H	S	
MP-MSd-1	7.93	20.54	1.78	1.30
MP-MSd	8.03	21.10	1.49	0.89
MP-MSd-T	7.56	21.64	0.74	0.52
MP-MSh-T00	8.45	20.38	2.39	1.77
MP-MSh-T05	7.60	19.74	1.37	0.99
MP-MSh-T10	9.6	23.70	2.45	1.55
MP-MSh-T15	6.40	18.39	0.77	0.49
MP-SBA-123	5.19	19.47	0.20	0.14
MP-SBA-103	6.00	27.77	0.24	0.18
MP-SBA-65	5.16	20.39	0.30	0.22
MP-CS	3.01	9.06	0.69	1.42

는 단일이온인 경우의 16%정도인 0.026 mmol/g이 흡착되었고, 수은은 단일이온 흡착량보다 약 40%정도 감소한 0.76 mmol/g이 흡착되었다. 선택적인 흡착면에서는 수은이 구리보다 mercapto 그룹에 약 29배 정도 높은 친화도를 보였다. 이성분계에서의 수은흡착은 단일이온 흡착에서 발견되었던 흡착량 증가분의 감소 현상은 나타나지 않았다. 기능기를 1.2 mmol/g 함유한 지점의 Hg/SH 몰비를 계산하면 기능기 하나당 0.25개의 수은이온을 흡착하는 결과를 얻었다. 이는 단일성분계에서의 흡착보다 작은 값으로, 즉 수은과 구리의 경쟁반응으로 전반적인 흡착제의 기능기 활용이 감소하여 단일금속 흡착에서 보다 흡착능이 떨어지는 것으로 고려된다.

흡착제의 분배계수를 계산하였을 때, MP-CS, MP-SBA에 비하여 MP-HMS가 보다 나은 흡착제임을 알 수 있었다. 분배계수는 흡착평형 후 액상에 잔류중인 금속의 양($\mu\text{g/ml}$)과 흡착제 1 g에 흡착된 금속이온의 양($\mu\text{g/g}$)의 비로 계산하였다. MP-MSh-T10의 경우, 각 금속이온에 대하여 $K_d(\text{ml/g})=5,400(\text{Cu}^{2+})$, $4,000(\text{Cd}^{2+})$, $12,000(\text{Pb}^{2+})$, $143,000(\text{Hg}^{2+})$ 을 보여 수은이온에 대하여 선택적인 흡착능을 지니고 있음을 알 수 있었다. 수은에 대한 분배계수를 살펴보면, MP-SBA-103은 24,000 ml/g인 반면 MP-CS는 4,000 ml/g를 보이고 있어서 MP-MSh-T10에 비하여 선택적 흡착능이 떨어짐을 알 수 있다. 이성분계 실험에서는 단일상 흡착에서보다 1/3 정도의 적은 분배계수를 나타내었다.

단일 금속이온과 이성분계 금속이온에 관한 흡착실험 결과, 지지체의 기공크기가 3 nm 이상이면 기공의 균일성과 결정자크기가 작을수록 framework porosity에 해당하는 3 nm의 기공내부의 기능기 함유량이 증가하고 textural porosity로 인한 기공의 기능기 부착이 증가하고 이로

인하여 중금속 흡착량이 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기공 특성에 따른 mercapto 함유량 및 중금속 흡착능의 변화를 규명하고자 하였다. 이를 위하여 기공특성이 서로 다른 다양한 종류의 지지체에 같은 양의 mercapto 그룹을 기능기로 선택하여 결합시켰다. 단일상의 중금속 용액뿐만 아니라 이성분계 용액에 관한 흡착실험을 통하여 특정 금속이온과 흡착제간의 선택성을 파악하고 지지체의 기공특성과 mercapto 함유량의 상관성을 찾았다.

연구결과, 지지체의 기공크기가 3 nm 이상인 경우, 지지체의 기공내 기능기 부착에 대한 기공의 구조적 장애 정도가 유사하여 기공크기에 대한 mercapto 밀도와 상관성은 줄어들었다. 또한 표면에 있어서도 mercapto 밀도와 상관성을 찾을 수 없었다. 하지만 결정입자의 크기, 기공의 균일성과 기능기 밀도와 상관성을 찾을 수 있었다. 따라서 결정자크기가 작을수록 textural porosity로 인한 기공이 많이 나타나게 되고, 기능기 부착시에 지지체 내부뿐만 아니라 외부에 존재하는 적지 않은 수산기까지 활용할 수 있게 되어 지지체내의 기능기 함유량이 늘어난다고 볼 수 있다. 실제로 HMS가 SBA보다 많은 기능기를 부착할 수 있었다. SBA는 기공이 긴 튜브 다발 형태를 보인 반면, HMS는 짧은 기공을 지닌 입자들이 뭉쳐져 있는 형태를 보이고 있어서 결정자 크기가 SBA가 HMS 보다 크다는 것을 예상할 수 있었다. 이로 인한 textural porosity의 감소로 SBA 계열의 지지체내 기능기 함유량이 원소분석 결과 감소하였다. 또한 기공의 균일성이 우수할수록 기능기의 밀도 또한 증가하였다. 즉 작은 결정자와 우수한 기공의 균일성이 기능기의 밀도가 증가하는 주요변수임을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 흡착제내의 기능기의 밀도는 단순히 지지체의 기공과 표면적의 함수가 아닌 구조적인 특성이 고려된다는 것을 확인할 수 있었다.

금속이온에 관한 흡착 실험결과, mercapto 그룹에 관한 친화도는 수은이 가장 우수하였으며 기능기 함유량이 증가할수록 중금속이온의 흡착량이 증가하였다. 따라서 중금속 흡착능을 결정하는 요인은 흡착제내의 기능기 함유량을 알 수 있었다. 이상과 같이 우수한 흡착능을 보이는 고밀도의 기능기를 함유한 흡착제 제조에 있어서는 기능기 부착을 위한 지지체의 넓은 표면적과 구조적 장애를 받지 않을 정도의 기공크기가 필요하지만, 결정자의 크기가 기능기의 밀도를 좌우하는 더 중요한 인자로 작용하였다. 따라서 3.1 nm의 기공크기와 기공의 균일성이 우수하여 기공내 기능기 침투의 구조적 장애가 적으며, 결정입자가 작은 MSh-T10이 가장 우수한 흡착제로서 개발될 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업과 교육부 두뇌한국21 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Korean Institute of Chemical Engineers: "Study on the Standardization to Estimate Toxic Release Inventory Emissions(2)," 1999.
2. Ministry of Trade, Industry and Energy: "A Case Study of Advanced Clean Technologies and Development of Clean Technologies for Korean Society," 1997.
3. Kim, J. S.: Ph.D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1998).
4. Beck, J. S., Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. and Vartuli, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834(1992).

5. Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J.: *Chem. Mater.*, **8**, 2068(1996).
6. Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J.: *Science*, **267**(10), 865(1995).
7. Zaho, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D.: *Science*, **279**(23), 548(1998).
8. Mercier, L. and Pinnavaia, T. J.: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2749 (1998).
9. Brown, J., Mercier, L. and Pinnavaia, T. J.: *Chem. Commun.*, 69(1999).
10. Chen, X., Feng, X., Liu, J., Fryxell, G. E. and Gong, M.: *Separ. Sci. Mater.*, **34**(6&7), 1121(1999).
11. Brown, J., Richer, R. and Mercier, L.: *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 41(2000).
12. Liu, A. M., Hidajat, K., Kawi, S. and Zhao, D. Y.: *Chem. Commun.*, 1145(2000).
13. Mercier, L. and Pinnavaia, T. J.: *Adv. Mater.*, **9**(6), 500(1997).
14. Feng, X., Feyxell, G. E., Wang, L. Q., Kim, A. Y., Liu, J. and Kemner, K. M.: *Science*, **276**(9), 923(1997).
15. Karge, H. G. and Weitkamp, J.: "Molecular Sieves: Synthesis," Springer(1998).
16. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940).
17. Shibyama, M., Hashimoto, T. and Kawai, H.: *Macromolecules*, **16**, 16(1983).
18. Lee, B., Lee, H., Kim, Y. and Yi, J.: "Syntheses of Functionalized Porous Silicas via Templating Method as Heavy Metal Ion Adsorbents: The Introduction of Surface Hydrophilicity onto the Surface of Adsorbents," in preparation *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001.