

다양한 커플링제로 표면 개질된 실리카들을 활용한 음이온성 염료 및 중금속의 제거

성소현 · 이민준 · 조영상[†]

한국산업기술대학교 생명화학공학과
15073 경기도 시흥시 산기대학로 237
(2021년 3월 24일 접수, 2021년 6월 17일 수정본 접수, 2021년 8월 5일 채택)

Removal of Anionic Dyes and Heavy Metal Ions Using Silica Nanospheres or Porous Silica Micro-particles Modified with Various Coupling Agents

Sohyeon Sung, Minjun Lee and Young-Sang Cho[†]

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea
(Received 24 March 2021; Received in revised from 17 June 2021; Accepted 5 August 2021)

요 약

스토버 방식에 의한 구형 단분산 입자와 에멀전 액적을 미세 반응기로 활용하여 합성한 주름진 표면을 갖는 실리카 입자 및 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자를 커플링제로 표면 개질하여 흡착제로 활용하였다. 아민기를 포함하는 실란 또는 타이타네이트 커플링제를 활용하여 기존의 실리카 재료로는 흡착이 어려웠었던 중금속과 음이온성 염료에 대한 흡착력이 향상된 것을 관찰할 수 있었다. 음이온 염료에 대한 흡착에서는 APTES로 표면 개질한 다공질 실리카가 흡착 효율이 가장 높은 결과를 나타내었고, 중금속 구리에 대한 흡착 결과는 AAPTS로 표면 개질한 다양한 실리카 분말에서 모두 100%에 가까운 흡착 효율을 얻을 수 있었다.

Abstract – For application in adsorption process, we synthesized silica nanospheres by Stober method, and silica particles with wrinkled surface as well as macroporous silica particles were also fabricated by utilizing emulsion droplet as micro-reactors, followed by modification of the particle surface using suitable coupling agents containing amine groups. These particles exhibited improved adsorption capacity for heavy metal ions and anionic dyes, which were difficult to be removed by conventional silica particles without surface modification. Anionic dye, methyl orange could be removed almost completely by adsorption using porous silica particles modified using APTES. The adsorption efficiency of heavy metal like copper ions was close to 100%, when porous silica was used as adsorbent particles modified with AAPTS.

Key words: Adsorption, Silica particles, Surface modification, Heavy metal removal, Anionic dyes removal

1. 서 론

산업이 발전할수록 수질오염 물질의 배출로 발생하는 환경문제는 우리의 안전을 위협하고 있다. 폐수 처리는 예전부터 국제적인 문제로 관심을 불러일으키고 있으며 국내외에서의 규제가 심해지고 있다. 특히 섬유산업에서는 고품질화로 인해 많은 염색폐수가 발생하게 되고, 이를 배출하면 민원이 발생하거나 수중 속 생물들에게는 햇빛을 차단하며 성장에 악영향을 끼치게 될 뿐 아니라 일부 독성이 있는 염료는 돌연변이를 일으키기도 한다는 사실이 보고되었

다[1,2]. 또한 각종 제조업, 광산업과 도금산업 분야에서 배출되는 중금속 폐수에는 유해한 중금속들이 함유되어 있으며, 수용액상에서 용해되어 배출되는 중금속들은 독성이 제거되지 않아 심각한 오염을 일으키기 때문에 다양한 제거 방법들이 개발되고 있다.

기존의 폐수 내 중금속 및 음이온 염료를 제거하기 위한 방법으로 여과, 막 분리, 침전, 응집 그리고 이온교환 등 여러 기술들이 적용되고 있으며 그 중 막 분리와 이온 교환과 같은 공정들은 고비용으로 인해 광범위한 사용에는 어려움이 있다고 알려져 있다[3-6]. 본 연구에서 중금속 및 음이온을 제거하기 위해 채택한 흡착법은 가장 경제적인 방법이기 때문에 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며 특히 중금속 폐수처리에 적합하다고 보고되었다[7]. 흡착 공정에 빈번하게 활용되는 재료인 활성탄은 공기 중의 휘발성 유기 화합물 및 탈취 등의 목적과, 수중 속 유기물 제거에도 적용되는 대표적인 흡착제이지만 최근 중국에서 활성탄의 수요가 급증하여 가격이 상

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yscho78@kpu.ac.kr

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.

승하고 있어 이를 대체할 수 있는 경제적인 흡착제의 개발이 필요하다[8].

본 연구에서는 경제적인 흡착제 개발을 위해 대표적인 물질로 지각의 대부분을 구성하는 산화규소(실리카)를 선정하였다. 값이 저렴하고 오염물질에 대한 흡착 능력이 뛰어난 실리카는 졸-겔 법이나 침전법 등에 의해 다양한 구조의 입자 또는 분말의 형태로 제조하여 흡착제로 적용할 수 있으며, 특히 졸-겔 법의 경우 공정이 비교적 단순하고 상대적으로 저온에서 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다[9]. 또한 큰 비표면적을 갖는 다공성 물질도 청정 기술에서 활발하게 연구되고 있으며, 다양한 구조의 다공질 실리카 또한 본 연구에서 흡착제로서 활용되었다[10-12]. 실리카의 등전점은 pH 2 내지 3 사이의 산성 분위기로, 표면에 음전하를 유발하여 일반적인 수처리 공정에서는 흡착제로 작용 시 양이온성 염료의 제거만 가능했기 때문에, 실리카 표면에 적절한 커플링제인 APTES, AAPTS, 또는 KR 44를 화학적 결합을 통해 부착시키고 입자 표면의 관능기를 아민기로 치환하여 음이온성 염료와 중금속을 제거할 수 있는 흡착제로 활용하였다. 모델 오염물질로서 중금속은 구리, 음이온성 염료는 메틸오렌지를 적용하여 수중에 용해된 상태로 제거하였다. 커플링제의 표면 개질 시간과 첨가량에 차이를 두어 수중 오염 물질의 흡착 성능을 비교하였다. 표면 개질된 실리카 입자들의 형상은 SEM으로 관찰하였으며, FT-IR로 표면 개질 전후의 화학적 상태를 관찰하였다. Cu^{2+} 과 메틸 오렌지 모두 빠르게 흡착시킬 수 있었으며, 높은 흡착 효율을 얻을 수 있는 흡착제로서 활용할 수 있음을 실험을 통해 규명하였다.

2. 실험

2-1. 시약

다공질 실리카 입자 제조에 활용한 폴리스티렌 구형 입자 합성을 위해 JUNSEI의 polyvinylpyrrolidone (PVP, MW=40,000), α, α' -azobis (isobutyronitrile) (AIBN) 그리고 Aldrich Chemical의 스티렌(styrene), 2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammonium chloride solution (MTC, 75% in H_2O)를 사용하였다. 커플링제로 표면 개질한 구형단분산 실리카 입자의 제조에는 용매로 사용된 에탄올(ethanol, 99.9%)과 촉매로 사용된 암모니아수(ammonia hydroxide)는 덕산시약의 제품을 사용하였으며, 표면 개질을 위한 커플링제로 Aldrich Chemical의 (3-Aminopropyl triethoxysilane) (APTES, 98%), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AAPTS, 97%) 또는 타이타네이드 커플링제로는 Bis[2-[(2-aminoethyl)amino] ethanolato][2-[(2-aminoethyl)amino] ethanolato-O] (2-propanolato) titanium (TCA-k44, KR44)를 사용하였다. 실리카의 전구체로서 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99.999%)는 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였다. 거대 기공을 갖는 다공질 실리카(macro porous silica)를 합성하기 위해 사용된 시약으로는 Aldrich의 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%)를 전구체로, 코스넷사의 Abil EM 90을 액적의 안정화제로 사용하였고 tetradecane은 연속 상으로, 대정화금의 염산(0.1N-Hydrochloric acid)는 겔화(gelation) 반응의 촉매로 사용하였다. 저가 원료를 활용한 다공질 실리카의 경우 Sigma-Aldrich의 이온교환수지(Amberlite IR 120)와 삼전시약의 sodium silicate를 이용해 얻은 물유리 정제액(silicic acid)을 활용하였다. 합성한 입자들의 세척을 위해 헥산(hexane, Kanto Chemical Co., Inc.)

을 사용하였다.

2-2. 커플링제로 표면 개질한 구형 단분산 실리카 입자(silica nanospheres)의 합성

실험에 사용할 모든 기구들은 에탄올로 세정하여 오븐에서 건조시킨 후 사용하였다. 둥근 바닥 플라스크에 에탄올 17.6 mL와 증류수 6.8 mL, 암모니아수 0.638 mL를 넣고 플라스크에 마개로 막은 상태로 교반시키며 다른 비이커에 에탄올 22.2 mL와 TEOS 2.79 mL를 적당히 교반시켜 위의 용액에 넣어 함께 3.5 시간 동안 교반하였다. 이때 깔때기를 사용하여 플라스크의 벽면에 튀지 않도록 주의하였다. 그 후 4.79×10^{-4} mol의 커플링제를 첨가하여 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 원심분리기를 사용하여 상층액을 제거하였으며, 증류수로 3회 세척 후 상온에서 하루이상 건조하여 분말상태로 제조하였다. 이후 FT-IR을 사용하여 스펙트럼으로부터 아민 피크를 확인하였다.

2-3. 단분산 폴리스티렌 구형 입자(PS)의 합성

폴리스티렌 구형입자는 분산중합 방식으로 합성하였다. 200 rpm으로 회전하고 70 °C로 유지되는 회분식 반응기에 PVP를 반응용매인 에탄올에 용해시켜 사용하였으며, 이후 스티렌, MTC와 AIBN을 첨가하여 반응을 20 시간 동안 진행하였다. 위와 같은 방법으로 얻은 약 400 nm의 크기를 갖는 PS 입자를 활용하였다.

2-4. 거대기공을 갖는 다공질 실리카(macroporous silica) 입자의 제조

분산중합으로 합성된 폴리스티렌 구형 입자(polystyrene nanospheres, PS)를 주형으로 활용하였으며, PS의 농도는 30 wt%가 되도록 에탄올로 재분산시킨 후, 0.01 N HCl을 넣어 30 분간 교반하며 반응시켜 준 후, TEOS를 추가한 후 1시간 동안 교반을 진행하였다. 이후 분산상으로 제조하기 위해 소량의 증류수를 첨가하고 다시 30분간 교반하는 동안 연속상을 제조하였다. 이 때 3 wt% 농도의 Abil EM 90을 테트라데칸에 30분 동안 충분히 교반하여 용해시켜 연속상으로 사용하였다. 연속상과 분산상 용액은 3:1의 부피비로 제조하였으며, 분산상과 연속상을 혼합 후 60 초간 유회한 뒤 1시간 동안 95 °C에서 가열하여 에멀전(emulsion)을 증발시키는 동시에 교반하며 휘발성 용매를 제거하였다. 이후 침전을 통해 얻은 분말을 헥산으로 3회 세척한 후 상온에서 건조하여 분말의 형태를 얻고, 다공성 구조를 얻기 위해 500 °C에서 5 시간 동안 고온소성 과정을 거쳐 거대기공을 갖는 다공질 실리카(macroporous silica)를 분말형태로 제조하였다.

2-5. 물유리를 원료로 활용한 다공질 실리카 입자의 제조

Sodium silicate 용액과 물을 1:2의 부피비로 섞은 혼합액을 이온교환수지에 통과시켜 얻은 silicic acid를 분산중합으로 합성된 PS 입자 또는 증류수와 함께 원하는 부피비로 섞은 후, 2.4의 입자와 같은 방식으로 유회액을 제조하여 60초간 유회 후 95 °C에서 1.5시간 동안 가열하였다. 자연 침강과 헥산 세척을 3회 거친 후 상온에서 건조하였으며, PS 입자를 넣은 경우 500 °C, 5시간의 고온소성 과정을 거쳐 분말을 얻었다. 이때 PS 입자를 넣은 경우 물유리 다공질 실리카(Porous silica) 그리고 증류수를 넣은 경우 주름진 표면을 갖는 실리카(Surface-wrinkled silica)라고 명명하였다.

2-6. 다공질 실리카 입자의 표면개질

다공질 실리카 입자를 3%의 중량비로 조절하여 에탄올 39.8 mL, 증류수 6.8 mL 그리고 암모니아수 0.638 mL를 플라스크에 넣어 마개를 닫아 충분히 초음파 처리(sonication) 시켜준 후, 190 rpm의 속도로 교반시키며 적절한 커플링제를 4.79×10^{-4} mol만큼 첨가하여 반응시간에 따라 표면 개질 반응을 진행하였다. 개질이 끝난 후 침전을 통해 상층액을 제거한 후 에탄올과 물로 세척하여 실험에 활용하였다.

2-7. 실리카 입자를 흡착제로 활용한 음이온 염료 및 중금속 제거 실험

합성한 실리카 입자들과 메틸오렌지 염료를 10 mg/L에서 5×10^3 mg/L의 범위 내에서 적절한 농도로 물에 분산시켜 섞은 후 교반 용을 사용하여 상온에서 100 rpm의 속도로 교반을 시작하였다. 교반을 시작한 이후로 5 분, 10 분, 30 분 이후 30분의 간격으로 주사기와 필터를 사용하여 큐벳에 샘플을 채취하였다. 큐벳에 담긴 샘플이 준비되면 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 증류수를 베이스로 잡아 흡광도를 측정하였다. 중금속 흡착 실험의 경우 메틸오렌지 대신 구리를 사용하여 실험을 진행하였다. 염료와 시료를 혼합하자마자 pH를 측정하였을 때 pH 8.9였으며, 이후 실험 과정에서는 산이나 염기를 따로 첨가하지 않고 진행하였다. 흡착제의 재활용 실험의 경우 별다른 처리과정 없이 흡착제 입자를 중력으로 자연 침전시킨 후, 이전 사이클과 같은 농도의 메틸 오렌지 및 구리 수용액을 제거한 상층액의 부피만큼 추가하여 진행하였다.

2-8. 분석기기

제조한 입자들의 표면 형상을 관찰하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi-S4700)을 사용하였으며, APTES의 표면개질 여부를 판단하기 위해 FT-IR spectrometer (Nicolet)을 사용하였다. 흡착 실험이 끝난 후 UV-vis spectrophotometer (OPTIZEN POP)을 활용해 흡광도를 측정하였다. 구형 단분산 실리카 입자의 비표면적 분석은 BET 분석기(Specific Surface Area Analyzer, 3Flex)를 활용하여 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

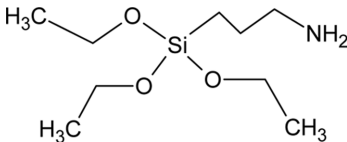
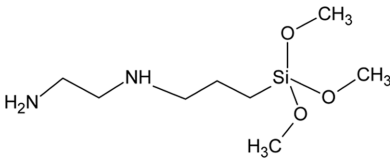
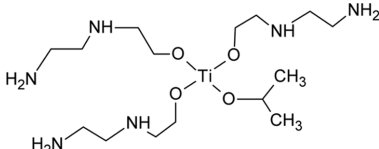
3-1. APTES로 표면개질한 실리카 입자들에 대한 실험

기존 실리카 입자 표면은 음전하를 띄기 때문에 양이온성 염료의 제거만 가능했었다. 따라서 본 연구에서는 실리카 표면에 커플링제를 화학적 흡착을 통해 결합시키고, 실리카 입자 표면의 관능기를 아민기 등으로 치환하여 음이온성 염료뿐만 아니라 중금속을 제거할 수 있는 흡착제로 활용하고자 하였다. 본 논문에서 활용된 커플링제의 분자 구조는 Table 1에 나타내었다.

스토버 방식(Stober method)에 의한 구형 단분산 실리카 입자를 합성하며 표면개질을 동시에 진행하였으며, Fig. 1(a)는 APTES로 표면개질을 진행한 후, 실리카의 표면의 전하가 음전하에서 양전하로 바뀌는 것을 나타낸 것이다. APTES 표면 개질은 가수분해와 축합반응 등의 반응이 일어나며 실리카 표면의 OH기가 아민기로 치환되어 발생한다. 실란 커플링제의 알콕시 시릴기가 물에 의해 가수분해되어 실라놀기(Si-OH)가 되며 이 실라놀기와 실리카 표면이 축합반응에 의해 표면에 실록산 결합(Si-O-Si)을 형성하게 된다 [13,14].

구형 단분산 실리카 입자의 APTES 표면개질 여부를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. Fig. 1(b)는 이때 얻은 FT-IR 스펙트럼으로, 카보닐기(carbonyl group)와 아민기(amine group)를 확인하여 실리카 표면이 APTES로 표면 개질 되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 비색 시험(colormetric assay), ^{19}F solid state NMR, XPS와 같은 다양한 방법으로도 아민기 함량을 추가로 정량 분석할 수 있으나, 본 논문에서는 실리카 입자 표면에 아민기의 존재를 정성적으로 확인하여 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다[15]. APTES는 실록산 결합과 아민기 형성을 통해 실리카 표면에 양전하를 유도하여 음이온성 염료를 흡착이 가능하게 하고, 아민기와 구리가 킬레이트 화합물의 형성을 통해 실리카의 표면에 흡착하게 되며 중금속 구리의 흡착이 가능하게 한다. Fig. 1(c),(d)는 반응시간에 차이를 두어 합성한 구형단분산 실리카의 SEM 사진과 입자 분포도를 막대그래프로 나타내고 평균 입자의 크기를 계산한 것이다. Fig. 1(c)의 경우 APTES 첨가 후 19 시간의 반응을 통해 얻은 입자의 결과이며, Fig.

Table 1. Molecular structure of coupling agents used in this study

Name	Structure
3-Aminopropyl triethoxysilane (APTES)	
N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AAPT)	
Titanate Coupling Agent TCA-k44 (KR 44)	

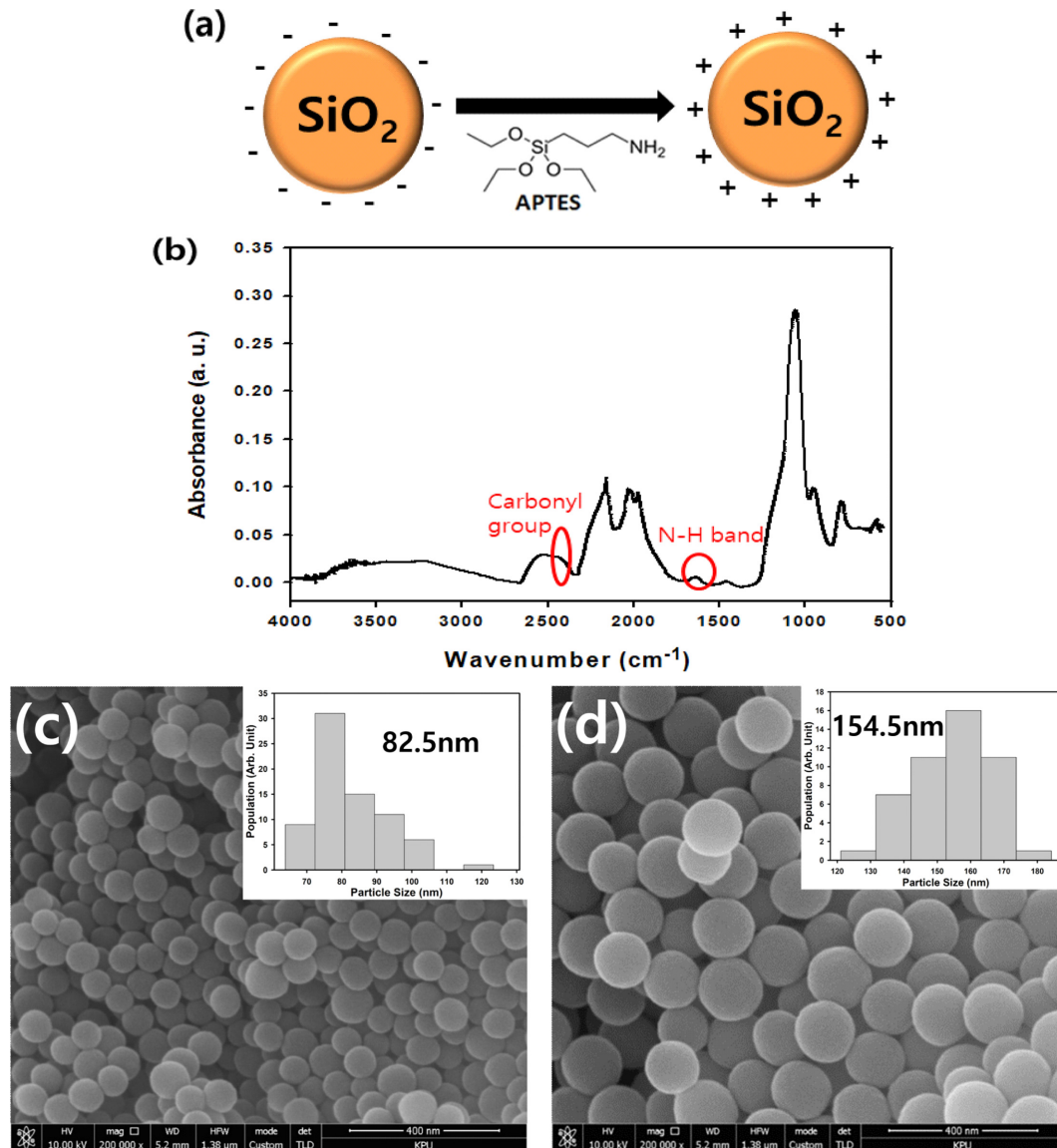


Fig. 1. (a) A schematic diagram of modification of silica nanospheres with APTES. (b) FT-IR spectra of silica nanospheres modified with APTES for 19 hours. SEM image of silica nanospheres modified with APTES for different time interval. (c) 19 hr and (d) 70 hr.

1(d)는 70 시간의 반응을 통해 얻은 입자의 결과이다. 70 시간 동안 반응시킨 실리카 입자는 평균 입경이 154.5 nm로 19 시간의 반응 시간을 거친 시료의 평균 입자 크기인 82.5 nm에 비해 약 2 배 정도 더 큰 것으로 확인되었다. 이는 반응 시간이 길어질수록 형성된 실리카 입자들은 성장하게 되어 입자의 크기가 커지는 것이라 판단된다[16].

Fig. 2에서 (a),(b)는 커플링제를 넣은 후의 반응시간에 차이를 두어 표면 개질한 입자를 사용하여 흡착 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. Fig. 2(a)는 음이온성 염료로 사용한 메틸오렌지에 대한 결과로, 메틸오렌지의 초기농도는 10 mg/L로 진행되었으며 입자 합성의 반응시간에 따른 결과의 차이를 확인하기 위해 3, 19, 70 시간의 3 종류로 진행하였다. 실험 결과, 19 시간의 흡착성능이 가장 우수하였으며 70 시간, 3 시간 순서로 흡착성능이 좋았다. 이는 3 시간에서는 실리카 표면이 양전하가 되기에는 부족하며 70 시간에서는 이미 반응한 실라놀기와 커플링제에 남아있는 실라놀기가 올

리고며 형태로 축합되는 현상이 일어나게 되고 이는 흡착능 향상을 방해하기 때문이라고 판단된다[17]. 이 중에서도 19 시간의 표면개질 시간을 적용한 실리카 입자로 흡착 공정을 1 시간 추가하여 진행하였으나 큰 차이가 없어 그 이후의 흡착 실험은 모두 2 시간으로 진행하였다. Fig. 2(b)는 중금속으로 사용한 구리에 대한 결과로, 초기농도는 2.5×10^3 mg/L로 진행하였으며, 반응시간은 3, 19, 70 시간으로 진행하였다. 구리의 결과는 3 종류의 흡착제 모두 흡착성능이 유사한 정도로 우수하였으나, 2 시간 동안 흡착 공정을 진행하였을 때 19 시간의 반응 시간을 적용한 실리카 입자가 조금 더 뛰어난 흡착성능을 보였다. 이 입자에서의 반응 시간을 19 시간으로 진행했을 때 메틸 오렌지와 구리에 대한 흡착에서 제일 우수한 성능을 보여주었다. 이는 19 시간의 반응 시간이 APTES가 가수분해되고 실리카 표면에서 축합반응을 일으켜 충분한 작용기를 생성할 수 있는 시간이었기 때문이라고 생각된다[18]. 메틸오렌지와 구리에 대한 흡착 실험에서는 3 시간의 반응시간을 거친 입자의 결과가

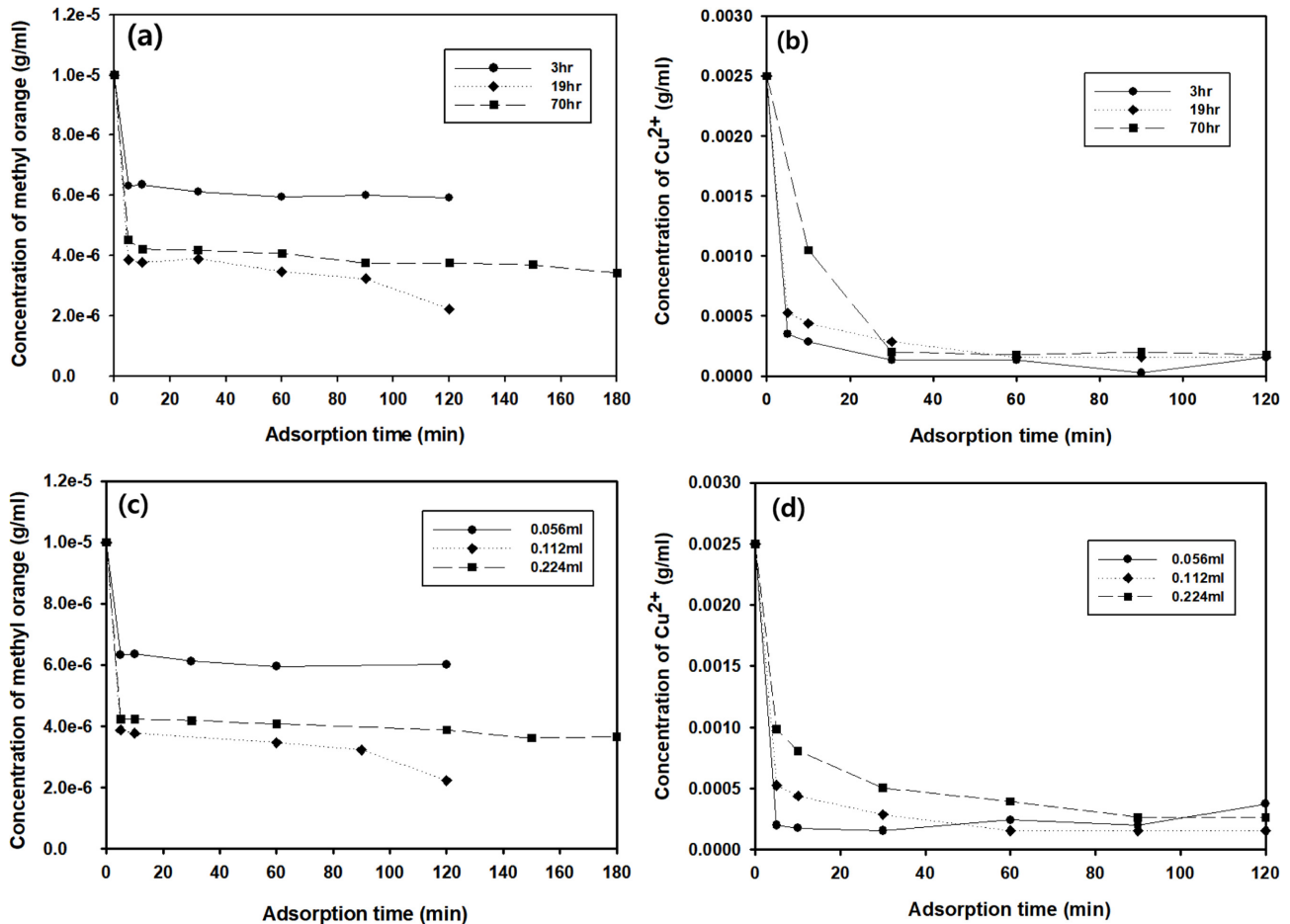


Fig. 2. Adsorption result of (a) methyl orange and (b) Cu^{2+} according to surface modification time of silica nanospheres using APTES. Adsorption result of (c) methyl orange and (d) Cu^{2+} according to the amount of APTES during surface modification of silica nanospheres.

가장 좋지 않았는데, 이는 3 시간의 반응 시간이 입자의 표면 개질에 불충분하여 흡착 결과가 다소 떨어진 것으로 보인다[19,20]. 19 시간과 70 시간의 반응시간을 거친 다공질 입자의 경우, Fig. 1에 나타난 것과 같이 19시간의 평균입자의 크기가 더 작기 때문에 그만큼 오염물질이 흡착될 수 있는 비표면적이 커지게 되며, 19 시간 동안 반응시킨 실리카 입자의 흡착 결과가 더 좋은 것으로 보여 진다. 실리카 구형 입자의 반응 시간에 따라 비표면적을 측정하였으며, 그 결과 반응시간이 3, 19, 70 시간으로 늘어날 때 BET 표면적이 15.5, 17.7, 19.8 m^2/g 으로 늘어남을 확인할 수 있었다. 반응시간이 불충분한 경우 입자의 비표면적이 상대적으로 작은 값을 가지므로 중금속의 흡착 결과가 떨어지는 것으로 해석된다.

Fig. 2(c),(d)는 구형단분산 실리카 입자 중 흡착력이 가장 좋았던 19 시간 동안 반응시킨 샘플들을 첨가되는 APTES 양을 다르게 하여 흡착 결과를 비교한 그래프이다. Fig. 2(c)는 메틸오렌지에 대한 결과로, 염료의 초기 농도는 모두 10 mg/L 로 진행하였으며 APTES를 0.112 mL 넣었을 때 가장 흡착력이 우수하였다. 0.112 mL를 기준으로 2배, 0.5배 첨가하여 합성한 입자 순으로 흡착 특성이 좋았다. 이 흡착 실험들 역시 3 시간까지 진행하였을 때 흡착 결과의 차이가 크지 않았으므로, 그 외의 실험들은 모두 2 시간으로 진행하였다. Fig. 2(d)는 구리에 대한 흡착 결과로, 초기농도는 $2.5 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 로 진행하였다. 구리 또한 APTES를 0.112 mL 첨가한 입자의 성능이 가장 좋았으며, 2 배, 0.5 배의 순서대로 좋은 흡착률을 보였다.

0.112 mL의 APTES는 $4.79 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 로, APTES의 첨가량이 이보다 적으면 생성되는 아민기가 감소하고, 많으면 실라놀 그룹 가까이에서 aminopropyl chain shielding을 가진 많은 양의 APTES 분자가 실리카 표면의 다공성 구조 내부로 유입되는 메틸오렌지 이온의 출입을 제한하기 때문에 흡착능이 떨어진다고 판단된다[21,22].

Fig. 3은 흡착제의 농도는 고정시키고 초기농도를 달리하여 흡착 실험을 진행한 결과로, APTES 첨가 후 19 시간 동안 반응시킨 구형 단분산 실리카 입자를 사용하였다. Fig. 3(a)에서는 메틸오렌지의 초기 농도를 10, 20 mg/L 로 하였고, Fig. 3(b)에서 구리의 초기농도는 5×10^2 , 2.5×10^3 , 3×10^3 , 4×10^3 , $5 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 로 두며 시간에 따른 용액 내 오염물 농도의 변화를 측정한 결과이다. 초기 5 분까지의 결과에서는 오염 물질의 초기 농도가 높을 때 오염물의 제거 속도가 빠르게 관찰되다가 흡착 시간이 증가하면서 서서히 포화에 이르는 것을 볼 수 있다. 흡착제의 성능을 흡착제 단위 g당 평형 흡착량으로 나타내기 위해 다음의 식 (1)을 활용하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{(\text{concentration of adsorbent})V} = \frac{C_0 - C_e}{\text{concentration of adsorbent}} \quad (1)$$

이 때 q_e 는 흡착제의 단위 질량당 평형 흡착량(mg/g)이며, C_0 는 초기 오염물의 농도(mg/L), C_e 는 흡착 평형 후 용액의 평형 농도(mg/L)

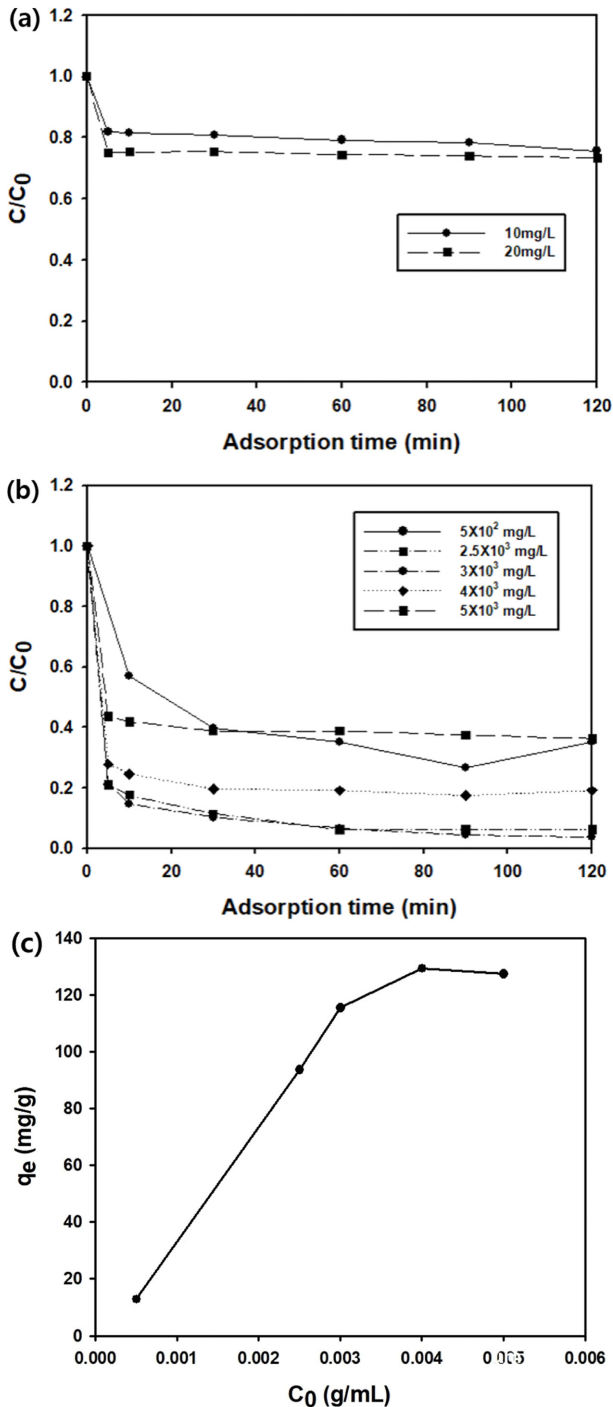


Fig. 3. Adsorption result of (a) methyl orange and (b) Cu²⁺ according to the initial concentration of the model contaminant. Silica nanospheres modified with APTES for 19 hours were used as adsorbent. (c) Adsorbed amount of Cu ion on silica nanospheres modified with APTES for 19 hours as a function of the initial concentration of Cu ion in aqueous medium.

L)를 의미하고 V는 회분식 흡착 실험에서 용액의 총 부피(mL)를 나타낸다. 흡착제의 성능을 흡착제 단위 g당 흡착량으로 비교하기 위해 위의 식 (1)을 이용하여 q_e 값을 구하였으며, 메틸오렌지의 경우 초기 농도가 10 mg/L일 때 2.43 mg/g, 20 mg/L의 초기 농도에서는 5.34 mg/g으로 측정되었다. 초기 농도에 비례하여 평형 흡착량이 증가함을 확인할 수 있다. Cu²⁺의 흡착 결과에서는 구리의 초기 농도

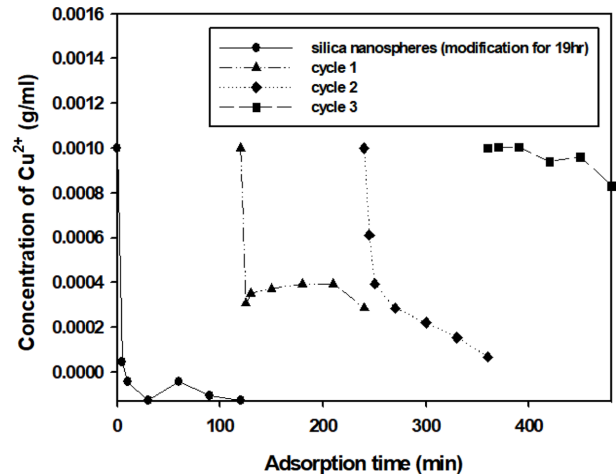


Fig. 4. Recycle results of adsorbent for heavy metal adsorption (Cu²⁺). Silica nanospheres modified with APTES for 19 hours were used as adsorbent particles.

에 따른 평형 흡착량을 Fig. 3(c)에 나타내었다. 초기 오염물의 농도에 비례해서 평형 흡착량이 증가하다가 점점 증가 속도가 둔화되고 있으며, 구리 이온의 초기 농도가 3 × 10³ mg/L일 때부터는 q_e 값이 129.4 mg/g 수준으로 포화되고 있음을 확인할 수 있다. 이는 APTES로 표면 개질된 구형 단분산 실리카 입자에서 구리 이온이 흡착될 수 있는 이 입자의 g 당 최대 흡착량을 나타내는 결과로 여겨진다.

Fig. 4는 APTES를 첨가하고 19 시간 동안 반응시킨 구형 단분산 실리카 입자를 활용하여 흡착제의 재활용 실험을 진행한 것으로, 구리의 초기농도를 1 × 10³ mg/L로 진행한 결과이다. 각 사이클은 2 시간씩 흡착 공정을 진행하였으며, 흡착이 끝난 후 중력에 의해 흡착제를 침전시켜 다음날 상층액을 제거한 후, 이전 사이클과 같은 농도의 염료 용액을 상층액의 양만큼을 추가하여 재활용 실험을 진행하였다. 두 번째 사이클부터 흡착능은 다소 떨어졌으며 총 4회의 재활용 과정에서 흡착능이 감소하는 것을 확인하며 흡착 한계에 도달하는 것으로 보여진다.

Fig. 5는 이 실험에서 사용된 다공질 입자의 합성과 SEM 사진을 보여준다. Fig. 5(a)는 거대기공을 갖는 다공질 실리카 입자의 합성 과정 모식도를 나타낸 것으로, 다공질 실리카를 얻기 위해 에멀전 액적이 미세 반응기로 사용되었다는 것을 보여주며, 수중유 에멀전 액적(water-in-oil emulsion droplet)이 제한공간(confining geometry)으로 자기 조립을 위한 전구체 물질인 TEOS를 포함하고 있다. 겔화(gelation)를 위해 넣은 소량의 산과 함께 물과 에탄올의 혼합액에 분산되어 있으며 TEOS와 폴리스티렌 구형 입자가 첨가되며, 이 혼합액을 테트라데칸과 같은 유상과 혼합하여 에멀전 액적을 형성시키기 위한 유화를 진행하였다. 또한 액적 상호간의 유착(droplet coalescence) 방지를 위해 연속상에는 유화제로 Abil EM 90이 용해되어 있다. 유화 공정을 거친 후 95 °C에서 1시간 동안 가열 공정을 수행하였으며 이 때 액적의 증발에 의해 수중유 액적은 수축되는 과정에서 발생하는 모세관 힘에 의해 전구체 물질의 자기 조직화에 의해 복합 입자가 형성된다. 이후 소성로에서 500 °C의 온도로 고온 소성의 단계를 거쳐 PS 입자가 제거되며, 거대기공을 갖는 다공질 실리카 분말을 얻을 수 있었다. Fig. 5(b)는 물유리와 증류수를 사용하여 얻은 주름진 표면을 갖는 실리카 입자의 합성에 대한 모식도로, Fig. 5(a)의 공정보다 더 오랜 가열시간을 가지며 PS 입자

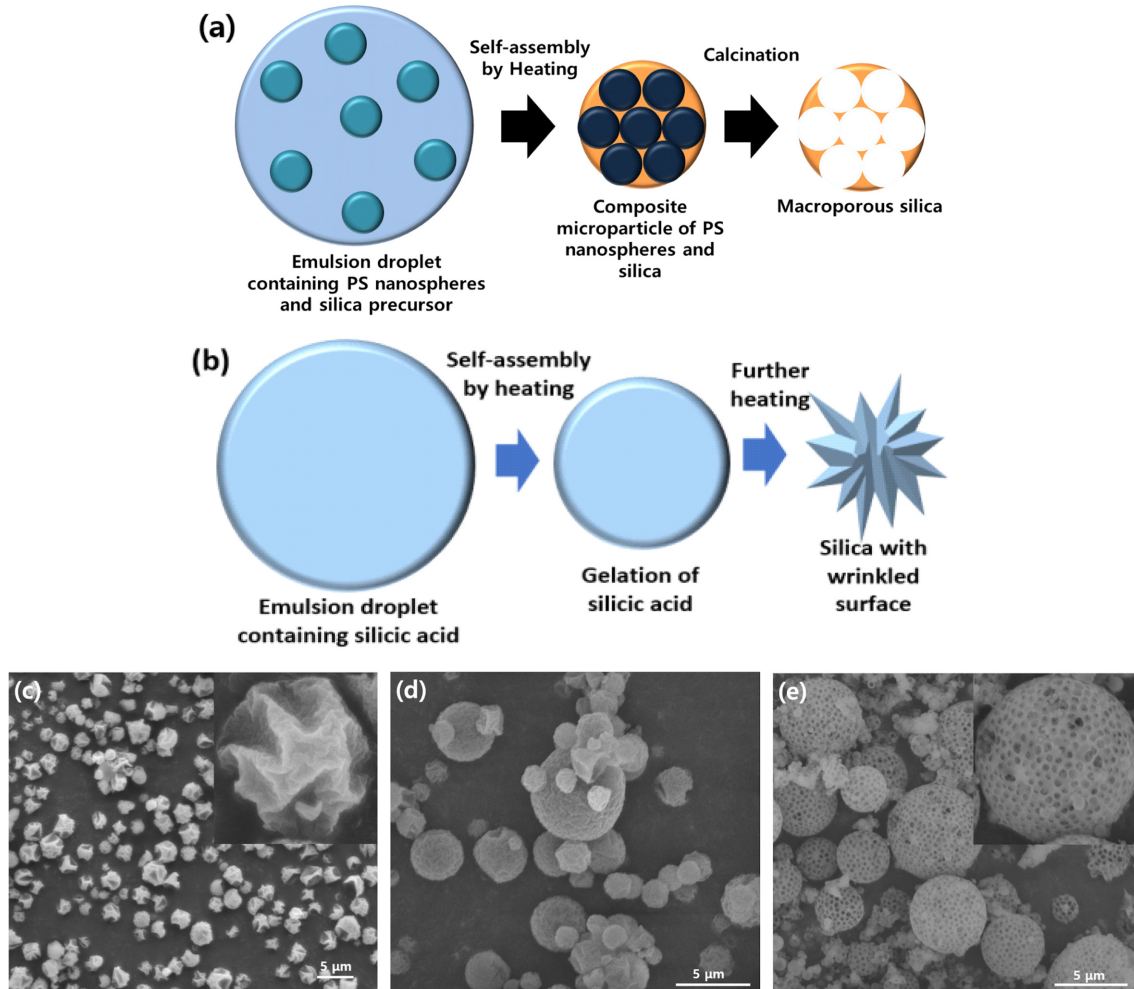


Fig. 5. Schematic figure for synthesis process of (a) porous silica particles and (b) surface-wrinkled silica particles. SEM image of (c) surface-wrinkled silica particles, (d) porous silica microparticles prepared using sodium silicate and PS nanospheres, and (e) macroporous silica synthesized using TEOS.

가 포함되지 않은 경우에 고온 소성의 단계를 거치지 않고 핵산으로 세척만 수행한 후 건조하여 분말 상태로 실험에 사용하였다. Fig. 5(a), (b)와 같은 방식을 사용하여 합성된 다공질 실리카 입자의 SEM 사진을 Fig. 5(c), (d), (e)에서 볼 수 있는데, Fig. 5(c)는 주름진 표면을 갖는 실리카 입자로, 이온교환수지를 통해 얻은 물유리와 증류수를 활용하여 테트라테칸을 연속 상으로 유화시켜 가열 후 세척과 건조단계를 거쳐 얻은 입자이다. Fig. 5(d)는 PS 입자를 사용한 물유리 다공질 실리카 입자로 500 °C에서 5 시간의 고온소성 과정을 거쳤다. Fig. 5(e)는 전구체로 TEOS를 활용하여 얻은 거대기공을 갖는 다공질 입자의 고온소성의 과정을 거쳐 PS 입자가 소실되었기 때문에 거대기공을 갖는다는 것을 SEM 이미지로부터 확인할 수 있다.

이러한 합성 과정을 통해 얻은 다공질 실리카 입자를 활용하여 Cu^{2+} 과 메틸 오렌지 염료 제거 실험을 위해 APTES 표면 처리를 진행하였으며, Fig. 6(a)는 다공질 실리카 입자의 APTES 처리 전후의 메틸오렌지 흡착 결과를 비교한 것이다. 메틸오렌지의 초기 농도는 10 mg/L로 동일하게 적용하였으며, APTES 표면 개질을 거친 다공질 입자의 흡착 성능이 더 우수함을 알 수 있다. 표면 개질을 한 다공질 실리카 입자 중에서는 거대기공을 갖는 다공질 실리카 입자의

흡착 성능이 가장 뛰어난 결과를 보여주었다. 이는 거대기공을 갖기 때문에 다른 다공질 입자보다 더 많은 오염물을 흡착할 수 있는 비표면적이나 기공도가 더 높기 때문인 것으로 여겨진다. 표면 처리를 하지 않은 실리카 역시 초기에 염료가 흡착이 가능한 결과를 보여주었으나, 5 분 이후의 흡착 결과에는 변화가 거의 없는 것이 확인되었다. 하지만 표면개질을 진행한 후의 입자 결과는 시간이 지날수록 서서히 추가적인 감소추세를 보이는데 이는 실리카 입자의 표면에 기능이 형성되며 흡착 능력이 좋아지기 때문이다[23-25]. 기존의 실리카가 표면에 음전하를 유발하지만 APTES 처리 후 양전하를 띄기 때문에 정전기적 인력에 의해 음이온성 염료인 메틸 오렌지를 흡착할 수 있는 것이다[26]. Fig. 6(b)는 표면 개질 과정에서 APTES 첨가량에 따른 메틸오렌지의 초기농도가 10 mg/L일 때의 흡착결과이다. 물유리와 증류수로 합성한 입자를 사용한 결과로, 서로 다른 3 가지의 APTES 농도 조건에서 모두 좋은 결과를 보여주었으나, APTES를 0.112 mL 첨가한 실리카 입자에서 가장 좋은 흡착 결과를 얻었다. 이는 첨가되는 실란 커플링제의 양에 최적 조건이 존재함을 보여주는 결과라고 생각된다. Fig. 6(c)는 TEOS를 전구체로 활용하여 합성한 거대기공을 갖는 실리카 입자의 흡착 결과로, 메틸오렌지의 초기 농도는 10 mg/L로 진행하였다. APTES를

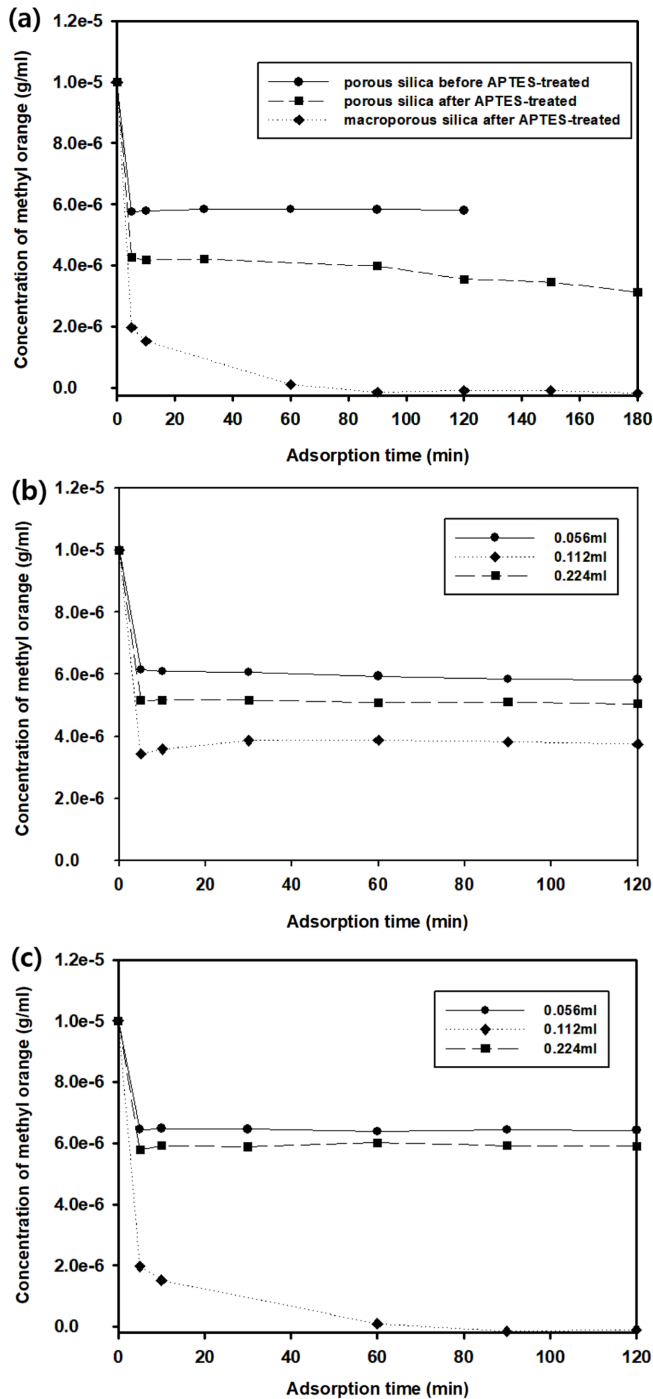


Fig. 6. Adsorption of methyl orange using (a) two different types of porous silica micro-particles. Adsorption of methylene blue using (b) surface-wrinkled silica and (c) macroporous silica micro-particles according to the amount of APTES during surface modification.

0.112 mL 첨가했을 때 1시간 이내로 거의 완벽하게 흡착이 된 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같은 실험 결과로 미루어 볼 때, 음이온성 염료를 흡착할 때에 다공질 실리카 입자에 APTES를 0.112 mL 첨가하였을 때의 결과가 가장 우수함을 확인할 수 있다. 이는 APTES의 양이 적으면 표면에 생성되는 아민기의 양이 줄고, 첨가하는 양이 증가하면 많은 양의 APTES 분자가 실리카의 다공성 구조 내부로 유입되는 메틸오렌지 분자의 출입을 제한하기 때문에 흡착 성능이

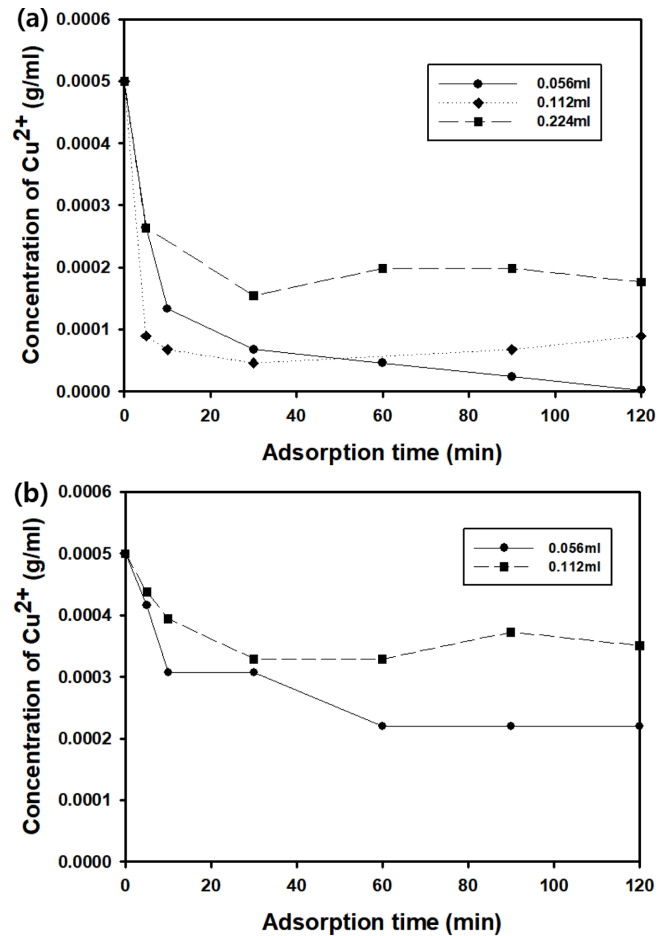


Fig. 7. Adsorption result of Cu ion using (a) surface-wrinkled silica and (b) macroporous silica microparticles according to the amount of APTES during surface modification.

떨어진다고 판단된다[27].

Fig. 7에서 (a)와 (b)는 APTES의 첨가량에 따른 구리에 대한 흡착 결과로 초기농도는 5×10^2 mg/L로 진행되었다. 물유리와 증류수로 합성한 실리카 입자로 실험한 Fig. 7(a)를 보면 앞선 결과와 달리 APTES 0.056 mL 첨가하였을 때 결과가 가장 좋은 것을 볼 수 있다. 앞선 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자와 달리 PS 입자를 주형으로 활용하지 않았으므로 더 적은 비표면적이 예상되며, 따라서 더 적은 양의 APTES가 표면 개질에 적절하다고 생각된다. Fig. 7(b) 역시 APTES를 0.056 mL 첨가한 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자의 결과가 가장 좋은 결과를 보여주었다. 이는 APTES를 0.056 mL 첨가해도 이 실리카 입자의 표면의 아민이 금속과 킬레이트 화합물을 형성할 수 있으며 구리 중금속을 충분히 흡착한 것으로 판단된다. 또한 APTES의 양이 어느 한계 이상으로 증가하게 되면 생성되는 관능기의 수가 증가하게 되고 이는 입자에 중금속이 흡착되는데 방해가 되어 흡착력이 감소하는 것으로 생각된다[28].

3-2. APTS 및 KR 44를 활용하여 표면개질한 실리카 입자들에 대한 실험

Fig. 8는 APTS를 실란 커플링제로 활용하여 표면 개질시킨 다양한 실리카 입자들을 활용하여 흡착 성능을 비교한 결과이다. Fig.

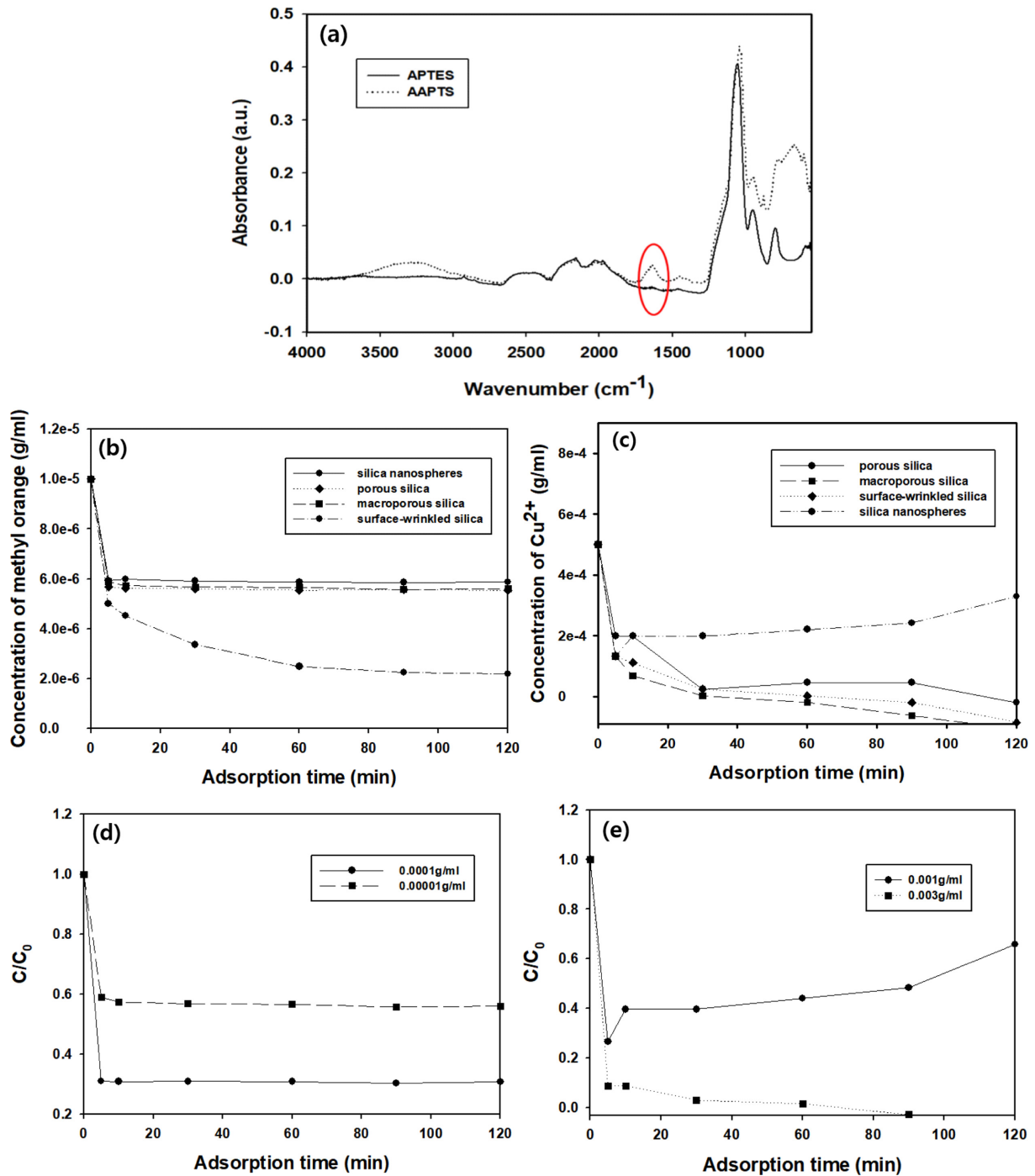


Fig. 8. (a) FT-IR spectra of silica nanoparticles modified with APTES and AAPT for 19 hours. Adsorption result of (b) methyl orange and (c) Cu ion using different types of silica particles which were modified with AAPT. Adsorption result of (d) methyl orange using macroporous silica and (e) Cu ion using silica nanoparticles modified with AAPT according to the initial concentration of the model contaminant.

8(a)는 구형 단분산 실리카 입자를 APTES와 AAPT로 19 시간 동안 표면개질하여 비교한 FT-IR 스펙트럼을 비교한 것이다. FT-IR 분석을 수행하여 AAPT로 표면 개질한 경우 실리카 표면에 아민기의 증가는 APTES로 표면 개질한 결과와 상대적 비교를 통해 확인이 가능하였다. AAPT를 활용한 경우 Fig. 8(a)에 표시한 것처럼 1600 cm⁻¹에서의 N-H bend stretching에 의한 피크의 세기가 강해짐을 확인할 수 있으며, 이는 APTES에 비해 더 많은 아민기가 구형 단분산 실리카 입자의 표면에 형성되어 나타나는 결과로 해석

된다. Fig. 8(b)는 메틸오렌지의 초기농도가 10 mg/L일 때에 대한 결과로, 주름진 표면을 갖는 실리카 입자, 물유리로 합성한 다공질 실리카 입자, 거대기공을 갖는 실리카 입자, 그리고 구형 단분산 실리카 입자의 순서로 좋은 흡착율을 보여주었다. AAPT의 경우 APTES에 비해 더 많은 아민기를 형성할 수 있기 때문에 실리카 표면에 생성된 수많은 아민기가 표면에서 뭉치는 현상이 발생하게 되고, 이는 전하의 흐름을 방해하게 된다[29]. 따라서 주름진 표면을 갖는 실리카 입자를 제외한 두 종류의 다공질 실리카 입자에서는

기공을 통한 전하가 전달되는 과정을 방해받아 나타난 결과라고 생각된다.

Cu^{2+} 에 대한 흡착 결과인 Fig. 8(c)를 보면, 구리의 초기농도가 $5 \times 10^2 \text{ mg/L}$ 일 때 구형 단분산 실리카 입자를 제외한 3 종류의 다공질 실리카 입자들은 모두 2 시간 내에 100%의 흡착 효율을 관찰할 수 있었다. 특히 빠른 흡착속도를 보여준 거대 기공을 갖는 다공질 실리카 입자가 속이 비어있으며 거대기공을 가진 상태이므로 금속 이온의 확산을 위한 물질전달 저항이 작기 때문이라고 생각된다. 또한 APTES로 표면 개질한 결과보다 향상된 결과를 보여주는데, 이는 Table 1에 나타난 각 커플링제의 분자 구조를 통해 확인할 수 있는 것처럼 AAPTS에는 APTES 보다 더 많은 아민기가 존재하기 때문이라고 판단된다. Fig. 8(d)와 (e)는 오염 물질의 초기 농도를 변화시키며 비교한 실험 결과로, Fig. 8(d)는 메틸 오렌지의 초기 농도를 10, $1 \times 10^2 \text{ mg/L}$ 로 하고 AAPTS로 표면 개질한 거대 기공을

갖는 다공질 실리카 입자를 사용하였다. 처음 5 분 이내의 흡착 결과에서는 초기 농도가 높을 때 급격한 농도 감소를 확인할 수 있는데, 이는 실리카 입자 내부의 빈 공간과 거대 기공 때문에 많은 양의 오염물이 흡착되어 나타난 결과로 판단된다. 10 분 이후의 흡착에서는 두 결과 모두 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. Fig. 8(e)는 초기 농도가 1×10^3 , $3 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 인 구리에 대한 흡착 결과로, 표면 거칠기가 낮은 구형 단분산 실리카를 사용하였다. 초기 오염물질의 농도가 높았을 때 더 좋은 결과를 보여주었는데, 초기 농도가 낮을 때에는 평형농도에 도달하는 시간이 짧기 때문에 이후 탈착현상이 일어나며 농도가 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 타이타네이트계 커플링제인 KR 44를 사용하여 다양한 실리카 입자에 표면 개질 후 흡착 결과를 비교한 것이다. 그 중에서 Fig. 9(a)는 초기농도가 10 mg/L인 메틸오렌지에 대한 흡착 결과로, 주름진 표면을 갖는 실리카, 거대 기공을 갖는 실리카, 물유리 다공질 실리카 그리고 구형 단분산 실리카 입자 순으로 좋은 흡착 결과를 보여주었다. 이는 많은 양의 아민기가 기공을 막으며 내부로 들어오려는 메틸 오렌지의 물질 전달을 방해하며 나타나는 결과로 생각된다. Fig. 9(b)는 초기농도가 $5 \times 10^2 \text{ mg/L}$ 인 구리에 대한 흡착 결과로 구리에 대한 흡착력은 거대 기공을 갖는 실리카, 물유리 다공질 실리카와 주름진 표면을 갖는 실리카 입자 그리고 구형 단분산 실리카 입자 순으로 좋은 결과를 보여주었으며 물유리와 증류수로 제조한 실리카 입자의 경우 불안정한 흡착결과를 보여주었다. 이는 두 다공질 입자의 내부는 비어있는 상태이기 때문에 더 우수한 흡착 능력을 보여주었다고 판단된다. KR44로 표면 개질시킨 실리카 입자를 활용한 흡착 실험의 추가적인 데이터는 Supporting Information에 수록하였다.

본 연구에서 얻은 실험결과를 바탕으로 아래의 (2)식을 이용하여 흡착 효율을 계산하였으며,

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{\text{concentration after 2hours (g/ml)}}{\text{initial concentration (g/ml)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Table 1에는 본 논문에서 사용한 커플링제의 분자구조를 나타내었다. 커플링제의 분자구조에서 아민기를 더 많이 가지고 있을 경우에 실리카 표면에 더 많은 아민기를 생성할 수 있기 때문에 흡착 효율이 더 좋아질 것이라고 판단하였다.

Table 2에는 음이온성 염료인 메틸오렌지에 대한 흡착 결과를 요약하였다. APTES로 표면 개질을 진행한 실리카 입자 중 가장 우수한 흡착능을 보여주었던 거대기공을 갖는 다공질 실리카 입자에 대한 흡착효율을 확인할 수 있다. 그 중에서도 0.112 mL의 APTES를 첨가한 후 19 시간 동안 표면개질한 거대기공을 갖는 다공질 실리카 입자가 우수한 흡착효율을 보여주었으며 q_e 값은 10 mg/g으로 측정되었다.

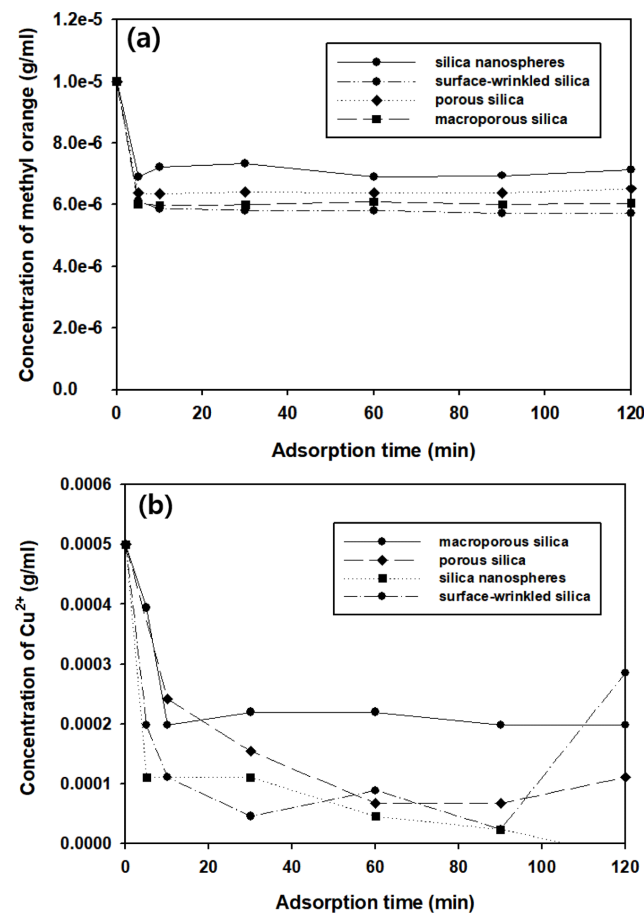


Fig. 9. Adsorption result of (a) methyl orange and (b) Cu ion using different types of silica particles which were modified with KR44.

Table 2. Adsorption efficiencies of methyl orange (APTES-treated particles)

Particle Type	Surface Modification time (hr)	Amount of APTES during Surface Treatment (mL)	Adsorption Efficiency (%)	q_e (mg/g)
Macroporous Silica	3	0.112	40.5	4.05
	19	0.056	35.8	3.58
	19	0.112	100	10
	19	0.224	41	4.1
	70	0.112	34.4	3.44

Table 3. Adsorption efficiencies of Cu ion (APTES-treated particles)

Particle Type	surface modification time (hr)	Amount of APTES during Surface Treatment (mL)	Adsorption efficiency (%)	q_e (mg/g)
Surface-Wrinkled Silica	3	0.112	77.8	15.6
	19	0.056	99.6	19.9
	19	0.112	82.2	16.4
	70	0.112	82.2	16.4

Table 4. Adsorption efficiencies of Cu ion (AAPTS-treated particles)

Particle Type	Surface Modification time (hr)	Amount of AAPTS during Surface Treatment (mL)	Adsorption Efficiency (%)	q_e (mg/g)
Silica Nanospheres	19	0.105	34.2	6.84
Porous Silica	19	0.105	100	20
Surface-Wrinkled Silica	19	0.105	100	20
Macroporous Silica	19	0.105	100	20

Table 5. Adsorption efficiencies of Cu ion (KR 44-treated particles)

Particle Type	Surface Modification time (hr)	Amount of KR 44 during Surface Treatment (g)	Adsorption Efficiency (%)	q_e (mg/g)
Silica Nanosphere	19	0.2	100	20
Porous Silica	19	0.2	77.8	15.6
Macroporous Silica	19	0.2	60.4	12.1
Surface-Wrinkled Silica	19	0.2	42.9	8.58

Table 3에는 중금속인 구리에 대한 흡착 결과를 요약하였다. 메틸 오렌지에 비하면 전체적으로 뛰어난 흡착 성능을 보여주었다. 그 중에서도 0.056 mL의 APTES를 첨가한 후 19 시간 동안 표면 개질이 수행된 주름진 표면을 갖는 실리카 입자에서 우수한 흡착 효율이 관찰되었다. 흡착제의 단위 질량당 평형 흡착량(q_e)을 계산하였을 때, 제일 우수하였던 입자의 경우 19.9 mg/g의 결과를 보여주었다.

Table 4는 AAPTS로 표면 처리를 하였을 때 구리에 대한 흡착 효율을 정리한 것이다. 많은 아민기가 생성될 수 있는 AAPTS의 분자 구조로 인해 우수한 흡착 결과를 얻었으며, 구형 단분산 실리카를 제외한 다공질 실리카 입자에서 매우 뛰어난 흡착 효율을 관찰하였다. 이는 매끄러운 표면을 가진 구형 단분산 실리카 입자와 표면이 주름지거나 기공이 존재하는 다공질 입자와의 표면 구조 및 비표면적의 차이 때문에 발생한 차이라고 여겨진다. 우수한 흡착효율을 보여주었던 세 종류의 다공질 입자의 경우 q_e 값은 20 mg/g으로 측정되었다.

Table 5는 KR 44로 표면 처리를 한 실리카 입자를 활용한 구리에 대한 흡착 효율을 계산한 것이다. 다른 커플링제와 달리 다공질 실리카 입자가 아닌 구형 단분산 실리카 입자에서 뛰어난 흡착 효율을 얻어지고 있으며 이때 q_e 는 20 mg/g의 결과값을 보여주었다. 이는 KR 44에 의해 많은 아민기가 입자 표면에 생성될 수 있으므로 기공이 존재하는 표면에서는 커플링제 분자에 의해 기공이 막혀 흡착 효율을 저하시킨 것으로 여겨진다.

메틸오렌지와 구리에 대한 흡착 효율 중에서 전반적으로 구리에 대한 흡착 효율이 더 우수하다고 판단된다. 이는 음이온 염료의 흡착에서는 실리카 표면의 실라놀 그룹과 아민 그룹이 완전히 양성화되지 않았기 때문에 입자와 음이온 사이에 비교적 약한 정전기적 인력이 존재하게 되며, 표면 개질된 실리카 입자와 구리 사이의 화학적 친화도에 비해 중간 정도의 흡착 능력을 나타내기 때문이라고 판단된다[30].

4. 결 론

본 연구에서는 메틸 오렌지 또는 Cu^{2+} 의 제거를 위해 다양한 커플링제로 표면 개질을 수행한 다양한 실리카 입자를 활용하여 상온에서 회분식 흡착 공정을 진행하였다. 구형 단분산 실리카 입자는 스토버 방식을 활용하여 합성과 동시에 커플링제로 표면개질을 진행하였으며, 세척 후 건조단계를 거쳐 분말 형태로 얻을 수 있었다. 다공질 실리카 분말의 경우 자기 조립 방식을 통해 분산중합으로 얻은 PS 입자와 TEOS를 활용하여 합성하였다. 또한 이온교환수지를 통해 얻은 물유리 정제액과 증류수 또는 PS 입자의 분산액을 활용하여 다공질 실리카 입자를 합성할 수 있었다.

가장 우수한 흡착 효율을 갖는 실리카 입자를 알아내기 위해 다양한 방법으로 합성한 실리카 입자를 사용하였으며, 메틸 오렌지와 Cu^{2+} 의 경우 대부분 큰 비표면적을 갖는 다공질 실리카 입자의 흡착 성능이 가장 뛰어남을 흡착 효율 계산을 통해 확인하였다. 음이온 염료 또는 중금속 이온은 정전기적 인력 또는 화학친화력에 의해 표면 개질된 실리카 분말에 흡착될 수 있기 때문에, Cu^{2+} 와 메틸 오렌지를 흡착 공정에 의해 제거할 수 있었다. 구형 단분산 실리카 입자의 경우 KR 44를 0.2 g (4.79×10^{-4} mol) 첨가하여 19 시간 동안 표면 개질시킨 입자의 구리에 대한 흡착 효율이 가장 우수하였다. 다공질 입자의 경우 실란 커플링제로 표면 처리된 입자의 흡착 성능이 우수하게 향상된 것을 볼 수 있었다. 구리의 경우 APTES로 표면 개질한 구형 단분산 실리카 입자를 사용하여 총 4 회의 흡착제 재활용 실험을 진행하였을 때 흡착 성능이 유지되고 있음을 확인하였다. APTES로 표면 개질을 하였을 때 메틸오렌지의 경우 거대기공을 갖는 다공질 실리카 입자가, 구리의 경우 주름진 표면을 갖는 실리카 입자가 표면 개질되었을 때 가장 우수한 흡착 효율을 관찰할 수 있었다. AAPTS를 사용하였을 때 APTES에 비해 메틸오렌지의 흡착 결과는 다소 떨어졌으나, 구리에 대한 흡착 결과에서

더 많은 아민기의 생성으로 우수한 흡착 결과가 얻어졌다. 또한 3 종류의 다공질 실리카 모두 뛰어난 흡착 효율을 보여주었다. KR 44를 활용한 경우 메틸 오렌지에서 뛰어난 흡착 효율을 관찰하지 못하였으나 구형 단분산 실리카 입자를 적용했을 때 Cu^{2+} 흡착에서 가장 뛰어난 흡착 효율을 보여주었다. 또한 흡착제의 단위 질량당 평형 흡착량(q_e)를 계산하였을 때, 100%의 흡착효율로 가장 뛰어난 흡착효율을 보여준 입자들의 경우 약 20 mg/g의 결과값을 얻을 수 있었다. 전반적으로 구형 단분산 실리카 입자에 비해 다공질 실리카 입자에서 우수한 흡착 능력을 얻을 수 있었으며, 이는 실리카 입자 기공도나 표면적의 차이 때문이라고 여겨진다. 그 중에서도 주름진 표면을 갖는 실리카 입자가 메틸 오렌지와 Cu^{2+} 흡착 결과에서 모두 평균적으로 우수한 흡착능을 보여주었다. 또한 전반적으로 메틸오렌지에 비해 구리에서 더 좋은 흡착 효율을 보여주었는데, 이는 실리카 입자와 음이온 사이에 비교적 약한 정전기적 인력이 존재함으로써 메틸오렌지에서는 중간 정도의 흡착 능력을 나타냈기 때문에 구리에 대한 흡착 결과가 더 좋았다고 판단된다. 흡착 실험을 진행하였을 때, 초기의 흡착 결과 값이 매우 급격하게 감소하는 등, 초기에 농도변화가 심하였으며, 대부분의 입자가 2 시간 내에 흡착 능력의 한계에 도달하여 농도의 변화가 거의 없어지는 것을 확인하였다. 커플링제로 표면 개질이 된 실리카 입자는 메틸 오렌지 및 Cu^{2+} 에 대한 흡착력이 향상된 것을 흡착 효율을 통해 명확하게 확인하였으며, 2 시간 내로 흡착 공정이 완료되었으므로 오염 물질의 흡착 시간이 단축될 수 있다고 예상된다. 이러한 실리카 입자는 활성탄을 대체할 수 있는 경제적인 흡착제로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국연구재단의 일반연구지원사업(No. 2021R1F1-A1047451) 및 중점연구소사업(NRF-2017R1A6-A1A03015562)과 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(2021R1F1A1047451), 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(과제번호: P0002007, 2021년 산업전문인력역량강화사업)로, 이에 감사드립니다.

Supporting Information

Additional information as noted in the text. This information is available via the Internet.

References

- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R. and Smyth, W. F., "Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **56**(1-2), 81-87(2001).
- Mittal, A. K. and Gupta, S. K., "Biosorption of Cationic Dyes by Dead Macro Fungus *Fomitopsis Carnea*: Batch Studies," *Wat. Sci. Technol.*, **34**(10), 81-87(1996).
- Fu, F. and Wang, Q., "Removal of Heavy Metal Ions from Waste Waters: A Review," *J. Environ. Manage.*, **92**(3), 407-418(2011).
- Li, Y. H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C. and Wei, B., "Competitive Adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} Ions from Aqueous Solutions by Multiwalled Carbon Nanotubes," *Carbon*, **41**(14), 2787-2792(2003).
- Ritchie, S. M. C. and Bhattacharyya, D., "Membrane-based Hybrid Processes for High Water Recovery and Selective Inorganic Pollutant Separation," *J. Haz. Mat.*, **92**(1), 21-32(2002).
- Rengaraj, S. and Moon, S. H., "Kinetics of Adsorption of Co (II) Removal from Water and Wastewater by ion Exchange Resins," *Wat. Res.*, **36**(7), 1783-1793(2002).
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L. and Sun, Y., "Sorption of Metal Cations on Layered Double Hydroxides," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **433**, 122-131(2013).
- Crini, G., "Non-conventional Low-cost Adsorbents for Dye Removal: A Review," *Bioresour. Technol.*, **97**(9), 1061-1085(2006).
- Prelo, B., Einhorn, V., Marchandea, F., Douillard, J.-M. and Zajac, J., "Bulk Hydrolysis and Solid-liquid Sorption of Heavy Metals in Multi-component Aqueous Suspensions Containing Porous Inorganic Solids: Are These Mechanisms Competitive or Cooperative?," *J. Colloid Interface Sci.*, **386**(1), 300-306(2012).
- Yusmaniar, Purwanto, A., Putri, E. A. and Rosyidah, D., "Adsorption of Pb(II) Using Silica Gel Composite From Rice Husk Ash Modified 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)-activated Carbon from Coconut Shell," *AIP Conf. Proc.*, **1823**, (2017).
- Despoina, D. A., Triantafyllidis, K. S., Lazaridis, N. K. and Matis, K. A., "Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **346**, 83-90(2009).
- Cashin, V. B., Eldridge, D. S., Yu, A. and Zhao, D., "Surface Functionalization and Manipulation of Mesoporous Silica Adsorbents for Improved Removal of Pollutants: a Review," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **4**(2), 110-128(2018).
- Walker, Peter., "Silane and Other Adhesion Promoters in Adhesive Technology," *Handbook of Adhesive Technology*, Ch10 (2003).
- Krysztalkiewicz, A., Rager, B. and Jesionowski, T., "The Effect of Surface Modification on Physicochemical Properties of Precipitated Silica," *J. Mater. Sci.*, **32**, 1333-1339(1997).
- Sun, Y., Kunc, F., Balhara, V., Coleman, B., Kodra, O., Raza, M. and Johnston, L. J., "Quantification of Amine Functional Groups on Silica Nanoparticles: A Multi-method Approach," *Nanoscale Adv.*, **1**, 1598-1607(2019).
- Yoon, H.-S., Hwang U.-Y. and Park, H.-S., "Growth of Mono-dispersed Spherical Silica Particles Prepared by Sol - Gel Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **34**(5), 636-643(1996).
- Song, S.-K., Kim, J.-H., Hwang, K.-S. and Ha, K.-R., "Spectroscopic Analysis of Silica Nanoparticles Modified with Silane Coupling Agent," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(2), 181-186(2011).
- Park, U., Park, J.-Y., Kim, J.-Y., Kim, Y.-S., Ryu, J.-H. and Won, J.-C., "Effect of Functionalized Binary Silane Coupling Agents by Hydrolysis Reaction Rate on the Adhesion Properties of 2-Layer Flexible Copper Clad Laminate," *Polymer(Korea)*, **35**(4), 302-307(2011).
- Lim, Y.-H., Kim, D. K. and Jeong, Y.-K., "Effect of Reaction Parameters on Silica Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Method," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **23**(6) 442-446(2016).
- Elkady, M. F., Hassan, H. S. and Hashim, A. M., "Evaluation of

- Synthesized Nano-Functionalized Silica Gel as Sorbent Agent for Copper Decontamination from Polluted Water,” *Jökull*, **65**(2), 390-417(2015)..
21. García, N., Benito, E., Guzmán, J., Tiemblo, P., Morales, V. and García, R. A., “Functionalization of SBA-15 by an Acid-catalyzed Approach: A Surface Characterization Study,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **106**, 129-139(2007).
22. Palos-Barba, V., Moreno-Martell, A., Hernández-Morales, V., Peza-Ledesma, C. L., Rivera-Muñoz, E. M., Nava, R. and Pawelec, B., “SBA-16 Cage-Like Porous Material Modified with APTES as an Adsorbent for Pb²⁺ Ions Removal from Aqueous Solution,” *Materials (Basel, Switzerland)*, **13**(4), 927(2020).
23. Walcarius, A., Etienne, M. and Bessiere, J., “Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 1. Amorphous Silica Gels Grafted with Amine or Thiol Groups,” *Chem. Mater.*, **14**, 2757-2766(2002).
24. Woo, Y.-H. and Choo, C.-U., “A Simulation Study on the Removal Process of the Heavy Metal Ion in Aqueous Solution by the Functionalized Silica Beads,” *Clean Technology*, **17**(2), 150-155 (2011).
25. Li, W. J., He, Z. M., Zheng, J. and Hu, Z. D., “Improved Flower Pollination Algorithm and Its Application in User Identification Across Social Networks,” *IEEE Access*, **7**, 44359-44371(2019).
26. Bois, L., Bonhommé, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G. and Tessier, F., “Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **221**, 221-230(2003).
27. Talavera-Pech, W. A., Esparza-Ruiz, A., Quintana-Owen, P., Vilchis-Nestor, A. R., Carrera-Figueiras, C. and Ávila-Ortega, A., “Effects of Different Amounts of APTES on Physicochemical and Structural Properties of Amino-functionalized MCM-41-MSNs,” *J. Solgel Sci. Technol.*, **80**, 697-708(2016).
28. Otalvaro, J. O., Avena, M. and Brigante, M., “Adsorption of Organic Pollutants by Amine Functionalized Mesoporous Silica in Aqueous Solution. Effects of pH, Ionic Strength and Some Consequences of APTES Stability,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**(5), (2019).
29. Mahtabani, A., Rytöluoto, I., Anyszka, R., He, X., Saarimäki, E., Lahti, K., Paajanen, M., Dierkes, W. and Blume, A., “On the Silica Surface Modification and Its Effect on Charge Trapping and Transport in PP-Based Dielectric Nanocomposites,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 3148-3160(2020).
30. Wu, Z., Xiang, H., Kim, T.-H., Chun, M.-S. and Lee, K.-T., “Surface Properties of Submicrometer Silica Spheres Modified with Aminopropyltriethoxysilane and Phenyltriethoxysilane,” *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 119-124(2006).

Supporting Information

다양한 커플링제로 표면 개질된 실리카들을 활용한 음이온성 염료 및 중금속의 제거

성소현 · 이민준 · 조영상[†]

한국산업기술대학교 생명화학공학과
15073 경기도 시흥시 산기대학로 237

(2021년 3월 24일 접수, 2021년 6월 17일 수정본 접수, 2021년 8월 5일 채택)

Removal of Anionic Dyes and Heavy Metal Ions Using Silica Nanospheres or Porous Silica Micro-particles Modified with Various Coupling Agents

Sohyeon Sung, Minjun Lee, and Young Sang Cho[†]

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received 24 March 2021; Received in revised form 17 June 2021; Accepted 5 August 2021)

Fig. S1은, 오염물질의 초기농도를 변화시키며 실험한 결과이다. Fig. S1(a)는 음이온 염료인 메틸오렌지에 대한 결과로, 초기 농도가 5 mg/L일 때 더 우수한 흡착능을 보였다. 오염물질의 농도가 높아질 때 흡착능이 저하되는 것으로 보아, 흡착 한계를 보여주었다고 여겨진다. Fig. S1(b)는 구리에 대한 흡착 결과로, 초기 농도가

더 낮을 때에는 시간이 지날수록 꾸준한 흡착을 보여주며 2 시간 내로 거의 완벽한 흡착 성능을 관찰하였다. 이는 KR 44로 표면 개질한 실리카의 경우 충분한 흡착 시간을 갖게 된다면 Cu^{2+} 을 충분히 흡착할 수 있는 결과라고 생각된다.

Fig. S2는 KR 44를 첨가한 후의 표면 개질 시간에 차이를 두며

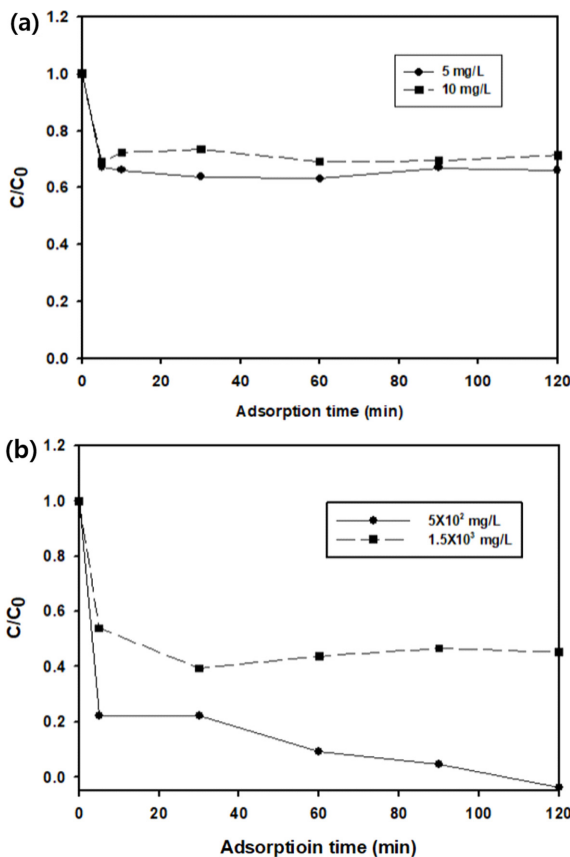


Fig. S1. Adsorption result of (a) methyl orange and (b) Cu^{2+} according to the initial concentration of the model contaminant.

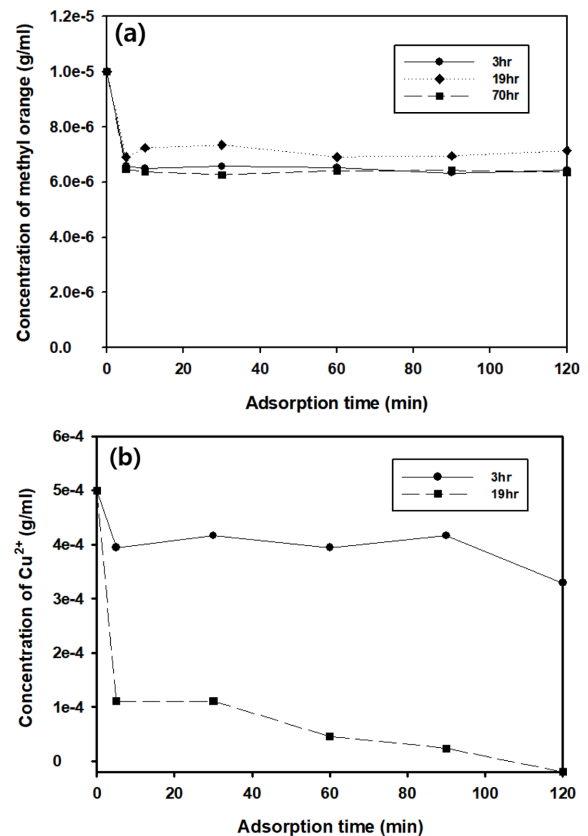


Fig. S2. Adsorption of (a) methyl orange and (b) Cu^{2+} according to surface modification time of silica nanospheres using KR 44.

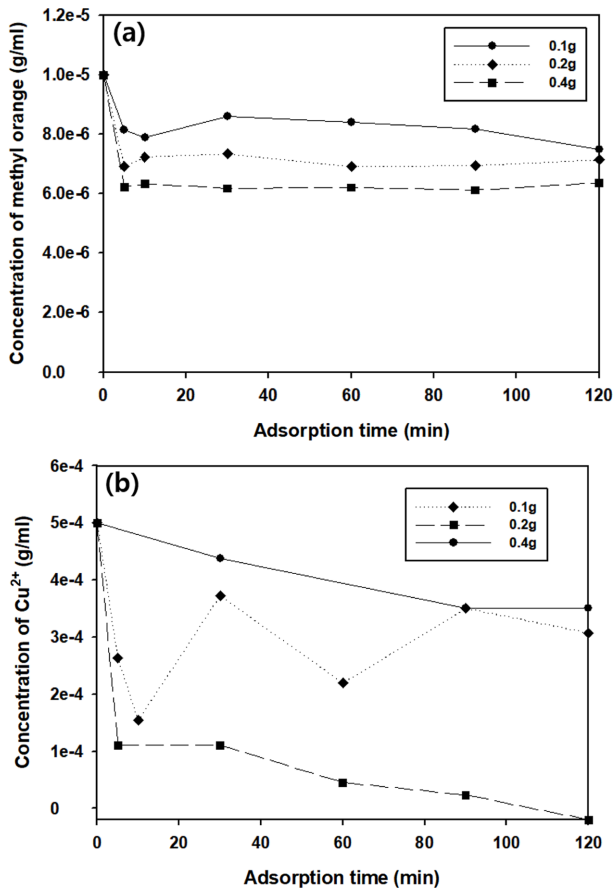


Fig. S3. Adsorption result of (a) methyl orange, (b) Cu^{2+} according to the amount of KR 44 during surface modification of silica nanospheres.

구형 단분산 실리카 입자를 흡착제로 활용하여 실험한 것으로, 메틸오렌지에 대한 결과인 Fig. S2(a)에서 70 시간, 3 시간, 19 시간 순으로 좋은 결과를 보여주었다. 3 시간과 70 시간의 경우 큰 차이는 없었으므로 실리카 표면에 양전하를 띄기 위해 3 시간이 가장 적절한 시간이었다고 판단된다. Fig. S2(b)은 구리에 대한 결과로 19 시간의 표면 개질 시간을 거쳤을 때에 우수한 흡착결과를 보여주었다. 이는 3 시간 반응으로는 충분한 아민기가 생성되기엔 부족하며 19 시간의 반응으로 아민기가 충분히 생성되었다고 판단된다.

Fig. S3은 KR 44의 양에 변화를 주며 구형 단분산 실리카 입자를 표면 개질한 후 얻은 흡착 결과이다. Fig. S3(a)는 메틸오렌지를 흡착한 결과로, 0.1 g, 0.4 g, 0.2 g 순으로 좋은 결과를 보여주었다. 이는 KR 44로 표면 개질한 샘플로 음이온 염료를 흡착시키기 위하여 2.395×10^{-4} mol이 최적의 양이라고 판단되며, 이보다 많은 커플링제가 첨가되었을 때에는 생성되는 관능기가 흡착을 방해함을 시사하는 결과로 생각된다. Fig. S3(b)는 구리에 대한 결과로 0.2 g을 첨가했을 때 가장 좋은 결과를 보여주었다. 이를 기준으로 적게 첨가했을 때에는 생성되는 아민기의 수가 부족했으며, 많이 첨가되었을 때에는 반응되지 않은 알콕시기가 형성되어 관능기가 표면에 부착되는 힘을 약화시키며 흡착효율을 저하시킨다고 판단된다[1].

References

1. Elshereksi, N. W., Ghazali, M., Muchtar, A. and Azhari, C. H., "Review of Titanate Coupling Agents and Their Application for Dental Composite Fabrication," *Dent. Mater. J.*, **36**(5), 539-552 (2017).