

## 수중 중금속이온 흡착을 위한 포스핀 기능화된 메조다공성 실리카

박성수<sup>1†</sup> · 김미라<sup>1</sup> · 오원태<sup>1</sup> · 김민재<sup>2</sup> · 손태건<sup>2</sup> · 이하민<sup>2</sup> · 장성환<sup>2</sup> · 정도준<sup>2</sup>

<sup>1</sup>동의대학교 고분자나노공학과

<sup>2</sup>부산일과학고등학교

(2024년 08월 19일 접수, 2024년 09월 05일 수정, 2024년 10월 15일 채택)

## Phosphine-Functionalized Mesoporous Silica for the Adsorption of Heavy Metal Ions in Water

Sung Soo Park<sup>1†</sup>, Mi-Ra Kim<sup>1</sup>, Weontae Oh<sup>1</sup>, Minjae Kim<sup>2</sup>, Taegeon Son<sup>2</sup>,  
Hamin Lee<sup>2</sup>, Sunghwan Jang<sup>2</sup>, Dojun Jung<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Nano Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Republic of Korea

<sup>2</sup>Busanil Science High School, Busan 49317, Republic of Korea

(Received August 06, 2024; Revised September 06, 2024; Accepted October 06, 2024)

**요약:** 본 연구에서는 실리카원으로 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 사용하고 주형으로 트리블럭 공중합체 (P123)를 사용하여 산성 조건에서 자기조립 방법과 수열합성 과정을 거쳐서 잘 배열된 육방체 구조 (p6mm)의 메조세공 배열구조를 가지는 다공성 실리카 물질 (Surfactant-extracted SBA-15)을 합성하였다. Surfactant-extracted SBA-15는 약 990 nm의 크기를 가지는 짧은 로드와 입자 모양을 보여주었다. 그리고 표면적과 세공 직경은 각각  $676 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 와  $70.2 \text{ \AA}$ 이었다. 한편, 포스트-합성방법 (post-synthesis method)을 이용하여, 메조세공 표면에 포스핀 (P)이 포함된 유기 기능기 {2-(diphenylphosphino)ethyltriethoxysilane, DPPTES}를 그래프팅 (grafting) 하였다. (DPPTES-SBA-15) DPPTES-SBA-15는 잘 배열된 이차원 메조세공 구조 (p6mm)를 가지고 짧은 로드와 입자모양을 잘 유지하였다. DPPTES-SBA-15의 표면적과 세공 직경은 각각  $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 와  $64.5 \text{ \AA}$ 으로 감소하였다. DPPTES-SBA-15를 흡착제로 사용하여 중금속 이온 흡착 연구를 수행한 결과,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  그리고  $\text{Hg}^{2+}$  중금속 이온에 대해 각각  $3.6 (749.6 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1})$ ,  $3.9 (249.2 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ g}^{-1})$ ,  $3.9 \text{ mmol g}^{-1} (773.6 \text{ mg Hg}^{2+} \text{ g}^{-1})$ 의 우수한 흡착능을 보여주었다.

**Abstract:** In this study, TEOS was used as a silica source, and a triblock copolymer (P123) was used as a template to produce mesoporous silica with a well-ordered hexagonal mesopore array (p6mm) through a self-assembly method and hydrothermal process under acidic condition. (Surfactant-extracted SBA-15). Surfactant-extracted SBA-15 showed the particle shape of a short rod with a size of approximately 990 nm. The surface area and pore diameter were  $676 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $70.2 \text{ \AA}$ , respectively. Meanwhile, 2-(diphenylphosphino)ethyltriethoxysilane (DPPTES) with phosphine atom was grafted into the mesopores using a post-synthesis method. (DPPTES-SBA-15) Mesoporous silica (DPPTES-SBA-15) modified with DPPTES had a well-ordered pore structure (p6mm) and well-maintained particle shape of short rods. The surface area and pore diameter of DPPTES-SBA-15 decreased to  $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $64.5 \text{ \AA}$ , respectively. The adsorption study on heavy metal ions was performed using DPPTES-SBA-15 as an adsorbent, and the results showed excellent adsorption capacities of  $3.6 (749.6 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1})$ ,  $3.9 (249.2 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ g}^{-1})$ , and  $3.9 \text{ mmol g}^{-1} (773.6 \text{ mg Hg}^{2+} \text{ g}^{-1})$  for  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Hg}^{2+}$  heavy metal ions, respectively.

**Keywords:** Mesoporous silica, Phosphine, Adsorption, Heavy metal ions

<sup>†</sup> Corresponding author: Sung Soo Park (pss@deu.ac.kr)

## 1. 서론

물 오염은 아마도 지구상에서 가장 심각한 문제일 것이다. 물은 지속 가능한 삶의 주요 원천일 뿐만 아니라 지구상에서 매우 중요한 분자이기도 하다. 현대는 산업화, 도시화, 인구의 급속한 증가로 인해 물은 날로 오염이 심각해지고 있다.

다양한 유기-무기 오염 물질이 천연 수자원 오염의 원인이 된다. 광산, 전자, 비료, 종이, 펄프, 정유소와 같은 여러 산업 폐기물이 천연 수자원에 버려지고 전 세계 생명체에 영향을 미친다. 여기에는 납 이온( $Pb^{2+}$ ), 수은 이온( $Hg^{2+}$ ), 카드뮴 이온( $Cd^{2+}$ ), 아연 이온( $Zn^{2+}$ ), 구리 이온( $Cu^{2+}$ ), 니켈 이온( $Ni^{2+}$ ) 등과 같은 많은 중금속이 포함되어 있으며 이것이 수질 오염의 원인이다[1]. 이러한 중금속 이온은 환경에 많은 부정적인 영향을 미친다. 중금속 이온은 생물 축적 및 분해되지 않기 때문에 인간과 식물에 여러 가지 장애와 질병을 일으킨다[1].

여러 가지 중금속 이온들 중  $Pb^{2+}$  이온은 산업 폐수에서 발견되는 가장 흔한 오염 물질 중 하나이다[2]. 인체에 존재하면 신장, 간, 신경계 및 신경 세포의 정상적인 기능에 심각한 위험을 초래할 수 있다[3,4]. 특히 독성이 높기 때문에 음용수와 표면수에서 허용되는 납 이온 함량은  $0.015 \text{ mgL}^{-1}$  미만으로 제한된다[4,5]. 이는 크롬, 비소, 니켈 또는 아연보다 낮다[6].  $Hg^{2+}$  이온은 유해 화합물 목록에서 여섯 번째 독성 화학 물질로 순위가 매겨져 수성 환경에서 매우 위험하고 편재하는 중금속 중 하나로 간주된다[7,8]. 세계 보건기구(WHO)에서는 음용수에 수은 함량을  $1.0 \mu\text{gL}^{-1}$  이하로 제한하고 있다. 플라스틱 산업, 정유소, 펄프 산업, 시멘트 산업 및 기타 다양한 산업 환경은 수은 공급원이 될 수 있다[9].  $Cu^{2+}$  이온은 세계보건기구에서 음용수에 한 제한량을  $1.0 \text{ mgL}^{-1}$  이하로 제한하고 있다[10]. 과도한  $Cu^{2+}$  이온은 간 및 신경계 질환을 초래할 수 있다[11].

현재까지, 독성 중금속 이온으로 인한 환경 오염 문제를 해결하기 위해 많은 효과적인 물 처리 및 물 매체 정화 방법이 사용되었다. 전통적으로 사용되는 추출 방법에는 막 여과[12], 이온 교환[13], 흡착[14,15], 화학 침전[16], 응집[17], 전기 투석[18], 광촉매 및 생물학적 처리[19,20]가 있다.

중금속 이온으로부터 물을 흡착 정제하는 방법은 다른 물 처리 방법에 비해 구현이 쉽고, 정제 수준이 높으며, 수익성이 높다는 여러 가지 중요한 장점이 있다. 또한 흡착 방법을 사용하면 2차 독성 부산물이 형성되지 않는다[21-25].

수용액 매체의 정화에 널리 사용되는 전통적인 흡착 물질에는 활성탄, 천연 및 합성 제올라이트, 이온 교환 수지가 있다. 이러한 물질은 다양한 정화도의 물을 생산하는 산업적 규모에서 가장 널리 사용된다[26-29].

높은 표면적( $\sim 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), 큰 세공 부피( $\sim 1.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ),

균일한 세공크기 분포( $2\sim 30 \text{ nm}$ )를 가지는 메조다공성 실리카는 다양한 바이오 분자, 유해분자, 가스분자 등의 흡착/분리, 촉매 반응, 광학, 약물 전달, 센싱 및 나노 물질 제조와 같은 분야에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있다[30-48]. 한편, 수중에 존재하는 중금속 이온의 흡착/제거 응용 분야에서 우수한 가능성을 가지는 것으로 간주된다[49-51]. 또한, 적절한 작용기를 세공표면에 도입하면 표적 금속에 대한 친화성을 개선할 수 있다[49-51]. 다양한 기능기는 직접 합성(direct synthesis)이나 포스트 그래프팅(post-grafting)을 통해 세공 표면에 존재하는 실란올( $\text{Si-OH}$ )기와 P, N, O, S 원자를 포함하는 지방족, 방향족, 거대고리 유기 기능기 등의 다양한 관능기를 갖는 분자와 반응을 통하여 도입할 수 있다[41-48].

다양한 유기 기능기가 개질된 메조다공성 실리카를 흡착제로 사용하여 중금속 이온 흡착에 관한 많은 연구가 수행되고 있다[41,49,51,52]. Tapaswi et al.은 1,4,7-triazacyclononane이 개질된 SBA-15 실리카를 흡착제(SBA-TACN)로 사용하여 수용성 혼합 금속 이온 용액( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ )에서  $\text{Cu}^{2+}$ 의 빠르고 선택적 흡착에 관한 연구 결과를 보고하였다[53]. Wei et al.은 아미노기가 개질된 메조다공성 실리카(PEI/KIT-6)를 흡착제로 이용하여 수용액 내  $\text{Cu}^{2+}$  흡착에 관한 연구 결과를 보고하였다[54]. Naowanon et al.은 아민 기능화 메조다공성 실리카 나노구( $\text{MSN-NH}_2$ )의 이중상 합성(biphasic synthesis)과  $\text{Fe}^{2+}$  및  $\text{Cu}^{2+}$  제거를 위한 응용에 관한 연구 결과를 보고하였다[55].  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 의 제거 효율은 각각 99%와 95%였다. Mane et al.은  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 를 포함하는 수용액으로부터  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\sim 190 \text{ mgg}^{-1}$ )의 선택적 흡착을 위한 메르캅토아민 그룹으로 개질된 메조다공성 실리카 흡착제 합성을 보고하였다[56]. Flores et al.은 향상된 수질 오염 물질 제거를 위한 메조다공성 실리카 기반 맞춤형 소재에 관한 연구 결과를 보고하였다[57]. 높은 표면적을 가진 메조다공성 실리카 나노입자(MSNP)와 큰 기공 직경을 가진 메조다공성 실리카(LPMS)가 제조되었고, 그 표면은 (3-아미노프로필)트리에톡시실란(APTES)과 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트(TEPIC) 작용기로 개질되었다. 개질된 메조다공성 실리카는 금속 이온( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )과 유기 염료(MB 및 MG)를 모두 제거하는 데 뛰어난 효율성을 보였다. Gupta와 Pathak은 말토덱스트린(MD)을 이용한 메조다공성 실리카의 표면 기능화로 수용액에서 선택적인 중금속 이온의 효율적인 흡착 ( $\text{Cd}^{2+}$  ( $575.53 \text{ mgg}^{-1}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $564.67 \text{ mgg}^{-1}$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $509.73 \text{ mgg}^{-1}$ ))에 관한 연구 결과를 보고하였다[1].

Gunathilake et al.은 포스포닉산(phosphonic acid)기로 개질된 메조다공성 실리카를 흡착제로 이용하여 수용액 상의  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 흡착( $272 \text{ mg of Pb}^{2+} \text{ g}^{-1}$ )을 보고하였다[58]. Lee et al.은 다양한 형태의 메조다공성 실리카, SBA-15에서 티올(-SH) 및 아민기(-NH<sub>2</sub>) 기능화가 물에서 금속 이온

(Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>)의 흡착 제거에 미치는 영향을 연구하였다[59]. 아민기가 기능화된 흡착제는 Cu<sup>2+</sup>에 대한 친화력이 더 강한 반면 티올기는 Pb<sup>2+</sup>의 흡착을 선호하였다. Zhu et al.은 마이크로파 합성법으로 제조된 메조다공성 실리카 소재를 흡착제로 이용하여 수용액 내 중금속(Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) 흡착에 관한 연구를 수행하였다[60]. Fetisova et al.은 포스포산(phosphonic acid)기로 개질된 메조다공성 실리카를 이용한 수용액으로부터 Pb<sup>2+</sup> (151.3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), Cd<sup>2+</sup> (54.0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), Dy<sup>3+</sup> (112.1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)의 흡착에 관한 연구를 수행하였다[61]. Gourmand et al.은 보완적 흡착/등온 적정 열량측정 연구를 통해 밝혀진 생체모방 메조다공성 실리카의 Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Pb<sup>2+</sup>의 경쟁적 흡착 메커니즘에 대한 연구 결과를 보고하였다[62]. 그 결과는 Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> 순으로 금속이온 친화도를 보여주었다.

Pérez-Quintanilla et al.은 2-Mercaptothiazoline이 개질된 메조다공성 실리카를 이용하여 수용액에서 Hg<sup>2+</sup> 제거에 관한 연구를 수행하였다[63]. Raji et al.은 하이브리드 ZnCl<sub>2</sub>-MCM-41 흡착제를 이용한 수용액 중 Hg<sup>2+</sup> 제거에 관한 연구 결과를 보고하였다[64]. 최대 흡착 용량은 204.1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>이었다. Li et al.은 L-시스테인이 기능화된 메조다공성 실리카의 제조, 특성화 및 고효율 수는 흡착에 관한 연구를 수행하였다[65]. He et al.은 폴리아미드 수용체로 개질된 메조다공성 실리카 나노입자를 사용하여 수용액에서 Hg<sup>2+</sup> 제거에 관한 연구를 수행하였다[66]. Zhao et al.은 티올기가 기능화된 메조다공성 실리카를 흡착제로 이용하여 쥐에서 Hg<sup>2+</sup>의 효과적인 흡착에 관한 연구를 수행하였다[67]. Idris는 메조다공성 실리카를 사용하여 수중의 Hg<sup>2+</sup>을 추출하기 위한 흡착, 운동 및 열역학 연구를 수행하였다[68]. 최근에, Moorthy et al.은 디티올 그룹이 개질된 메조다공성 실리카 흡착제를 이용하여 폐수로부터 Hg<sup>2+</sup>의 선택적 흡착에 관한 연구를 수행하였다[69].

이전의 연구에서는 유기 포스핀 그룹이 개질된 메조다공성 실리카를 이용한 금속이온 흡착제는 보고되지 않았다. 본 연구에서는, 주형으로 트리블록 공중합체(P123)와 실리카원으로 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)를 이용하여 산성 수용액 조건 하에서 수열반응을 거쳐서 메조다공성 실리카를 합성하였다. 그리고 포스트-그래프팅(Post-grafting) 방법을 이용하여 유기 포스핀 그룹을 가진 실란으로 세공의 표면을 개질하였다. 유기 포스핀 그룹이 개질된 메조다공성 실리카를 흡착제로 사용하여 다양한 중금속 이온(Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Hg<sup>2+</sup>)에 대한 우수한 흡착 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-

poly(ethylene oxide) (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>, P123, MW=5800), tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%), toluene, PbCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (98%), HgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (99%), Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (98%)은 Aldrich로부터 구매하였다. Hydrochloric acid (HCl)와 anhydrous ethanol (99%)은 Junsei Chemical로부터 구매하였다. 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilane, DPPTES, 97%)은 Gelest로부터 구매하였다. 모든 시약은 별도의 정제없이 사용하였다.

### 2.2. 특성결정

X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴은 Cu-K<sub>α</sub> radiation (λ=1.5418 Å)을 이용하여 PANalytical/X'Pert3-Powder diffractometer (40 kV, 40 mA)로 측정하였다. 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM) 관찰은 JEOL/JEM-F200으로 수행하였다. 시료 용액을 탄소박막을 입힌 구리 격자판 위에 위치시키고 200 kV의 구동 전압으로 분석하였다. 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 관찰은 Jeol (JSM-IT800)으로 수행하였다. Fourier 변환 적외선(Fourier transform-infrared, FT-IR) 스펙트럼은 Thermo Electron (Nicolet iS10) 스펙트로미터를 사용하여 얻었다. 질소 흡착/탈착 등은 곡선(N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm curve)은 Nova 4000e를 이용하여 -196 °C에서 얻었다. 시료의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. 세공 크기의 분포도는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)은 TGA N-1000를 이용하여 수행하였다. 유도결합플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)에 의한 분석은 Optima 8300 (PerkinElmer)을 이용하여 수행하였다.

### 2.3. 합성방법

#### 2.3.1. 메조다공성 실리카(SBA-15) 합성

증류수 500 g에 P123 16 g을 녹인 다음, 35% HCl 수용액 80 ml를 부가한다. 그리고 35°C에서 1시간 동안 교반한 후, Tetraethyl orthosilicate (TEOS) (98%) 36.9 ml를 천천히 가한다. 그리고 35°C에서 30분 동안 교반한 다음, 24시간 동안 교반 없이 35°C 오븐에 놓아둔다. 그 다음, 100°C에서 24시간 동안 가열한다. 생성된 침전물을 거름 방법을 통하여 수득한다. 거름을 하는 동안 증류수를 이용하여 여러 번 세척한다. 수득한 생성물을 80°C에서 24시간 동안 건조한다(As-synthesized SBA-15).

메조다공성 실리카 세공 내에 주형은 다음 과정을 거쳐서 제거되었다. 에탄올 750 ml와 염산 수용액(35%) 15 ml를 혼합한 용액에 As-synthesized SBA-15 5 g을 가한다. 그리고 60°C에서 12시간 동안 교반한다. 고체 물질을 거름 방법을 통하여 수득한다. 거름을 하는 동안 에탄올을 이용

하여 세척한다. 이와 같은 과정을 두 번 반복한다. 수득한 고체 물질을 80°C에서 12시간 동안 건조한다(Surfactant-extracted SBA-15).

2.3.2. 포스핀이 기능화된 메조다공성 실리카(DPPTES-SBA-15) 합성

Surfactant-extracted SBA-15 1.5 g을 폴리프로필렌(polypropylene) 병에 넣는다. 100°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 실온으로 식힌 후, 0.1M-DPPTES 톨루엔 용액 150 ml를 가하고 60°C에서 24시간 동안 교반한다. 그 다음, 거름 방법을 통하여 고체를 수득한다. 거름을 하는 동안 톨루엔을 이용하여 세척한다. 수득한 고체 생성물을 80°C의 건조 오븐에서 24시간 동안 건조한다(DPPTES-SBA-15).

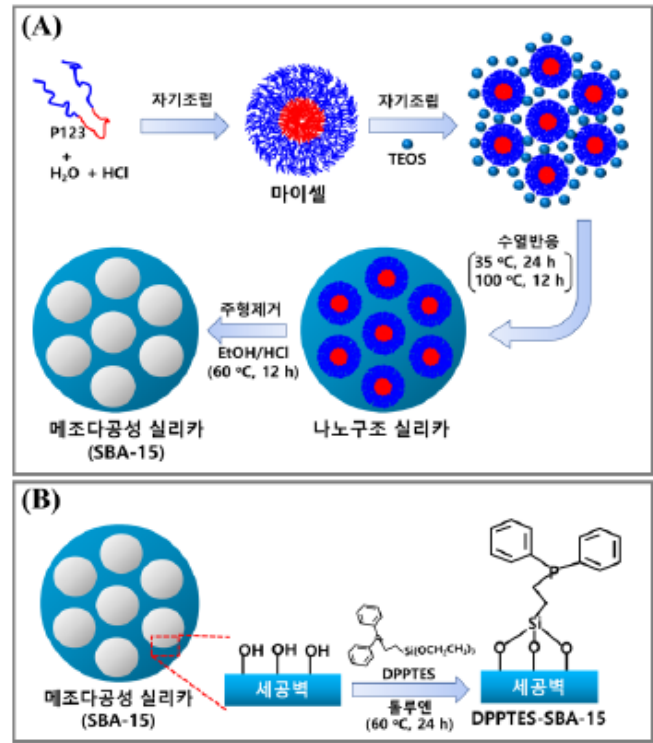
2.3.3. 수중의 중금속 이온 흡착

각각 DPPTES-SBA-15 0.05 g을 0.01 M-PbCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 20 ml, 0.01 M-HgCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 20 ml, 0.01 M-Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 20 ml에 각각 넣어준 후 실온에서 24시간 동안 교반한다. 그리고 거름 방법을 통하여 액체와 고체를 분리한다. 수용액 내 중금속 이온의 양은 유도결합플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)을 통하여 분석한다.

3. 결과 및 고찰

Scheme 1은 (A) 메조다공성 실리카(SBA-15)와 (B) DPPTES-SBA-15의 합성과정에 대한 개략도를 보여준다. Scheme 1A에서 보여주듯이, 메조다공성 실리카(SBA-15)는 트리블록 공중합체(P123)를 주형으로 사용하고 실리카 원으로 TEOS를 사용하여 산성조건에서 자기조립과 수열반응 과정을 거쳐서 합성된다. 메조세공 내 주형은 EtOH/HCl 용액을 사용하여 용매 추출법(surfactant-extraction method)으로 제거된다. 그리고 메조세공 내 포스핀을 포함하는 유기실란기는 포스트-합성방법(post-synthesis method)으로 도입할 수 있다. 세공벽에 존재하는 실란올(Si-OH) 그룹과 포스핀(P)을 포함하는 유기알콕시실란 {2-(Diphenyl-phosphino)ethyltriethoxysilane, PPTES}을 반응시켜서 얻는다(Scheme 1B).

Fig. 1은 (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15 그리고 (c) DPPTES-SBA-15의 XRD 패턴을 보여준다. (100), (110), (200)의 세 개의 특징적인 피크들과 함께 모든 시료들이 전형적인 p6mm 대칭을 갖는 이차원(2-D) 육방체 세공 배열구조를 가진다[33]. 세 시료에 대해서 각각 2θ=0.94, 1.56, 1.77 (As-synthesized SBA-15), 2θ=0.93, 1.55, 1.76 (Surfactant-extracted SBA-15), 2θ=0.95, 1.57, 1.78 (DPPTES-SBA-15)에서 특징적인 피크들



Scheme 1. Schematic illustration of the synthesis of (A) SBA-15 and (B) DPPTES-SBA-15.

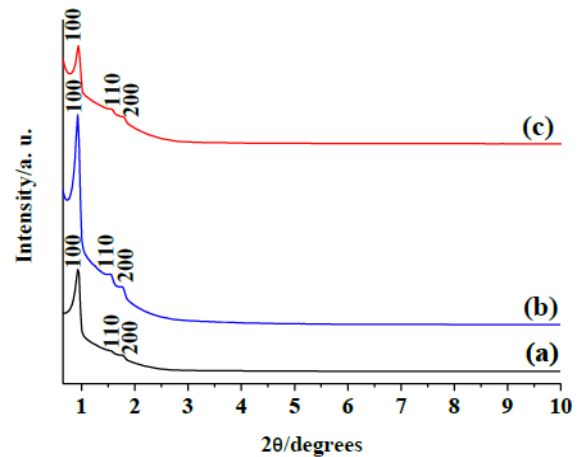
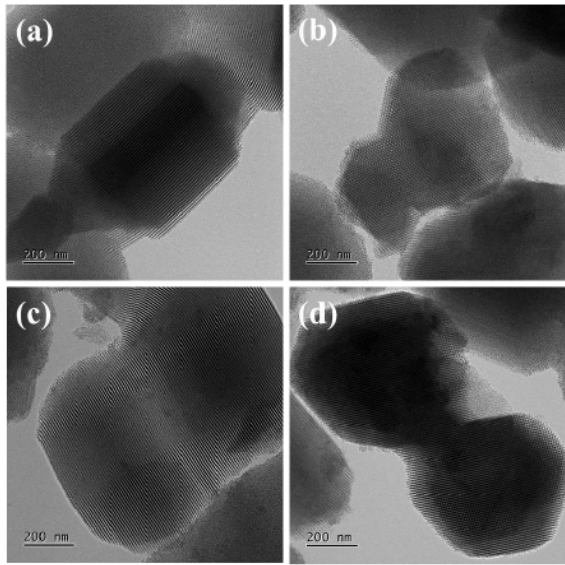


Figure 1. XRD patterns of (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15, and (c) DPPTES-SBA-15.

을 보여주었다. DPPTES-SBA-15의 XRD 패턴은 DPPTES가 메조세공 표면에 개질됨에 따라 Surfactant-extracted SBA-15와 비교하여 2θ 값이 약간 오른쪽으로 이동하였다. Surfactant-extracted SBA-15는 As-synthesized SBA-15보다 강한 XRD 피크 세기를 보여준다(Fig. 1b). 이러한 결과는 세공 내에 주형이 제거됨에 따라 세공과 세공벽 간의 대비(contrast)가 확연히 나타나기 때문이다[33]. 한편,



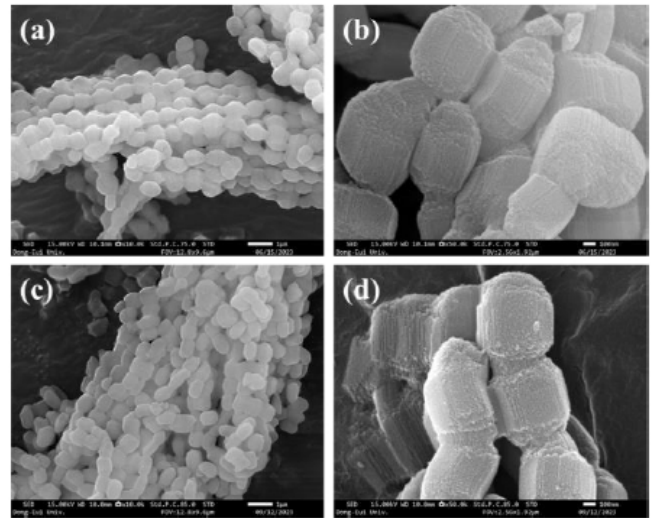
**Figure 2.** TEM images of (a,b) Surfactant-extracted SBA-15 and (c,d) DPPTES-SBA-15.

DPPTES가 기능화된 SBA-15 (DPPTES-SBA-15)는 XRD 피크의 세기가 약간 감소하였다(Fig. 1c). 이러한 결과는 DPPTES가 메조세공 표면에 개질됨에 따라 메조세공과 세공벽 간의 XRD 스펙트럼 대비(contrast)를 감소시키기 때문이다.

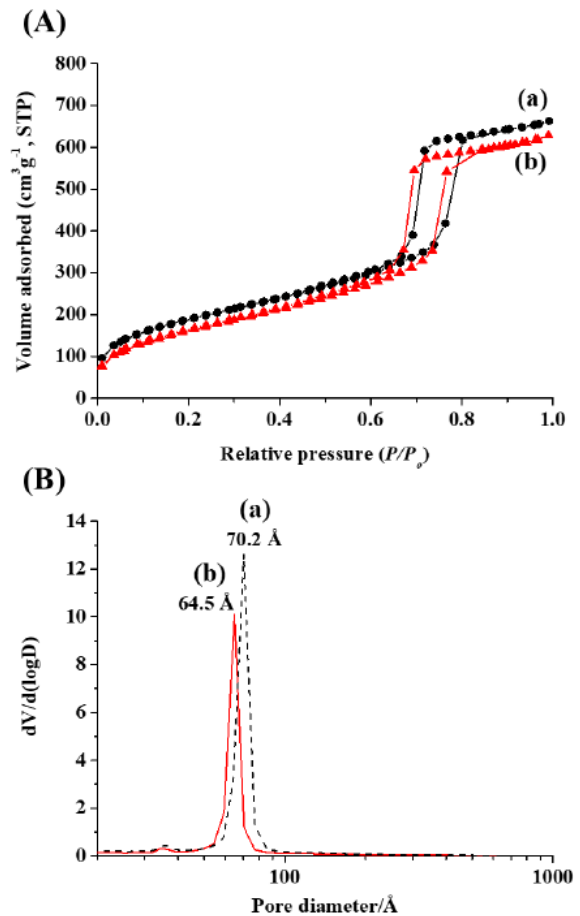
Fig. 2는 Surfactant-extracted SBA-15 (a,b)와 DPPTES-SBA-15 (c,d)의 TEM 사진들을 보여준다. 잘 배열된 전형적인 2-D 육방체 구조(p6mm)를 나타낸다. Fig. 2(a), 2(c)와 Fig. 2(b), 2(d)는 각각 (110)과 (100) 결정격자를 따라 관찰하였을 때의 투과전자 현미경 사진이다[33]. DPPTES가 개질된 후에도 메조세공 배열구조는 잘 배열된 2-D 육방체 구조를 유지하고 있음을 보여준다. 이러한 결과는 Fig. 1의 XRD 패턴의 결과에 잘 부합한다.

Fig. 3은 Surfactant-extracted SBA-15 (a,b)와 DPPTES-SBA-15 (c,d)의 SEM 사진들을 보여준다. 두 시료들은 DPPTES의 개질 전과 후에 입자 모양의 변화는 거의 없다. 이러한 입자들은 약 990 nm 크기의 짧은 로드 모양을 가진다. 이러한 결과는 Fig. 2의 TEM 사진에서 보여주는 결과와 잘 부합한다.

Fig. 4는 (a) Surfactant-extracted SBA-15와 (b) DPPTES-SBA-15의 (A) N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등은 곡선과 (B) 세공 크기 분포도를 보여준다. N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등은 곡선은 전형적인 메조다공성 실리카에서 보여주는 유형 IV 곡선에 속하며 H1 히스테리시스 루프를 나타낸다[41]. DPPTES로 개질한 SBA-15 (DPPTMS-SBA-15)는 흡착된 질소의 양이 감소하고 흡착 단계의 변곡점이 더 작은 상대 압력으로 이동하였다(Fig. 4(b)). 질소 흡착량이 감소하고 세공 크기가 감소함에 따라 상대 압력이 낮아지는 것은 메조세공 내에 DPPTES가 개

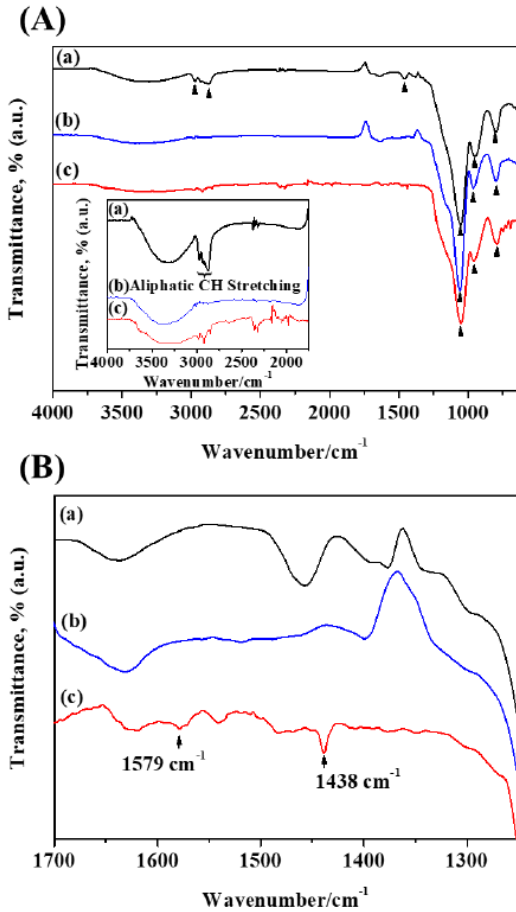


**Figure 3.** SEM images of (a,b) Surfactant-extracted SBA-15 and (c,d) DPPTES-SBA-15.



**Figure 4.** (A) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm curves and (B) pore size distributions of (a) Surfactant-extracted SBA-15 and (b) DPPTES-SBA-15.





**Figure 5.** FT-IR spectra of (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15, and (c) DPPTES-SBA-15 in the range of (A) 640-4000  $\text{cm}^{-1}$ , 1750-4000  $\text{cm}^{-1}$  (Inset in Figure 5A), and (B) 1250-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

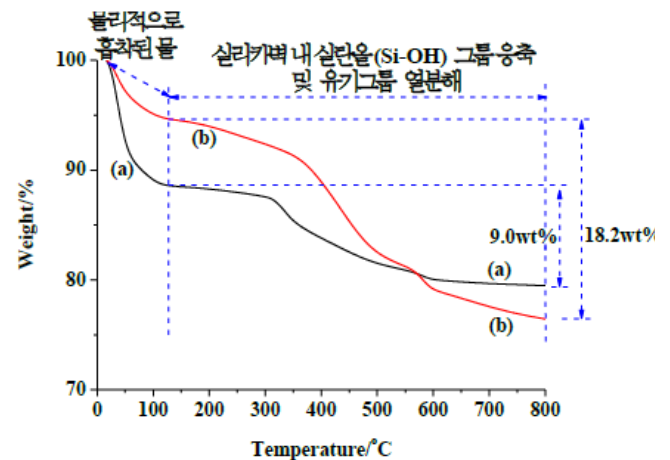
질되었기 때문이다[41]. 메조세공 내에 DPPTES로 개질한 후, 표면적과 세공 직경은 각각  $676 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 에서  $598 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 으로,  $70.2 \text{ \AA}$ 에서  $64.5 \text{ \AA}$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 메조세공 내에 DPPTES가 성공적으로 개질되었음을 나타낸다.

Fig. 5는 (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15, 그리고 (c) DPPTES-SBA-15의 (A)  $640 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1750 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  (Inset in Fig. 5A) 그리고  $1250 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  범위 파수에서 FT-IR 스펙트라를 보여준다.  $803 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1063 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 피크는 각각 Si-O의 대칭 신축 진동(symmetric stretching vibration)과 비대칭 신축 진동(asymmetric stretching vibration)에 의해 기인된다[41].  $958 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 실란올(Si-OH) 그룹의 신축진동에 의해 나타난다[41]. Surfactant-extracted SBA-15는 메조세공 내의 주형이 제거됨에 따라 지방족 C-H 신축 진동을 나타내는  $2881 \text{ cm}^{-1}$ 와  $2971 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 피크는 사라졌다 (Fig. 5Ab). 한편, DPPTES를 개질한 후 지방족 C-H 신축 진동을 나타내는  $2880 \text{ cm}^{-1}$ 와  $2970 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 피크를 나

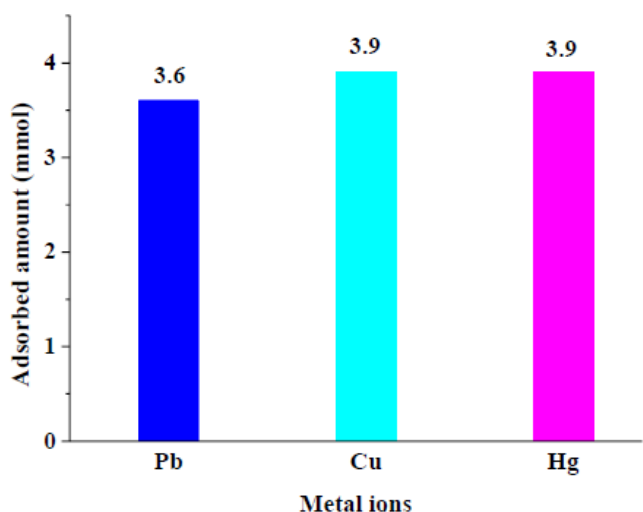
타내었다(Fig. 5Ac). 그리고 C-C 신축 진동에 의해  $1579 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 나타내었다. 한편,  $1438 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 P-CH<sub>2</sub>- 그룹의 신축 진동에 의해 나타난다[70](Fig. 5Bc). 이러한 FT-IR 스펙트라의 결과는 DPPTES가 메조세공 표면에 잘 개질되었음을 나타낸다.

Fig. 6은 (a) Surfactant-extracted SBA-15와 (b) DPPTES-SBA-15의 TGA 곡선을 보여준다. DPPTES로 개질된 DPPTES-SBA-15 시료 내에 유기 기능기의 함량을 조사하기 위하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 시료의 TGA 분석에서는 물리 흡착된 물의 탈착으로 인해  $125^\circ\text{C}$  이하에서 첫 번째 무게 손실이 나타났다(각각 Surfactant-extracted SBA-15의 경우 11.4%, DPPTES-SAB-15의 경우 5.4%). 다음 무게 감소는  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 나타났다. Surfactant-extracted SBA-15의 경우, 고온에서 물 분자를 생성하게 되는 세공벽 내에 Si-OH 그룹들의 응축반응에 기인하여 무게 감소가 나타났다. 한편 DPPTES-SBA-15의 경우, 고온에서 메조세공 벽의 유기 기능기 손실과 세공벽 내에 Si-OH 그룹들의 응축반응에 기인하여 무게 감소가 나타났다.  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 Surfactant-extracted SBA-15와 DPPTES-SAB-15의 무게 손실은 각각 9.0%, 18.2%였다.

Fig. 7은 DPPTES-SBA-15를 흡착제로 이용하여  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  중금속 이온의 흡착량을 보여준다.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ 에 대한 흡착량은 각각 3.6 ( $749.6 \text{ mgg}^{-1}$ ), 3.9 ( $249.2 \text{ mgg}^{-1}$ ), 3.9  $\text{mmolg}^{-1}$  ( $773.6 \text{ mgg}^{-1}$ )이었다. Gunathilake et al.[58]과 Widjonarko et al.[71]에 의해 보고된 연구에서 포스폰산(phosphonic acid) 그룹을 포함하는 기능기로 개질한 메조다공성 실리카를 흡착제로 이용하여  $\text{Pb}^{2+}$  흡착( $272 \text{ mgg}^{-1}$ )과  $\text{Cu}^{2+}$  흡착( $21.02 \text{ mgg}^{-1}$ ) 연구 결과보다 높은 흡착량을 보여주었다. 한편, Xiong et al.은 포스폰산이 개질된 나노실리카를 흡착제로 이용하여  $\text{Hg}^{2+}$ 의 흡착 연구 결과를



**Figure 6.** TGA curves of (a) Surfactant-extracted SBA-15 and (b) DPPTES-SBA-15.



**Figure 7.** Adsorption amount of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Hg^{2+}$  metal ions with DPPTES-SBA-15.

보고하였다[73]. 이 연구에서  $Hg^{2+}$  흡착량은  $274.3 \text{ mgg}^{-1}$ 으로 본 연구에서 얻은 흡착량( $773.6 \text{ mgg}^{-1}$ )보다 낮다. 이와 같이 이전에 보고된 연구들은 포스포산이 개질된 흡착제를 사용하여 양이온인 금속과 포스포산의 음이온 그룹 간의 정전기적 상호작용에 의한 흡착특성을 보여주었다. 반면, 본 연구에서는 디페닐을 포함하는 유기포스핀 그룹의 비공유 전자쌍과 금속이온 간의 배위결합에 의한 금속 이온 흡착특성을 보여준다. 이러한 메커니즘은 이전에 보고된 연구 결과에서, 흡착제보다 높은 중금속 이온 흡착량을 보이는 결과를 나타낼 것이다.

#### 4. 결론

잘 배열된 이차원 육방체 구조( $p6mm$ )를 가지는 메조다공성 실리카는 트리블록 공중합체(P123)를 주형으로 사용하고 실리카원으로 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)를 사용하여 산성조건에서 자기조립과 수열반응 과정을 거쳐서 합성되었다. Surfactant-extracted SBA-15 그리고 포스트-합성법(post-synthesis method)을 이용하여, 메조세공 표면에 포스핀(P)이 포함된 유기 기능기로 개질된 메조다공성 실리카(DPPTES-SBA-15)를 합성하였다. 개질된 메조다공성 실리카의 표면적과 세공 직경은 각각  $676 \text{ mgg}^{-1}$ 에서  $598 \text{ mgg}^{-1}$ 으로,  $70.2 \text{ \AA}$ 에서  $64.5 \text{ \AA}$ 로 감소하였다. DPPTES-SBA-15를 흡착제로 이용하여  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  중금속 이온의 흡착을 연구한 결과 각각  $3.6 (749.6 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ g}^{-1})$ ,  $3.9 (249.2 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ g}^{-1})$ ,  $3.9 \text{ mmol g}^{-1} (773.6 \text{ mg Hg}^{2+} \text{ g}^{-1})$ 의 우수한 흡착능을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부/한국연구재단의 지역대학 우수과학자 지원 사업(NRF-2021R1I1A3059777) 프로그램의 지원을 받아 수행되었습니다. 그리고 2023학년도 부산일과학고등학교 R&E 프로그램 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### References

1. M. Sun, B. Sun, Y. Liu, Q.-D. Shen, and S. Jiang, *Sci. Rep.*, **6**, 22368 (2016).
2. C.-G. Qian, Y.-L. Chen, P.-J. Feng, X.-Z. Xiao, M. Dong, J.-C. Yu, Q.-Y. Hu, Q.-D. Chen, and Z. Gu, *Acta Pharmacol. Sin.*, **38**, 764 (2017).
3. X. Feng, L. Liu, S. Wang, and D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2411 (2010).
4. T. Chen, W. Xu, Z. Huang, H. Peng, Z. Ke, X. Lu, Y. Yan, and R. Liu, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 3564 (2015).
5. C. Yang, S. Huang, X. Wang, and M. Wang, *Polym. Chem.*, **7**, 7455 (2016).
6. B. Muthuraj, S. Mukherjee, C. R. Patra, and P. K. Iyer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 32220 (2016).
7. N. Y. Kwon, D. Kim, G. Jang, J. H. Lee, J.-H. So, C.-H. Kim, T. H. Kim, and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1429 (2012).
8. S. Seo, J. Kim, G. Jang, D. Kim, and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 918 (2014).
9. A. Kaeser and A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.*, **22**, 2985 (2010).
10. D. Tuncel and H. V. Demir, *Nanoscale*, **2**, 484 (2010).
11. J. Pecher and S. Mecking, *Chem. Rev.*, **110**, 6260 (2010).
12. K. Li and B. Liu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1257 (2012).
13. Z. Tian, J. Yu, C. Wu, C. Szymanski, and J. D. McNeill, *Nanoscale*, **2**, 1999 (2010).
14. U. Asawapirom, F. Bulut, T. Farrell, C. Gadermaier, S. Gamerith, R. Güntner, T. Kietzke, S. Patil, T. Piok, R. Montenegro, B. Stiller, B. Tiersch, K. Landfester, E. J. W. List, D. Neher, C. Sotomayor Torres, and U. Scherf, *Macromol. Symp.*, **212**, 83 (2004).
15. J. Suk and A. Bard, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 2279 (2011).
16. C. Wu, C. Szymanski, and J. McNeill, *Langmuir*, **22**, 2956 (2006).
17. Wu, Y. Zheng, C. Szymanski, and J. D. McNeill, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1772 (2008).
18. Wu, C. Szymanski, Z. Cain, and J. D. McNeill, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **129**, 12904 (2007).
19. Wu, T. Schneider, M. Zeigler, J. Yu, P. G. Schiro, D. R. Burnham, J. D. McNeill, and D. T. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15410 (2010).
  20. C. Wu, H. Peng, Y. Jiang, and J. D. McNeill, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 14148 (2006).
  21. E. Bundgaard and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 954 (2007).
  22. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
  23. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **16**, 4556 (2024).
  24. L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, and T. Bleve-Zacheo, *Solid State Electron. Lett.*, **45**, 1479 (2001).
  25. C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, and J. McNeill, *ACS Nano*, **2**, 2415 (2008).
  26. C. Kim, S.-Y. Kim, Y. T. Lim, and T. S. Lee, *Macromol. Res.*, **25**, 572 (2017).
  27. J. Lin, S. Wang, P. Huang, Z. Wang, S. Chen, G. Niu, W. Li, J. He, D. Cui, G. Lu, X. Chen, and Z. Nie, *ACS Nano*, **7**, 5320-5329 (2013).
  28. D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, and R. K. Jain, *Nat. Rev. Cancer.*, **3**, 380-387 (2003).
  29. C. Yin, X. Zhen, Q. Fan, W. Huang, and K. Pu, *ACS Nano*, **11**, 4174 (2017).
  30. J. Yang, J. Choi, D. Bang, E. Kim, E.-K. Lim, H. Park, J.-S. Suh, K. Lee, E.-K. Kim, Y.-M. Huh, and S. Haam, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **50**, 441 (2011).
  31. L. Guo, W. Liu, G. Niu, P. Zhang, X. Zheng, Q. Jia, H. Zhang, J. Ge, and P. Wang, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 2832 (2017).
  32. J. Kim and T. S. Lee, *Small*, **14**, 1702758 (2018)
  33. C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. Muñoz Javier, H. E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig, and W. J. Parak, *Nano Lett.*, **5**, 331 (2005).
  34. N. Kurokawa, H. Yoshikawa, N. Hirota, K. Hyodo, and H. Masuhara, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1609 (2004).
  35. S. J. Lee, J. M. Lee, H.-Z. Cho, W. G. Koh, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Macromolecules*, **43**, 2484 (2010).
  36. J. Kim, J. Lee, T. S. Lee, *Nanoscale*, **12**, 2492 (2020).
  37. H. Wang, Y. Xu, T. Tsuboi, H. Xu, Y. Wu, Z. Zhang, Y. Miao, Y. Hao, X. Liu, B. Xu, and W. Huang, *Org. Electron.*, **14**, 827 (2013).
  38. S. Bourke, Y. T. Gonzalez, F. Donà, M. Panamarova, K. Suhling, U. Eggert, L. A. Dailey, P. Zammit, and M. A. Green, *RSC Adv.*, **9**, 37971 (2019).
  39. D. Kim and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 34770 (2016).
  40. Y. S. L. V. Narayana, S. Basak, M. Baumgarten, K. Müllen, and R. Chandrasekar, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5875 (2013).
  41. Y.-L. Chang, R. E. Palacios, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, and P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8906 (2008).
  42. S. Kim, K. Landfester, and C. T. J. Ferguson, *ACS Nano*, **16**, 17041 (2022).
  43. S. Kim, X. Zhou, Y. Li, Q. Yang, X. Liu, R. Graf, P. W. M. Blom, C. T. J. Ferguson, K. Landfester, *Adv. Mater.*, **36**, 2404054 (2024).