



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

은 나노입자 혹은 은 양이온을
내포하는 메르캡토프로필 작용기화
실리카 겔과 기체 메틸아यो다이드
간의 상호작용 비교

濟州大學校 大學院

化 學 科

홍 정 우

2022年 2月

은 나노입자 혹은 은 양이온을
내포하는 메르캅토프로필 작용기화
실리카 겔과 기체 메틸아이오다이드
간의 상호작용 비교

指導教授 任 喜 貞

洪 政 佑

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2022年 2月

洪政佑의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2022年 2月

Comparison of Interaction between Gaseous
CH₃I and Ag⁰ Nanoparticles or Ag⁺ Ion
Included in Mercaptopropyl Functionalized
Silica Gels.

Jeong Woo Hong

(Supervised by professor Hee-Jung Im)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Science

2022. 2

This thesis has been examined and approved.

.....
.....
.....

.....
Date

Department of Chemistry
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목차

List of Tables	i
List of Figures	i
List of Scheme	iii
Abstract	iv
I. 서론	1
II. 재료 및 방법	4
1. 실리카 겔 합성	4
1) Wet chemistry법	4
(1) GA gel 준비	4
(2) NB gel 준비	4
(3) Ion gel 준비	5
2) 전자빔 조사법	6
(1) Blank gel, Mercapto gel 준비	6
(2) Ag NP gel, Ag NP Mercapto gel 준비	6
(3) Ag ion gel, Ag ion Mercapto gel 준비	6
2. 기체 CH ₃ I 흡착 실험	7
3. 기체 CH ₃ I 실리카 겔 분석	8
1) X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectrometer) 분석	8
2) Raman 분광법(Raman spectroscopy)	8
3) 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)	9
4) 자동원소분석기(Automatic elemental analyzer, EA)	9
5) 푸리에 변환 적외선분광기(Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR)	10
6) 가스크로마토그래프-질량분석기(Gas chromatograph-mass spectrometer,	

GC-MS)	10
7) 자외선-가시광선-근적외선 분광기(UV-Vis-NIR spectrometer, UV-Vis-NIR)	11
8) 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectrometer, UV-Vis)	11
III. 결과 및 고찰	12
1. 실리카 겔의 합성 결과	12
1) Wet chemistry법	12
(1) Ag nanoparticle 용액 제조	12
(2) GA gel의 합성	15
(3) NB gel 합성	20
(4) Ion gel, Ag ion Mercapto gel, Ag ion gel 합성	25
2) 전자빔 조사법	26
(1) Ag NP gel, Ag NP Mercapto gel 합성	26
2. 기체 CH ₃ I의 실리카 겔 흡착	29
3. 실리카 겔과 기체 CH ₃ I간 상호작용 메커니즘	31
IV. 결론	40
V. 참고문헌	43

List of Tables

Table 1. EA data of GA gel , NB gel , commercial gel . (weight %)	19
Table 2. GC-MS data of amounts of gaseous CH ₃ I passed over surface of prepared silica gels. Control is the result of gaseous CH ₃ I only that passed air without any silica gels for the comparison.	30

List of Figures

Figure 1. Photo of GA gel and NB gel . (particle sizes of all the gels are sieved 200-400 mesh)	5
Figure 2. Figure of experimental set-up	7
Figure 3 . UV-Vis asorbance spectra of Ag nanoparticles solution. a) Ag nanoparticles solution used for GA gel synthesis, b) Ag nanoparticles solution used for NB gel synthesis.	13
Figure 4. a) TEM image, b) EDS spectrum of Ag nanoparticles solution used for GA gel synthesis and c) TEM image, d) EDS spectrum of Ag nanoparticles solution used for NB gel synthesis.	14
Figure 5. a) TEM image and b) EDS spectrum of GA gel and compositional maps for c) Ag.	15
Figure 6. Raman spectra of a) Commercial gel (3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel, sigma-aldrich) and b) GA gel	17
Figure 7. FT-IR spectra of a) Commercial gel	

(3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel, sigma-aldrich) and b) GA gel	18
Figure 8. a) TEM image and b) EDS spectrum of NB gel and compositional maps for c) Ag and d) Si.	20
Figure 9. Na 1s XPS spectrum of NB gel at about 1070 eV region.	22
Figure 10. Raman spectrum of NB gel	23
Figure 11. FT-IR spectrum of NB gel	24
Figure 12. Raman spectra of Ag NP Mercapto gel and Ag ion Mercapto gel	28
Figure 13. Ag 3d XPS spectra of a) Ag ion gel exposed to CH ₃ I and Ag ion Mercapto gel exposed to CH ₃ I, and b) Ag NP gel exposed to CH ₃ I and Ag NP Mercapto gel exposed to CH ₃ I.	33
Figure 14. Ag 3d XPS spectrum of GA gel	34
Figure 15. Ag 3d XPS spectrum of NB gel	35
Figure 16. Ag 3d XPS spectrum of Ion gel	36
Figure 17. Ag 3d XPS spectra of Ag NP gel exposed to CH ₃ I and Ag NP gel itself (Ag 3d data from previously published paper [12].)	37
Figure 18. Ag 3d XPS spectra of Ag NP Mercapto gel exposed to CH ₃ I and Ag NP Mercapto gel itself (Ag 3d data from previously published paper [12].)	38
Figure 19. UV-Vis-NIR spectra of Ag NP Mercapto gel exposed to CH ₃ I, Ag ion Mercapto gel exposed to CH ₃ I and commercial AgI (Silver Iodide, Aldrich, 99.999%).	39

List of scheme

Scheme 1. Comparison of interaction of gaseous CH_3I with Ag^0 nanoparticles or Ag^+ ion included in mercaptopropyl functionalized silica gels.	42
---	----

Abstract

Mercaptopropyl-functionalized silica gels including Ag^+ ions or Ag nanoparticles were prepared and were used to investigate the mechanism followed for the adsorption of gaseous CH_3I by each Ag. To determine the efficiency of the Ag nanoparticle embedment process utilized, Ag nanoparticles were embedded into the mercaptopropyl-functionalized silica gel through the wet chemistry method or through the electron beam irradiation method. The wet chemistry method facilitated the adsorption of the additives used for the synthesis of the silica gels with the Ag nanoparticles. In contrast, during the electron beam irradiation method, the ligand was cleaved by the electron beam and the cleaved ligand particles underwent reassembly, followed by the interaction of the Ag nanoparticles with the silica gel. Therefore, the wet chemistry method was found to be unsuitable owing to the presence of residual additives. The embedment of the Ag nanoparticles in the silica gel samples was confirmed through transmission electron microscopy and a change in the color of the silica gels; this was followed by exposure to gaseous CH_3I . Various spectroscopic analyses were used to investigate the chemical and physical changes associated with the interaction between the silica gels including different oxidation states of Ag and gaseous CH_3I ; X-ray photoelectron spectroscopy provided clear results. The Ag nanoparticles formed covalent bonds with the mercaptopropyl ligands, whereas the Ag^+ ions formed ionic bonds. Physisorption occurred between the Ag^+ ions and gaseous CH_3I , followed by the decomposition of the gaseous CH_3I by ultraviolet rays, resulting in the formation of AgI through an interaction between the Ag^+ ions and I^- . In contrast, the Ag

nanoparticles was maintained, which suggests that the Ag nanoparticles do not form AgI and gaseous CH₃I remains on the surface of Ag nanoparticles. This study confirmed that the mechanism through which gaseous CH₃I interacts with Ag depends on the oxidation state.

Keyword: Ag oxidation state, Covalent or Ionic bond, Gaseous CH₃I, Adsorption mechanism, ligand functionalized mesoporous silica gels

I. 서론

CH₃I는 주로 자연에서 광화학적 상호작용 혹은 생물학적 경로로 생성된다. 바다에서 유래되는 아이오딘이 유기물과 상호작용하여 생성되는 CH₃I는 물에 녹지 않아 기체 상태로 떠오르게 되고 기류에 의하여 해안가로 밀려오기 때문에 해안가에서 비교적 많은 양의 CH₃I가 검출된다 [1-2]. 지상에서는 주로 논에서 CH₃I가 생성되는데 토양의 아이오딘이 식물의 뿌리 등에서 박테리아와의 상호작용의 산물로 CH₃I를 방출한다 [3]. 예기치 못한 원전 사고에서도 방사성 CH₃I가 방출되는데 방사성 아이오딘은 짧은 반감기를 갖고 있고, 비교적 많은 양이 방출되기 때문에 민간에 특히 치명적인 특징이 있다 [4-5]. 또한 계속 문제가 되고 있는 핵연료 재처리 과정에서 다량의 방사성 아이오딘이 다양한 화학종으로 방출되는데 그중 CH₃I가 다량 함유되어 있다 [6]. 미환경보호국에 따르면 인체에 과량의 CH₃I가 흡인될 때 주로 중추신경계가 마비되는 증상이 나타나며 이로 인해 메스꺼움과 구토, 혼수 상태를 유발되고 폐와 피부에 직접적으로 자극이 가해지면 수포, 폐부종, 부종, 두드러기, 종창, 화상 등을 유발한다.

이에 따라 공기 중 기체 CH₃I를 흡착, 제거하려는 노력은 다양하게 지속되어 왔다 [7-10]. 그중에 Ag 나노입자가 침착되어있는 다공성 실리카 겔의 기체 CH₃I 흡착은 지속적으로 연구되어 온 주제 중 하나다 [9-12]. 다공성 실리카겔은 1970년대 특허출원 후 1990년대 다양한 합성법과 활용에 대한 연구가 진행되었고 다양한 분야에 응용되기 시작하였다 [13-14]. 다공성 실리카 겔은 넓은 표면적과 균일한 기공 구조를 갖고 높은 화학적, 열적 안정성을 갖는 특징이 있어 이를 이용하여 다양한 기작을 통하여 연구에 이용된다. 실리카 겔에 유기 리간드를 작용기화한 후 이 리간드를 이용하여 금속을 흡착하는 방법은 다양한 방법으로 연구되어왔고 이를 흡착제 혹은 촉매로 이용되어왔다 [15-20]. 본 연구에서 다공성 실리카 겔은 리간드가 작용기화 되고 Ag 나노입자 혹은 Ag⁺ 이온을 내포하는데 이용되었으며 기체 CH₃I 흡착의 지지체로 이용되었다. 기존의 연구에 사용되던 제올라이트보다 더 큰 기공 크기로 더 나은 흡착능을 가지며 이로 인하여 적은 양의 기체 CH₃I도 흡

착할 수 있는 장점을 갖는다 [7]. 이로 인하여 유독성 물질인 CH_3I 를 많이 사용하지 않아도 경향성을 확인하는 데에 큰 지장이 없을 것이라 여겨진다.

아이오딘은 다양한 금속과 결합하지만 특히 Ag와의 화학적 친화도가 크다. 실제로 Ag 이외에 Bi, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Pd, Sn 등 다양한 금속과 화학적 친화도를 비교하는 실험 결과 Ag가 아이오딘과 가장 큰 화학적 친화도를 보임이 증명되었다 [21]. Ag 나노입자는 고유의 특성을 이용하여 다양한 활용과 합성법이 연구되어 있다. 강한 항균작용을 이용한 활용 [22], 질환 부위, 상처에 흡수되는 성질을 이용한 약물로서의 활용 [23], 앞선 항균작용을 이용한 수중 박테리아 박멸 [24] 등 항균작용을 이용한 생명과학 분야와 높은 전도도를 이용한 전자기기, 잉크 등에도 활용된다 [25]. 그리고 Ag 나노입자는 표면 플라즈몬 공명현상으로 400 nm 영역에서 강한 흡수 피크를 나타내고 입자의 크기에 따라 흡수 피크의 위치가 이동한다. 이를 이용하여 교육용 [26] 소재로도 사용되고 특정 크기의 Ag 나노입자를 합성하기 위한 연구 또한 진행되었다 [27].

본 연구에서는 두 가지 방법으로 Ag 나노입자 침착 실리카 겔을 합성하였다. 첫째로는 가장 흔한 방법인 wet chemistry법으로 Ag 나노입자 용액을 합성한 뒤 [27-28] 실리카 겔에 침착시키는 방법이고 두 번째 방법인 전자빔 조사법은 실리카 겔이 담긴 AgNO_3 용액에 전자빔을 조사하여 Ag^+ 이온을 환원시킨 후 실리카 겔에 침착시키는 방법이며 유사한 방법으로 Ag^+ 이온 용액에 실리카 겔을 넣고 교반하여 Ag^+ 이온 코팅 실리카 겔을 합성하여 기체 CH_3I 흡착 실험에 사용하였다 [10-11]. 참고문헌 10에서 진행된 연구는 본 연구에서와는 다르게 propylethylenediamine 리간드가 실리카 겔에 작용기화되어 연구가 진행되었다. 위 연구는 본 연구와 다방면으로 비교되었다.

실리카 겔 혹은 Ag를 이용하여 기체 CH_3I 를 흡착하는 연구는 많이 진행되었지만 Ag 나노입자 혹은 Ag^+ 이온을 포함하는 실리카 겔의 기체 CH_3I 흡착량에 대한 연구가 주를 이루고 기체 CH_3I 가 실리카 겔 혹은 Ag에 흡착하는 메커니즘에 대한 연구는 부족한 실정이므로 메커니즘의 규명을 위하여 다양한 분광분석법을 이용하여 기체 CH_3I 의 Ag 내포 실리카겔 흡착 메커니즘을 규명하고자 하였다.

Ag 나노입자 용액이 제대로 합성됐는지 확인하는 방법으로는 자외선-가시광선 분광기가 사용되었다. Ag 나노입자가 용액 중에 분산되어 있을 경우 표면 플라스

몬 공명 현상으로 인하여 400-450 nm 영역에서 강한 흡광도를 보이기 때문에 [29] 이를 이용하였고 투과전자현미경을 이용하여 직접적으로 확인하는 방법을 택하는 등 두 가지의 방법을 통하여 확인하였다. Wet chemistry법의 실리카 겔 합성의 결과는 마찬가지로 투과전자현미경, 자동원소분석기, 라만분광기 등을 이용하여 분석하였고 전자빔 조사 방법으로 합성한 실리카 겔의 분석은 이전에 발표된 논문을 참고한다 [10]. 기체 CH_3I 의 흡착 여부는 기화되어 흐르는 기체 CH_3I 가 실리카 겔과 만난 후 지나간 공기를 포집하여 기체 크로마토그래피-질량분석기로 남은 기체 CH_3I 의 양을 분석하여 얼마나 흡착되었는지 비교적으로 알 수 있게 분석하였다. 기체 CH_3I 의 흡착 메커니즘은 X-선 광전자 분광기를 통해 Ag의 산화상태 변화를 통해 추론해냈으며 자외선-가시광선-근적외선 분광기가 또한 이용되었다.

II. 재료 및 방법

1. 실리카 겔 합성

1) Wet chemistry법

(1) GA gel 준비

이전에 발표된 논문을 참고하여 [27] 직경 29 nm를 갖는 Ag 나노입자 용액을 먼저 합성하였다. 1 mM AgNO_3 (silver nitrite, sigma-aldrich, 99.9999%) 750 mL를 비커에 넣고 0.6 mM 갈산 75 mL (gallic acid, sigma-aldrich, 97.5-102.5%)를 가한 후 28% NH_4OH (Wako Pure Chemical Industries, Guaranteed reagent)를 가하여 pH를 10으로 조절하였다. 준비된 용액에 3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel (sigma-aldrich, 200-400 mesh) 3.0003 g을 담그고 빛을 차단한 상태에서 18 시간 동안 상온에서 교반하여 반응한 뒤 여과, 50도에서 18시간 진공건조를 거쳐 GA gel 2.3785 g을 얻었다.

(2) NB gel 준비

이전에 발표된 논문을 참고하여 [28] 1 mM AgNO_3 380 mL를 비커에 넣고 다른 비커에 2 mmol SDS (Sodium dodecyl sulfate, sigma-aldrich, 99.0%), NaBH_4 4 mmol (Sodium borohydride, sigma-aldrich, 99%)을 380 mL 탈이온수에 녹이고 앞의 AgNO_3 용액에 뷰렛을 이용하여 30분에 걸쳐 적가한다. 적가를 마친 용액을 30분간 더 교반하면 흑갈색의 용액을 얻을 수 있고 반응을 종결한다. 얻은 용액에 3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel (sigma-aldrich, 200-400 mesh) 3.0001 g을 담그고 빛을 차단한 상태에서 18 시간 상온에서 교반하여 반응한 뒤 여과, 50도에서 18시간 진공건조를 거쳐

NB gel 2.3153 g을 얻었다.

(3) Ion gel 준비

이전에 발표된 논문을 참고하여 [10] 0.001 M AgNO₃ 용액 375 mL에 3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel (sigma-aldrich, 200-400 mesh) 3.0004 g을 담그고 빛을 차단한 상태에서 5시간 상온에서 교반하여 Ion gel 2.7810 g을 얻었다.



Figure 1. Photo of GA gel and NB gel. (particle sizes of all the gels are sieved 200-400 mesh)

2) 전자빔 조사법

(1) Blank gel, Mercapto gel 준비

Blank gel, Mercapto gel은 이전의 논문 [10] 에서 합성된 실리카 겔을 사용한다. Blank gel은 0.888 mol CH₃OH (Merck, 99.8%), 0.24 mol tetramethylorthosilicate (TMOS, Aldrich, 99%) 혼합물과 1.2 mol 탈이온수를 혼합하여 합성하였다. Mercapto gel은 Blank gel을 합성하는 과정에 0.0198 mol (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (Aldrich, 95%)를 같이 혼합하여 합성하였다. 합성된 겔들은 건조 후 180-600 μm의 크기로 체에 걸러 준비되었다.

(2) Ag NP gel, Ag NP Mercapto gel 준비

이전에 발표된 논문을 참고하여 [10] 앞서 합성된 Blank gel, Mercapto gel을 0.005 M AgNO₃을 0.2 M isopropanol (Merck, 99.7%) 용액에 담구고 0.2 MeV, 1 mA의 전자빔을 15분간 조사하여 총 조사선량을 270 kGy로 조정하여 실리카겔에 조사하였다. 이렇게 Ag 나노입자가 침착된 각 실리카 겔을 0.2 M isopropanol과 탈이온수로 세척하고 건조하여 실리카 겔을 얻었고 각 실리카 겔을 Ag NP gel, Ag NP Mercapto gel이라 한다. 합성된 겔들은 건조 후 180-600 μm의 크기로 체에 걸러 준비되었다.

(3) Ag ion gel, Ag ion Mercapto gel 준비

이전에 발표된 논문을 참고하여 [10] 앞서 합성된 Blank gel, Mercapto gel을 5 mM AgNO₃을 0.2 M isopropanol 용액에 담그고 상온에서 6시간 교반하고 0.2 M isopropanol과 탈 이온수로 세척하고 건조하여 실리카 겔을 얻었고 각 실리카 겔을 Ag ion gel, Ag ion Mercapto gel이라 한다. 합성된 겔들은 건조 후 180-600 μm의 크기로 체에 걸러 준비되었다.

2. 기체 CH₃I 흡착 실험

각 실리카 겔은 기체 CH₃I을 흡착하기 위해 0.5 g씩 3-neck flask에 준비되었다. 그리고 기체 CH₃I는 0.7 mL 액체 CH₃I (iodomethane, 99.5%)를 실온에서 기화시키고 정제된 공기와 함께 밀어주는 방식으로 실리카 겔과 상호작용하였다. 기체가 흐르는 유량은 이전에 발표된 논문의 [10] 실험에 사용한 비율을 유지하며 실리카 겔이 바람에 날려가지 않을 정도와 GC-MS 분석을 위하여 정해졌다. (정제된 기체: 2.50 L/min, 기체 CH₃I: 0.003 L/min) 흐르는 기체의 유량은 질량 유량 제어기(Mass Flow Controllers, MFCs)를 이용하여 기계적으로 일정하게 유지되었다. 3-neck flask의 실리카 겔의 표면을 지나간 기체 혼합물은 GC-MS 분석을 위해 Tenax-TA tube (Supelco, 60/80 mesh, stainless steel TD tube)에 펌프 (Sibata minipump)를 이용하여 0.1 L/min의 유량으로 흡착되었다. 실험 설정의 모식도는 아래에 묘사되었다 (Figure 2).

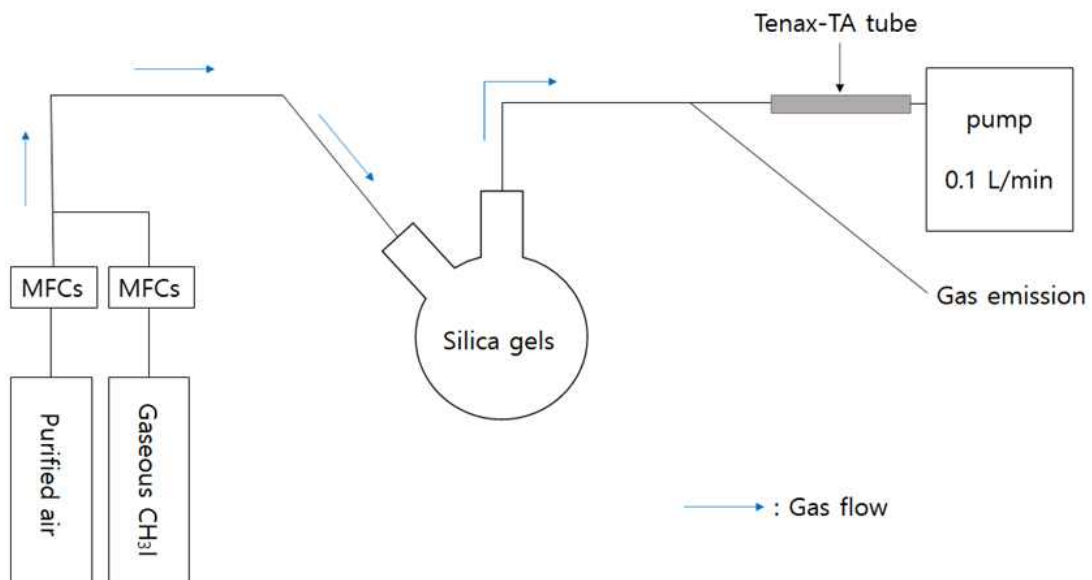


Figure 2. Figure of experimental set-up

3. 기체 CH₃I 흡착 실리카 겔 분석

1) X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

실리카 겔의 은과 흡착된 기체 CH₃I의 화학적 거동을 분석하기 위해 충남대학교 공동실험실습관의 XPS (MultiLab 2000, Thermo Scientific K-Alpha+ XPS Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. XPS는 시료 표면에 X-선이 조사될 때 광전효과에 의하여 방출되는 최외각 전자의 운동에너지를 측정하고 특정 결합 에너지에서 검출된 전자의 개수로 스펙트럼을 나타낸다. 튕겨져 나간 전자의 운동에너지는 원래 위치의 결합력의 크기에 대한 정보를 품고 있어 물질의 조성 및 결합 상태, 산화 상태 등의 정보를 얻을 수 있으며 시료의 표면 분석에 특화되어 있다 [30]. 공기에 노출된 모든 시료는 표면의 오염에 의한 탄소 피크가 생성되고 이는 검정에 이용된다 [31]. 본 논문에서는 C 1s를 284.8 eV로 검정하여 분석하였다.

2) Raman 분광법(Raman spectroscopy)

내부 물질의 존재를 알아보기 위해 Raman spectroscopy를 이용하여 분석하였다. 제주대학교 공동실험실습관의 Micro Raman Spectrometer System (FT-Raman, HORIBA, LABRAM HR EV)을 이용하여 분석하였다. 시료를 통과하며 생기는 전자기 복사선의 라만 산란을 이용하여 물질의 다양한 상태와 정보를 얻는 분광법이다 [32]. 본 연구에서는 적외선 분광법에서는 잘 검출되지 않는 황에 관련한 정보를 얻기 위하여 이용되었다. 사용된 레이저 여기 광원은 Ar laser로 514 nm 파장의 레이저를 사용하여 시료를 투과시키고 라만 산란을 유도하였다. 분석 전 실리콘 판(silicon wafer)을 이용하여 520 cm⁻¹로 검정하여 분석하였다. 해상도는 1800 groove/mm로 10초간 2회 측정하여 결과를 얻었고 시료 표면을 확대하는 현미경은 10 배율로 분석하였다.

3) 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)

시료 표면의 화학적 조성과 Ag 나노입자 합성 및 실리카 겔 침착의 여부를 관찰하기 위하여 TEM을 이용하여 분석하였다. 제주대학교 공동실험실습관의 TEM (FEI, Talos F200X G2)과 연결된 STEM의 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 이용하여 표면분석을 시행하였다. Cu 그리드를 사용하여 시료를 취하여 측정하였다. 200 kV의 에너지를 갖는 전자빔을 이용하여 분석하였고 배율은 SA 36000 (200 nm)로 분석하였다. TEM은 주사 전자 현미경과는 다르게 시료와 상호작용한 후 튕겨나가지 않고 산란하며 변환된 전자를 포집하여 우리가 눈으로 볼 수 있는 이미지로 나타낸다. TEM은 시료를 나노 크기로 확대하여 눈으로 직접 확인할 수 있게 해주며 이를 통하여 입자의 크기, 결정형의 모양 등을 확인할 수 있게 이미지화할 수 있다. [33]. 본 연구에서는 Ag 나노입자의 크기와 실리카 겔의 성공적 Ag 나노입자 침착을 관찰하기 위해 사용되었다.

4) 자동원소분석기(Automatic elemental analyzer, EA)

시료 내부의 Ag 나노입자 용액 합성 과정에서 첨가되는 유기 원소의 잔류량을 분석하기 위해 충남대학교 공동실험실습관의 EA(Thermo Fisher Scientific, FLASH 2000)을 이용하였다. 유기화합물의 주성분인 C, H, N, S, O의 질량비를 분석하는 장비로 시료를 고온(1800 °C)으로 가열해 원소들을 각각 기화시키고 GC 컬럼을 통과시킨 후 TCD 검출기를 이용하여 각각을 정량, 정성 분석한다. 각각 검출된 원소들의 양을 동일한 시료의 양으로 검정하고 C의 양을 1로 설정한 후 질량비로 나타내어 분석에 이용하였다.

5) 푸리에 변환 적외선분광기(Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR)

시료 내부의 원소들의 결합 상태를 관찰하기 위해 제주대학교 공동실험실습관의 FT-IR (Bruker, Alpha II)에 다이아몬드 ATR 결정을 장착하여 분석하였다. 적외선 분광법은 물질의 구조 결정, 작용기의 종류 등의 정보를 관찰할 수 있는 분광분석법으로 화학뿐 아니라 여러 분야에 널리 사용되고 있는 분광분석법이다 [34]. 따라서 실리카 내부의 작용기와 wet chemistry법으로 합성한 실리카 겔 내부에 남아있는 잔여물의 존재를 관찰하기 위해 적외선 분광법을 이용하였다. 스펙트럼은 투과 모드로 구했으며, 400 cm^{-1} 부터 4000 cm^{-1} 영역에 걸쳐 수집되었다. resolution은 4 cm^{-1} 로 스캔 횟수는 24번으로 하였다.

6) 가스크로마토그래프-질량분석기(Gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)

기체 CH_3I 가 실리카 겔에 성공적으로 흡착되었는지 나타내기 위하여 제주대학교 공동실험실습관의 GC-MS (Shimadzu, QP2010Plus)를 이용하여 분석하였다. Tenax-TA tube를 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 로 두 번 가열하여 세척하고 minipump를 이용하여 0.1 L/min 의 유량으로 공기를 흡착하였다. 공기가 흡착된 Tenax-TA tube를 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하여 탈착시키고 transfer, valve를 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 로 하여 시료를 취한다. 이렇게 취한 시료 중 1%만 컬럼(Agilent, HP-5MS UI, length 60 m, diameter 0.250 mm, film 0.25 μm)에 들어가게 된다. 오븐은 시작 온도 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 승온 온도를 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 로 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 상승시켜 분석하였다. Ion source의 온도는 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 로 검출기의 전압은 0.2 kV 로 사용하였다.

7) 자외선-가시광선-근적외선 분광기(UV-Vis-NIR spectrometer, UV-Vis-NIR)

고체 상태 실리카 겔의 자외선-가시광선-근적외선 흡광도를 알아보기 위해 제주테크노파크 용암해수사업단지의 UV-Vis-NIR (Shimadzu, UV-3600Plus)를 이용하여 분석하였다. 고체 셀 홀더를 사용하여 고체 시료를 측정하였고 BaSO₄를 고체 셀 홀더에 취하여 reference cell로 사용하였으며 reflection mode로 측정하였다. Silt width는 5 nm이며 200 nm - 1700 nm의 스펙트럼을 얻었다. Grating 교환 파장은 720 nm, 광원 교환 파장은 310 nm로 설정하여 스펙트럼을 얻었다.

8) 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectrometer, UV-Vis)

Ag 나노입자 용액의 흡광도를 측정하기 위해 UV-Vis (Perkin-Elmer, Lambda 365)를 이용하여 분석하였다. Ag 나노입자는 표면 플라즈몬 공명이라는 현상을 통해 400-450 nm 영역에서 강한 흡수 피크를 나타내는데 [29] 이를 통해 Ag 나노입자의 성공적인 합성을 규명하기 위하여 10 mm 길이의 석영 셀 (Hellma, PRECISION CELLS)에 시료를 부피비로 탈 이온수에 1:9로 희석하여 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 실리카 겔의 합성 결과

1) Wet chemistry법

(1) Ag nanoparticle 용액 제조

Wet chemistry법으로 제조한 Ag 나노입자 용액의 제조 결과를 다양한 분광분석법으로 분석하였다. Ag 나노입자 용액은 약 400 nm 영역에서 앞서 언급한 표면 플라즈몬 공명 현상에 의하여 강한 흡광도를 보이고 [29] 이를 이용하여 Ag 나노입자의 생성 여부를 관찰하였다(Figure 3). **Ag NP (gallic acid) solution**의 경우 414 nm, **Ag NP (NaBH₄) solution**의 경우 391 nm에서 강한 흡수 피크를 보이며 성공적으로 Ag 나노입자 용액을 합성했음이 증명되었다. 더 명확한 확인을 위하여 TEM 분석을 진행하였는데 마찬가지로 성공적인 Ag 나노입자의 합성 결과를 보였다 (Figure 4). 그리고 Figure. 4d에서 Na과 S가 검출되었는데 이는 계면활성제와 환원제에서 유래된 원소이다.

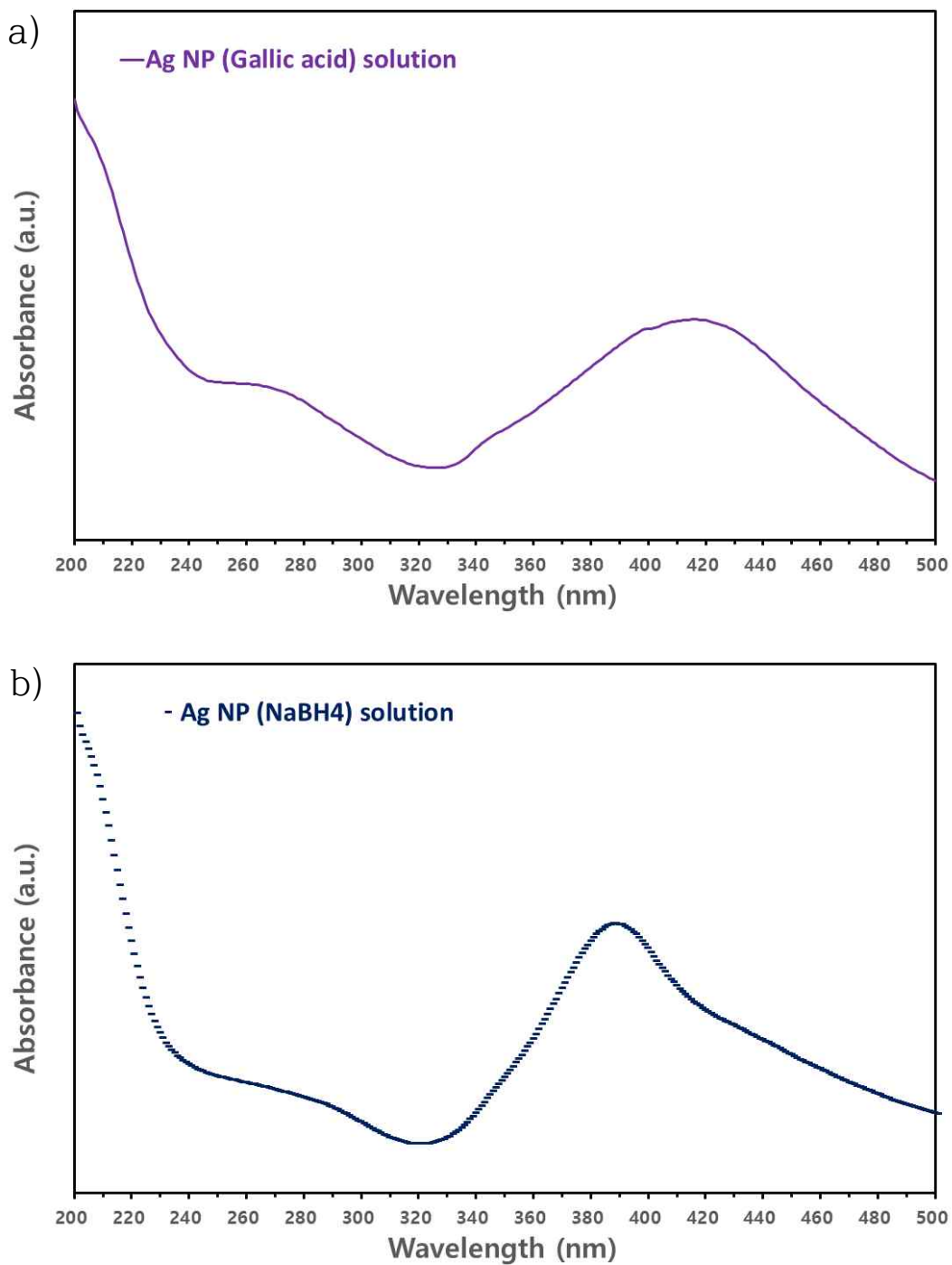


Figure 3. UV-Vis absorbance spectra of Ag nanoparticles solution. a) Ag nanoparticles solution used for GA gel synthesis, b) Ag nanoparticles solution used for NB gel synthesis.

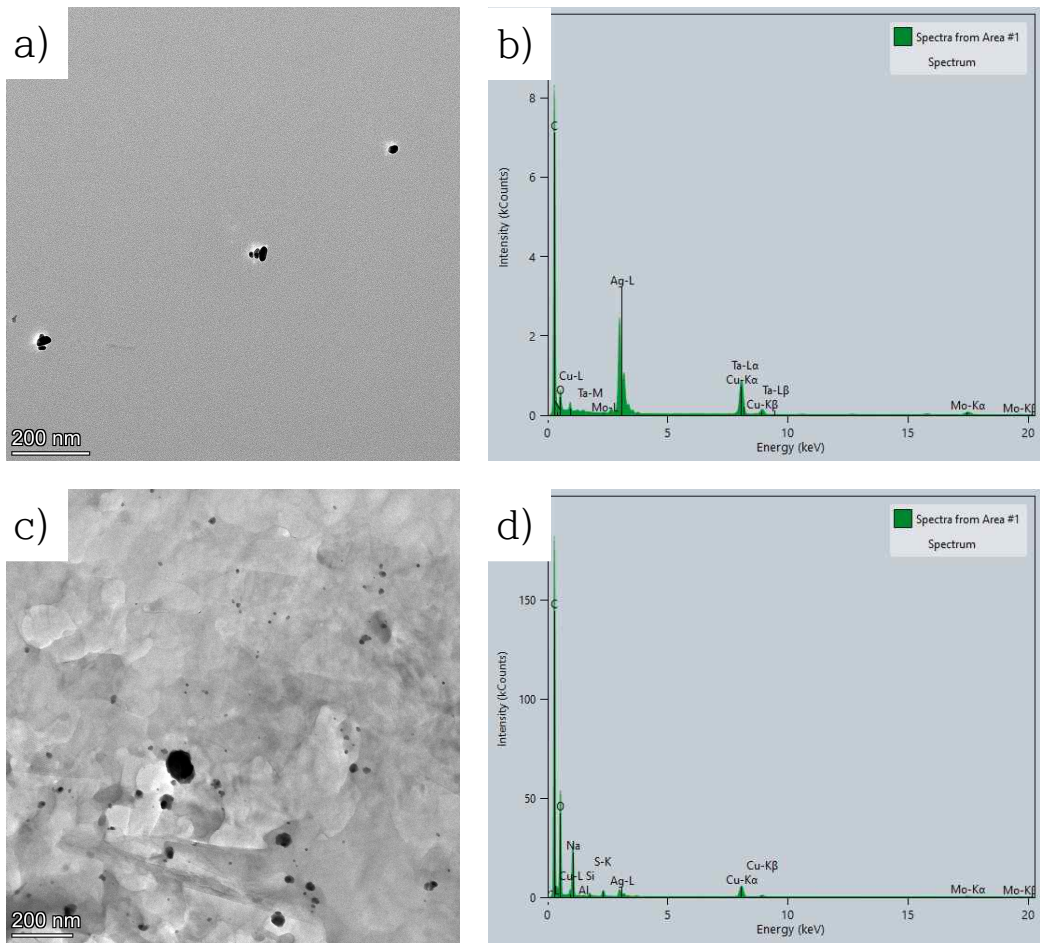


Figure 4. a) TEM image and b) EDS spectrum of Ag nanoparticles solution used for **GA gel** synthesis. c) TEM image and d) EDS spectrum of Ag nanoparticles solution used for **NB gel** synthesis.

(2) GA gel의 합성

앞서 제조한 용액에 mercaptopropyl 리간드 작용기화 실리카 겔을 담가 장시간 교반하여 Ag nanoparticle 침착 실리카 겔을 합성하였다. 그중 Gallic acid와 암모니아를 첨가물로 사용하여 계면활성제가 없는 Ag 나노입자 용액을 이용하여 GA gel을 합성하였다. TEM, EDS 분석 결과 Ag 나노입자가 실리카 겔 내부에 성공적으로 침착되었음이 관찰되었다 (Figure 5).

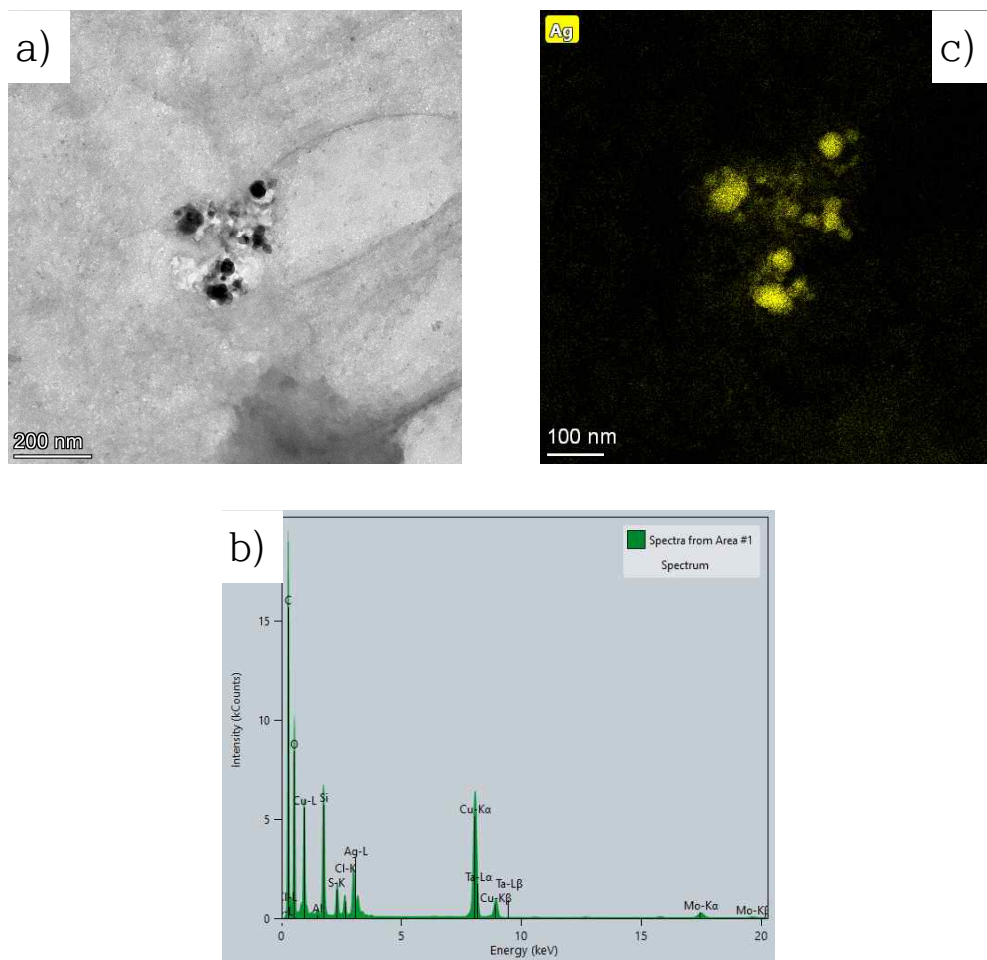


Figure 5. a) TEM image and b) EDS spectrum of GA gel and compositional maps for c) Ag.

EDS 분석 결과 실리카 겔에서 유래된 S, Si 피크와 Ag 나노입자 용액에서 유래된 Ag 피크가 관찰되었다 (Figure 5b). 또한 compositional map을 이용하여 TEM image에 보이는 검은색 둥근 입자가 Ag 나노입자 임이 나타나 (Figure 5c) Ag 나노입자의 실리카 겔 침착의 성공을 확인하였다. 또한 Raman spectrum에서도 같은 경향이 나타났다. Raman spectrum에서는 mercapto기(-SH)의 피크가 2570 cm^{-1} 영역에서 뚜렷하게 나타나는 특징이 있는데 [35] 반응 전 상용 실리카 겔에서 나타나는 -SH의 피크가 반응 후 피크가 감소하는 경향이 관찰되었다 (Figure 6). 또한 Ag-S-C 피크가 230 cm^{-1} 영역에서 나타나며 [36] Ag 나노입자가 -SH에 접근하여 수소와 치환되며 황과 공유결합 함이 [37-41] 증명되었다.

FT-IR에 ATR 결정을 장착하여 얻은 투과 스펙트럼 결과 1558 cm^{-1} 영역에서 피크가 증가하는 경향이 보이며 (Figure 7) 이는 Ag 나노입자 용액 합성 중 첨가된 암모니아 용액으로부터 유래된 것으로 EA 데이터 표 (Table. 1)에서 Nitrogen 원소 중량비의 증가로 뒷받침할 수 있는데 NB gel의 경우에 Nitrogen이 실리카 겔 내부에서 검출되지 않음으로써 증명된다.

요약하자면 Ag는 실리카 내부의 mercaptopropyl 리간드와 공유결합을 형성하며 침착되고 이는 Raman spectrum, TEM을 통해서 알 수 있다. 하지만 Ag 나노입자 용액을 합성하기 위해 첨가하는 암모니아 성분이 실리카 겔 내부에 잔류함이 증명되었고 이는 FT-IR의 피크 증가와 EA 분석 결과로 증명되었다.

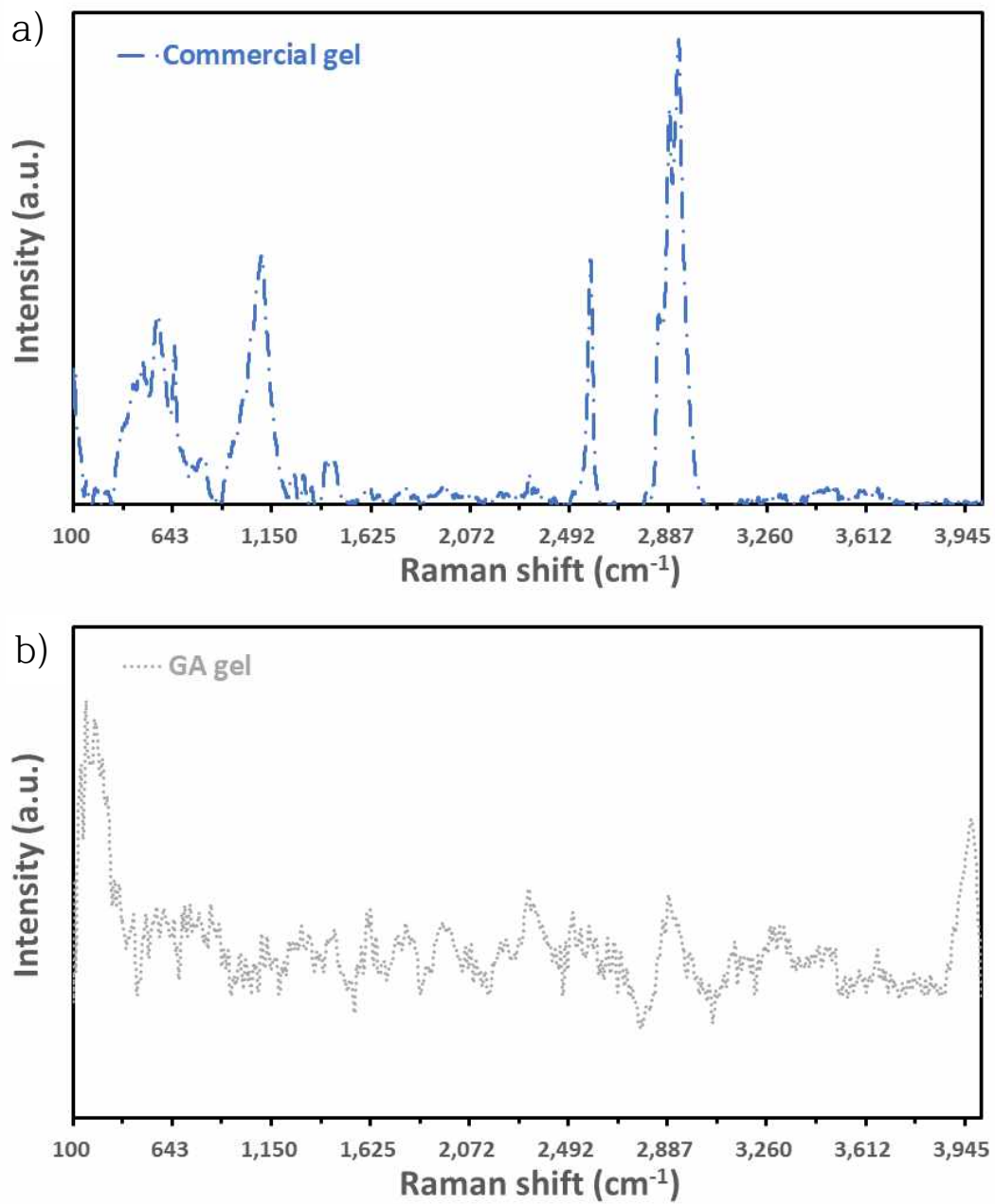


Figure 6. Raman spectra of a) Commercial silica gel (3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel, sigma-aldrich) and b) GA gel.

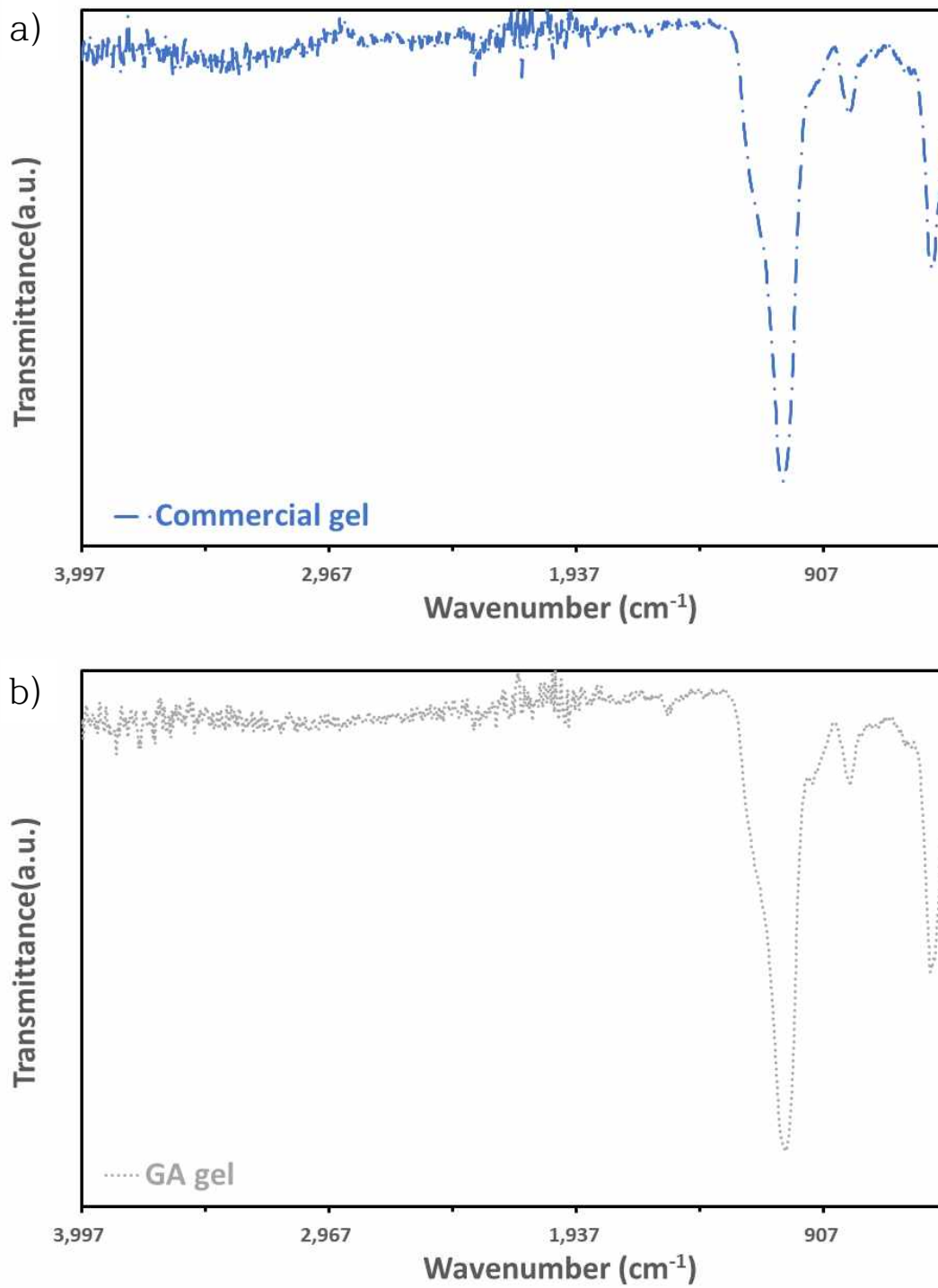


Figure 7. FT-IR spectra of a) Commercial gel (3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel, sigma-aldrich) and b) GA gel.

Table 1. EA data of GA gel, NB gel, Commercial gel. (weight %)

GA gel				
Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur	Oxygen
0.154353	1	0.213923	0.515617	0.36977

NB gel				
Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur	Oxygen
0	1	0.218822	0.51189	0.377481

Commercial gel				
Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur	Oxygen
0.081455	1	0.206481	0.628353	0.334586

(3) NB gel의 합성

앞서 제조한 용액에 mercaptopropyl 리간드 작용기화 실리카 겔을 담가 장시간 교반하여 Ag nanoparticle 침착 실리카 겔을 합성하였다. 그중 NaBH₄가 환원제로, SDS가 계면활성제로 작용하여 합성한 Ag 나노입자 용액을 사용하여 NB gel을 합성하였다. TEM, EDS 분석 결과 Ag 나노입자가 실리카 겔 내부에 성공적으로 침착되었음이 관찰되었다 (Figure 8).

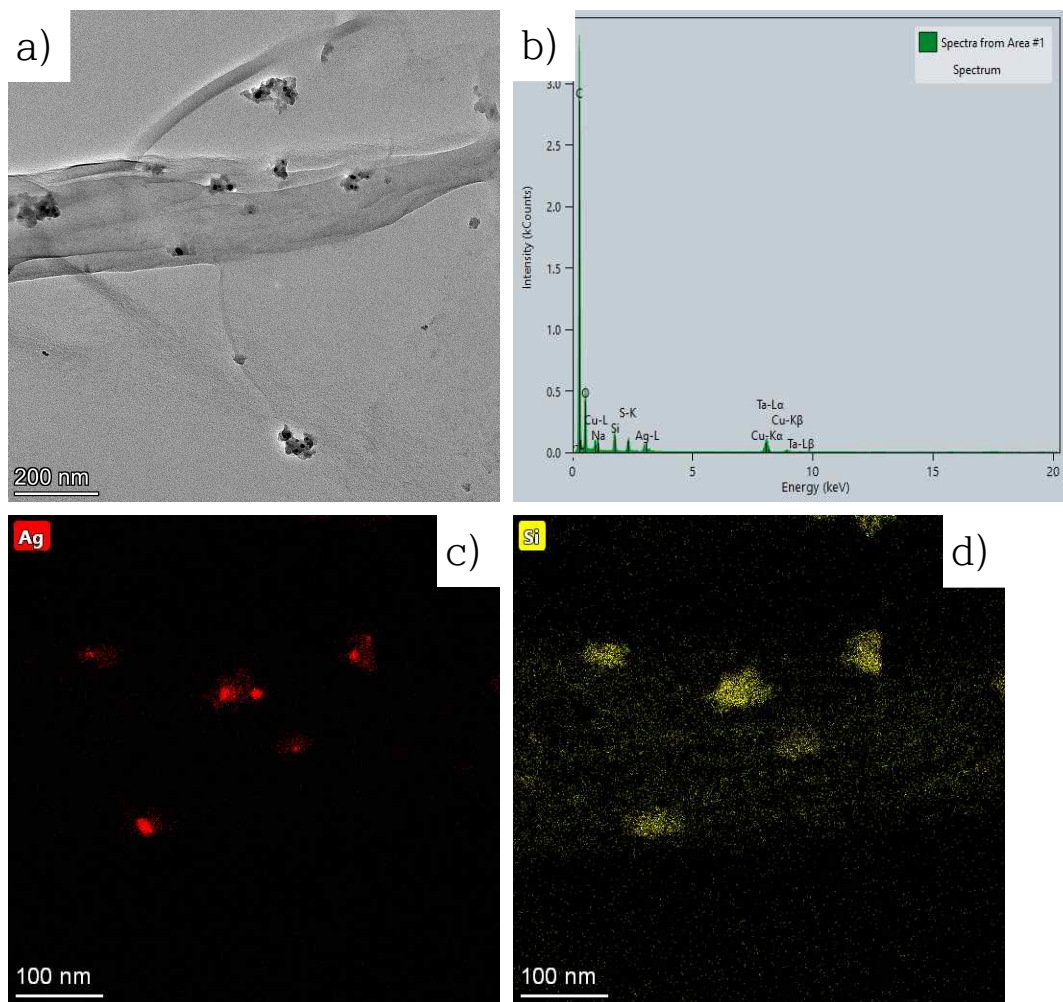


Figure 8. a) TEM image and b) EDS spectrum of NB gel and compositional maps for c) Ag and d) Si.

EDS 분석 결과 실리카 겔로부터 유래된 S, Si 피크가 검출되었고 Ag의 피크가 또한 검출되었다. 하지만 환원제와 계면활성제로부터 유래된 Na의 피크가 또한 검출되었으며 이는 Ag가 결합해야 될 자리를 차지하여 의도했던 Ag 나노입자 침착에 방해 작용을 할 것이라 예상되고 이 결과는 XPS Na 1S spectrum에서도 Na가 검출되는 것으로도 나타났다 (Figure 9).

GA gel의 경우와는 차이가 있는데 우선 650 cm^{-1} 영역 피크의 감소가 발견되었고 2570 cm^{-1} 영역 피크의 감소가 크게 발견되지 않았다 (Figure 10). 이는 Ag 나노입자가 mercaptopropyl 리간드에서 유래된 황과 직접적 결합을 하는 것이 우선적으로 일어나는 것이 아니라 물리적으로 흡착하는 것으로 추정되며 이는 Ag 나노입자 표면을 둘러싸고 있는 계면활성제의 영향으로 여겨진다. 그리고 FT-IR 결과 상용 실리카 겔과는 다르게 여러 피크가 증가하는 경향을 보이고 (Figure 11) 이는 계면활성제와 환원제로부터 유래된 다양한 화학종 들이 실리카 겔에 Ag 나노입자와 함께 흡착됨을 나타낸다. 의도한 대로 mercaptopropyl 리간드 유래 황과 Ag 나노입자의 상호작용을 한 GA gel과 달리 NB gel은 황과 Ag 나노입자 간 결합이 주로 형성되지 않으며 계면활성제의 방해로 받아 다른 메커니즘으로 실리카 겔에 침착 됨이 나타났다. 이는 의도한 바와 다르며 실험에 사용되는 목적에 합당하지 않다 여겨진다.

Wet chemistry법은 기존에 실리카 겔에 은 나노입자를 침착시키는 보편적이고 가장 간단한 방법이지만 [42-44] 위와 같이 첨가물이 발생시키는 의도치 않은 화학적 거동과 이로 인하여 생기는 의도치 않은 합성 결과가 이 방법에 대한 단점으로 작용하기 때문에 다른 방법에 대한 연구가 후행되어야 한다고 여겨진다.

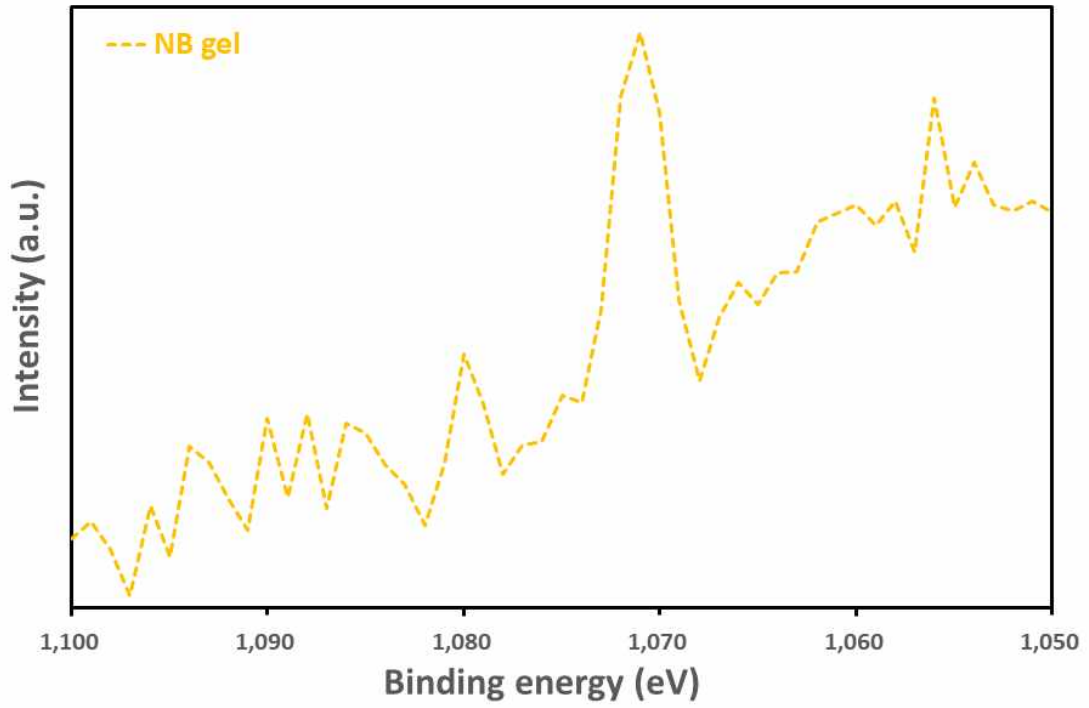


Figure 9. Na 1s XPS spectrum of NB gel at about 1070 eV region.

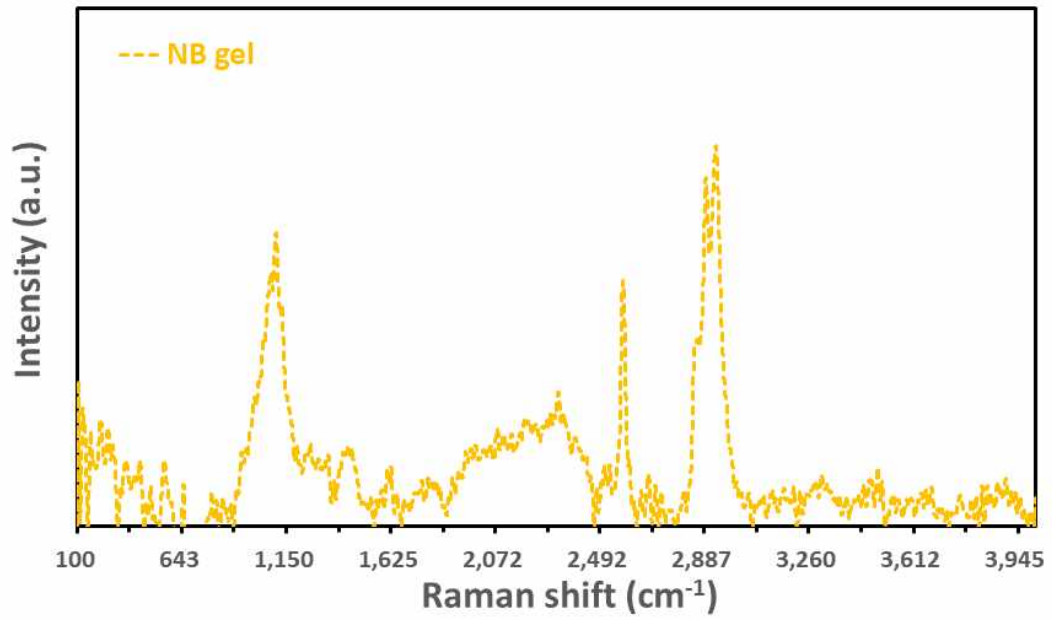


Figure 10. Raman spectrum of NB gel.

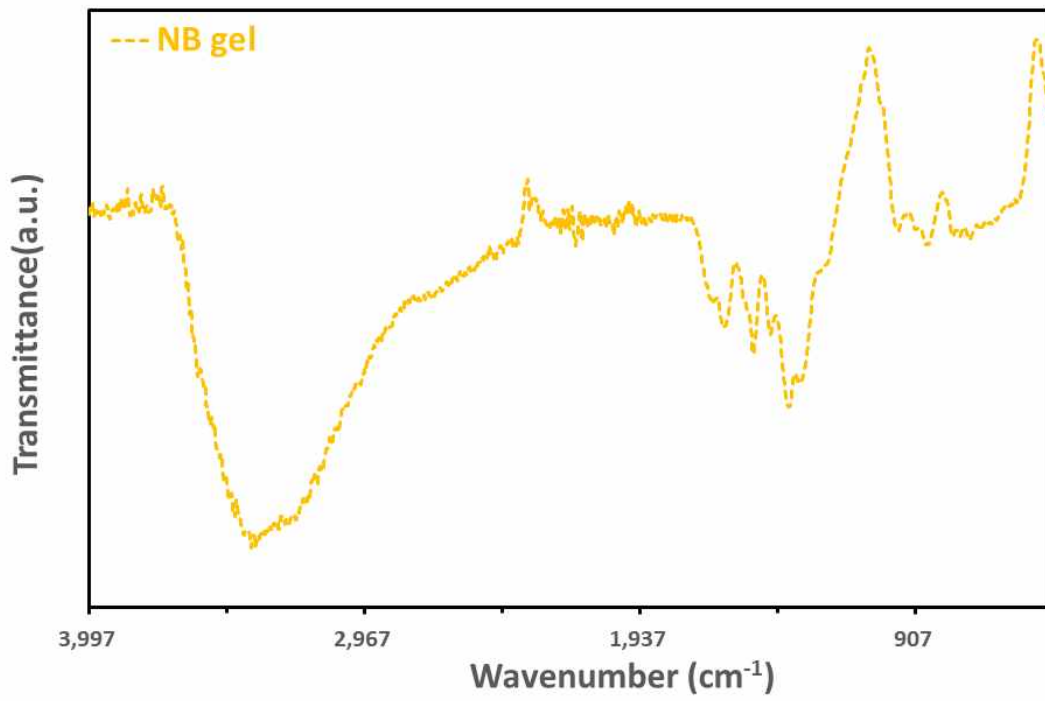
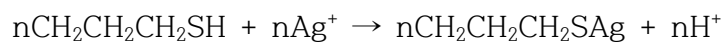


Figure 11. FT-IR spectrum of NB gel.

(4) Ion gel, Ag ion Mercapto gel, Ag ion gel 합성

Ion gel은 Ag 나노입자 용액이 아닌 Ag⁺ 이온 용액에 실리카 겔을 담그고 장시간 교반하여 합성한다. Ag 나노입자를 침착한 실리카 겔과 달리 색의 변화가 관찰되지 않는다. Ag⁺ 이온은 실리카 겔의 mercaptopropyl 리간드에 접근하여 이온결합을 형성할 것이라고 여겨진다. mercaptopropyl 리간드가 용액 내에 있을 때 pH의 영향을 받으며 탈수소화가 일어난다 [37,45]. AgNO₃ 용액은 중성이며 절반의 mercaptopropyl 리간드 유래 황에서 탈수소화가 일어나고 여기에 Ag⁺ 이온이 접근하여 상호작용 하고 이는 아래의 식으로 나타낸다: [45-47]



만약 mercaptopropyl 리간드와 Ag⁺ 이온의 농도가 충분하다면 (R)S-Ag-(R)S-Ag-(R)S (R=탄소 사슬, 본 논문에서는 프로필기)와 같은 중합체가 형성된다. 이는 농도가 충분하여 각각의 S와 Ag의 결합이 주위에 둘러싸여 있을 때 일어나는 현상이다. 본 논문의 경우 실리카 기공 내부에선 mercaptopropyl 리간드가 충분히 있지 않고 실리카에 작용기화 된 상태로 존재하기 때문에 위와 같은 중합체 형성은 일어나지 않는다.

Ag ion Mercapto gel의 경우 **Ion gel**과 다르게 isopropanol이 첨가되지만 유사한 현상이 나타나며 실리카 겔 색의 변화가 없고 실리카 겔 내부에서는 유사한 환경이기 때문에 중합체 형성 또한 일어나지 않는다.

2) 전자빔 조사법

(1) Ag NP gel, Ag NP mercapto gel 합성

Ag 나노입자는 앞서 언급한 wet chemistry법을 비롯하여 다양한 방법으로 합성되고 있다 [22,48]. 앞서 발표된 논문에서 합성된 Ag NP gel은 Blank gel을 AgNO₃ 용액에 담그고 전자빔을 조사하여 Ag⁺ 이온을 환원시키는 방식으로 Ag 나노입자를 실리카 겔에 침착시켰다 [10]. 실리카 겔을 Ag⁺ 이온 용액에 담그면 mercaptopropyl 유래 황과 상호작용하게 된다. 이 용액에 전자빔을 조사하면 Ag⁺ 이온과 황과의 상호작용이 절개되고 Ag⁺ 이온이 전자빔의 전자를 받아 환원되게 된다. 하지만 실리카 기공 내부와 표면의 mercaptopropyl 리간드가 전자빔에 의하여 절개된다. 이는 이전에 발표된 논문에서 전자빔에 조사된 propylethylenediamine 작용기화 실리카겔의 GC-MS 측정 결과 다양한 VOCs (Volatile Organic Compounds)의 검출로 규명되었다 [11]. mercaptopropyl 리간드의 탄소 사슬은(C-H, C-C, C-S 결합) 이전에 발표된 논문 [11]과 유사하게 전자빔에 의해서 절개됨이 보였다. 탄소사슬은 전자빔 조사 시에 탈수소화가 발생하고 탈수소화가 발생한 탄소는 C=C를 형성하는 경향을 보인다. 또한 절개된 리간드는 주위의 다른 절개된 리간드와 반데르발스 인력에 의하여 상호작용하여 재조립되는 과정을 갖는다 [49].

리간드가 절개되고 재조립되는 과정에 위에 언급한 대로 Ag⁺ 이온이 환원되어 Ag 나노입자로 환원되어 황과 표면 실라놀기와 상호작용하며 실리카 겔에 침착된다. 본 연구에서는 리간드가 전자빔에 의하여 절개되어 재조립되는 과정이 Raman spectrum에서 관찰된다 (Figure 12). Ag NP Mercapto gel과 Ag ion Mercapto gel의 Raman spectrum을 비교하면 특정 영역에서 피크가 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타난다. 1500 cm⁻¹ 이하 영역에서 Ag NP Mercapto gel은 Ag ion Mercapto gel과 비교하여 656 (ν_{C-S} mode), 1264 (CH₂-S wagging mode), 1305 (CH₂-Si wagging mode) cm⁻¹ [35] 피크의 감소가 나타난다. 또한 847, 859 cm⁻¹ (SiO₄ symmetric stretching mode) 영역 [50]에

서 감소한다. 2500-3000 cm^{-1} 영역에서도 감소가 발견되는데 2575 cm^{-1} (ν_{sh} stretching) 과 탄소 사슬영역의 피크가 나타나는 2900-3100 cm^{-1} 영역에서 피크의 감소하고 넓어짐이 나타나며 이는 탄소사슬에 탈수소화가 발생하고 C=C 를 형성하며 일어나는 현상이다. 이 결과는 전자빔 조사를 통한 mercaptopropyl 리간드의 절개를 나타내며 절개된 리간드가 재조립 과정을 거치고 가리움에 또한 일어나기 때문에 피크가 감소하고 넓어진 것이라 여겨진다 [11].

위와 같은 방법으로 전자빔 조사 방법의 Ag 나노입자 침착 실리카 겔을 합성하였다. Wet chemistry법과 유사하게 Ag 나노입자는 mercaptopropyl 리간드 유래 황과 결합을 형성하며 실리카 겔에 침착된다. 각각의 Ag 나노입자 침착 방법에 장단점이 있으나 전혀 다른 화학종이 함께 실리카 겔 내부에 침착되는 wet chemistry법은 실제 실험에서 의도치 않은 화학적 거동을 가질 수 있기 때문에 단점이 명확하며 전자빔 조사법은 리간드의 절개와 재조립 과정이 수반되어 불특정한 VOCs가 검출되긴 했으나 적절한 기작을 통하여 제거할 수 있고 의도한 대로 mercaptopropyl 리간드 유래 황과 Ag 나노입자가 상호작용하기 때문에 wet chemistry법에 비해 더 장점이 많은 Ag 나노입자의 실리카 겔 침착 과정이라 여겨진다. 기타 상세한 합성 결과는 이전에 발표된 논문을 참고한다 [10].

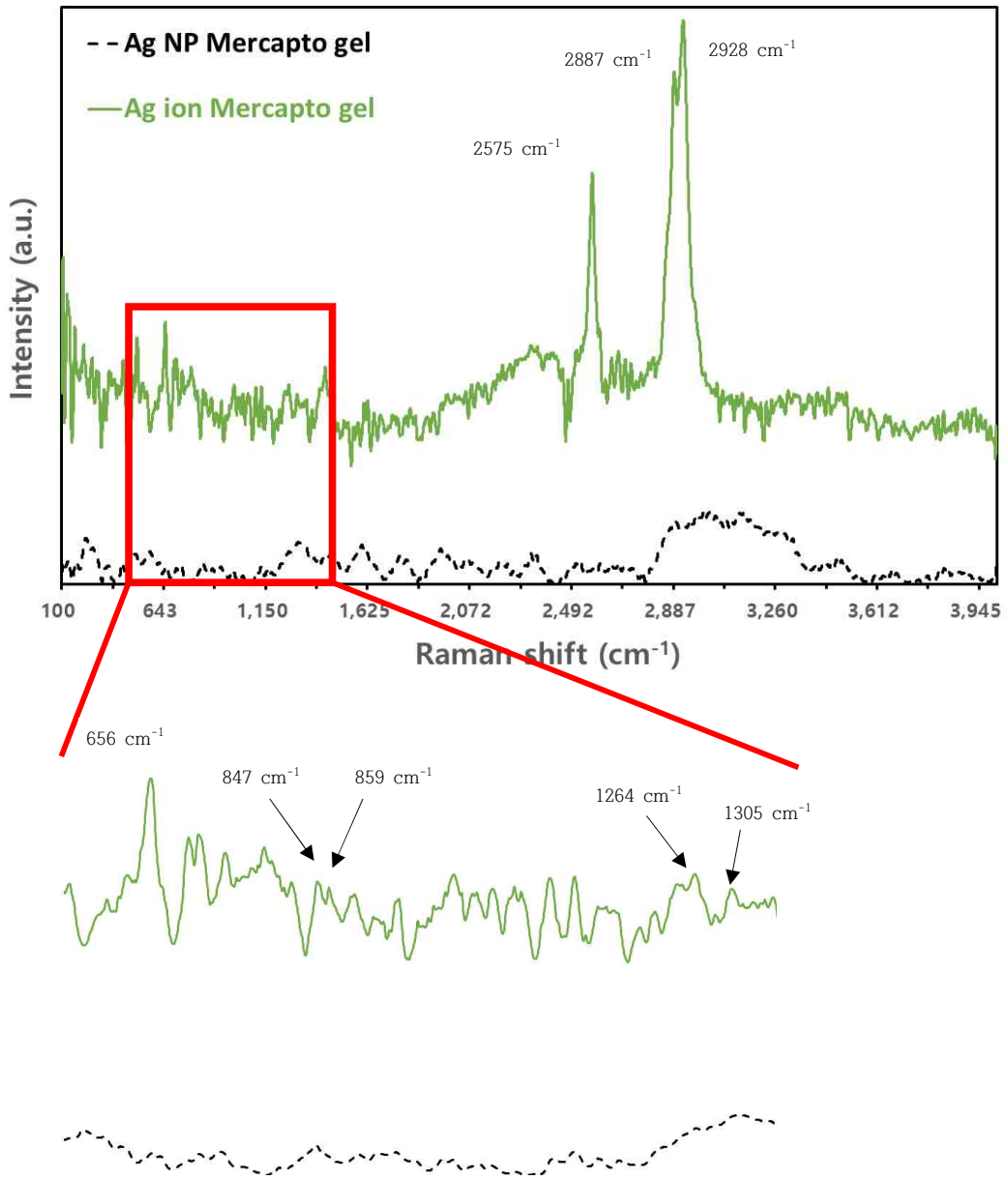


Figure 12. Raman spectra of Ag NP Mercapto gel and Ag ion Mercapto gel.

2. 기체 CH₃I의 실리카 겔 흡착

기체 CH₃I의 실리카 겔 흡착 결과는 **Table 2**에 나타나 있다. 이 결과는 혼합 정제 기체와 기화된 CH₃I를 혼합시켜 실리카 겔에 노출시킬 때 얼마나 많은 양의 기체 CH₃I가 실리카 겔에 흡착되었는지를 참고하고자 분석하였다. 혼합 기체는 앞서 II-2절에서 언급한 대로 MFCs를 통하여 기계적으로 일정하게 유지되었다. 기체가 흐르며 준비된 실리카 겔과 만나 상호작용하고 지나간 기체를 Tenax-TA tube에 minipump를 이용하여 일정한 유량으로 일정 시간 동안 흡착시킨다. 그리고 고온으로 Tenax-TA tube를 가열하여 기체를 탈착하고 이 기체를 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 이 결과는 밀폐된 환경에서 실험한 것이 아니기 때문에 절대적인 값은 아니며 상대적인 값이라 생각하고 분석하였다. 비교를 위하여 반응 용기에 실리카 겔을 배치하지 않고 측정한 값을 **Control**로 지정하였다. 그리고 각 실리카 겔을 넣고 실험을 진행했다. 첫 번째로 **Blank gel**일 때 적은 양이 흡착되었는데 이는 리간드와 Ag가 실리카 겔에 존재하지 않기 때문에 기체 CH₃I 소량이 물리적으로 흡착됨을 알 수 있다. Ag 내포 실리카 겔은 **Control**과 **Blank gel**에 비하여 매우 적은 양이 검출되었고 이는 비교적 많은 양의 기체 CH₃I가 실리카 겔에 흡착되었음을 나타낸다. 또한 리간드의 존재 여부에 따라서도 흡착 결과가 달라지는데 리간드가 있는 Ag 내포 실리카 겔은 검출량이 적어 비교적 많은 양의 기체 CH₃I가 실리카 겔에 흡착되었음이 나타났고 리간드가 없는 Ag 내포 실리카 겔은 검출량이 커 비교적 적은 양의 기체 CH₃I가 실리카 겔에 흡착되었음이 나타났다. 이 결과로 부터 Ag와 mercaptopropyl 리간드는 기체 CH₃I를 흡착하는데 도움이 됨이 증명되었다.

Table 2. GC-MS data of amounts of gaseous CH₃I passed over surface of prepared silica gels. **Control** is the result of gaseous CH₃I only that passed air without any silica gels for the comparison.

Sample name	Area	Amount (ng)
Control	26,812,457	6,583.783
Blank gel	23,004,555	5,637.259
Ag NP gel	6,376,844	1,504.139
Ag NP Mercapto gel	1,982,304	411.793
Ag ion gel	4,958,054	1,151.471
Ag ion Mercapto gel	3,140,547	699.696

3. 실리카 겔과 기체 CH₃I간 상호작용 메커니즘

CH₃I와 Ag (몇몇의 산화 상태) 간의 상호작용은 지속적으로 연구되어 왔다 [51-54]. Ag 3d 피크를 나타낸 XPS 스펙트럼에서 볼 수 있듯 (Figure 13) Ag의 산화상태와 리간드의 존재는 Ag 3d의 결합 에너지에 영향을 미친다. mercaptopropyl 리간드가 존재하지 않는 실리카 겔 내부에서에 비해 리간드가 존재하는 실리카 겔 내부에서의 Ag의 결합 에너지가 증가하는 경향이 있고 이는 Ag가 mercaptopropyl 리간드와 상호작용함에 대한 증거가 될 수 있다. 또한 mercaptopropyl 리간드의 존재에 따라 intensity의 차이가 나는데 리간드가 존재하는 실리카 겔은 더 많은 Ag를 내포함을 알 수 있다 [55]. 또한 Figure 13a)와 Figure 13b)를 비교할 때 Ag 3d의 피크의 차이가 분명하고 원소의 산화 상태에 따라 결합에너지가 달라지는 XPS의 특징을 고려할 때 이는 각 Ag가 의도한 대로 실리카 겔 내부에 내포되었음을 나타내는 명확한 증거로 여겨진다.

Wet chemistry법으로 합성된 실리카 겔 또한 XPS 분석을 진행하였다. 각각의 실리카 겔에 내포된 Ag는 의도한 대로 내포되었고 이는 아래의 XPS 스펙트럼에 (Figure 14-16) 서 Ag 3d의 결합 에너지 피크 위치로 확인할 수 있다 [12]. 각 피크의 값은 이전에 발표된 논문에서 언급된 결합 에너지와 일치하며 전자빔 조사법으로 합성한 실리카 겔의 각 Ag와 같은 값의 결합에너지를 가짐으로 증명하였다.

Ag 나노입자의 경우 Ag NP gel과 Ag NP Mercapto gel의 기체 CH₃I 노출 전후의 XPS 스펙트럼을 비교하여 결과를 추론할 수 있다. Ag NP gel의 경우 기체 CH₃I와 상호작용 후 결합 에너지가 감소하는 쪽으로 피크 이동이 나타난다 (Figure 17). 이는 Ag 나노입자가 기체 CH₃I에 노출된 후 상호작용을 거쳐 Ag 나노입자의 화학적 상태에 변화가 있음을 나타내는 현상이다. 하지만 Ag NP Mercapto gel, GA gel, NB gel의 경우 기체 CH₃I와 상호작용 후에도 결합 에너지가 거의 이동하지 않았음이 나타난다 (Figure 18). 위의 III-2 절에서 기체 CH₃I의 실리카 겔 흡착이 분명히 있었음을 고려해 볼 때 Ag NP Mercapto gel의 경우에 실리카 겔에 침착되어있는 Ag 나노입자가 기체 CH₃I를 흡착하고 어떠

한 화학적 변화를 겪지 않고 그 상태를 유지함을 나타낸다. 후자의 경우는 Ag 나노입자 침착 propylethylenediamine 리간드 작용기화 실리카 겔의 결과와는 상이하다 [11]. Ag 나노입자 침착 propylethylenediamine 리간드 작용기화 실리카 겔이 기체 CH_3I 와 상호작용했을 때 마찬가지로 실리카 겔 기공 내부와 Ag, 리간드, 표면 실라놀기와 상호작용하여 흡착되고 이후 보관 과정에서 자외선에 노출되었을 때 CH_3I 가 분해되며 AgI가 형성되며 XPS를 통해 검출한 결합 에너지 또한 이동되었다. 이러한 방식으로 기체 CH_3I 를 흡착하였는데 본 연구에서는 다른 경향을 보이며 흡착되었다.

앞서 언급된 사항들을 요약하자면 이전 연구에서 Ag 나노입자 침착 propylethylenediamine 리간드 작용기화 실리카 겔은 기체 CH_3I 를 실리카 겔 내부의 여러 요소를 통해 흡착한다. 이렇게 흡착된 기체 CH_3I 는 자외선에 노출되어 분해되고 AgI를 형성하며 아이오다이드가 실리카 겔에 흡착된다. 하지만 Ag 나노입자 침착 mercaptopropyl 리간드 작용기화 실리카 겔이 이용된 본 연구에서는 기체 CH_3I 가 마찬가지로 실리카 겔 내부의 여러 요소에 의하여 흡착되지만 Ag 나노입자는 어떠한 화학적 변화를 겪지 않으며 이는 앞서 언급된 이전의 연구 결과와는 차이가 있다. 이 현상은 각 리간드와 Ag 나노입자 사이의 결합 에너지의 차이로부터 비롯된 결과라 여겨진다. Ag 나노입자와 propylethylenediamine 리간드 사이의 결합 에너지는 약 159 kJ/mol이고 [56-57], 황과 Ag 나노입자 사이의 결합 에너지는 약 216 kJ/mol이다 [58]. 이 차이 때문에 propylethylenediamine과 상호작용한 Ag 나노입자는 기체 CH_3I 를 흡착한 후 분해과정을 거쳐 AgI가 형성되지만 본 연구의 경우 비교적 큰 결합 에너지 때문에 mercaptopropyl 리간드 유래 황과 결합된 Ag 나노입자는 기체 CH_3I 가 분해되어도 Ag 나노입자는 본래의 화학종을 계속 유지한다. 이는 Ag와 아이오딘간의 높은 화학적 친화력 때문에 일어나는 여러 현상들과는 다르다 [50-53].

실리카 겔에 코팅된 Ag^+ 이온의 경우에도 기체 CH_3I 를 흡착함이 나타나있다. 그러나 이 경우에는 기존에 알려진 방법으로 [51-54] 기체 CH_3I 가 실리카 겔에 물리적 흡착을 한 후 화학적 상호작용을 거쳐 AgI가 형성되고 이는 UV-Vis-NIR 흡광 스펙트럼으로 추론할 수 있다 (Figure 19).

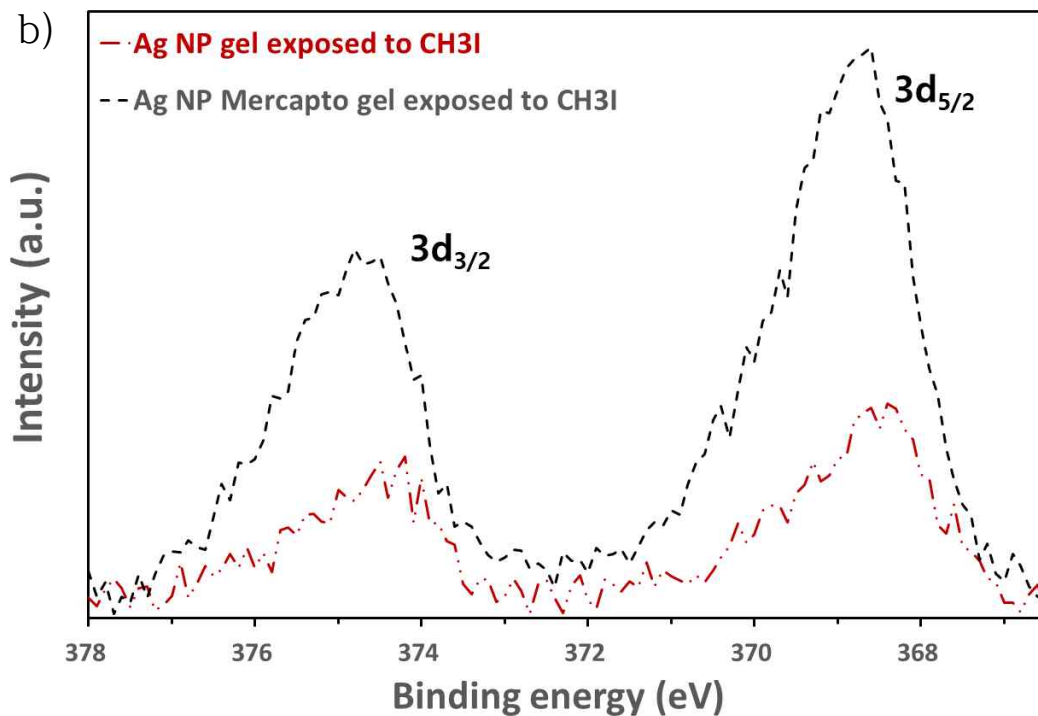
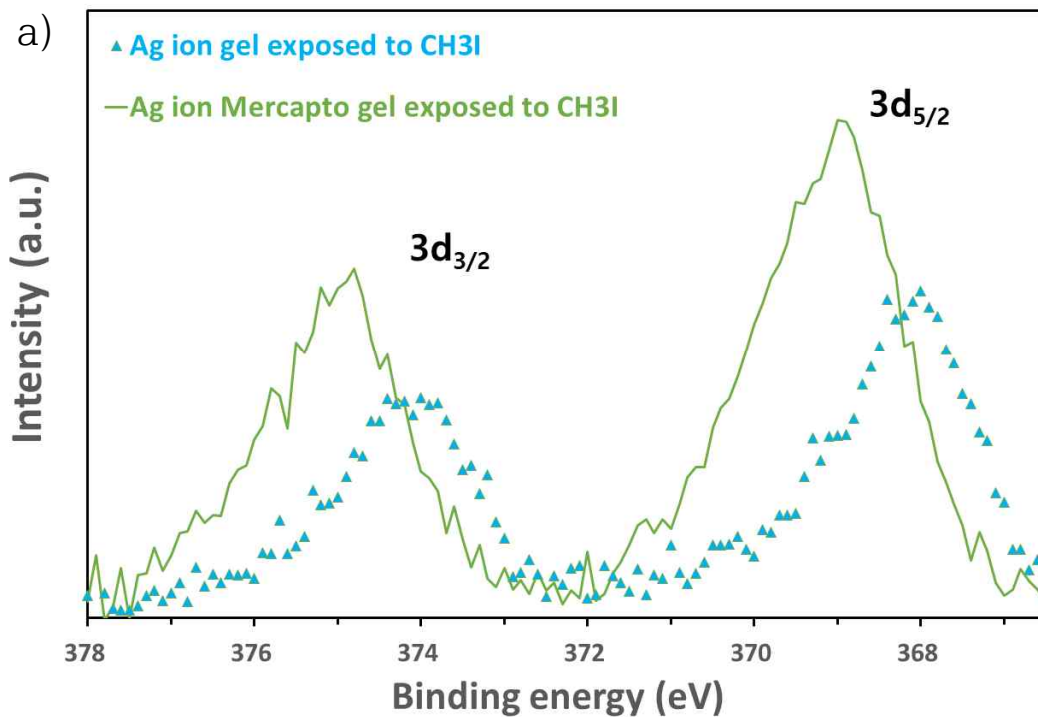


Figure 13. Ag 3d XPS spectra of a) Ag ion gel exposed to CH₃I and Ag ion Mercapto gel exposed to CH₃I, and b) Ag NP gel exposed to CH₃I and Ag NP Mercapto gel exposed to CH₃I.

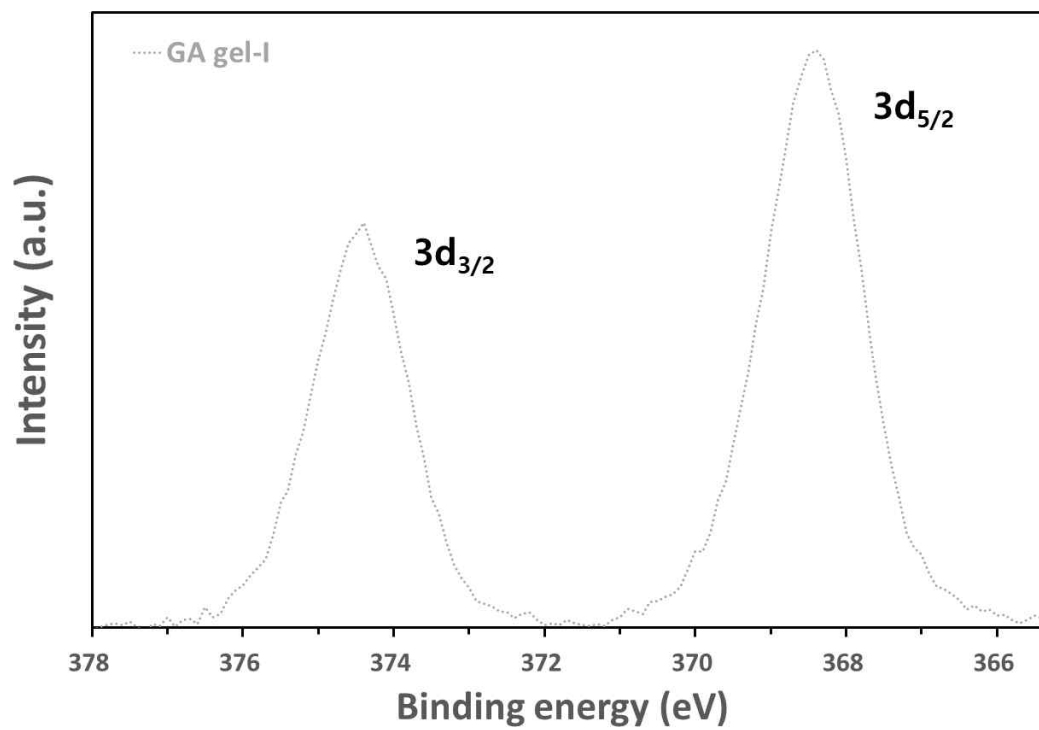


Figure 14. Ag 3d XPS spectrum of GA gel.

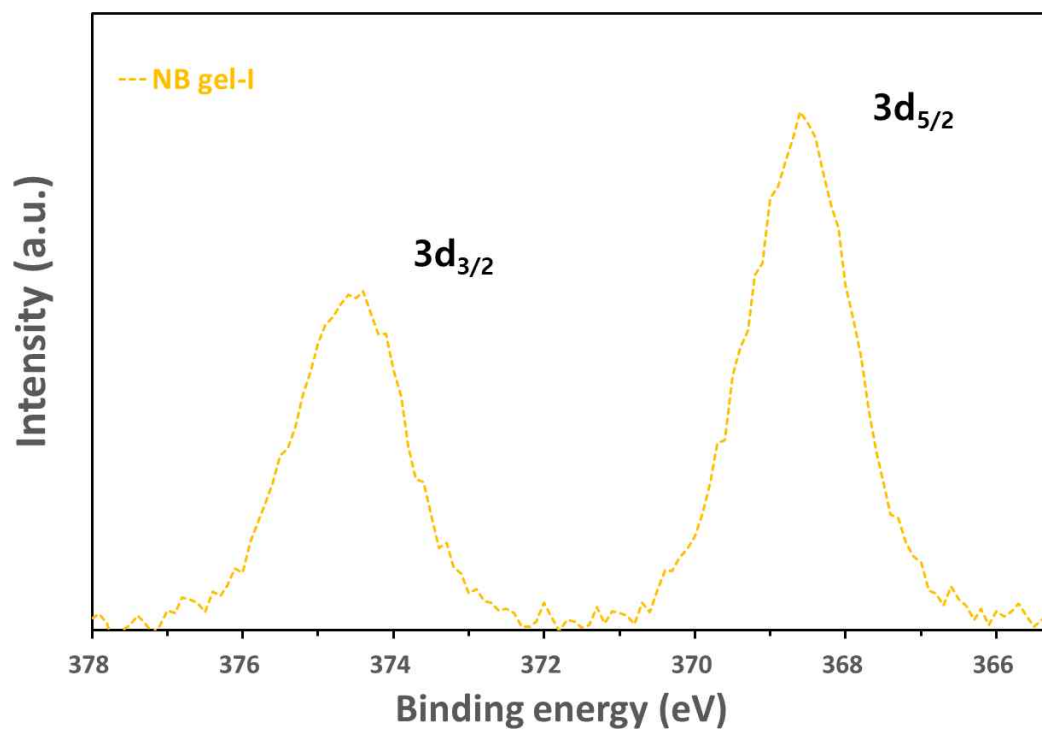


Figure 15. Ag 3d XPS spectrum of NB gel.

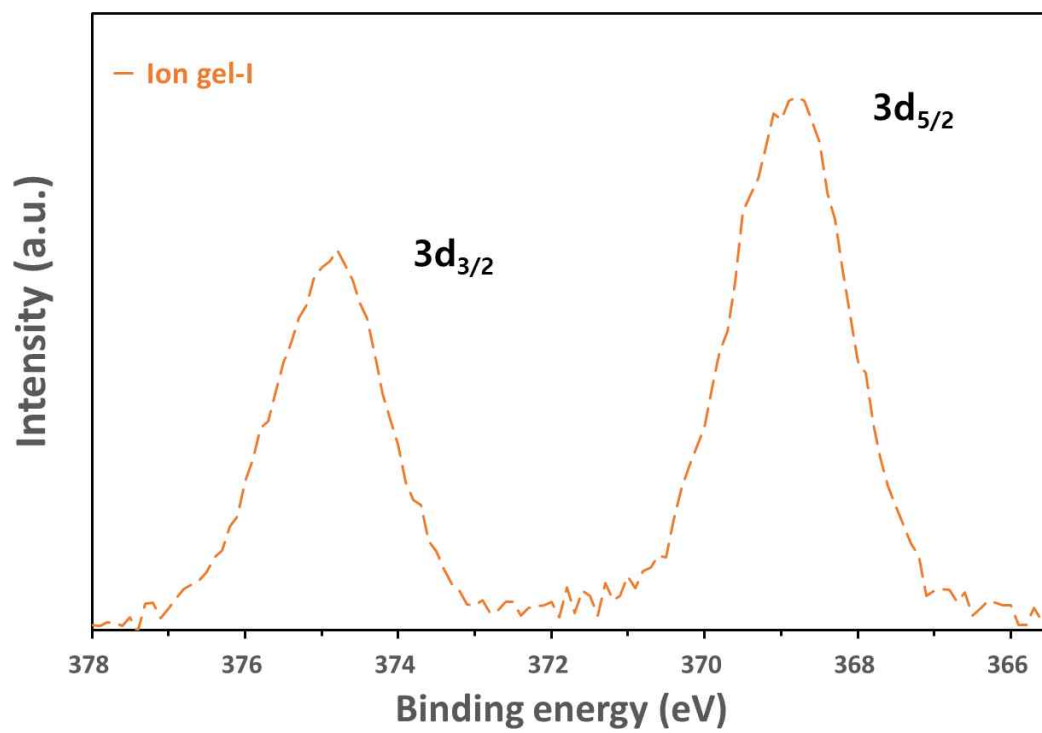


Figure 16. Ag 3d XPS spectrum of Ion gel.

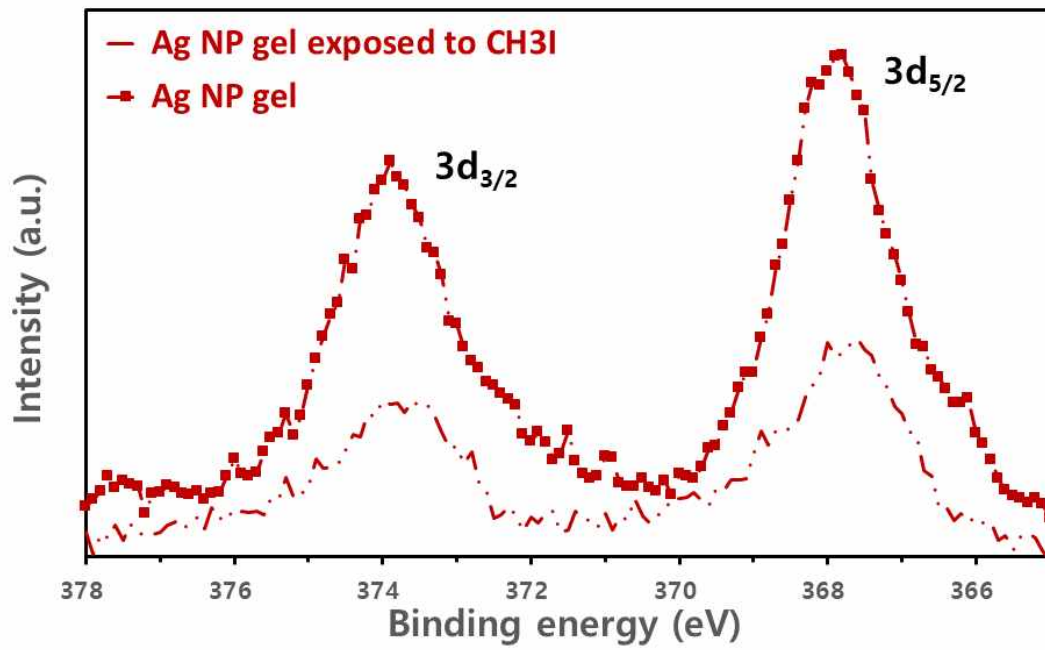


Figure 17. Ag 3d XPS spectra of Ag NP gel exposed to CH₃I and Ag NP gel itself (Ag 3d data from previously published paper [12].)

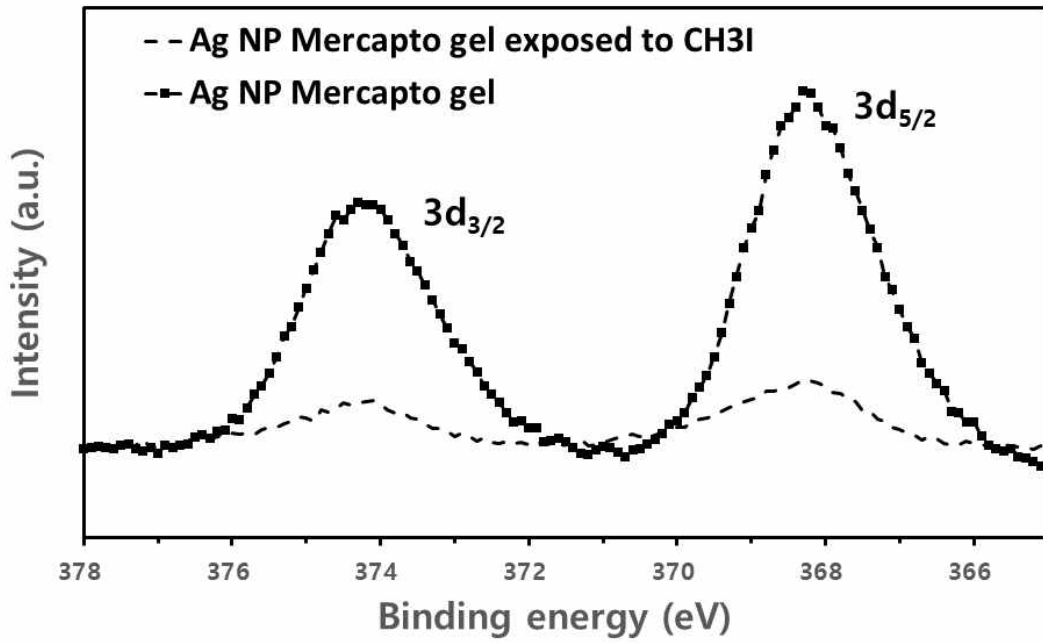


Figure 18. Ag 3d XPS spectra of Ag NP Mercapto gel exposed to CH₃I and Ag NP Mercapto gel itself (Ag 3d data from previously published paper [12].)

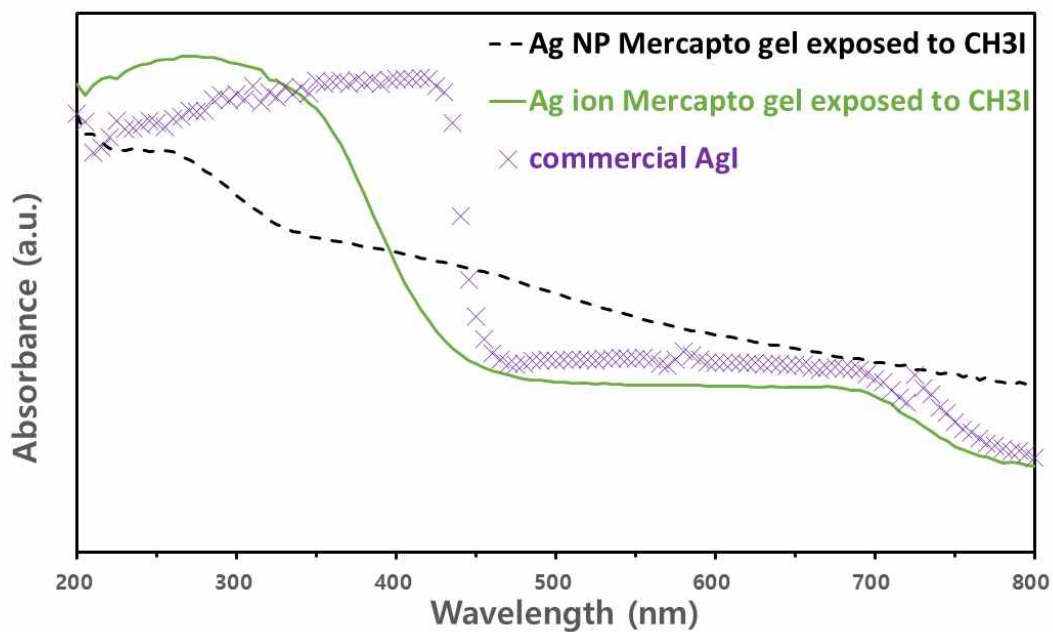


Figure 19. UV-Vis-NIR spectra of Ag NP Mercapto gel exposed to CH₃I, Ag ion Mercapto gel exposed to CH₃I and commercial AgI (Silver Iodide, Aldrich, 99.999%).

IV. 결론

본 연구에서는 기체 CH_3I 를 흡착 및 포집하기 위하여 Ag 내포 mercaptopropyl 리간드 작용기화 실리카 겔을 준비하였다. Ag는 두 가지 산화 상태를 가지며 내포되었는데 Ag^0 의 Ag 나노입자와 Ag^{1+} 의 Ag^+ 이온 상태로 수행되었다. 본 연구는 기존에 수행되었던 Ag 내포 propylethylenediamine 리간드 작용기화 실리카 겔의 기체 CH_3I 흡착 메커니즘 규명 연구 [11]에 연계되는 연구이다.

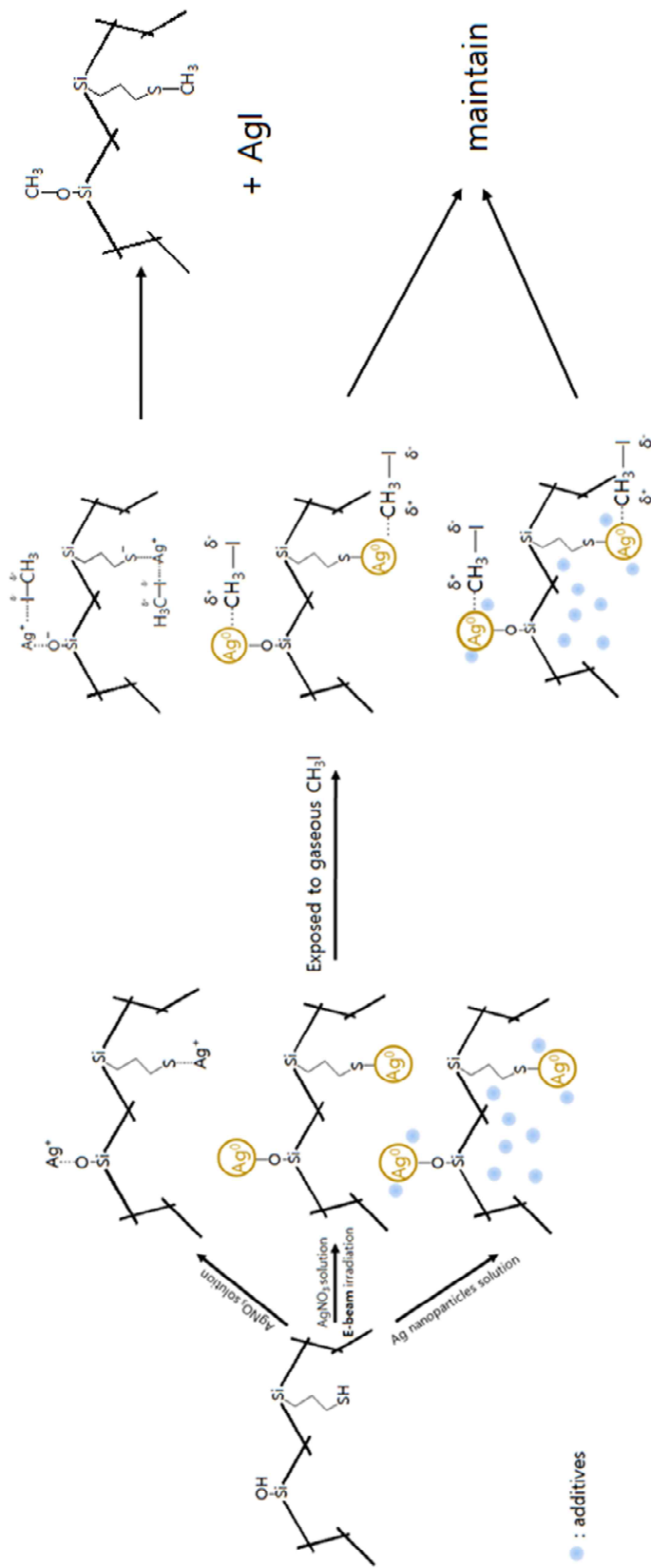
Ag 내포 실리카 겔은 wet chemistry법과 전자빔 조사법을 이용하여 합성되었다. wet chemistry법은 기존에 많이 사용되어왔으며 간단하다. 이 방법은 Ag 나노입자 용액에 계면활성제를 첨가하여 합성하는 실리카 겔(NB gel)과 계면활성제 없이 Ag 나노입자 용액을 이용하여 실리카 겔(GA gel)을 합성하는 두 가지 방법으로 수행되었다. 이 두 가지 방법으로 합성된 실리카 겔은 TEM, EDS에서 Ag 나노입자의 관찰과 실리카 겔의 색상 변화로 Ag 나노입자의 성공적 침착을 관찰하였다. 하지만 이 방법은 FT-IR, Raman spectrum, EA등의 분석을 통해 Ag 나노입자 용액 합성을 위해 첨가되는 첨가물의 잔류를 확인하였다. 따라서 이 방법을 통하여 합성하는 Ag 나노입자 침착 실리카 겔은 첨가물의 잔류로 인하여 적합하지 않으며 보다 나은 방법을 이용하여 실리카 겔을 합성해야 한다고 여겨진다. 전자빔 조사법을 이용한 방법은 강한 전자빔을 조사해야 한다는 단점이 있지만 설비만 갖춰진다면 짧은 시간에 간단한 기작을 통하여 Ag 내포 실리카 겔을 합성할 수 있는 장점이 있다. Ag^+ 이온용액에(AgNO_3) 실리카 겔을 담그고 전자빔을 조사할 때 용액 중 Ag^+ 이온이 전자를 받아 Ag 나노입자로 환원되고 이 나노입자가 실리카 겔에 침착된다. 하지만 전자빔 조사 과정에서 작용기화된 mercaptopropyl 리간드가 절개되거나 탄소 사슬의 수소가 탈착되며 탄소 사슬의 이중결합이 생성되고 머리 부분의 $-\text{SH}$ 가 또한 절개되는 과정을 거친다. 이렇게 절개된 탄소 사슬은 근처에 있는 다른 절개된 탄소 사슬과 반데르발스 인력에 의하여 재조립과정을 거치고 실리카 겔 내부에 잔류한다. 이는 이전에 발표된 논

문의 [11] GC-MS 분석 결과와 본 연구의 Raman spectrum으로 규명되었다. 각각의 실리카 겔 합성 방법은 장단이 있으나 wet chemistry법의 첨가물의 잔류는 의도치 않은 화학적 거동을 유발할 수 있으며 이는 적합하지 않다. 전자빔 조사 방법의 리간드의 파괴와 재조립 과정은 또한 문제점 일 수 있으나 다른 추가적인 첨가물에 의한 잔류가 아닌 본래 기공 내부의 리간드에서 유래된 물질이기 때문에 Ag 나노입자의 다공성 실리카 겔 침착에 비교적 유리한 방법일 것이다.

Ag 나노입자의 경우 mercaptopropyl 유래 황과 공유 결합하여 실리카 겔에 침착되며 기체 CH_3I 를 흡착한다. 이는 본 연구에서 GC-MS 분석 결과로 확실히 기체 CH_3I 를 흡착함이 증명되었다. 본래 알려진 바에 따르면 Ag 나노입자와 흡착한 기체 CH_3I 는 어떠한 이유에 의하여 분해되고 AgI로 비가역적으로 상호작용한다. 그러나 본 연구에서는 황과 공유 결합한 Ag는 부분적 음전하를 띠고 안정하기 때문에 기체 CH_3I 를 흡착한 후에도 AgI가 형성되지 않고 본래의 화학종을 유지하는 경향을 XPS Ag 3d spectrum에서 나타내었다. 이는 아이오딘과 높은 화학적 친화력을 갖는 Ag가 아이오딘 흡착제로써 부적절하다 여겨졌던 큰 이유인 AgI로의 비가역적 반응의 개선책이다. Ag는 귀금속으로 비싸기 때문에 한번 사용하고 폐기하기에 적합하지 않아 실제 산업 환경에 사용되기엔 부적절하였다. 그러나 본 연구의 결과는 Ag를 이용하여 높은 효율의 기체 CH_3I 흡착을 보이고 단점이었던 AgI로의 비가역적 반응이 아닌 Ag의 화학종을 그대로 유지하는 결과를 보이기 때문에 유의한 결과로 여겨진다.

Ag^+ ion의 경우는 양전하로 하전되어 있고 CH_3I 에서 부분적 음전하를 띠는 아이오다이드 부분과 흡착된다. 그 이후 분해과정을 거쳐 AgI를 형성하는 기존에 알려진 상호작용을 거치며 이는 UV-Vis-NIR 흡광분석을 통하여 규명되었다.

아래에 Ag의 산화상태에 따른 기체 CH_3I 와의 상호작용의 비교에 대한 요약이 도식으로 나타나있다 (Scheme 1). 황과 결합된 Ag 나노입자는 부분적 음전하로 하전 되어 있고 때문에 CH_3I 의 CH_3 -가 Ag 나노입자에 접근한다. 그 후 물리 흡착을 형성하고 그 화학종을 유지한다. 반면에 Ag^+ 이온의 경우 양전하로 하전되어 있고 CH_3I 의 I^- 부분이 접근하여 물리흡착을 형성하고 자외선에 의한 CH_3I 의 분해과정을 거쳐 AgI가 형성된다.



Scheme 1. Comparison of interaction of gaseous CH₃I with Ag⁰ nanoparticles or Ag⁺ ion included in mercaptopropyl functionalized silica gels.

V. 참고문헌

- [1] U. Richter, D.W.R. Wallace, Production of methyl iodide in the tropical Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.* **31** (2004) L23S03.
- [2] A. Saiz-Lopez, J.M.C. Plane, A.R. Baker, L.J. Carpenter, R. von Glasow, J.C. Gomez Martin, G. McFiggans, R.W. Saunders, Atmospheric chemistry of iodine, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1773-1804.
- [3] Y. Muramatsu, S. Yoshida, Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system, *Atmos. Environ.* **29** (1995) 21-25.
- [4] T.I. Gorbovitskaya, Y.Y. Tiliks, V.P. Titaev, Y.E. Tiliks, Formation of methyl iodide in the radiolysis of aqueous cesium iodide and acetic acid solutions, *High Energy. Chem.* **35** (2001) 161-165.
- [5] 유주영, 최상선, 이우정, 이준혁, 이순홍, TEDA 첨착 활성탄소섬유에 기반한 건조 및 습윤상태에서의 방사성 아이오딘 흡착특성연구, *Polymer(Korea)*. **43** (6) (2019) 846-851 .
- [6] T.C.T. Pham, S. Docao, I.C. Hwang, M.K. Song, D.Y. Choi, D. Moon, P. Oleynikov, K.B. Yoon, Capture of iodine and organic iodides using silica zeolites and the semiconductor behaviour of iodine in a silica zeolite, *Energy Environ. Sci.*, **9** (2016), 1050-1062.
- [7] J. Huve, A. Ryzhikov, H. Nouali, V. Lalia, G. Augé, T.J. Daou, Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: a review, *RSC Adv.* **8** (2018) 29248-29273.
- [8] T.M. Nenoff, M.A. Rodriguez, N.R. Soelberg, K.W. Chapman, Silver-mordenite for radiologic gas capture from complex streams: dual catalytic CH_3I decomposition and I confinement, *Microporous Mesoporous Mater.* **200** (2014) 297-303.

- [9] N. Mnasri, C. Charnay, L.-C. De Menorval, Y. Moussaoui, E. Elaloui, J. Zajac, Silver nanoparticle-containing submicron-in-size mesoporous silica-based systems for iodine entrapment and immobilization from gas phase, *Microporous Mesoporous Mater.* **196** (2014) 305-313.
- [10] H.-J. Im, B.C. Lee, J.-W. Yeon, Preparation and characterization of Ag nanoparticle-embedded blank and ligand-anchored silica gels, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13** (2013) 7643-7647.
- [11] H.-J. Im, P.T. Thang, H.-H. Kim, Cleavage of functionalized organic group and role of active sites for very low concentration of gaseous wet methyl iodide in the presence of Ag nanoparticles in organofunctional silica-gel network, *Appl. Surf. Sci.* **477** (2019) 15-21.
- [12] H.-J. Im, K.-S. Choi, Investigation of gaseous wet methyl iodide adsorption on Ag nanoparticles embedded in organic-inorganic hybrid silica gel, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **316** (2018) 1323-1328.
- [13] V. Chaudhary, Sweta, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: Synthesis, functionalization, and application in oxidation reactions, *J. Porous. Mater.* **24** (2017) 741-749.
- [14] G. Martínez, A. Balmori, I. Pontón, A. Martí, D. Sánchez-García, Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): synthesis and applications in catalysis, *Catalysts.* **8** (2018), 617-679.
- [15] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature.* **359** (1992) 710.
- [16] S.C. Laha, P. Mukherjee and R. Kumar, Synthesis and characterization of surface-modified and organic-functionalized MCM-41 type ordered mesoporous materials, *Bull. Mater. Sci.* **22** (3) (1999) 623.
- [17] P Mukherjee, M Sastry, R Kumar, Size discrimination of colloidal nanoparticles by thiol-functionalized MCM-41 mesoporous molecular sieves, *Phys. Chem. Comm.* **3** (2000) 15.

- [18] W. Li, F. Fu, Incorporating MnFe₂O₄ onto the thiol-functionalized MCM-41 for effective capturing of Sb(III) in aqueous media, *Microporous Mesoporous Mater.* **298** (2020) 110060.
- [19] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H. Chen, V.S. Lin, Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release, *Acc Chem Res*, **40** (2007) 846-853.
- [20] F. Caruso, Nanoengineering of particle surfaces, *Adv. Mater.* **13** (1) (2001) 11-22.
- [21] B.J. Riley, J.O. Kroll, J.A. Peterson, J. Matyáš, M.J. Olszta, X. Li, J.D. Vienna, Silver-loaded aluminosilicate aerogels as iodine sorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (38) (2017) 32907-32919.
- [22] V. De Matteis, M. Cascione, C.C. Toma, S. Leporatti Silver nanoparticles: synthetic routes, in vitro toxicity and theranostic applications for cancer disease, *Nanomaterials* **8** (2018) 319.
- [23] T.W. Prow, J.E. Grice, L.L. Lin, R. Faye, M. Butler, W. Becker, E.M.T. Wurm, C. Yoong, T.A. Robertson, H.P. Soyer, M.S. Roberts, Nanoparticles and microparticles for skin drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **63** (2011) 470-491.
- [24] T.A. Dankovich, D.G. Gray, Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment, *Environ. Sci. Technol.* **45** (5) (2011) 1992-1998.
- [25] K. Park, D. Seo, J. Lee, Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles, *Colloids Surf., A*, **313** (2008) 351.
- [26] W.O. Alvin, M.M. Mary, R.B. Andrew, Synthesis and Characterization of silver nanoparticles for an undergraduate laboratory, *J. Chem. Edu.* **92** (2) (2015) 339-344.

- [27] G.A. Martínez-Castañón, N. Niño-Martínez, F. Martínez-Gutierrez, J.R. Martínez-Mendoza, F. Ruiz, Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes, *J. Nanopart. Res.* **10** (2008) 1343.
- [28] K. Song, S. Lee, T. Park, B. Lee, Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, *Korean J. Chem. Eng.* **26** (2009) 155.
- [29] T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Nanosphere lithography: Tunable localized surface plasmon resonance spectra of nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 10549-10556.
- [30] F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, Quantitative analysis of XPS intensities for supported catalysts, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1612.
- [31] D. Fang, F. He, J. Xie, L. Xue, Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results, *J. Wuhan Univ. Technol.-Materials Sci. Ed.* **35** (2020) 711-718.
- [32] 박종재, 오철환, 정희일, 라만 분광학의 이해, *대한소화기내시경학회지* **28(suppl. 1)** 2004 120-125.
- [33] P.S. Kumar, K.G. Pavithra, M. Naushad, Characterization techniques for nanomaterials, *Elsevier* (2019) 97-124.
- [34] L. M. Ng, R. Simmons, Infrared Spectroscopy, *Anal. Chem.* **71** (12) (1999) 343-350.
- [35] K. Moller, J. Kobler, T. Bein, Colloidal suspensions of mercapto-functionalized nanosized mesoporous silica, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 624-631.
- [36] J. Plaickner, E. Speiser, S. Chandola, N. Esser, D.K. Singh, Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* **51** (2020) 788-794.

- [37] Ashish Tripathi, Erik D. Emmons, Steven D. Christesen, Augustus W. Fountain III, Jason A. Guicheteau, Kinetics and reaction mechanisms of thiophenol adsorption on gold studied by surface-enhanced Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* **117** (44) (2013) 22834-22842.
- [38] W. Gan, B. Xu, H.-L. Dai, Activation of thiols at a silver nanoparticle surface, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **50** (2011) 6622-6625.
- [39] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103-1169.
- [40] Y. Xue, X. Li, H. Li, W. Zhang, Quantifying thiol-gold interactions towards the efficient strength control, *Nat. Commun.* **5** (2014) 4348.
- [41] N. Kovacevic, I. Milošev, A. Kokalj, The roles of mercapto, benzene, and methyl groups in the corrosion inhibition of imidazoles on copper: II. Inhibitor-copper bonding, *Corros. Sci.* **98** (2015) 457-470.
- [42] T.Y. Zhang, X.Q. Li, S.Z. Kang, L.X. Qin, G.D. Li, J. Mu, Facile assembly of silica gel/reduced graphene oxide/Ag nanoparticle composite with a core-shell structure and its excellent catalytic properties, *J Mater. Chem A* **2** (2014) 2952-2959.
- [43] U. Pongkitdachoti, F. Unob, Simultaneous adsorption of silver nanoparticles and silver ions on large pore mesoporous silica, *J. Environ. Chem. Eng.* **6** (2018) 596-603.
- [44] X. Wan, L. Zhuang, B. She, Y. Deng, D. Chen, J. Tang, In-situ reduction of monodisperse nanosilver on hierarchical wrinkled mesoporous silica with radial pore channels and its antibacterial performance, *Mater. Sci. Eng. C: Mater.* **65** (2016) 323-330.
- [45] L.-O. Andersson, Study of some silver-thiol complexes and polymers: stoichiometry and optical effects, *J. Polym. Sci.* **10** (1972) 1963-1973.

- [46] R.A. Bell, J.R. Kramer, Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: critical review, *Environ. Toxicol. Chem.* **18** (1) (1999) 9-22.
- [47] S.D. Khizhnyak, P.V. Komarov, M.M. Ovchinnikov, L.V. Zherenkova, P. M. Pakhomov, Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with l-cysteine and its derivatives, *Soft Matter* **13** (30) (2017) 5168-5184.
- [48] S. Leon-Silva, F. Fernandez-Luqueno, F. Lopez-Valdez, Silver nanoparticles (Ag NPs) in the environment: A review of potential risks on human and environmental health, *Water Air and Soil Pollution.* **227** (2016) 306.
- [49] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, M. Grunze, Modification of alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation: dependence on the substrate material and on the length and isotopic composition of the alkyl chains, *Langmuir* **16** (2000) 2697-2705.
- [50] M. Abbassi, R. Ternane, I. Sobrados, A. Madani, M.T. Ayadi, J. Sanz, Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte ceramics $\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{La}_4\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 2$), *Ceram. Int.* **39** (2013) 9215-9221
- [51] A. Karhu, Methods to Prevent the Source Term of Methyl Iodide during a Core Melt Accident (NKS-13) Denmark, (1999).
- [52] C. Donner, T. Tamberg, Zur Abscheidung von Methyljodid and Silberzeolithen, *Z. Naturforsch.* **27a** (1972) 1323-1328.
- [53] R.D. Scheele, L.L. Burger, C.L. Matsuzaki, Methyl Iodide Sorption by Reduced Silver Mordenite, PNL-4489, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 1983.
- [54] D.W. Colcleugh, E.A. Moelwyn-Hughes, The kinetics of the reaction of methyl iodide with silver nitrate and silver perchlorate in aqueous solution, *J. Chem. Soc.* (1964) 2542-2545.

- [55] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports, *Science* **276** (1997) 923-926
- [56] Y. Kato, L.K. Ono, M.V. Lee, S. Wang, S.R. Raga, Y. Qi, Silver iodide formation in methyl ammonium lead iodide perovskite solar cells with silver top electrodes, *Adv. Mater. Interfaces* **2** (2015) 1500195.
- [57] D.V. Koravelnikov, Y.N. Zhuravlev, The nature of the chemical bond in oxyanionic crystals based on QTAIM topological analysis of electron densities, *RSC Adv.* **9** (2019) 12020-12033.
- [58] SCRIBD, Bond Energy Tables.
<https://www.scribd.com/document/421084825/Bond-Energy-Tables>, 2021

감사의 글

보통의 석사과정이 아닌 학·석사 연계과정을 통하여 대학원에 입학하고 1년 6개월간의 석사과정이 마무리되었습니다. 보통의 석사과정에 비하여 짧은 기간이지만 무사히 졸업할 수 있게 여러 방면으로 도움을 주신 분들께 이 자리를 빌어 감사의 글을 전하고자 합니다.

먼저 학부과정부터 석사과정까지 항상 열의 있고 어려운 화학을 항상 쉽고 이해할 수 있게 도와주신 화학과 강창희 교수님, 김덕수 교수님, 이남호 교수님, 변종철 교수님, 윤경섭 교수님, 현창구 교수님, 박경순 교수님, 배세원 교수님 그리고 항상 저의 연구에 신경 써 주시고 조언 아끼지 않으신 지도 교수님 임희정 교수님께 진심으로 감사의 인사를 드립니다.

실험실 구성원으로 화학적인 지식뿐 아니라 여러 가지를 알려주신 한충훈 박사님과 실험실 동기로 같이 많은 것을 배웠던 호석이 형을 비롯하여 혜성이, 지윤이 그리고 항상 열심히 하는 유림이, 채영이 모두 감사드립니다. 그리고 모르는 점이 많아 항상 여쭙보기만 했는데도 항상 친절하고 도움 되는 조언과 답변해 주신 조교선생님들, 공부하면서 힘들 때마다 응원해 주고 격려해 준 동기, 선배님들께도 감사의 말씀 드립니다. 마지막으로 항상 응원해 주시고 뒷바라지해주신 가족이 있었기에 무사히 석사과정을 마친 것 같습니다. 감사합니다.

끝이 아닌 시작이기에 앞으로 어려울 때마다 많은 분들께 받은 많은 조언과 도움을 떠올리며 살아가겠습니다.

감사합니다.

2022년 2월

홍정우 올림