특 집

템플레이팅에 의한 나노포러스 입자의 합성과 미세구조

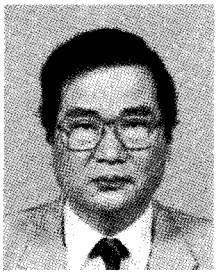
Xiuguo Cui · 유 고 협 · 조 원 제 · 하 창 식

1. 서 론

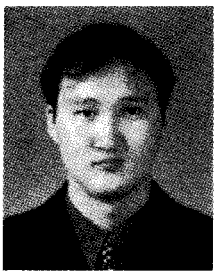
나노포러스 물질이란 나노미터 크기의 기공(pore)을 가지는 다공성 물질을 말한다. 지난 몇 년간 이 물질들은 큰 유기 고분자의 형태선택적 촉매, 유기/무기 나노복합재료를 만들 때의 유기 고분자의 호스트(host), 흡착, 그리고 크로마토그래피를 이용한 분리 등의 잠재적인 응용성 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)의 정의에 따르면 다공성 물질은 기공의 크기(d)에 따라 세가지로 나눌 수 있다. 첫째로, 마이크로포러스는 기공의 직경이 2 nm이하이고, 둘째로, 메조포러스는 2 nm$\leq d \leq$50 nm이며, 마지막으로 매크로포러스는 $d>$50 nm의 범위에 있는 기공을 나타낸다. 1 nm에서 100 nm 사이의 기공 크기를 가지는 나노포러스 물질은 기공의 직경 측면에서 보면 마이크로포러스, 메조포러스, 그리고 매크로포러스를 모두 포함한다. 일반적으로, 메조포러스 물질은 전형적인 나노포러스 물질이다.

전형적인 마이크로포러스 물질인 zeolite는 오일 정제에 사용되는 촉매로서, 그리고, 석유화학과 유기

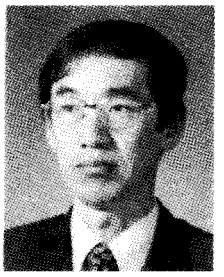
Xiuguo Cui
1985 길림공과대학(학사)
1994 장춘응용화학연구소(석사)
1997 북경화공대학(박사)
1997~현재 연변대학교 화학공학과 부교수
1998~현재 부산대학교 고분자공학과 박사 후과정



조원제
1963 부산대학교 화학과(학사)
1965 부산대학교 화학과(석사)
1975 부산대학교 화학과(박사)
1978 Univ. Piere et Marie Curie (고분자화학 박사)
1983 Laval Univ. 초청교수
1984 Stanford Univ. 방문교수
1968~현재 부산대학교 고분자공학과 교수



유고협
1994 동아대학교 화학공학과(학사)
1994~1997 (주)용진유화
1999 부산대학교 고분자공학과(석사)
1999~현재 부산대학교 고분자공학과 박사 과정



하창식
1978 부산대학교 화학공학과(학사)
1980 KAIST 화학공학과(석사)
1987 KAIST 화학공학과(박사)
1988~1989 Univ. of Cincinnati 재료공학과 방문 연구
1997~1998 Stanford Univ. 화학공학과 방문연구
1982~현재 부산대학교 고분자공학과 교수

Syntheses and Microstructure of Nanoporous Particles by Templating

부산대학교 고분자공학과(Xiuguo Cui, Gohyup Yoo, Won-Jei Cho, and Chang-Sik Ha, Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

표 1. 기공의 크기가 큰 전형적인 Zeolite와 Zeotypes

Year discovered	Materials	Synthesis media	Inorganic framework composition
1950s	Cacoxenite	Naturally occurring	Al, Fe, P, Si
1982	$AlPO_4$	*n*-dipropylamine template	Al, P
1988	VPI-5	Tetrabutylammonium/ *n*-dipropylamine template	Al, P
1991	Cloverite	Quiniclidinium template	Ga, P
1992	JDF-20	Triethylamine template	Al, P
1996	UTD-1	Co complex	Si, Al

합성에 성공적으로 사용되어져 왔다. Zeolite는 메조포러스 물질과는 다른 결정성 마이크로포러스 물질이며, 다음과 같은 여러가지 특성을 가지고 있다.[1] 첫째는 표면적이 넓고 흡착용량이 크다. 둘째는 흡착성과 친수성을 조절할 수 있다. 셋째는 골격에 활성을 가지게 할 수 있다는 것이다. 하지만 이것은 기공의 직경을 크게 하기가 어렵고, Cacoxenite의 경우에는 열적 안정성이 떨어지며, Cloverite는 형태가 불규칙적이고, 새로운 zeolite인 UTD-1은 실제 적용시에 붕괴되기 쉽다.[2] 기공이 큰 zeolite중 일반적인 것들을 **표 1**에 요약하여 놓았다.

1990년에 Yanagisawa와 그의 동료들은 계면활성제를 템플레이트로 사용하여 1.8 nm에서 3.2 nm 범위의 기공 크기를 가지는 메조포러스 물질을 처음으로 합성하였다.[3] 그 후에, Mobil사의 J. S. Beck와 그의 동료들은 1992년에 액정을 템플레이트로 이용하여 MCM-41이라고 명명되어진 육방구조를 가지는 메조포러스 물질을 합성하였고, MCM-48이라고 명명되어진 입방구조의 메조포러스 물질, 그리고 MCM-48으로 명명되어진 라멜라구조를 가지는 메조포러스 물질을 합성하여 발표하였다.[4,5] 일반적으로 MCM-41은 기공의 크기가 1.5 nm에서 10 nm에 이르며, 비표면적은 700 m^2/g인 균일한 육방구조 배열을 가지는 메조포러스 물질이다. 그 후에 Stucky 그룹은[6] 주기성(periodic) 계면활성제/무기물의 복합 재료를 합성하는 방법에 대하여 네가지로 종합하여 제안하였다. 첫번째는 염기성 조건 하에서 주기성 포러스 실리케이트로 만들어진 MCM-41이나 MCM-48 합성법과 같이 음이온 무기물과 양이온 계면활성제 분자의 중축합에 의한 방법이 있다. 두번째는 양이온 무기물과 음이온 계면활성제와의 중축합에 의해 관형의 비실리카 구조와 같은 주기성 구조물질을 합성하는 방법이다. 세번째와 네번째는 같은 극성의 이온을 가지는 무기물과 계면활성제를 반대 부호의 극성을 가지는 매개 이온의 존재하에 축합반응시키는 것이다(**표 2**). 그 후, Pinnavaia는[7] 다섯번째 방법을 제시하였는데 이 방법은 중성 템플레이트를 사용하여 잘 배열된 기공과 두꺼운 골격구조를 가진 메조포러스 분자체(molecular sieves)를 만들었다. 그리고는 폴리에틸렌 옥사이드와 같은 비이온 계면활성제를 사용하여 불규칙적인 1차원 통로(channel) 구조를 가지면서 균일한 기공 직경을 가지는 메조포러스 분자체를 합성하였다.[8] 1998년에 Stucky 그룹은 강한 산성조건 하에서 triblock 공중합체와 유기분자 공용매를 swelling agent로 사용하여 30 nm 이상의 균일한 기공 크기를 가지는 잘 정렬된 육방구조 메조포러스 실리카를 성공적으로 합성하였고 이것을 메조포러스 물질을 만드는 여섯번째 방법으로 제안하였다.[9]

과거로부터 촉매의 활성을 향상시키기 위한 요구 때문에 나노포러스 물질의 골격재료에 대한 많은 연구가 진행되어져 왔다. 여기에는 기존의 금속 골격 대신에 실리카를 골격으로 사용하는 방법과 M41S 족과 같은 실리케이트 메조포러스 물질을 골격으로

표 2. 나노포러스 물질의 합성반응

	Surfactants	Inorganic Solution Species	Media Ion	Pre-products	Examples	Ref.
1	S^+	I^-		S^+I^-	MCM-48	[4]
2	S^-	I^+		S^-I^+		
3	S^+	I^-	$X^-=F^-,Cl^-,Br^-$	$S^+X^-I^+$		
4	S^-	I^-	$M^+=Na^+,K^+$	$S^-M^+I^-$	Zinc oxide	[5]
5	S^0	I^0		S^0I^0	HMS	[6]
6	S^0	I^+	H^+X^-, $X^-=F^-$, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}	$(S^0H^+)(X^-I^+)$	SBA-15, SBA-16	[8]

S=Surfactant, I=Inorganic species.

표 3. M41S 메조포러스 물질의 조성

Structure	Composition	References
MCM-41 (Hexagonal)	Si	[4,5,10,11]
	M, Si	
	M=Ni, Cr, Fe, Co, Ti, Al, Al-P	[4,5,6]
	M=V	[12]
	M=Mn	[13]
	W	[14,15,16]
	Fe	[14,15,16]
	Pb, Sb	[14,15,16]
	V	[17]
	V, P	[18]
	Ti	[19]
	Zr	[20,21]
	Al	[22,23]
MCM-48 (Cubic)	Si	[4,5,6]
	Si, Al	[4,5,6]
	Si, Ti	[4,5,6,24]
	Sb	[14,15,16]
	Si, Mn	[13]
	Si, V	[25]
MCM-50 (Lamellar)	Si	[26]
	Si, Ti	[26]
	Al, W, Sb, Fe, Pb, Zn-P, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Ni, SnS	[14,15,16]
	Si, Mn	[13]

사용하는 방법 등이 있다. M41S 메조포러스 물질의 분자체가 **표 3**에 나타나 있다.

이러한 연구는 기존의 zeolite가 가졌던 기공의 직경에 대한 제한을 해소했을 뿐만 아니라 많은 새로운 아이디어와 응용을 제시하였다. 예를 들면, 유기물질과 무기질 사이의 자기조합(self-assembly) 개념의 도입, 무기물에서부터 탄소와 같은 유기물질을 골격 재료로 사용하는 것, 그리고, 유기/무기 하이브리드 나노복합재료를 나노포러스 물질의 호스트로 응용하는 방법 등이 있다.

이 분야에서 현재까지 연구되어진 내용을 요약하면 다음과 같다 : (1)기공의 크기를 메조 중에서도 큰 범위로 만들기 위해 양친수성 블록 공중합체와 에멀젼을 템플레이트로 사용함으로써 저분자량 계면활성제를 대체하였다.[9] (2)합성조건을 완화하기 위해 템플레이트와 전구체를 응집시키는 촉매를 사용하여 요구되는 용액의 pH값이 높거나 낮은 것을 피하였다.[27] (3)나노포러스 물질 합성을 위한 새로운 방법들이 많이 개발되고 있다.[28] (4)새로운 골격 물질과 골격 구조가 발견되고 있다.[29] (5)새로운 형성 메커니즘이 주창되었다.[2] (6)기공의 구조와 크기를 결정하는 새롭고 독특한 방법이 제안되었다.[2] 나노포러스 물질 또는 메조포러스 물질에 대한 많은 연구결과가 발표되었지만, 아직은 초기 단계여서 명확하지 않은 점들이 많이 있다. 예를 들면, 낮은 양친매성 농도에서는 액정이 형성되지 않으며, 미셀이 용액에서 육방구조와 같은 규칙적인 형태를 가지지 않는다는 것에 대해 설명이 필요하다. 또한, MCM-41의 경우에 템플레이트는 무엇인지, 잘 배열된 FSM, MCM 또는 SBA형의 물질로부터 잘 배열되지 않은 HMS, KIT 또는 MSU와 같은 물질을 어떻게 구별할 것인지 등에 대해서는 아직 확실히 밝혀진 바가 없다.[30] 하지만 이 분야의 연구들은 확실히 지능재료(smart materials) 분야의 쟁점이 될 것이고 새로운 잠재적인 응용으로의 장을 열게 될 것이다.

2. 나노포러스 물질의 합성법

나노포러스 물질 합성에 에멀젼 방울, 라텍스, 그리고, 양친매성 계면활성제와 같은 다양한 템플레이트가 사용되어 왔다. 마이크로 에멀젼의 경우에,[31] 같은 크기를 가지는 에멀젼 방울이 반복 분류 공정에 의해 얻어지고, 무기물이 이 방울들과 결합해서 새로운 물질을 만들어 내고 이것을 졸-겔 공정을 통해 침전시키게 된다. 오일 방울의 높은 변형력 때문에 이 무기물 겔은 크게 수축될 수도 있으나, 숙성이나 건조시에 균열이 가거나 부숴지지 않는다. 라텍스를 템플레이트로 사용하면 기공의 크기가 큰 메조포러스 물질과, 기공의 크기 분포가 이중으로 나타나는 메조포러스 물질이 만들어진다.[28] 이 분야에서의 대부분의 연구들은 계면활성제와 양친매성 화합물을 템플레이트로 사용하여 나노포러스 물질을 만드는 데에 촛점이 맞추어져 있다. 일반적으로 계면활성제는 용액에서 액정이나 미셀 구조로 쉽게 집합하여서 구형구조, 실린더구조, 그리고 육방구조를 이룬다. 그리고, 무기 전구체는 졸-겔 공정에 의해 응축되며, 유기물과 무기물은 상호 인력에 의해 서로 결합을 형성한다. 이렇게 생성된 복합체로부터 열처리 또는 화학 추출에 의해 템플레이트를 제거함으로써 잘 정렬된 포러스 물질을 얻을 수 있다.

이 절에서 템플레이트로써의 양친매성 화합물의 존재하에 이루어진 나노포러스 물질의 합성을 논의하고자 한다.

2.1 양이온 계면활성제를 템플레이트로 이용

양이온 계면활성제를 이용한 나노포러스 물질의 합성 방법에는 두가지가 있다. 한가지는 직접적인 방법으로 $S^+ + I^- \rightarrow S^+I^-$와 같이 합성하는 것이고, 두번째는 매개체를 이용한 것으로 $S^+ + X^- + I^+ \rightarrow S^+X^-I^+$와 같이 합성하는 것이다. 여기에서 S^+는 양이온 계면활성제, I^+는 무기상 양이온, I^-는 무기상 음이온, 그리고 X^-는 매개 이온을 나타낸다.

나노포러스 물질을 합성할 때에 주로 쓰는 양이온 계면 활성제는 사급 암모늄 할라이드($C_nH_{2n+1}N^+X^-$)이다. 이 계면활성제는 친수성 블록과 소수성 블록, 두 블록을 가지고 있다. 용액에서 다양한 계면 활성제의 농도에 따라 다양한 형태와 크기를 가지며 응집된다. 예를 들면, 수용액에서 Cetyltrimethylammonium Bromide(C_{16}TMABr)는 농도가 20 wt% 일 때에는 미셀구조를 가지지만, 농도가 50 wt%일 때에는 육방구조를 가진다.[32] 이것을 **그림 1**에 도식하였다.

미셀구조의 일반적인 이론에 따르면, 미셀의 형태는 계면활성제의 친수성과 소수성에 의해 결정된다. 부분적인 계면활성제의 충진 효과를 나타내는 변수는 $g = V/a_oL$로 나타낼 수 있는데 V는 계면활성제 사슬의 총 부피와 그 사슬들 사이의 공용매인 유기분자를 합한 것이고 a_o는 미셀 표면에서의 헤드그룹 영역의 효과를 나타내며, L은 소수성 블록의 임계 길이를 나타낸다.[33,34] 충진 매개 변수 g는 메조상의 구조와 상전이를 설명 또는 예측할 수 있게 해준다. 즉 g가 1/3일 때에는 입방구조(Pm3n)의 메조상을 보이며 g가 1/2일 때에는 육방구조(p6m), 1/2-1/3일 때에는 입방구조(Ia3d), 그리고, 1일 때에는 라멜라 구조를 가진다.[35,36] Stucky와 그의 그룹은 다양한 길이의 친수성 그룹과 소수성 그룹을 가지는 사급 암모늄 계면활성제와 혼합된 계면활성제를 사용하여 MCM-41(이차원의 육방구조, p6m), MCM-48(입방구조, Ia3d), MCM-50(라멜라구조), SBA-1(입방구조, Pm3n), SBA-2(3육방구조, $P6_3/mmc$), 그리고 SBA-3(육방구조, p6m)와 같은 메조포러스 물질을 합성하였다. 그들은 충진 매개 변수인 g가 메조포러스 물질의 합성시에 메조상의 구조 결정과 상전이를 효과적으로 설명해 준다는 것을 알아내었다.[37]

메조포러스 물질의 기공 크기와 형태는 합성 조건이나 후 처리에 따라 예민하게 영향을 받는다. 일반적으로 MCM-41과 같은 메조포러스 물질에서는 계면활성제의 소수성 사슬의 길이가 증가함에 따라 기공의 직경과 팽윤제(swelling agent)의 흡착량이 증가하며,[4] 기공 크기의 분포는 넓어진다.[38] 그리고, 합성 온도를 313K에서 363K로 올리면 기공 크기의 분포는 좁아지며 363K에서 423K로 다시 온도를 증가시키면 분포는 다시 넓어진다고 알려져 있다.[38] 따라서 다량의 나노포러스 물질의 합성을 위해서는 적합한 온도로 맞춰 주어야 한다.

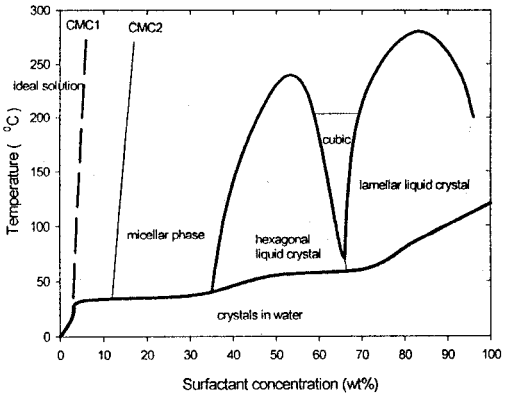


그림 1. 수용액 상에서 C_{16}TAMBr의 상도.

수용액에서 뿐만 아니라 극성 용매에서도 계면활성제는 미셀 또는 액정을 쉽게 형성한다. 예를 들면, cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)는 포름아마이드,[39] 에틸렌글리콜,[40] 글리세롤,[41] 그리고, 물과 알코올 혼합물에서 액정을 형성한다.[42] 이러한 이유에서 나노상의 구조형성을 위한 공용매 효과를 연구하는 것은 가치가 있다. 메탄올은 다음과 같은 잇점을 가지고 있다. (1) 실리카는 용액에서 빠르게 용해되고 균일한 전구체 용액을 형성한다.[43] (2) 실리카와 계면활성제의 종류와 농도에 따라 높은 수율을 얻을 수 있다. (3) 용액에서 계면활성제의 미셀 형성이 여전히 가능하다. Fontell 등은 CTAB/메탄올계에서 육방구조를 형성하는 것을 발견하였다.[42] (4) 순수 수용액에서보다 나노포러스의 배열 정도가 향상된다. Anderson 등은 메탄올의 농도에 따른 CTAB의 미셀화와 계면활성제를 이용해서 템플레이트된 실리카의 형성에 미치는 영향을 체계적으로 연구하였는데 메탄올의 농도가 증가함에 따라 나노포러스 실리카의 잘 배열된 기공의 범위가 감소한다고 발표하였다.[44] 메탄올의 농도가 0-60 wt%일 때는 잘 배열된 나노포러스, 그리고 60-90 wt%일 때는 배열되지 않은 나노포러스를 형성한다. 90 wt% 이상일 때는 무정형의 겔이 얻어진다. 다른 공용매의

표 4. 계면활성제의 혼합에 대응하는 나노포러스 물질

	Nanoporous Materials	Example of the Mixed Surfactants	Ref.
Cationic-Cationic	MCM-41	$C_{22}TMACl/C_{16}TMABr$	[46]
Cationic-Anionic	(1) MCM-48 (2) Lamellar Titanium oxide	(1) $CTMACl/C_nH_{2n+1}COONa$ (2) $C_{16}TMA/C_{12}PO$	[47,48,49]
Cationic-Nonionic	Mesoporous Silica Spheres	$C_{16}TMABr/C_{16}EO_{10}$	[50]

경우에, 일반적으로 극성 공용매는 집합된 CTAB의 양을 감소시키며, 육방구조로 집합되어진 실리카의 배열 정도가 나빠지게 된다.[45]

여러가지 종류의 혼합 계면활성제의 사용에 대한 연구가 보고되어지고 있다. 여기에는 양이온-양이온 계면활성제, 양이온-비이온 계면활성제, 그리고 양이온-음이온 계면활성제를 혼합한 것이 있다(**표 4**). 혼합 계면활성제를 사용할 때에 만들어지는 물질이 균일한 기공을 형성하는지 또는 두가지 종류의 기공을 형성하는지에 대한 질문이 제기되곤 한다. 사실상, $C_{22}TMACl/C_{16}TMABr$과 같은 양이온-양이온 형태의 계면활성제를 사용하여 만들어진 나노포러스 물질은 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 기공 크기 분포에서 하나의 예리한 피크를 가지며, $C_{22}TMACl/C_{16}TMABr$의 비율이 감소함에 따라 이 기공의 크기는 감소한다. $C_{22}TMACl/C_{16}TMABr$의 혼합물로 만들어진 MCM-41물질들은 잘 배열되어 있고, 그 비율을 바꿈에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있다.[46]

MCM-41을 금속으로 도핑한 것에 관한 많은 연구가 발표되었다. 이 도핑된 물질들은 주로 촉매로 응용이 되며, 대부분의 도핑된 물질들은 염기성 조건하에서 양이온 계면활성제를 사용하여 합성된 것을 사용하지만,[51-59] 일부는 산성 조건하에서 양이온 계면활성제를 사용하여 합성된 것을 사용하기도 한다.[60] 1-2 mol% 정도의 소량의 금속을 MCM-41의 골격에 붙여서 촉매로 사용할 수 있다.

2.2 비이온 계면활성제를 템플레이트로 이용

1995년에 Pinnavaia 등은 처음으로 중성 템플레이트(S^0I^0) 과정을 사용하여 메조포러스 물질을 만들었다.[7,61] 중성 아민을 사용한 S^0I^0 템플레이트 방법에 의해 다른 방법보다 두꺼운 골격을 가진 배열된 메조포러스 물질을 만들었다. 이 합성법에 의하면 생성물질로부터 간단한 용매 추출법을 사용하여 메조포러스 물질을 만들어 낼 수 있다. 그 후 그들은 비이온 폴리에틸렌 옥사이드 계면활성제를 템플레이트로 사용하여 실리카, 알루미나, 타이타늄, 그리고, 지르코니아(zirconium)로부터 메조포러스 물질을 만들어 내었다.[8] 육방구조와 같은 잘 배열된 기공을 가진 HMS와는 달리 이 다공성 물질은 2-5.8 nm의 기공 크기 분포를 가지는 불규칙적인 1차원 통로의 구조를 가지고 있었다. Stucky그룹에서는 $S^0+HX+I^+ \rightarrow (S^0H^0)(X^-I^+)$를 이용한 새로운 방법을 제시하였다.[9] 즉, 중성 계면활성제와 무기상 이온 사이에 매개이온을 도입하여 수소결합을 만드는 것이다. 이 방법에 의해서 만들어진 메조포러스 물질은 합성조건에 아주 민감하였고, 많은 새로운 구조가 발견되었다(**표 5, 표 6**).

메조포러스 실리카는 상온에서, 강한 산성하에서 만들어졌다. 측정 결과를 보면, 짧은 EO분절을 가지는 계면활성제는 라멜라형 메조구조의 실리카를 형성하는 경향이 있음을 알 수 있다. PEO-PPO-PEO의 경우에 EO/PO의 비율에 따라 실리카의 메조상 형성을 제어할 수 있는데 낮은 비율에서는 라멜라형 메조구조의 실리카가 형성되며, 반면에 높은 비율에서는 입방구조를 가진 실리카를 형성하는 경향이 있다. 팽윤제의 존재하에서 메조포러스 실리카

표 5. 비이온 계면활성제를 템플레이트로 이용한 합성 반응

	Mesoporous Materials	Example of Surfactants	Reaction Conditions	Ref.
S^0I^0 (N^0I^0)	Hexagonal Mesoporous Silica (HMS)	Dodecylamine Tetradecylamine	Neutral Media	[7] [61]
	MSU-1 Silica MSU-2 Silica MSU-3 Silica	$C_n(EO)_m$, $C_nPh(EO)_m$ $(PEO)_{13}(PPO)_{30}(PEO)_{13}$	pH=6	[8]
$(S^0H^+)(X^-I^+)$	SBA-11, 14, SBA-15, 16	$C_n(EO)_m$ $(PEO)_n(PPO)_m(PEO)_n$	pH≪1	[9]

표 3. $(S^0H^+)(X^-I^+)$ 합성 과정과 만들어지는 메조상

Surfactant	Reaction Condition	Mesophase	d(Å)
C_{16} EO_2	RT	Lamellar	64.3
C_{12} EO_4	RT	Cubic	45.3
C_{12} EO_4	RT	Lamellar	45.7
C_{12} EO_4	60 ℃	L_3	52.4
C_{16} EO_{10}	RT	Cubic	56.6
C_{16} EO_{10}	100 ℃	Hexagonal	64.1
C_{16} EO_{20}	RT	Cubic	63.7
C_{18} EO_{10}	RT	$P6_3/mmc$	63.5
C_{18} EO_{10}	100 ℃	Hexagonal	77.4
C_{18} H_{35} EO_{10}	RT	$P6_3/mmc$	49.1
C_{12} EO_{23}	RT	Cubic	54.8
EO_5 PO_{70} EO_5	30 ℃,20 h	Lamellar	116
EO_5 PO_{70} EO_5	30 ℃,20 h	Hexagonal	118
EO_{106} PO_{70} EO_{106}	30 ℃,20 h	Cubic	124
EO_{100} PO_{39} EO_{100}	30 ℃,20 h	Cubic	118
EO_{20} PO_{70} EO_{20}	30 ℃,20 h	Hexagonal	104
EO_{20} PO_{70} EO_{20}	30 ℃, 20 h, 80 ℃, 24 h	Hexagonal	105
EO_{20} PO_{70} EO_{20}	30 ℃, 20 h, 80 ℃, 48 h	Hexagonal	103
EO_{20} PO_{70} EO_{20}	30 ℃, 20 h, 90 ℃, 24 h	Hexagonal	108
EO_{20} PO_{70} EO_{20}	30 ℃, 20 h, 100 ℃, 24 h	Hexagonal	105
EO_{17} PO_{85} EO_{17}	30 ℃, 20 h	Hexagonal	97.5
EO_{20} PO_{30} EO_{20}	30 ℃, 20 h	Hexagonal	77.6
EO_{26} PO_{38} EO_{26}	30 ℃, 20 h	Hexagonal	92.6
EO_{13} PO_{70} EO_{13}	30 ℃, 20 h	Hexagonal	80.6
PO_{19} EO_{33} PO_{19}	30 ℃, 20 h	Hexagonal	74.5
EO_{80} PO_{30} EO_{80}	30 ℃, 20 h	Cubic	91.6

(SBA-15)의 최대 기공 크기는 32 nm이다. 이 합성법으로 큰 기공 직경을 가지는 메조포러스 물질을 합성할 수는 있지만 강한 산성용액에서만 가능하다는 조건 때문에 상업화하기에는 문제가 된다.

본 연구실에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 메탄올의 존재하에 분자량이 12,000인 diblock copolymer(poly(ethylene glycol)-*b*-poly(propylene glycol))(PEG_{205}-PPG_{51})를 사용하여 중성 조건하에서 연구를 수행하였다.[62] 그 합성과정을 소개하면 다음과 같다. 우선 증류수에 PEG_{205}-PPG_{51}을 일정량 넣고 45 ℃에서 교반 속도를 천천히 하여 6시간 동안 교반을 시켜 만들어진 템플레이트 용액에 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 떨어뜨려 천천히 첨가한 후 같은 조건에서 2일 정도 교반을 시킨다. 그런 후 0.01 μm 필터를 사용하며 필터를 시키고 상온에서 건조하여 500 ℃에서 소성시킨다. **그림 2**와 **그림 3**에서 이 물질의 TEM 사진과 BET 흡착곡선의 결과를 보였다. 우선 TEM 사진을 보면 크기가 일정한 기공이 잘 배열된 상태로 정열되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한, BET 흡착곡선 데이터에서는 기공의 크기 분포가 104 Å정도에서 좁게 나타나는 것을 보여주고 있다. 이 실험 결과에서 우리는 중성조건에서의 메조포러스 물질이 합성 가능하다는 것을 확인할 수 있었고 앞으로는 기공의 형태와 크기, 그리고 그 분포를 제어하기 위한 연구를 수행중에 있다.[63-64]

최근에 연구자들은 불소계 촉매를 사용한 주기성 다공성 물질의 합성에 관심을 모으고 있으며, 용액에서 템플레이트가 가능한 pH 값의 범위를 넓히려 하고 있다.[27] 그러나 불소계는 pH가 2.7을 초과하게 되면 규칙성이 멀어지며, 불규칙한 물질이 만들어진다. TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, Nb_3O_5, WO_3, Ta_2O_5, HfO_2, SnO_2와 같은 물질을 포함하는 다양한 다공성 메탈옥사이드 물질과 $SiAlO_{3.5}$, $SiTiO_4$, $ZrTiO_4$, Al_2TiO_5와 ZrW_2O_8과 같은 혼합 옥사이드 물질은 PEO-PPO-PEO와 같은 triblock 공중합체를 구조

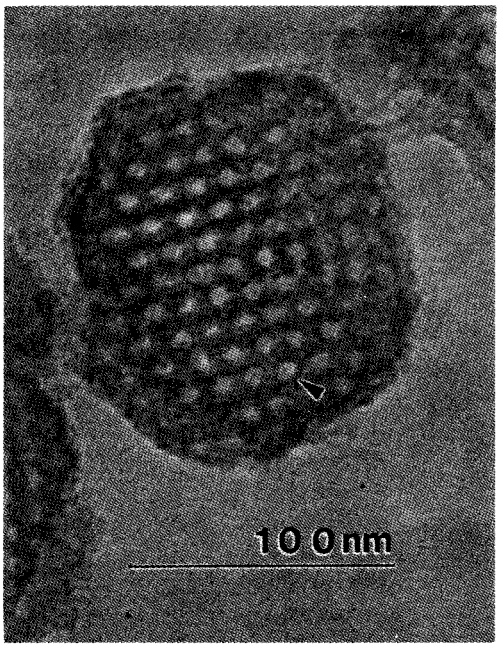


그림 2. PEG_{205}-PPG_{51}을 템플레이트로 사용하여 합성된 메조포러스 물질의 TEM 사진.

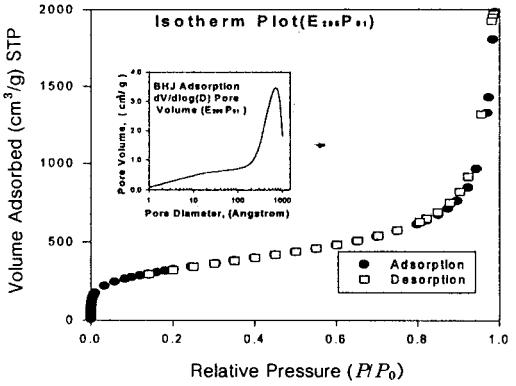


그림 3. PEG_{205}-PPG_{51}을 템플레이트로 사용하여 합성된 메조포러스 물질의 BET 그래프.

유도제로 사용하여 합성될 수 있다.[29]

새로운 나노포러스 물질을 만드는 데에 있어서 템플레이트로서의 새로운 양친매성 공중합체의 개발이 중요한 부분을 차지한다. Antonietti 등은 양친매성 공중합체인 poly(butadiene-*b*-ethylene oxide) (PB-PEO) 집합체의 캐스팅에 의해 나노포러스 실리카를 합성하였다. 수용액에서 블록공중합체의 메조상은 양친매성 공중합체의 농도 변화에 따라 실린더 구조에서 라멜라와 소낭(vesicle) 구조로 전이된다.[65]

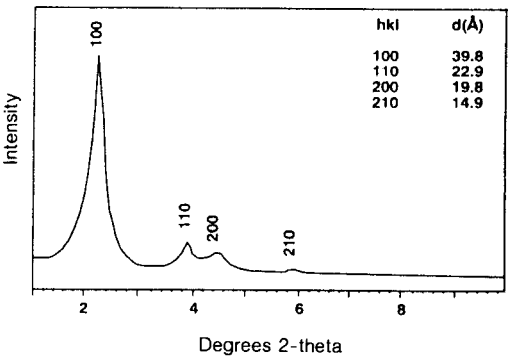


그림 4. MCM-41 물질의 X-선 회절 패턴.

2.3 나노포러스 물질의 연구 방법

합성이 된 나노포러스 물질의 구조를 분석하기 위해서는 주로 비표면적 측정기(BET), 소각 X-선 산란 측정기(SAXS), 그리고 투과전자현미경(TEM)을 사용한다. 우선 비표면적 측정기를 이용하여 합성된 나노포러스 물질이 어느정도의 비표면적과 어느정도의 기공 크기를 가지는지를 알아볼 수 있다. X-선 산란 측정기로는 나노포러스 물질의 기공 형태와 기공의 크기를 측정할 수 있는데 나노포러스 물질은 원자배열이 규칙적이지 않기 때문에 이 원자배열에 따른 X-선 산란 피크를 나타내지 않는다. 하지만 그 기공들이 규칙적으로 배열이 되어 있을 때에는 **그림 4**와 같이 그 규칙성으로 인하여 $2\theta=10°$ 이하에서 여러가지의 산란 피크가 나타나게 되는데 이 피크들을 분석하여 그 기공의 형태와 크기, 그리고 배열 상태를 알 수 있다. 그리고 투과전자현미경을 이용하여 그 단면을 촬영하여 기공의 형태, 배열상태, 그리고 기공벽의 두께를 알 수 있다.

3. 나노포러스 물질의 응용 및 연구 전망

잘 배열되어진 기공구조(MCM, SBA, FSM), 무질서한 기공구조(MSU-1, KIT-1)로써 기공의 크기가 2~30 nm인 메조포러스 물질을 양·음이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 그리고, 양친매성 공중합체 등을 구조 유도체로 사용하여 산성, 중성, 염기성 등 각기 다른 조건에서 만들 수 있다.[66] 골격을 이루는 물질은 전이금속, 실리카, 그리고 탄소 등이 있는데 이 구조가 촉매로 응용되기 위해서는 활성을 가져야 하므로 여러가지 금속물질을 메트릭스에 도핑시키는 방법을 이용한다.

메조포러스 물질을 연구하는 데에 있어서 기공의 크기를 보다 좁은 범위 내에서 제어하고 새로운 기공의 구조와 골격물질을 디자인하는 등 많은 연구과제들이 남아 있으며 이러한 문제들을 하나하나 풀어나아가는데에 앞으로 연구 초점이 맞춰져야 할 것이다.

메조포러스 물질을 촉매에 응용할 때에, 대부분의 골격 물질이 낮은 열적 안정성을 지니므로 기공의 크기가 증가하더라도 열적으로 안정할 수 있는 골격물질을 만드는 것에 대한 연구가 진행중에 있다.[67-69] 그리고 알루미나형 메조포러스의 기공의 크기와 형태를 다양하게 변화시키려는 연구가 진행 중에 있는데 이는 높은 분산력을 가지는 Pt, Pd, 그리고, Ni-Mo 등을 사용하여 아주 높은 활성을 가지는 촉매를 만들 수 있기 때문이다.[2]

또한, 메조포러스 물질의 기공 크기 분포를 제어하는 것 또한 중요한데, 예를 들어 이렇게 해서 만들어진 물질은 형태선택성 촉매, 분자체, 그리고 선택성 흡착제 등으로 쓰일 수 있기 때문이다. 기공의 크기를 크게 하는 방법에는 반응 시간의 증가, 반응온도 증가, 또는 긴 소수성 분절을 가지는 계면활성제를 사용하거나 팽윤제를 사용하는 등 여러가지 방법이 있다. 그리고 새로운 템플레이트 물질을 사용하여 원하는 메조포러스 물질을 만들기 위해서는 계면활성제의 친수성 분절과 소수성 분절이 기공의 모폴로지와 크기에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구가 필요하다.

많은 고분자들 중 특히 양친매성 공중합체는 자기집합력이 강하고 규칙적인 집합구조를 형성한다. 하지만 지금까지 구조 유도체로 사용되어진 고분자는 2내지 3종류에 불과하다. 계면활성제 대신에 양친매성 공중합체를 구조 유도체로 사용함으로 해서 새로운 메조포러스 물질을 만들 수 있을 뿐 아니라 세라믹-고분자 복합재료의 새로운 장을 열게 될 것으로 기대된다.

감사의 글: X. Cui박사는 '97년도 한·중 과학기술자 교환 연수사업에 의해 본 연구를 수행하도록 지원해 준 한국과학재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Corma, *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995).
2. A. Corma, *Rev.*, **97**, 2373 (1997).
3. T. Yanagisawa, T. Shimizau, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
5. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
6. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Clesla, P. Feng, T. E. Gler, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
7. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995).
8. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
9. D.Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998); D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
10. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, U.S. Patent 5098684.
11. S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 680 (1993).
12. K. M. Reddy, I. Moudrakovski and A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059 (1994).
13. D. Zhao and D. Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1995).
14. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
15. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
16. U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, K. Unger, and F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1387 (1994).
17. V. Luca, D. I. MacLachlan, J. M. Hook, and R. Withers, *Chem. Mater.*, **7**, 2220 (1995).
18. T. Abe, A. Taguchi, and M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, **7**, 1429 (1995).
19. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014 (1995).
20. F. Schuth and Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **99**, 1306 (1995).
21. A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L.-Q. Wang, and J. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 161 (1997).
22. S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1102 (1996).
23. F. Vaudry, S. Khodabandeh, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451 (1996).
24. K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1996).

25. M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, and G.D.Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 486 (1996).
26. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, E. W. Sheppard, J. B. Higgins, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).
27. P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **11**, 303 (1999).
28. M. Antonietti, B. Berton, C. Gltmer, and H-P. Hentze, *Adv. Mater.*, **10**, 154 (1998).
29. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
30. L. Bonneviot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, and S. Kaliaguine, "Mesoporous Molecular Sieves 1998", eds. by Elsevier Science B. B., Netherland, 1998.
31. A. Imhof and D. J. Pine, *Nature*, **389**, 948 (1997).
32. N. K. Raman, M. T.Anderson and C. J. Brinker, *Chem. Mater.*, **8**, 1682 (1996).
33. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **72**, 1527 (1976).
34. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *Biochim. Biophys. Acta.*, **470**, 185 (1977).
35. S. T. Hyde, *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1617 (1992).
36. U. Henriksson, E. S. Blackmore, G. J. T. Tiddy, and O. Soderman, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3894 (1992).
37. Q. Huo, I. M. David, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
38. L. Bonneviot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, and S. Kaliaguine, "Mesoporous Molecular Sieves 1998", eds. by F. P. Matthae, D. Genske, Ch. Minchev, and H. Lechert, p. 223, Elsevier Science B. B., Netherland, 1998.
39. W. Torbjoran and A. Jonsson, *J. Colloid Int. Sci.*, **125**, 627 (1988).
40. R. Nagarajan and C. C. Wang, *J. Colloid Int. Sci.*, **178**, 471 (1996).
41. X. Auvray, T. Perche, C. Petipas, R. Anthore, M. J. Marti, I. Rico, and A. Lattes, *Langmuir.*, **8**, 2671 (1992).
42. K. Fontell, A. Khan, D. Lindstrom, Maciejewska, and S. Puang-Ngern, *Colliod Polym. Sci.*, **269**, 727 (1991).
43. M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, and P. P. Newcomer, *Microporous Mater.*, **10**, 13 (1997).
44. M. K. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, and P. P. Newcomer, *Chem. Mater.*, **10**, 1490 (1998).
45. M. K. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, and P. P. Newcomer, *Chem. Mater.*, **10**, 311 (1998).
46. L. Bonneviot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, and S. Kaliaguine, "Mesoporous Molecular Sieves 1998", eds. by S. Namba, A. Mochizski, and M. Kit, p. 257, Elsevier Science B. B., Netherland, 1998.
47. L. Bonneviot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, and S. Kaliaguine, "Mesoporous Molecular Sieves 1998", eds. by F. Chen, X. Yan, and Q. Li, p. 273, Elsevier Science B. B., Netherland, 1998.
48. H. Fujii, M. Ohtaki, and K. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6832 (1998).
49. F. Chen, L. Huang and Q. Li, *Chem. Mater.*, **9**, 2685 (1997).
50. L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao, *Chem. Mater.*, **10**, 1623 (1998).
51. A. corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994).
52. K. M. Reddy, I. Moudrakovski, and A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059 (1994).
53. A. Sayari, C. Danumah, and I. L. Moudrakovski, *Chem. Mater.*, **7**, 813 (1995).
54. Z. Luan, C. -F. Cheng, W. Zhou, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1028 (1995).
55. G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, and G. T. Kokotailo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1499 (1995).
56. D. Zhao and D. Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1995).
57. C. -F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, J. A. S. Goncalves, and L. F. Gladden: *J. Phys. Chem.*, **100**, 390 (1996).
58. K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1996).
59. B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, and L. Bonneviot, *Chem. Mater.*, **9**, 1716 (1997).
60. W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 979 (1996).
61. W. Zhang, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **9**, 2491 (1997).
62. X. Cui, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Synthetic Metal.*, in press.
63. X. Cui, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, in press.
64. X. Cui, G. H. Yoo, W. J. Cho, and C. S. Ha, *KCS Proc. Annual Spring Symp., on Nanoparticles and Nanotechnology*, **12**, 35 (1999).
65. C. G. Gltner, B. Berton, E. Krmer, and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **11**, 395 (1999).
66. R. Ryoo, J. M. Kim, and C. H. Ko, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **117**, 151 (1998).
67. J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742 (1995).
68. J. M. Kim and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 66 (1996).
69. R. Ryoo, C. H. Ko, J. M. Kim, and R. Howe, *Catal. Lett.*, **37**, 29 (1996).