제 5 회 : 메조포어 분자체를 나노 틀로 이용한 신소재 합성 (TEMPLATE SYNTHESIS)

메조포어 분자체 물질을 host로 이용하고 다양한 유기, 무기 분자의 guest를 세공 내에 수용함으로써 메조물질을 기능화 시키거나, 세공 내부 공간을 반응 틀로 이용하여, 신물질을 제조하여 새로운 용도로 사용하고자 하는 연구를 메조물질의 inclusion chemistry라고 명명한다. 넓은 의미에서 이들에 고려 될 수 있는 분야로는 1) sorption and phase transition, 2) ion-exchange and complexation, 3) metal and semiconductor clusters and wires, 4) oxide and sulfide clusters, 5) metal complex inclusion, 6) grafting of ligands and other functional groups, 7) hybrid materials by in situ co-condensation, 그리고 8) polymerization in the channels 등이 포함될 수 있다[1]. 이들 중 여러 분야에 대해서 이미 설명이 진행되었으므로, 본 고에서는 메조물질을 반응 틀로 이용하여 새로운 물질을 제조하는 분야(template synthesis)로 국한하여 기술하고자 한다. 효소 고정화는 다음 section에서 따로 다루기로 한다.

1) 금속 함유 메조포어 분자체

전이금속을 메조포어 분자체에 지지시키고 촉매 반응에 이용하려는 시도들은 기존의 일반적인 촉매 제조법인 이온교환이나 함침법을 이용하므로 특별히 새로운 내용은 없다. 메조물질의 넓은 표면적으로 인하여 대부분 작은 금속 입자가 메조포어 지지체 상에 형성되는 것이 일반적으로 알려진 내용인데, 예외적으로 Ru 의 경우에는 1 nm 크기의 입자가 얻어지는 제올라이트 X 나 MgO 와 같은 지지체와 달리 MCM-41 상에서는 작은 금속 입자들을 얻지 못하였다고 보고된 바 있다[2]. 메조 물질 합성시에 $CoCl_2$를 함께 투입하고 제조한 경우에는 코발트가 MCM-41의 벽으로 구조적 치환이 이루어 지지는 않지만 계면활성제의 영향으로 인하여 작은 나노입자가 형성되었고, 소성 및 황화처리(sulfidation) 과정에서도 입자의 소결(sintering) 현상이 억제되었다[3]. 3 nm 이하의 크기를 갖는 Rh 산화물 입자가 메조세공 내에 함유된 Rh-MCM-41는 $RhCl_3$ $3H_2O$를 Si/Rh=70-200 범위에서 계면활성제 수용액에 먼저 혼합 시킨 다음 MCM-41 합성과정을 진행하여 제조하였다[4]. Rh의 도입에 따라 메조물질의 격자 상수가 확장되었으며, 벽 두께도 다소 증가한다. 메탄올 용매를 이용한 함침법으로 제조한 메조 물질의 경우 Rh 산화물 입자가 메조 물질의 외피에 형성되는데 비하여, TEM과 XPS 분석에 의하면 Rh-MCM-41의 경우 Rh 산화물 입자가 대부분 세공 내부에 존재한다고 판단되었다.

귀금속 나노wire의 제조 방법으로 강 산성 분위기에서 합성한 메조포어 분자체 SBA-15을 틀로 이용하는 방법이 발표되었다[5]. 소성한 SBA-15 시료를 $HAuCl_4.3H_2O$, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, 또는 $AgNO_3$ 수용액에 담근 다음 진공 건조하고, 다시 CH_2Cl_2 용액으로 세척 후 진공 건조한 다음, 전기로에서 수소 분위기 하에 환원 처리하며 얻어진 고체를 HF

용액으로 처리하면 실리카 틀이 제거 된 금속 나노 wire를 얻게 된다.

금속 담지 촉매(metal supported catalysts)를 제조함에 있어서, 담지 된 금속 입자의 크기, 모양, 구조가 균일하고, 지지체의 세공 내부에 금속 나노 크기의 입자가 균일하게 존재토록 제조 할 수 있다면 촉매 활성 및 선택성을 획기적으로 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 견지에서 먼저 금속 나노 입자를 제조하고, 이들을 다음 단계의 다공성 지지체 합성 과정에 투입함으로써 금속 담지 촉매를 제조하는 과정을 생각 해 볼 수 있다. 이러한 제조 개념의 타당성 검토의 한 예로서, 나노 금(Au) 입자를 메조물질 MCM-41과 MCM-48의 합성 과정에 투입하여 금 담지 메조 물질을 합성한 연구 결과가 최근 발표되었다[6]. 금의 수용에 관계없이 메조포어 물질의 세공 규칙성은 유지되었으며, 수용된 금속의 양 증가에 따라 세공이 확장되었다. 2-5 nm 크기의 Au 입자들이 세공 내부에 수용되어 반응물들에게 노출되어 있다고 주장하였다.

마그네틱 나노 입자들은 data 저장 매체로서 유망한 소재이다. 그러나 순수한 나노 입자들만으로는 안정성 문제와 집성체(aggregate)를 이루는 성향으로 인하여 사용이 제한된다. 따라서 나노 입자를 화학적으로 안정한 무기 지지체 내부에 수용하는 방법이 동원된다. 금속염을 수용액상에 용해 시키고, 메조포어를 갖는 실리카를 함침시킨 다음에 환원 처리하여, 금속 나노 입자를 제조하는 방법은 합성한 입자들의 크기가 지지체의 세공 크기 보다 크고 입자 크기의 분포도가 균일하지 않다. 세공 벽의 소수성(hydrophobicity)이 수용액의 세공 내 침투를 허용하지 않으며 따라서 금속 입자의 결정화가 지지체의 외피에서 진행되는 것이 원인으로 생각된다. 또한 휘발성이 높은 금속화합물을 증발시켜, 기상에서 지지체의 세공 내부로 침투시키고 환원하는 방법으로 백금 이나 팔라듐 나노 wire를 제조할 수 있으나, 철, 코발트, 니켈 등 마그네틱 금속의 화합물은 환원 온도가 높아서, 나노 wire가 붕괴되므로 사용이 어렵다. 최근 Napolsky 등[7]은 MCM-41을 제조하고 건조만 시킨 상태에서 $Fe(CO)_5$ 용액에 함침시켜 철 성분 용액이 소수성의 MCM-41 세공 내부의 계면활성제 층에 용해되도록 한 다음, hexane으로 세척하고 UV 램프를 이용하여 진공에서 장시간 세공 내 수용 물질을 분해하여, 철 나노 wire를 함유한 메조포어 물질을 제조하였다. 나노 wire의 결정화도를 증가시키기 위해서는 섭씨 350-400 도 수소 흐름 분위기에서 3시간 정도 열 처리를 수행하였고, 후 처리에 상관없이 superparamagnetic 한 물질 특성을 관찰하였다고 하였다. 또한 $fcSiMe_2$ (fc는 ferrocene을 나타냄)를 철 전구체로 MCM-41 세공 내부에 도입하고, 가열하여 ring opening 중합 시켜서 poly(ferrocenylsilane)을 제조한 다음, 질소 분위기 섭씨 900도에서 열분해 (pyrolysis)시켜서, 5-6 nm의 철 나노 입자 함유 메조물질을 합성한 사례도 보고 되었다[8].

2) 반도체 함유 메조포어 분자체

반도체 입자의 메조포어 물질 내 합성은 이들 입자의 quantum size 효과에 따라 입자 크기에 따른 band gap energy를 조정하여(입자가 작을수록 blue shift) 광화학 반응이

나 전자 및 광학 분야에 응용하기 위해서 이며, 메조포어의 세공 크기가 입자의 성장을 억제해 주는 효과를 발휘한다. 헥산에 용해시킨 $TiCl_4$에 소성하지 않고 합성한 그대로의 MCM-41를 함침시키면, MCM-41의 세공 내부에 남아있는 계면활성제가 안정제 역할을 하여, 함침 시킨 후 소성하면 높은 농도의 분산도가 높게 고립된 티타늄 산화물 cluster를 얻을 수 있다[9].

철산화물 나노 입자의 경우 $Fe(NO_3)_3$ 수용액을 MCM-41에 incipient wetness 방법으로 함침시키고 진공 건조하여 얻었다[10].

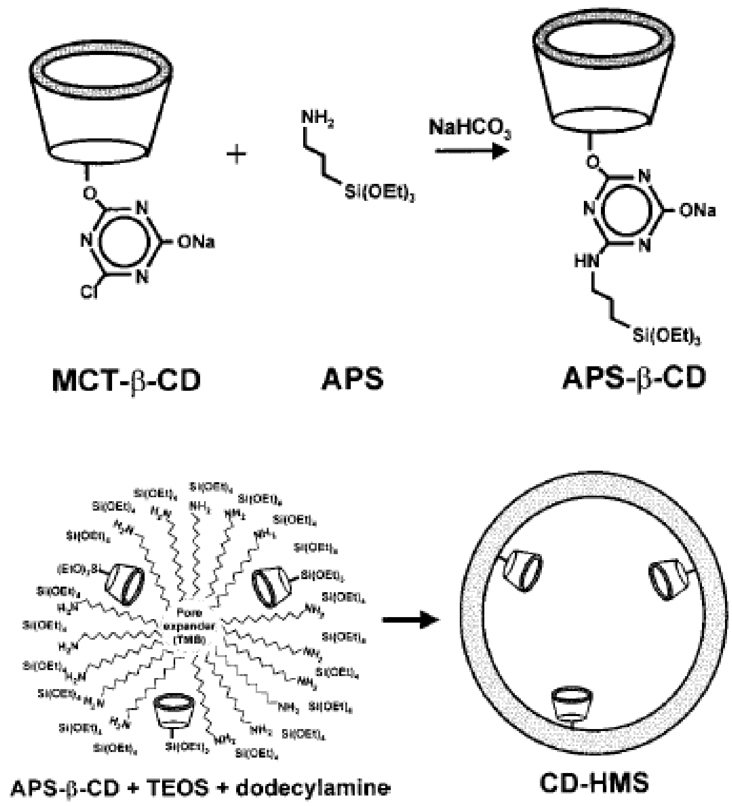
MCM-41의 세공 표면을 ethylenediamine 그룹으로 기능화 시킨 다음 에탄올에 녹인 $Zn2^+$ 이온을 도입하여 전이금속 복합체를 형성시킨 다음, 소성하거나 H_2S 가스와 반응시키면 ZnO 또는 ZnS 나노 입자를 메조 물질의 세공 내부에 제조할 수 있다[11]. 이러한 입자들은 UV-Vis 흡수 띠의 상당한 blue shift가 관찰되었다. 하지만 코발트 산화물을 제외하고는 같은 방법으로 나노 입자의 니켈 이나 구리 산화물, 또는 귀금속 입자는 얻을 수 없었다.

3) 고분자 함유 메조포어 분자체

유기 폴리머에 무기 filler를 첨가함으로써 기계적 강도가 크게 증가하며, 메조포어 물질을 이용하면 세공 내부에 형성된 폴리머가 성장한 후 무기 지지체 밖에서 cross-link가 진행되어 유기-무기 상의 결합이 보다 치밀해 지리라 예상된다. Styrene, vinyl acetate, 및 MMA(methyl methacrylate) 모노머를 MCM-41 세공에 흡착시킨 후 중합시킨 결과 메조 물질의 세공 크기가 작을수록, termination 단계가 억제되어, 폴리머 chain의 길이가 증가된다고 하였다[12]. 또한 MMA의 중합 경우, MCM-41 내부에서 합성하면 벌크 PMMA에서 관찰되는 유리전이(glass transition) 현상이 억제됨이 관찰되었다. 또한 메조포어 물질에 대한 물성 조사 방법으로서 페놀 레진(phenolic resin)을 MCM-41 내부에서 중합하고, host 물질을 HF로 녹여내어 메조 물질 세공 구조의 폴리머 틀을 얻어낸 연구 결과도 발표되었다[13]. 많이 주목을 받은 연구로서 전도성 고분자인 polyaniline을 Al-MCM-41 내부에서 합성한 결과가 있다[14]. 폴리머의 chain 길이를 증가시켜서 폴리머의 전도성을 높이려는 것이 목적이며, MCM-41 의 세공 부피 감소로 부터 지지체 내부에서 폴리머가 형성됨을 증명하였다.

Cyclodextrin(CD)은 고리 구조의 oligosaccharide 인 고분자로서, 원뿔 모양의 꼭대기 원추 부분을 제외하고 남은 형태의 구조를 이룬다. 그 구조의 가운데에 옹스트롱 크기의 빈 공간을 갖고 있으며, 그 공간 내에 적합한 크기와 기능의 유기 분자를 수용하여 inclusion 화합물을 형성한다. 수용액 상의 독성 유기물질의 제거에 적용이 모색되고 있으며, 또한 그 공간의 거울상 배열(chiral-natured cavity)로 인하여 광이성체의 분리(chiral separation) 매체로도 사용 될 수 있다. 하지만 CD의 활용성은 수용액 상의 높은 용해도 때문에 제한되고 있으며, 따라서 이들을 비 수용성 형태로 변형시키는 노력이 진행되어 왔

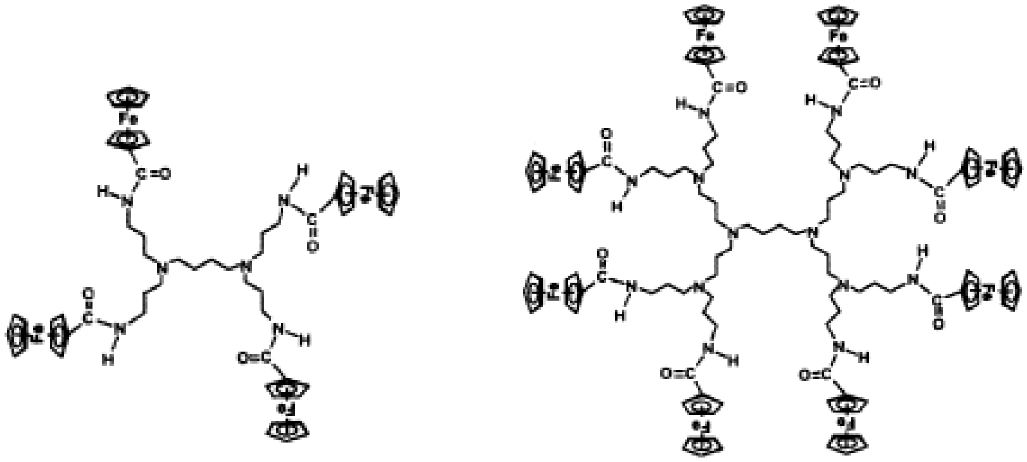
다. 유기 고분자에 CD를 적당한 결합 물질(linker)을 사용하여 고정화 시키려는 시도는 대부분 얻어진 결합체들의 낮은 유기 분자 친화도(low binding affinity) 문제가 발생하였고, 일부 친화도가 우수한 물질은 치밀한 유기고분자 지지체 matrix가 흡착되는 물질(adsorbate)의 흡착 자리(binding site)로의 이동을 방해하여 확산 저항이 발생한다. Huq 등[15]은 TEOS와 실리레이션(silylation) 시킨 베타 cyclodextrin 유도체를 중성 계면활성제인 dodecylamine을 구조배향제(template)로 이용하여 직접적인 합성 경로로 cyclodextrin이 함유로 메조포어 물질, CD-HMS 를 제조하였다(scheme 1 참조). 최대 CD의 메조 물질 내 함량은 약 0.4 mmol/g 이었으며, p-nitrophenol의 수용액 내 흡착 제거 실험 결과는 개선의 여지가 있다고 생각된다. 후처리 grafting 방법으로는 여러가지 시도에도 불고하고 CD를 메조 물질에 수용할 수 없었다.



Scheme 1

철 함유 덴드리머(ferrocenyl metallodendrimers)를 MCM-41에 수용하여 이들 복합체의 산화/환원성 전기화학적 특성을 voltammetry 방법으로 조사한 사례가 보고되었다

[16]. MCM-41은 먼저 적당한 양의 Me_2SiCl_2로 표면 처리(silylation)하여 지지체 외피의 OH 그룹을 제거함으로써 덴드리머가 외피에 결합하는 것을 억제시킨다. 덴드리머는 수분을 제거한 CH_2Cl_2에 용해시킨 다음 지지체를 넣고 간단히 reflux 처리해서 MCM-41 세공의 SiOH와 덴드리머 중 C=O의 수소 결합을 통하여 부착시켰다. MCM-41의 세공 내에 수용이 되었다고 판단되는 2가지 poly(propyleneimine) dendrimer 의 구조를 아래에 나타내었다.

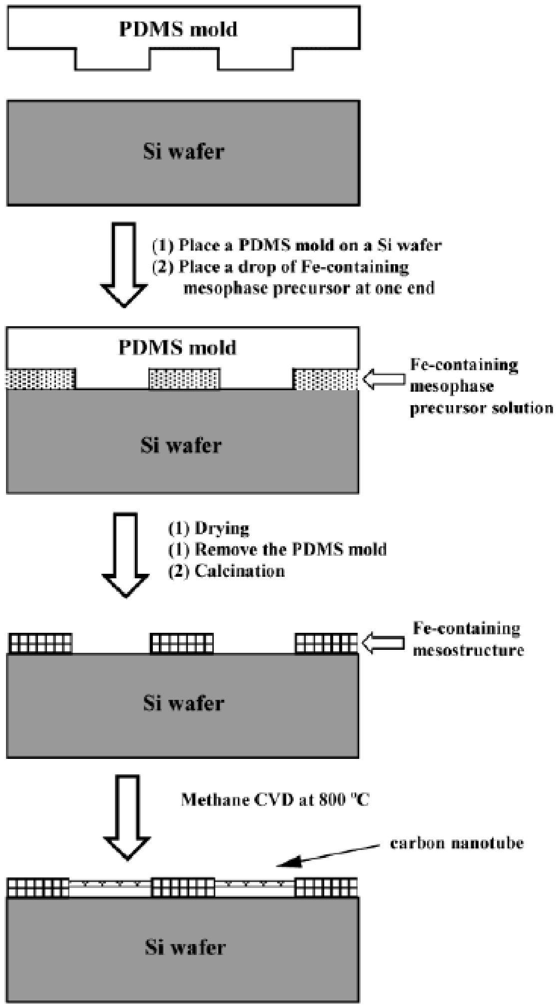


덴드리머 1, 2

4) 탄소나노튜브와 메조포어 분자체

탄소나노튜브는 가볍고 유연성이 있으면서도, 기계적 강도가 고순도 철강 보다도 높고, 전기적 전도성도 극히 우수하며, 첨가제에 따라서 반도체의 물성을 나타내기도 한다고 알려져 있으나, 생산의 어려움으로 제조 방법에 대해서 많은 노력이 진행되고 있다. 탄소나노튜브는 튜브의 자라는 방향(alignment)의 규칙성이 중요하며, Li 등[17]은 졸겔 방법으로 제조한 메조포어 실리카 내부에 철 나노 입자를 촉매로 심고, CVD(chemical vapor deposition) 방법으로 아세틸렌 가스를 주입하여 섭씨 700도에서 탄화시켜서 규칙적으로 배열된 탄소나노튜브를 확장된 규모로 제조하였다. 메조포어 실리카 분자체는 탄소나노튜브 직경에 가까운 규칙적인 세공과 높은 열 안정성을 갖는다. 철 함유 SBA 계열 메조물질 필름을 실리콘 웨이퍼 상에 일정한 패턴으로 피복시키고, 메탄 CVD 방법으로 섭씨 800-850도에서 SWCNT(single walled carbon nanotube)를 아래의 scheme 2와 같은 방법으로 제조하였다[18]. CVD 방법을 이용한 탄소나노튜브 제조에서는 균일한 철 촉매 나노 입자를 지지체 위에 형성하는 것이 중요한 기술이며, 최근 $FeCl_3$와 hydroxyamine의 수용액에 지지체를 짧은 시간 (10초- 5분) 함침시킨 다음 세척 건조 및 소성하는 방법으로 간단하고 효

과적으로 철 산화물 나노 입자를 제조한 결과도 보고된 바 있다[19]. 실제 CVD 조건에서는 수소로 일부 환원하여, 탄소나노튜브 합성 반응에는 철 금속과 산화물의 혼합체가 이용된다고 생각된다.



Scheme 2

나노튜브는 아니지만 화학적으로 안정되고 전도성이 우수한 Graphitic 카본 또한 메조포어 분자체를 host 물질로 이용하여 제조할 수 있다[20]. Acrylonitrile 모노머를 액상 또는 기상으로 MCM-41 세공 내부로 도입시키고 라디칼 중합하여, PAN(polyacrylonitrile)을 만든 다음 1070-1270 K에서 열 처리(pyrolysis) 하여 제조하였다. 얻어진 PAN-MCM-41은 벌크 PAN 보다 10배 이상의 전기 전도도를 나타내었으며, 메조포어 분자체 host 내

부에서 제조한 물질이 보다 높은 구조적 규칙성을 나타내기 때문이라고 해석하였다.

5) 기타

광학적인 이용을 위해서 티타늄 함유 MCM-41의 합성 과정 중에 색소인 zinc phthalocyanine 이나 rhodamine B를 반응 기질에 넣고 제조한 경우가 보고된 바 있다[21]. Keggin 구조의 HPA(heteropolyacid)로 $H_3PW_{12}O_{40}$를 50 % 까지 MCM-41에 담지시킨 강산 촉매는 황산이나 벌크 HPA 보다 alkylation 반응에서 높은 활성을 나타낸다[22]. MCM-48에 프로필렌 가스를 섭씨 750도 조건에서 도입하여 SiO_2/C 혼합물을 제조한 다음 섭씨 1250-1450 도에서 열처리 환원하여 높은 비표면적(120 m^2/g)의 SiC를 제조한 사례도 발표되었다[23].

참고문헌 :

1. K.Moller, T.Bein, Chem.Mater., 10, 2950 (1998).
2. C.Fishel, R.J.Davis, J.M.Garces, J.Catal., 163, 148 (1996).
3. A.Jentys, N.H.Pham, H.Vinek, M.Englisch, J.A.Lercher, Microporous materials, 6, 13,(1996).
4. R.S.Mulukutla, K.Asakura, S.Namba, Y.Iwasawa, Chem.Commun., 1425 (1998).
5. Y.J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, Chem. Mater., 12, 2068 (2000).
6. Z.Konya, V.F.Puntes, I.Kiricsi, J.Zhu, J.W.Ager III, M.K.Ko, H.Frei, P.Alivisatos, G.Somorji, Chem.Mater., Web edition (2003).
7. K.S.Napolsky, A.A.Eliseev, A.V.Knotko, A.V.Lukahsin, A.A.Vertegel, Yu.D. Tretyakov, Materials Science and Engineering C, 23, 151 (2003).
8. M.J.MacLachlan, M.Ginzburg, N.Coombs, N.P.Raju, J.E.Greedan, G.A.Ozin, I.Manners, J.Am.Chem.Soc. 122, 3878 (2000).
9. B.J.Aronson, C.F. Blanford, A.Stein, Chem. Mater., 9, 2842 (1997).
10. T.Abe, Y.Tachibana, T.Uematsu, M.Iwamoto, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1617 (1995).
11. W.H.Zhang, J.L. Shi, L.Z. Wang, D.S. Yan, Chem. Mater., 12, 1408 (2000) ; W.H.Zhang, J.L. Shi, H.R.Chen, Z.L.Hua, D.S. Yan, Chem. Mater., 13, 648 (2001)
12. P.L.Llewellyn, U.Ciesla, H.Decher, R.Stadler, F.Schuth, K.K.Unger, Stud.Surf.Sci.Catal., 84, 2013 (1994).
13. S.A.Johnson, D.Khushalanai, N.Coombs, T.E.Mallouk, G.A.Ozin, J.Mater.Chem., 8,13 (1998).
14. C.G. Wu, T.Bein, Science, 264, 1757 (1994).
15. R.Huq, L.Mercier, P.J.Kooyman, Chem.mater., 13,4512 (2001).

16. Diaz, B.Garcia, B.Alonso, C.M.Casado, M.Moran, J.Losada, J.Perez -Pariente, Chem.Mater., 15, 1073 (2003).
17. W.Z.Li, S.S.Xie, L.X.Qian, B.H.Chang, B.S.Zhou, W.Y.Zhou, R.A.Zhao, G.Wang, Science, 274, 1701 (1996).
18. L.Huang, S.J.Wind, S.P.O'Brien, Nano Letters, 3(3), 299 (2003).
19. H.C.Choi, S.Kundaria, D.Wang, A.Javey, Q.Wang, M.Rolandi, H.Dai, Nano Letters, 3(2), 157 (2003).
20. C.G. Wu, T.Bein, Science, 266, 1013 (1994).
21. R.Hoppe, A.Ortlam, J.Rathousky, G.Schulz -Ekloff, A.Zukal, Microporous Materials 8, 267 (1997).
22. I.V.Kozhevnikov, A.Sinnema, R.J.J. Jansen, K.Pamin, H. van Bekkum, Cat.Lett., 30, 241 (1995).
23. J.Parmentier, J.Patarin, J.Dentzer, C. Vix -Guterl, Ceramics International 28,1 (2002).