

초임계 유체를 이용하는 다공성 소재의 화학적 반응 및 개질

이 준 영
리버풀대학교(UK)

초임계 유체를 이용한 다공성 소재의 건조는 그 특성상 기공의 붕괴를 막아 유기, 무기 및 유/무기 하이브리드 에어로졸, 그리고 나노 기공크기를 가지는 반도체 물질을 합성하는데 많이 이용되고 있다. 물론 초임계 유체에서 기공과 기저물질사이에서 다른 변수가 생겨 다른 새로운 힘이 발생 될 수 있지만 초임계 상에서는 그 특성상 액상과 기상사이에 계면이 존재하지 않아 모세관력이 발생하지 않는다. 이와 관련하여 본 고에서는 초임계 유체를 이용하는 다공성 소재의 합성 및 개질화 기술에 대해 소개할 것이다.

1. 초임계 유체 내 화학적 젤화

최근에는 특히 초임계 유체만이 가지는 성질을 이용하여 가로, 세로 비율 (high-aspect-ratio)을 요구하는 나노 스케일의 마이크로 리소그래피 연구를 하고 있다(Figure 1).

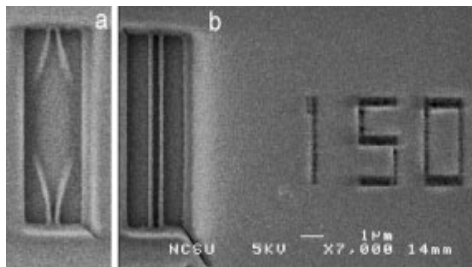


Figure 1. Electron images of 150 nm microlithographic features (6:1 aspect ratio) developed by a) aqueous-based development and b) scCO₂-based development using appropriate adjuncts.

초임계 유체는 이런 초임계 건조를 통한 다공성 구조체 제조에 이용될 뿐만 아니라 유체를 직접 미디어 상으로 이용하여 in-situ 화학 반응(초임계 유체를 직접 미디어상으로 이용한 화학적 젤화)을 시키기도 한다. 이런 반응의 주된 장점은 분리가 매우 간단하고 유독성 유기용매를 사용하지 않아도 된다는 것이다. 또한 제조된 샘플을 정제할 때 추가적인 유기용매 사용을 줄여 줄 수 있다.

1.1. 알콕시실란(Alkoxysilanes)의 졸-겔 중합

에어로겔은 초임계 CO₂ (scCO₂) 상에서 알콕시실란의 졸-겔 중합에 의해 제조된다. 겔 형성을 위한 알코올 용매를 사용하는 번거로움 없이 초임계 CO₂는 졸-겔 중

합을 위한 용매로 직접 이용된다. 알콕시실란 단량체의 축합 및 가수 반응을 수반하는 기존의 졸-겔 공정은 많은 양의 물을 필요로 한다. 알코올은 물 뿐만 아니라 무극성인 알콕시실란 단량체를 잘 녹일 수 있는 특성이 있어 졸-겔 반응시 좋은 용매로 작용된다. 그런데 사실 이산화탄소에서의 물의 용해도가 매우 낮기 때문에 물 없이 반응을 시킬 수 있는 방향으로 연구가 진행되어졌다. TMOS(tetra-methoxysilane)나 1,4-bis(triethoxysilyl) benzene 같은 알콕시실란은 13-36 wt%의 포름산 존재 하에 초임계 상태인 410 bar와 35~45 °C에서 중합이 이루어진다. 이때 겔화가 12시간 안에 발생하고 그 겔은 다시 추가적으로 12-18시간 숙성되는 과정을 거치게 된다. 반응이 끝날 때쯤에 CO₂ 가스를 방출시키면 수율 100 %에 가까운 실리카 에어로겔을 얻을 수 있다. 이때 만들어진 실리카 에어로겔은 250~600 m²/g 의 비표면적을 가지게 된다.

1.2 기공형성체로 초임계 CO₂ 를 사용하는 자유 라디칼 중합

기공형성체의 역할을 하는 초임계 CO₂를 이용하는 다공성 및 가교된 poly(acrylate) 그리고 poly(methacrylate) 모노리틱 소재의 합성 연구가 보고된바 있다. 이런 물질들은 액체 크로마토그래프, 막 크로마토그래프, 모세관 일렉트로 크로마토그래프, 미세유체, 분자임프린팅 등에 유용하게 이용되고 있다. 본 공정은 합성단계 뿐만 아니라 정제 단계에서도 유기 용매를 전혀 사용하지 않는다. 또한 밀폐된 다양한 용기내에서 크로마토 컬럼이나 좁은 구형 모세관 등을 위한 모노리틱 소재를 합성할 수 있다. 뿐만 아니라 제조된 다공성 고분자의 모폴로지를 제어하기 위해 초임계 유체 용매의 밀도를 변화시키는 연구도 진행되어졌다. Figure 2는 기공형성체 역할을 하는 초임계 CO₂의 압력 변화에 따른 가교된 poly(trimethylolpropane trimethacrylate) 모노리틱 소재의 비표면적을 보여주고 있다. 이 표면적은 Brunnauer-Emmet-Teller(BET) 방법에 의해 측정되어진 것이다.

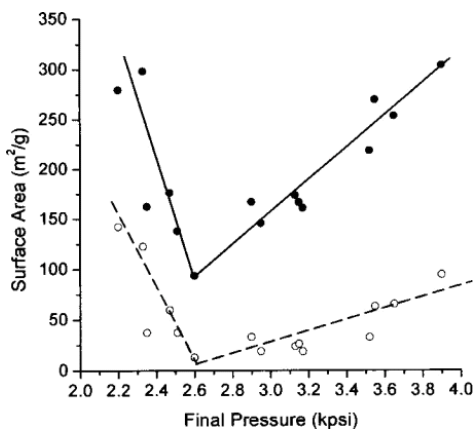


Figure 2. Variation in BET surface area (●) and micropore surface area (○) as a function of reaction pressure for a series of porous poly(trimethylolpropane trimonoliths) synthesized using scCO₂ as the porogen. The variable density associated with SCF solvents can be used to 'fine-tune' porous structures.

이 물질의 평균 기공 크기와 비표면적은 초임계 유체용매의 밀도 변화에 따라 BET 표면적(90-320 m²/g)은 변화되어짐을 알 수 있다. 여기서 놀라운 사실은 비표면적의 최소값 또는 평균 기공 크기의 최대값은 2600 psi (~ 18 Mpa) 근방의 반응 압력에서 관찰되어진다는 것이다. 이것은 용매인 CO₂ 밀도변화에 따른 핵 생성, 상 분리, 응집, 단량체 분할, 기공 생성 등의 메커니즘 등을 고려한다면 쉽게 해석될 수 있다. 또한 이런 관점에서 볼 때 유기 용매 없이 현탁중합에 의해 제조되는 가교된 poly(methacrylate) 비드의 (지름 = 100-200 μm) 합성 원리도 쉽게 설명될 수 있다. Figure 3 은 뚜렷한 기공 구조를 갖는 poly(methacrylate) 비드를 보여주고 있다. 비드의 비표면적은 CO₂ 밀도 변화에 따라 넓은 영역(5-500 m²/g)에서 변화되어진다. 본 두가지 기술은 다른 다공성 미세 구조도 상 분리를 수반하는 초임계 유체 용매 밀도 변화에 따라 제조 될 수 있음을 시사해 주고 있다.

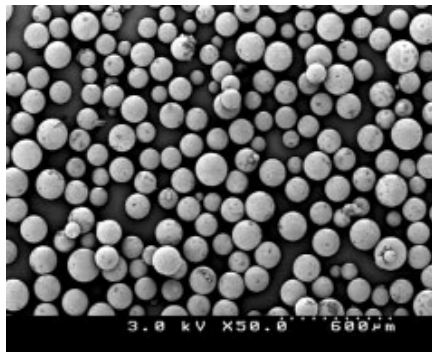


Figure 3. Macroporous polymer beads synthesized by suspension polymerization using scCO₂ as the porogen (scale bar = 600 μm). Reaction pressure = 300 bar. Average pore size = 100 nm. BET surface area = 253 m²/g. Average bead diameter = 130 μm.

2. 초임계 유체 에멀전 템플레이팅

에멀전 템플레이팅 기술은 매우 좋은 기공 효율로 유/무기 물질을 합성하는데 사용되어질 수 있다. 이론적으로 다양한 다공성 친수성 물질들은 O/W 에멀전의 상 분리 합성법에 의해서 제조가 가능하다. 그러나 이런 접근의 최대 단점은 기공으로 남겨지는 영역에 채워질 내부 상(internal phase)(보통 > 80 vol%)이 많은 양의 소수성 오일이나 유기 용매를 필요로한다는 것이다. 또 반응 후에 템플레이트된 물질로부터 오일상을 제거하기가 어렵다. 여기에서 이런 단점을 극복하기 위해 템플레이팅 기술에 초임계 유체 기술을 응용함으로써 매우 안정한 내부 상을 가지게 할 수 있다. 즉, 다시 말해 유기 용매 없이 단지 CO₂와 물만을 필요로 하는 CO₂/Water (C/W) 에멀전을 통해 고 효율의 다공 구조를 제어할 수 있다. 에멀전의 유화시스템이 충분히 안정하다고 가정했을 때 상대적으로 높은 기공 효율(6 cm³/g)을 가지면서 밀도가 낮은 (~ 0.1 g/cm³) 물질을 합성할 수 있다. 이때 물질은 보통 acrylamide, hydroxyethyl acrylate 와 같은 수용성 비닐 단량체에서 합성되어진

다. Figure 4 는 SEM 및 confocal microscopy(scale= 230 x 230 μm)로 관찰한 고효율의 내부 상을 가지는 C/W 에멀전으로부터 합성되어진 가교된 polyacrylamide를 보여준다. 두 이미지의 비교를 통해서 다공성 구조가 어떻게 C/W 에멀전으로부터 템플레이트가 되었는지를 쉽게 알게 해준다. 일반적으로 confocal 이미지는 수상의 겔화 바로 전의 에멀전 CO_2 액적 크기와 크기 분포에 대한 정보를 비교적 쉽게 얻게 해준다. Confocal 이미지 분석으로부터 물질의 cell 밀도는 $0.5 \times 10^8 - 5 \times 10^8$ cells/cm³ 의 범위임을 알 수 있다. C/W 에멀전을 위하여 사용된 유화제는 저분자량 (Mw ~ 550 g/mol) perfluoropolyether ammonium carboxylate 를 사용하기도 하나 이 유화제는 비싸고 잘 분해되지 않는다는 단점을 가지고 있으므로 C/W 에멀전에 값싼 hydrocarbon계 유화제를 도입하기도 하며 이에 의해 저밀도 다공성 물질을 얻을 수 있다.

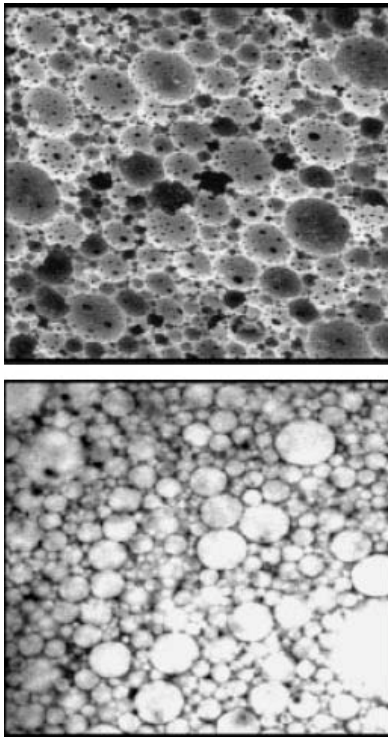


Figure 4. Emulsion-templated crosslinked polyacrylamide materials synthesized by polymerization of a high internal phase CO_2 -in-water emulsion (C/W HIPE). a) SEM image of sectioned material. b) Confocal image of same material, obtained by filling the pore structure with a solution of a fluorescent dye. As such, (a) shows the 'walls' of the material while (b) shows the 'holes' formed by templating the scCO_2 emulsion droplets. Both images = 230 x 230 μm . Ratio of CO_2 /aqueous phase = 80:20 v/v. Pore volume = 3.9 cm³/g. Average pore diameter = 3.9 μm .

3. 나노 캐스팅

다양한 나노 기공 구조는 천연재료와 합성 재료의 템플레이트를 통해서 얻어질 수 있다. 기존의 액상 용매 및 반응물과 관련된 점도와 표면장력에 대한 정보는 다소 실험상의 반복을 줄일 수 있다. 따라서 임계온도 아래에서 기상의 반응물을 이용할 때 모세관은 나노/서브나노 기공 안으로 액상을 가지면서 응축이 일어날 수

있다. 반면에 초임계 유체용매는 점도가 낮고 분산이 쉬울 뿐만아니라 액상으로 응축되기가 어렵다는 장점을 가지고 있어 나노 단위로 구조를 템플레이팅하는데 이용되어진다. 사실 많은 다공성 무기재료들이 초임계 유체를 이용한 나노 캐스팅을 통해 만들어지고 있다(Figure 5). 이 기술을 통해 tetraethyl orthosilicate (TEOS), platinum acetylacetonate [Pt(acac)₂], titanium isopropoxide [Ti(Oi-Pr)₄], aluminium acetylacetonate [Al(acac)₃] 같은 저 분자량의 전구체는 scCO₂ 에서 용해되고 활성탄이나 야자껍질 같은 다공성 템플레이트 재료와 상접할 수 있다. 초임계 유체 처리 후 샘플에서 템플레이트 물질은 칼시네이션이나 산화플라즈마 처리를 통해 제거 된다. 이 기술을 이용해 템플레이트된 나노 기공 플라티늄(platinum), 실리카(silica), titania, 알루미나(alumina) 등의 제조가 가능하다.

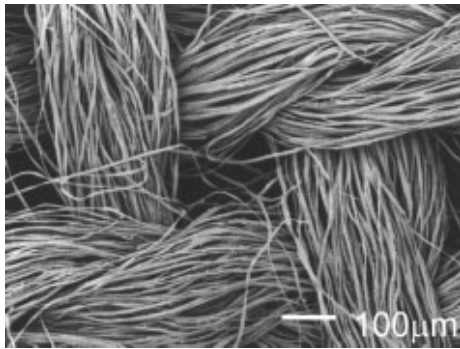


Figure 5. Electron image of porous titania sample produced by nanoscale casting using supercritical fluids. An activated carbon cloth was treated with a solution of titanium isopropoxide in CO₂ and the carbon template was then removed by calcining in air at 873 K (scale bar = 100 μm). This method can be used to replicate features on the macro-, meso-, and microscopic length scales.

실리카인 경우에 TEOS 용액을 이용해 제조된 샘플은 순수 TEOS에 함침시켜 제조된(440-540 m²/g) 샘플보다 높은 표면적(900-1400 m²/g)을 가진다. 순수 TEOS 를 통해 만들어진 샘플의 질소 흡탈착 결과는 마이크로 및 메조 기공을 설명해주지는 못한다. 이것은 실리카가 전구체 매질의 고점도 때문에 활성탄 템플레이트에서 마이크로 및 메조 기공의 입구를 차단하기 때문이다. 반대로 초임계 유체를 이용한 경우에는 활성탄 템플레이트에서 가장 작은 기공으로 실리카의 침투가 가능하다.

4. 다공성 기저물질 내의 화학적 deposition

여러 연구 그룹에서는 초임계 유체를 이용해 다공성 기저 물질의 성질을 개선하기 위한 목적으로 금속이나 고분자 그리고 다른 기타재료를 화학적인 반응에 의하여 deposition 을 진행시키는 연구를 수행하였다. 이러한 연구는 초임계 유체에 의해서 물질의 빠른 전달 및 용이한 분리 그리고 마이크로/메조 기공에 스며들 수 있는 가능성을 제시해 준다.

4.1. 금속 나노 입자의 deposition

초임계 유체 용매를 이용한 금속 나노 입자의 합성 및 정제에 관한 많은 학계 보고가 있었다. 이것은 밀도 등의 용매 성질 변화를 합성 공정에 이용하려는 것으로 최근에 다양한 분야에서 연구되어지고 있다. 그 한 예로 용매로 적용된 초임계 상태의 에탄을 들 수 있는데, dodecanethiol 리간드에 입체적 안정화에 의해 은이나 금속 나노 결정은 초임계 에탄에서 잘 분산되어진다. 나노 결정 사이에서 반데르발스 인력이 그 크기와 함께 상당히 증가하기 때문에 에탄 밀도의 증가 및 용매의 세기는 입자 크기에 따른 선택적 분리에 따라 좀 더 큰 나노 결정을 분산시키는 역할을 하게 된다. 또한 에탄 밀도의 감소는 입자 크기에 따른 선택적 분리에 따라 다시 나노 결정을 침전 시키게 된다. 이것은 초임계 유체 용매가 금속 나노입자를 그 크기에 따라 선택적으로 분리시킬 수 있음을 말해 주고 있다. 물론 이런 기술은 최근 많은 분야에서 중요하게 여겨지는 금속 나노입자에 매우 유용하게 이용될 수 있다는 점에서 그 의미가 크다고 할 수 있다. 기공 구조를 가지고 있지 않는 금속 나노입자는 초임계 유체에 의해 팽윤된 고분자 기저 물질 안에서 인-시츄(in situ) 방식으로 합성되어질 수 있다. 이때 이용되어지는 고분자는 poly(4-methyl-1-pentene), polytetrafluoroethylene 등이 있다. 이러한 접근은 초임계 유체의 우수한 팽윤 능력 및 가소화에 바탕을 둔 것이다. 또한 좋은 흐름성(wetting behavior) 및 기공 충전율(pore filling), 낮은 점도를 통해 영구적으로 금속 나노입자를 다공성 구조 안에서 합성시킬 수 있다. 그 한 예로 초임계 CO₂에 의해 다공성의 가교 폴리스티렌 비드와 실리카 에어로겔에 은 나노 입자를 합성 시키는 연구를 들 수 있다. 이때 금속 은의 착물을 감소시키기 위해 감압 및 수소의 첨가(1000 psi(~6.9 Mpa), 60 °C, 24 h)를 수반하여 초임계 이산화탄소에 의하여 폴리스티렌 비드 또는 실리카 에어로겔 기공 속으로 은 나노 입자는 스며들 수 있다. 본 결과로 2~10 %의 질량이 증가되며, 평균입자는 20 ~ 40 nm 의 크기를 갖는다.

4.2. 금속 필름의 chemical fluid deposition

얇은 금속 필름들은 광학, 마이크로 일렉트로닉스, 센서, 막 및 촉매 등에서 다양하게 이용되고 있다. 마이크로미터 두께의 금속 필름들은 자체적으로 서있기 위한 기계적 물성을 가지지 않기 때문에 반드시 다른 어떤 공정이 수반되어야 한다. 이것은 얇은 금속 필름 표면에서의 CFD(Chemical fluid deposition)에 관한 연구와 관련있다. 예를 들어 얇은 팔라듐(palladium) 필름은 다공성의 알루미나(Alumina) 디스크 안에서 CO₂-soluble 한 유기 팔라듐 화합물의 H₂ 감소에 의한 인-시츄 방식으로 만들어진다. 디스크에서의 필름 위치는 H₂의 상대적인 농도와

알루미나기저 반대편의 팔라듐 전구체의 조절을 통해서 결정되어진다(Figure 6).

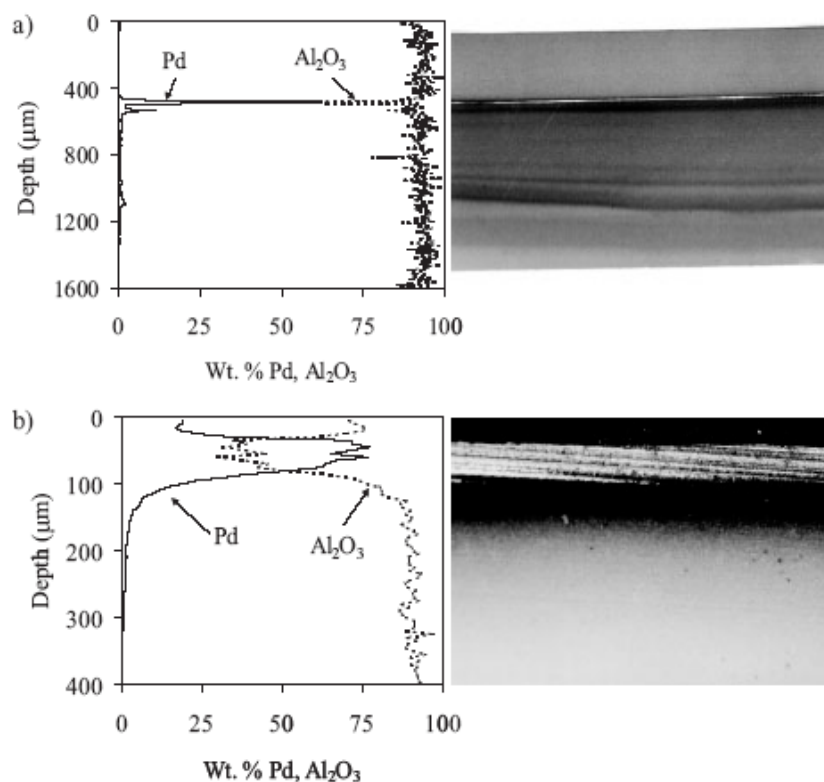


Figure 6. Electron probe microanalysis (EPMA, left) and optical microscopy cross-section analysis (right) of palladium films deposited within porous α -alumina disks by reduction of a CO₂-soluble precursors in scCO₂ solution. a) Precursor=CpPd(π -C₄H₇), 0.53 wt% in CO₂, 0.47 wt% H₂ in CO₂. b) Precursor=CpPd(hfac) (hfac=hexafluoro acetylacetonate), 0.76 wt% in CO₂, 0.61 wt% H₂ in CO₂.

2 ~ 80 μm 두께의 팔라듐 필름은 금속 전구체로부터 측정된 것과 같이 미리 계산된 깊이인 80 ~ 600 μm 두께로 deposition 되었다. 표면보다는 다공성 기질의 벌크 영역의 내부에 얇은 금속 필름을 deposition 하는 것이 많은 장점을 갖는다.

즉, 금속 필름은 마멸로부터 보호되어지고, 점착 문제에 대해서도 우수한 성질을 보여준다. 수소는 거의 대부분의 유기 용매에 낮은 용해도를 가지지만, 초임계 CO₂에서는 잘 녹는다. 이를 통해 앞서와 같은 연구에서 수소 감소를 촉진할 수 있다. 이런 공정은 초임계 CO₂의 기체-액체 하이브리드 특성을 연구하는데 많은 기여를 할 것이다. 이 공정은 용액 상태에서 반응이 진행되기 때문에 전구체의 휘발성에 따른 문제점을 해결해줄 수도 있다.

4.3. 초임계 유체에 의한 메조기공 실리카의 금속 개질화

메조 기공 aluminosilicates 는 고체 산(soild acids)와 이온교환 물질로서 중요하다. 이러한 응용에서 가장 필요한 것은 hydrothermal 안정성이다. Postsynthesis aluminization 은 반응성을 가지는 알루미늄(Al) Sites와 구조상의 배열 관점에서 접근해 물질을 직접적으로 합성하는 것 보다 몇 배의 장점을 제공한다. 그러나 기저 물질 실리카 전체에 알루미늄(Al)을 균일하게 분산시키기는 데는 어려움을 가진다. 이것은 기공 구조 내부 또는 벌크로 이동되기 전에, 그래프팅되는 동안, 알루미늄(Al)이 기저물질 실리카의 바깥 표면에 처음 접촉되기 때문이다.

초임계 유체의 낮은 점성도와 높은 확산계수는 이상적으로 메조기공체 기저안으로 반응물을 빠르게 이동할 수 있도록 도와준다. 예를 들어 MCM-41 실리카 물질은 용매로서 scCO₂ 또는 초임계 프로판을 이용해 aluminium isopropoxide을 반응시켰다. 이때 반응온도는 초임계 이산화탄소인 경우에는 40 °C 이고 프로판인 경우에는 110 °C 이다. 그 후 샘플은 알루미늄이 그래프트 된 물질을 얻기 위해서 600 °C에서 4 시간 동안 칼시네이션 되어진다. Al magic-angle spinning(MAS) NMR spectroscopy 에 의해서 건조한 샘플에서 Al 의 ca. 40 %가 칼시네이션 후 적어도 60 %까지 증가되면서 tetrahedral coordinating 됨을 알 수 있다. 다시 샘플들은 4 시간 동안 900 °C로 steaming 후 매우 높은 안정성을 보여준다. 이때 이 샘플들은 표면면적과 기공부피의 80-85 % 유지하면서 80 %의 acid content 를 갖는다. 또한 초임계 상태에서의 또다른 용매를 사용하는 것이 어떤 장점을 주는지 확인하는 연구로 알루미늄(Al)로 그래프팅된 재료는 앞의 방법과 동등한 조건아래 초임계 유체 프로판 대신 액화 프로판을 사용 하여 제조되어졌다. 실험결과 액화 프로판으로 합성된 재료는 낮은 열안정성을 보인다. 이의 결과로 특히 초임계 유체는 알루미늄(Al)의 분산성을 좋게 해준다는 것을 알 수 있다.

4.4. 메조기공 실리카 내부에서 나노와이어의 성장

반도체 배선의 나노 구조는 그들만이 가지는 독특한 광학, 전기적 그리고 기계적 특성 때문에 새로운 기술로 많은 연구가 되어지고 있다. Akanethiol 이 코팅된 금 크리스탈(2.5 nm 크기)은 초임계 유체 용매로부터 무결점 실리콘 나노와이어를 성장시키기 위해 이용되어 왔다. 이것은 나노와이어의 배향이 초임계 유체 밀도와 관련된 반응 압력 변화에 따라 조정될 수 있다는 것을 말해준다. 최근에 반도체 실리콘 나노와이어가 계면활성제로 템플레이트된 메조기공 실리카 안에서 합성되어졌는데 이때 용매는 초임계 이산화탄소를 사용했다. Dyphenyl silane 은 실리콘 나노와이어를 만들기 위해 온도 500 °C 에서 기공 내부에서 분해되어진다. 또한 초임계

유체의 낮은 점도는 메조기공 구조에 들어가는 반응 전구체의 확산속도를 증가시킨다.

4.5. 전도성 고분자 폼의 합성

고분자의 블랜드를 목적으로 기공이 없는 고분자 내에 초임계 유체로 팽윤 및 단량체의 침투를 수행하고 이의 중합을 진행하는 연구가 많이 수행되어왔다. 이런 기술을 바탕으로 폼 같은 기공 복합체 물질이 만들어지고 있다. 그 예로 전도성 폴리피롤-폴리우레탄 복합체 폼을 들 수 있다. 이 물질은 먼저 산화제 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 를 포함하고 있는 polyurethane 기저에 초임계 유체로 팽윤시킨 후 다시 피롤 기체를 노출 시켜 전도성 폴리피롤-폴리우레탄 복합체 폼을 얻을 수 있다. 또한 초임계 이산화탄소 및 초임계 플루오로폼에서 피롤의 인-시츄 침전 중합이 연구되어 보고된 바 있다.

5. 다공성 소재의 낮은 표면에너지 코팅 및 표면 제어

돌로 만들어진 오래된 건축물이나 기타 재료들은 perfluoropolyethers 등을 코팅하여 내용물을 보호하고 있다. 이 고분자들은 부식 산, 고온, 자외선, 그리고 산화제에 매우 좋은 안정성을 갖는다. 또한 투명하고 색이 없어 천연 그대로의 모습을 보여주나 일반적인 유기용매에 녹지않는 단점을 가지고 있다. 그러나 대조적으로 perfluoropolyethers 는 쉽게 chlorinated fluorocarbons(CFCs) 와 CO_2 에 잘 녹는다. 이런 이유로 Perfluoropolyethers 고분자는 sc CO_2 용액을 이용한 분사법으로 대리석 표면이나 사암, 석회석등에 코팅 되어 지고 있다. 불소화 코팅의 침투 깊이는 돌의 평균 크기와 기공도에 의해 결정되어진다. 이 결과는 환경 친화적인 물질로서 CO_2 가 건축 자재를 포함한 많은 재료에 불소화 코팅을 가능하게 해줄 수 있음을 보여준다.