

메조포러스 탄소주형을 이용한 나노포러스 무기재료의 합성

강민, 이승환*, 이재의*, 김지만
아주대학교 분자과학기술학과, 아주대학교 화학공학과*

Synthesis of Nanoporous Inorganic Materials Using Mesoporous Carbon Template

Min Kang, Seung Hwan Yi*, Jae Eui Yie* and Ji Man Kim
Department of Molecular Science & Technology, Ajou University
Department of Chemical Engineering, Ajou University*

서론

MCM-41, MCM-48, SBA-15와 같은 구조규칙성 메조포러스 물질은 기존의 분자체가 20Å 이하의 기공(pore diameter)을 가지는데 비하여 20~100Å 정도의 균일한 기공 크기 때문에 그들의 합성, 분석, 응용에 많은 관심을 가져왔다. 메조포러스 물질은 계면활성제(surfactant)나 친양쪽성 고분자(amphiphilic polymer)와 같은 유기 분자를 구조 유도 물질로 사용하여 수열 반응을 통해 합성된다. 이 경우에 단분자가 아닌 여러개의 계면활성제 분자들이 집합된 마이셀(micelle)이 기공 구조를 유도한다. 계면활성제는 일반적으로 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 이루어져 있어 수용액 하에서 다양한 구조의 자기조립된(self-assembled) 마이셀 및 액정 구조를 이룬다는 것은 잘 알려져 있다. 이러한 마이셀 또는 액정 구조의 표면에 위치한 친수성 부분과 무기 물질이 상호작용을 통하여 유기/무기 나노복합체가 형성되고 계면활성제를 제거하면 메조포러스 물질을 얻을 수 있다. 현재에는 이러한 마이셀 대신에 고분자 구슬(polymer bead)이나 에멀전(emulsion)을 주형으로 이용하여 메조포러스 물질의 합성에 대한 연구가 보고되고 있다. 메조포러스 물질의 주형으로는 계면활성제나 친양쪽성 고분자의 마이셀이나 에멀전과 같은 soft 주형과 고분자 구슬과 같은 rigid 주형의 두가지 범주로 나뉘어진다. Soft 주형은 반응물의 pH, 반응온도, 주형의 농도, 몰비와 같은 합성 조건을 제어가 어려운 단점이 있다. 그러나 rigid 주형의 경우 메조구조를 형성하기 위한 합성 조건을 조절할 필요가 없기 때문에 간편하게 우수한 구조 유도 능력을 가질 수 있다. 또한 이러한 합성방법은 전이금속산화물과 같은 다양한 종류의 메조포러스 무기물을 합성하는데 매우 유용한 방법으로 대두되고 있다. 그러나 매우 규칙적인 구조를 가지면서 높은 표면적을 가진 메조포러스 물질을 얻기 위한 우수한 rigid 주형을 찾는 것은 매우 어려운 일이다.

최근에 주형으로 메조포러스 실리카 물질을 사용하여 얻어진 새로운 종류의 구조규칙성 메조포러스 탄소물질은 화학적으로 안정하고 넓은 BET 표면적을 가지므로 그 동안 흡착제, 촉매 지지체로 널리 사용되어 왔다. 이러한 탄소 물질은 구조규칙성의 메조기공성과 rigidity를 가지고 있기 때문에 메조포러스 무기물의 합성을 위한 주형으로 메조포러스 탄소를 사용에 대한 가능성에 제한 시도가 관심을 가져왔다. 본 고에서 우리는 구조규칙성 메조포러스 탄소물질을 주형으로 하여 메조포러스 무기물질의 나노 복제 기술(nano-replication technique)을 이용하여 새로운 구조규칙성 메조포러스 물질을 합성에

대해 연구하였다.

실험방법

메조포러스 실리카 SBA-15와 메조포러스 탄소 CMK-3는 문헌을 참고하여, 양이온 계면활성제와 sodium metasilicate를 사용하여 합성하였다. 계면활성제인 P₁₂₃의 수용액에 sodium metasilicate를 넣은 후 HCl을 첨가하고 40°C에서 1일간 교반한 후 100°C에서 1일간 반응하였다. 최종 반응 혼합물의 조성은 P₁₂₃ : SiO₂ : NaOH : HCl : H₂O = 1 : 60 : 120 : 470 : 9000 과 같다. 이렇게 해서 얻은 시료는 계면활성제를 제거하기 위해 에탄올-염산 용액으로 처리한 후 여과하여 100°C에서 건조시키고 550°C에서 소성처리하여 메조포러스 SBA-15를 얻었다. CMK-3는 SBA-15를 주형으로, sucrose를 탄소전구체로 이용하여 합성하였다. 12.5g의 sucrose를 50g의 증류수에 완전히 녹인 후 1.40g의 황산을 첨가하여 혼합시켰다. 혼합용액에 10g의 SBA-15를 첨가한 후 용액이 실리카 기공속으로 잘 흡수되도록 섞어주었다. 반응 혼합물을 100°C에서 6시간 반응시킨 후 sucrose의 분해가 촉진되도록 160°C에서 6시간 유지하였다. 위의 반응물을 8g의 sucrose를 0.9g의 황산이 포함된 50g의 용액에 넣고 이전의 반응 온도에서 반응시킨 후 900°C에서 2시간 유지시키면서 탄화시켰다. 열분해시킨 탄소-실리카를 불산 용액에서 교반하고 여과하여 실리카만을 선택적으로 제거하여 메조포러스 탄소를 얻었다. 위의 과정에 의해서 얻어진 CMK-3에 sodium metasilicate의 수용액을 rotary evaporator를 이용하여 wetness 방법으로 함침법을 이용하였다. 그리고 완전히 응축된 무기골격을 얻기 위하여 산성조건하에서 수열합성법으로 합성하였다. 최종적으로 시료는 550°C에서 4시간 동안 공기 조건에서 소성하였다. 전이금속화합물의 경우에 시료는 탄소를 제거하기 전에 산소분위기에서 800°C에서 열처리하였다.

결론

메조포러스 실리카 분자체 SBA-15를 이용하여 메조포러스 탄소 CMK-3를 합성하였고, CMK-3를 주형으로 하여 메조포러스 실리카를 합성하였다. 또한 이를 응용하여 메조포러스 전이금속산화물을 합성하였다. 그림 1은 메조포러스 SBA-15, CMK-3, silica replica의 X-선 회절 형태를 보여 주고 있다. 이 그림 상에서 볼 수 있듯이 모든 시료에서 2-d hexagonal 구조임을 나타내는 매우 세기가 강한 피크가 관찰 되었으며, 세기가 약한 2~3개의 피크가 관찰되었다. Silica replica의 경우 (210), (300), (310)의 피크까지 관찰되었는데, 이는 silica replica의 구조가 매우 규칙적인 구조임을 나타낸다. SBA-15, CMK-3, silica replica의 hexagonal 단위 격자 상수($a=2d_{100}\sqrt{3}$)는 각각 11.99, 10.69, 10.20 nm를 나타내었다. 이러한 결과는 메조포러스 실리카가 메조포러스 탄소로부터 정확하기 역복제(reversible replication) 되었음을 알 수 있다. SBA-15, CMK-3, silica replica가 매우 규칙적인 2-d hexagonal 구조를 나타냄은 TEM 사진으로도 확인할 수 있었다. Fig. 2a와 Fig. 2b의 SBA-15와 CMK-3의 TEM 사진은 문헌에 보고된 형태와 유사한 구조를 가지고 있으며, Fig. 2c의 silica replica의 TEM 사진은 일련의 평행하고 끝은 다발의 형태로 한 2-d hexagonal 구조의 c 축을 따라 관찰되었다. Fig. 1의 모든 물질은 히스테리

시스 루프를 가지고 있는 질소 흡착-탈착 등온선의 타입 IV의 형태를 나타낸다. SBA-15와 CMK-3의 등온선 또한 문헌과 일치하며, CMK-3를 주형으로 합성된 silica replica 또한 6.47 nm의 기공크기를 보인다.

기공크기분포에 대한 half-maximum에서의 넓이를 기초로하여 측정된 0.40 nm의 기공의 크기는 매우 좁은 범위로 분포되어 있는 것으로 보아 일정한 기공크기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. silica replica 물질인 경우 SBA-15의 기공 크기인 8.11 nm 보다는 작은 크기를 나타내었는데 이는 XRD 결과의 격자의 수축으로 사료된다. Fig. 3에 메조포러스 실리카와 메조포러스 탄소 물질의 복제에 대한 결과를 도식적으로 나타내었다. Fig. 3의 골격 두께와 기공크기는 XRD 결과와 질소 흡착-탈착 등온선으로부터 얻었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 CMK-3의 기공 크기는 SBA-15와 silica replica의 벽두께와 유사한 값을 가진다. 이러한 결과는 실리카에서 탄소로, 탄소에서 실리카로의 역복제가 성공적으로 수행되었음을 나타낸다. 다시 말해 탄소원은 SBA-15의 빈 메조포러스 채널안으로 잘 넣고, CMK-3의 메조포어 안의 실리카 골격을 제거한다. 반대로 CMK-3의 기공내에 실리카원을 넣고 소성과정을 통하여 silica replica의 메조포어안의 탄소를 제거하는 과정을 통해 합성된다.

메조포러스 물질의 분야에서 대부분의 연구자들은 골격을 구성하는 물질로 실리카에만 중점을 두었다. 또한, 전이 금속을 함유하는 메조포러스 실리카 물질 또는 순수한 전이 금속산화물의 합성은 별로 성공적인 결과를 나타내지 못했다. 이는 메조구조의 형성과 유기 주형의 제거시 대부분의 전이금속산화물에서 쉽게 발생하는 결정화를 제어하기가 어렵기 때문이다. 본 연구에서는 CMK-3 물질을 메조포러스 무기산화물에 대한 rigid 주형으로 사용하였다. Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 등과 같은 다양한 종류의 메조포러스 물질을 성공적으로 합성하였다. 메조포러스 탄소 골격의 rigid 특성과 구조규칙성 메조기공성이 메조구조의 무기 골격을 형성하고 안정화하는데 중요한 역할을 한다.

Table 1. BET surface area and pore volume of the inorganic replica materials

Materials	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	Materials	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$
SBA-15	776	1.27	TiO_2 replica	92	0.31
Silica replica	685	0.90	ZrO_2 replica	60	0.21
Al_2O_3 replica	336	0.66	MnO_2 replica	63	0.30

감사의글

본 연구는 한국학술진흥재단 신진교수연구과제지원사업(KRF- 2002-003-D00079)의 연구비 지원으로 수행하였으며, 이에 감사합니다.

참고문헌

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vaturi and J. S. Beck,

Nature, 359 (1992) 710.

2. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Science, 279 (1998) 548.

3. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki and R. Ryoo, Nature, 412 (2001) 169.

4. R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama and O. Terasaki, Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 150.

5. M. Kang, S. H. Yi, H. I. Lee, J. E. Yie and J. M. Kim, Chem. Commun., Article in press. (2002).

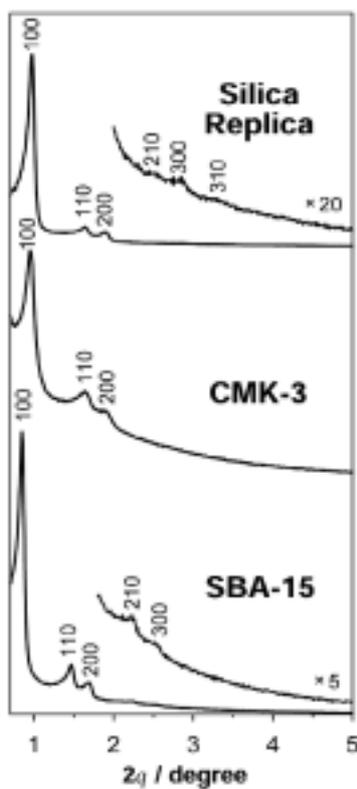


Figure 1. XRD Pattern for Mesoporous Materials

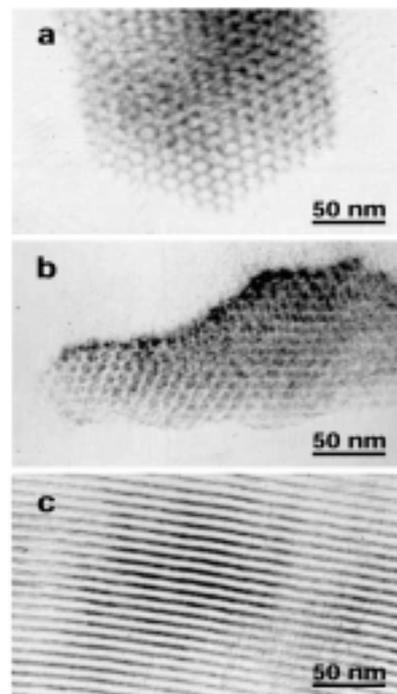


Figure 2. TEM images for mesoporous materials : (a) SBA-15, (b) CMK-3 and (c) silica replica

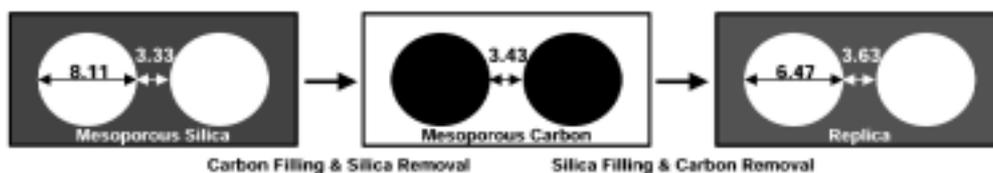


Figure 3. Schematic diagram for the replication between mesoporous silica and carbon.