

**다공성 실리카를 주형으로 이용한 이중세공구조를 갖는
다공성 탄소의 합성**
Synthesis of Bimodal Porous Carbon Using Porous Silica Template

채근석, 강세구, 김민식, 김정호, 유종성
한남대학교 화학과

1. 서 론

최근 전 세계적으로 나노입자, 나노구조체와 나노장치를 고안, 합성하고 응용하려는 나노기술(NT: Nanotechnology) 분야에 엄청난 연구가 집중되고 있다. 특히 나노미터 크기에서 물질을 합성하고 통제할 수 있는 기술은 전례 없는 방법으로 새로운 특성의 물질과 장치를 창출해 낼 수 있으며, 이러한 나노구조화를 통해서 얻게 되는 특성을 이용하고자 전 세계적으로 많은 연구들이 빠르게 진행되고 있다. 이는 물질과 생산품이 만들어지는 방법뿐만 아니라 그 기능들이 사용되는 영역과 성질에 있어서 혁명적인 변화를 일으킬 수 있는 잠재성을 가지고 있기 때문이다. 따라서 나노물질은 현대 과학에서 다양한 응용성을 가지고 있을 뿐만 아니라 제조업, 건강, 환경, 국가안보 등 광범위한 영역에 걸쳐 기술적으로 매우 중요한 원천재료가 되고 있다. 특히 나노미터 크기의 세공이 규칙적으로 3차원 배열을 이루는 다공성 물질들은 일반적으로 그들이 갖는 넓은 표면적과 세공부피 때문에 촉매, 분리 및 정제 공정, 촉매 지지체, 센서, 광학재료, 전자재료 그리고 host-guest 화학 등 광범위한 기술적 산업적 응용 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2]. 최근 제올라이트나 메조세공 분자체(MCM-48, MCM-41과 SBA-15)를 주형(template)으로 이용하여 새로운 나노다공 구조체를 합성하려는 많은 연구와 보고가 이루어지고 있다[3, 4]. 한편 나노입자 합성 및 그 구조체에 대한 큰 관심의 대상은 2 nm에서 1 μ m에 이르는 콜로이드 입자(구형 및 선형)들로 이들은 규칙적이며 독특한 복합 구조체를 구성하는데 매우 매력적인 building block이다. 이중 무기 실리카 나노입자 [5-7]와 폴리머 latex[8] 구형체는 가장 각광 받고 있는 연구 대상인데, 조건에 따라 다양한 크기로 균일하게 합성이 가능하며, 이 들을 규칙적으로 잘 적층시킨 colloidal crystal array를 주형틀로 이용해 입자들 사이의 공간에 폴리머 전구체나 실리카 source를 채우고 중합 반응을 통해 성형시킨 후 주형틀을 제거하면 새로운 2, 3 차원 매크로 세공 구조체를 구성할 수 있다. 최근 이러한 구형의 실리카 입자를 규칙적으로 적층시켜 3차원적으로 배열시킨 콜로이드 결정(colloidal crystals)을 이용한 다양한 조성과 모양 및 규칙성을 가진 메크로세공 다공체에 대한 연구가 활발하다[9-11]. 나노테크놀러지에

의한 물질의 합성과 기능의 극대화를 추구하기 위해 구조 및 조성의 최적화에 대한 요구들이 더욱더 증대되고, 이러한 요구에 부응하기 위해 신뢰할 수 있고 예측 가능한 수준에서 특성 있는 나노물질을 제조하고 기능화 할 수 있는 효과적인 전략이 필요하다.

본 실험에서는 유화중합을 통해 50~1000 nm사이의 균일한 구형의 폴리스타이렌(polystyrene sphere)를 합성하고, 또한 5~40 nm크기의 실리카 입자(silica particle)를 합성하였다. 이 두 구형의 폴리스타이렌과 실리카 나노입자를 이용하여 메조포어와 매크로포어를 동시에 갖는 다양한 다공성 실리카(porous silica)를 합성하고, 이 다공성 실리카를 주형제(template)로 이용하여 메조포어와 매크로포어를 갖는 다공성 탄소(porous carbon)를 합성하였고, 이를 SEM, HVEM과 BET를 이용하여 구조를 분석하였다.

2. 실험

약 10nm~50nm의 크기를 갖는 실리카 나노 입자와 emulsion polymerization을 통하여 합성된 polystyrene(PS) 입자들의 혼합물을 건조 오븐에서 건조하면 실리카/PS 복합체를 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 복합체를 약 450~550 °C에서 소성처리하면 유기물인 PS는 제거되고 실리카 나노 입자들로 구성된 다공성 실리카 주형을 얻을 수 있다. 이들 실리카 나노 입자들의 사이에 형성된 빈 메조 세공 안으로 고분자 전구체를 주입하여 고분자화 반응과 탄화 과정을 거친 후, 계속해서 사용된 실리카 주형을 HF 또는 NaOH 용액으로 제거하면 PS의 제거로 인한 매크로 세공과 실리카 나노 입자들의 제거로 인한 메조 세공을 가지는 매크로-메조 이중 다공성 탄소 지지체를 합성할 수 있다. 그림 1은 실리카 나노 입자들로 구성된 다공성 실리카 주형을 이용하여 규칙적인 매크로-메조 이중 세공을 갖는 다공성 탄소 지지체의 합성 개략도를 보여주고 있다.

3. 결과

그림 2는 실리카 나노 입자들로 구성된 다공성 실리카 주형의 저배율(그림 2a) 및 고배율(그림 2b) HVEM image이다. 그림 2에 나타난 것처럼 규칙적이고 균일한 크기(약 360 nm)의 PS입자가 제거된 매크로세공 벽에 실리카 나노 입자(12 nm)들이 잘 분포하여 다공성 실리카 주형이 잘 형서되어 있음을 보여주고 있다. 그림 3은 다공성 실리카 주형(그림 3a) 및 이를 주형으로 이용하여 합성한 규칙적인 매크로-메조 이중 세공을 갖는 다공성 탄소 지지체(그림 3b)의 SEM image를 보여주고 있다. 그림 3a에서 확인할 수 있듯이, PS의 제거로 인한 매크로 세공과 PS 입자들 사이의 connecting pore 그리고 실리카 나노 입자들로 이루어진 다공성 실리카 구조를 잘 보여주고 있다. 또한, 그림 3b는 이를 이용하여 합성된 규칙적인 매크로-메조 이중 세공 구조가 매우 잘 발달되어 있음을 보여주고 있다.

References

1. P. E. Sokol, M. R. Gibbs, W. G. Stirling, R. T. Azuah and M.A. Adams, *Nature*, **1996**, 379, 616.
2. B. S. Schirato, M. P. Fang, P. E. Sokol, and S. Komarneni, *Science*, **1996**, 272, 85.
3. S. B. Yoon, J. Y. Kim and J.-S. Yu, *Chem. Commun.*, **2001**, 559.
4. S. B. Yoon, J. Y. Kim and J.-S. Yu, *Chem. Commun.*, **2002**, 1536.
5. K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada, *Colloids Surf.* **1990**, 50, 321.
6. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Col. Int. Sci.* **1968**, 26, 62.
7. R. K. Iler "The Chemistry of Silica" Wiley, New York, 1979.
8. M. Ocana, R. Rodriguez-Clements and C. J. Serna, *Adv. Mat.*, **1995**, 7, 212.
9. S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1045.
10. S. Han, T. Hyeon, *Chem. Commun.*, **1999**, 1955.
11. J.-S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon and G. Chai *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9382.

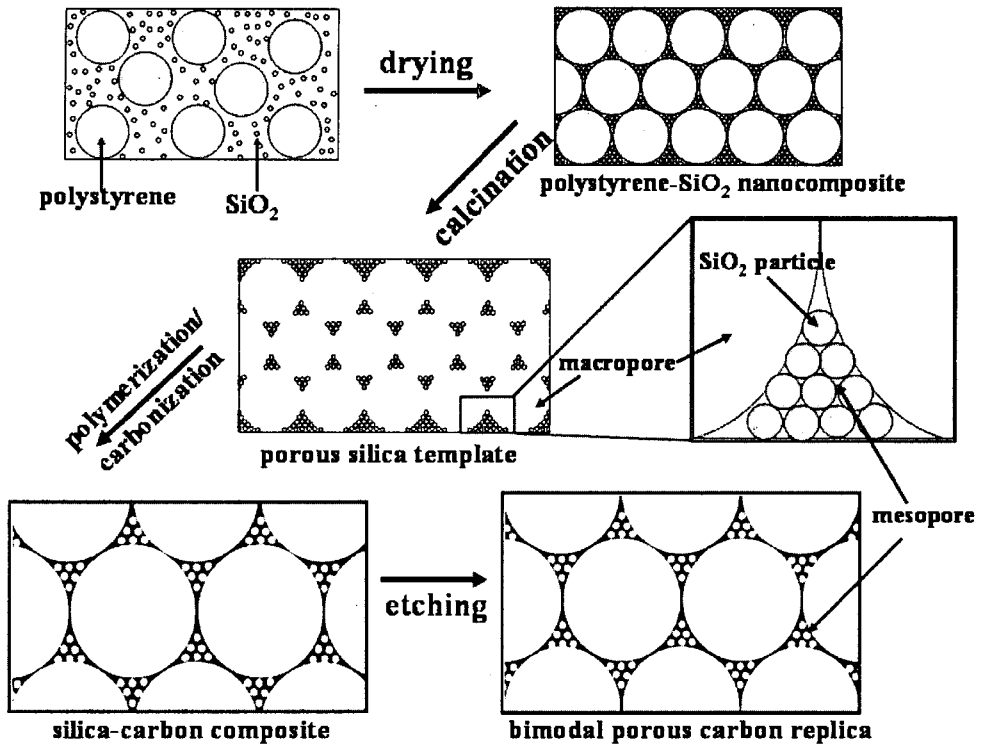


Fig. 1. Schematic illustration for the synthetic procedure of a periodically ordered macroporous carbon framework with mesoporous walls.

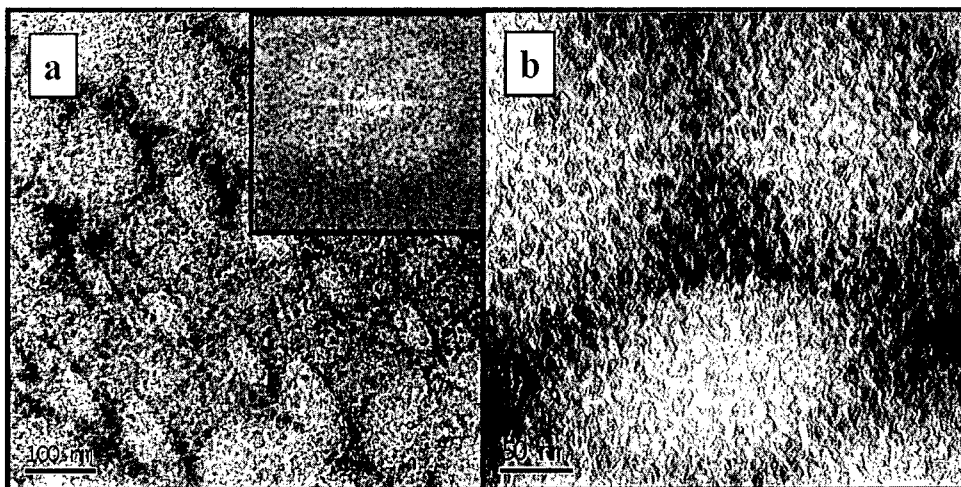


Fig. 2. HVEM images at different magnifications of a silica template.

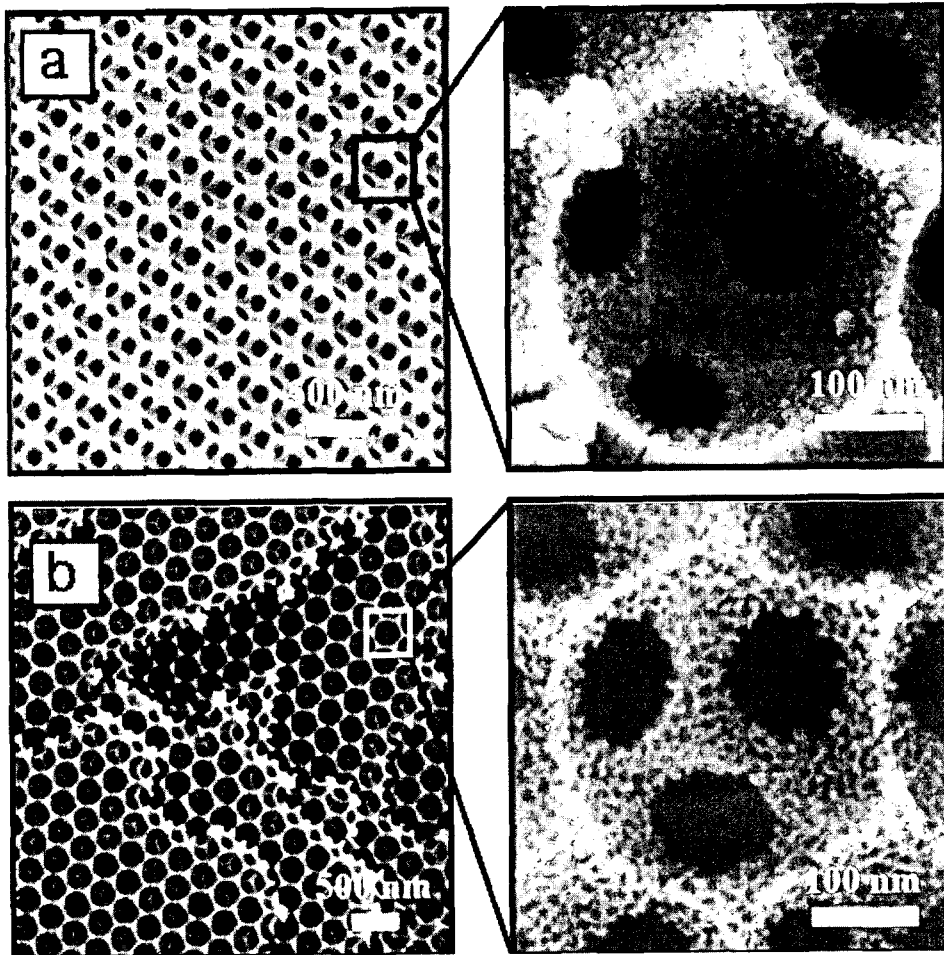


Fig. 3. SEM images at different magnifications of a) a silica template composed of silica nanoparticles of ~ 12 nm in size forming the wall of macropores of ~ 330 nm in diameter and b) the resulting bimodal porous carbon replica composed of macropores of ~ 317 nm in diameter connected to small mesopores of ~ 10 nm in size.