

템플레이팅을 이용한 균일한 크기의 다공성 나노복합소재의 제조

임 창 성*

한서대학교 신소재공학과

(2010. 3. 29. 접수, 2010. 4. 6. 승인)

Fabrication of ordered porous nanocomposite materials using templating

Chang Sung Lim*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received March 29, 2010; Accepted April 6, 2010)

요 약: 폴리스티렌을 주형으로 사용하여 순수한 매크로포러스 실리카 지지체를 졸겔법에 의하여 제조하였으며, 은 입자가 매크로 기공 안에 균일하게 분산되어 있는 매크로포러스 은/실리카 복합소재를 성공적으로 제조하였다. 순수한 실리카 다공체는 폴리스티렌 크기에 따라 100 nm와 200 nm의 균일한 기공을 가지고 있었으며 이는 폴리스티렌의 크기에 따라 기공크기를 제어할 수 있었다. 매크로포러스 은/실리카 기공의 크기 제어와 AgNO_3 의 농도에 따른 미세구조를 관찰한 결과 TEOS의 3 wt% AgNO_3 를 사용한 것이 가장 이상적인 균일한 기공의 분포를 나타내었다. 매크로포러스 은/실리카 복합체는 100-200 nm 균일한 기공을 가지고 있었으며, 지지체 내의 은 입자는 대략 15~20 nm 크기를 보여주었다.

Abstract: Pure macroporous silica matrix using a template of polystyrene (PS) was prepared by the sol-gel method. Macroporous Ag-SiO₂ composite materials, which were homogeneously dispersed with Ag particles in the macropores, were successfully fabricated. The pure porous silica had ordered pore sizes of 100 nm and 200 nm, which was adjusted under consideration of the template size. The macroporous Ag-SiO₂ composite showed the ideal ordered distribution of the pore in case of the adding of 3 wt% AgNO_3 under consideration of controlling of the pore size as well as microstructural observation of AgNO_3 concentration. The macroporous Ag-SiO₂ composites had ordered 100 nm and 200 nm pores, and the Ag particles within the matrix showed the size of 15~20 nm.

Key words: Nanocomposite, porous, ordered structure, templating

1. 서 론

매크로포러스 나노복합소재는 높은 비표면적, 특유의 분자체 특성, 촉매 및 촉매 담체의 화학적 특성과

함께 경량성 및 저밀도, 낮은 열전도도에 의한 단열성, 열충격 저항성 등의 기계적 특성의 복합적인 기능으로 인하여 화학적 필터 및 광학소자, 센서, 선택적 흡착제, 촉매 담체 등의 용도로써 다방면으로 그 응용범

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1445 Fax : +82-(0)41-660-1445

E-mail : cslim@hanseo.ac.kr

위가 확대되고 있다.¹⁻⁵ 매크로포러스 은/실리카 나노복합소재의 제조법으로 나노반응로,⁶ 졸겔,^{7,8} 리버스 마이셀,^{9,10} 초음파조사법,¹¹ 공침법,¹² 수정된 Stoeber법,¹³⁻¹⁵ 열분해법,¹⁷ 광grafting법,¹⁸ 템플레이팅¹⁹ 등이 보고되고 있다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 은/실리카 나노복합소재는 기공입도 제어의 한계로 인하여 상대적으로 큰 기공의 불균일한 분포를 보여 현저히 낮은 비표면적을 나타내게 되며, 이로 인해 수반되는 낮은 기계적 강도 및 열적 안정성은 다공체의 복합적 기능면에서 역시 단점으로 작용하여 다공체로서의 물성이 저하되는 경향을 나타내고 있다.²⁰⁻²⁴

템플레이팅이란 형을 만드는 도구, 혹은 형판이라는 뜻을 갖는다. 여기서 의미하는 템플레이팅이라는 용어도 어떤 원하는 구조를 얻기 위한 형판 혹은 주형을 만든다는 뜻으로 사용된다. 기지 속에 아주 작은 나노미터 크기의 구멍을 만들기 위해 템플레이팅 기술을 사용하고, 또 그렇게 해서 아주 잘 정렬된 구조의 구멍을 갖도록 제조된 복합소재는 나노 포러스 구조를 갖는다. 이러한 방법으로 제조된 은/실리카 나노복합소재에 대한 보고는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 균일한 나노 크기를 가지는 실리카 구조가 잘 조절된 다공성 재료를 만들기 위해서 템플레이트화 제조 공정 및 특성의 최적화를 제조 프로세스의 관점에서 체계적으로 수행하였다. 또한, 유기화학적으로 매우 안정한 졸겔법의 장점을 적극 활용하여 치밀화된 실리카 필름을 합성하여 다공체의 지지체로 적용하고, 기공의 주형로서 폴리스테린를 통하여 기지 내에 3차원적으로 균일한 나노 크기의 기공을 분포시켜 높은 비표면적과 기계적 강도, 열적 안정성을 보이는 은/실리카 나노복합소재를 제조하고 그 특성을 분석하였다.

2. 실험

템플레이트를 균일하게 코팅하기 위해 졸겔 방법으로 순수한 실리카 필름을 제조하였다. 졸-겔 과정에서 실리카 망상 구조를 산성 내지 염기 촉매 조건에서의 반응을 알아내기 위해 pH 2의 강산성 영역 및 pH 10의 강염기성 영역 조건에서 제조한 후 24시간의 상온 건조 과정을 거쳐 실리카 필름을 제조하였다. 매크로포러스 실리카를 제조하기 위해 졸겔법에 의한 우선 출발 물질로 16 mL의 에탄올(C_2H_5OH)과 144 mL의 H_2O 를 혼합한 용액을 2 시간 교반시켰다. 본 용액에 0.1 N의 HCl을 첨가하여 실리카졸의 pH

를 산성 분위기로 조절하여 슬러리를 제조하였다. 적정의 pH 조절 과정 후 8 mL의 tetraethyl ortho-silicate (TEOS: $Si(OC_2H_5)_4$, d 0.934)를 첨가하여 강한 교반과 1 시간의 가수분해 시간을 통하여 실리카 현탁액을 생성시켰다.

합성된 가수 분해된 실리카 슬러리에 입자 표면이 황산 기능성 그룹으로 대전되어 음의 전하를 보이는 폴리스테린(직경 100 and 200 nm, 밀도 $1.06 g/cm^3$, 농도 0.08%) 콜로이드 용액을 4 mL 혼합하여 실리카/폴리스테린 슬러리를 제조하였다. 균일한 폴리스테린 표면과 실리카 입자와의 코팅 과정은 충분한 반응시간이 요구되어 지는데, H_2O 및 알코올의 응축과 함께 가교화 된 망상구조의 실리카는 충분한 반응시간을 위하여 4 h, 24 h, 72 h, 144 h의 반응 시간 변화를 적용하여 장벽층의 두께를 변화시켰다. 이후 용액 내의 코팅된 입자들을 20000 rpm으로 2시간 동안 원심분리 한 후 24시간 동안 상온에서 건조시킨다. 건조된 시편은 최적 열처리 온도를 적용하여 본 연구가 요구하는 3차원적으로 균일한 나노 기공을 갖는 세라믹 다공체를 제조하였다.

제조된 황산 기능성 그룹으로 대전되어 음의 전하를 보이는 폴리스테린(직경 100 and 200 nm, 밀도 $1.06 g/cm^3$, 농도 0.08%) 콜로이드와 10 mL의 H_2O 용액에 TEOS의 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.%의 $AgNO_3$ 을 첨가한 용액을 4 시간동안 각각 교반하였다. 슬러리내의 폴리스테린 입자 표면위에 은 이온을 흡착시킨 후 가수분해 된 실리카를 필름 형태로 코팅시키기 위해 은/폴리스테린 현탁액과 실리카 졸을 72 시간 동안 강하게 교반하였다. 이 용액을 20000 rpm으로 원심분리를 하여 반응하지 않은 용액을 제거한 후 $50^\circ C$ 에서 건조하였다. 건조된 시편은 400, 500, $600^\circ C$ 에서 각각 열처리를 하여 기공이 균일한 세라믹 다공체를 제조하였다.

시차열분석(TG/DTA)을 통하여 온도에 따라 잔존하는 유기물의 분해 및 휘발 유무를 판별하여 최적의 열처리 조건을 설정하였다. pH, 열처리 온도 및 겔화 반응시간 등의 변수 하에서 제조된 다공체에 대하여 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)의 분석으로 공정 조건의 변화에 따른 미세구조를 관찰하였다. 매크로포러스 은/실리카 지지체 내의 은 입자의 성분 및 상을 X-ray diffraction (XRD)으로 측정하였으며 은 입자 지지체 내의 분산 양상은 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용한 은 성분 매핑을 통하여 분석하였다. 매크로포러스 은/실리카 지지

체 기공안의은 입자를 분산시켜 기능성 복합체의 광학적 특성을 측정하고자 UV-Vis 흡수 spectra로 200 nm에서 800 nm의 파장범위에서 흡수 피크를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실리카 다공체의 기공을 형성하는 콜로이드 템플레이트로서 용매를 건조 시켜 제조한 폴리스테린 형상을 나타낸다. Fig. 1(a), (b)는 크기에 따른 구형의 폴리스테린 입자들을 나타내며 3차원적으로 자발적 정렬되어 있음을 알 수 있으며, 최종적으로 제조된 다공체의 기공의 크기는 대략 (a) 100 nm와 (b) 200 nm 임을 알 수 있다. Fig. 2는 (a) pH 2의 강산 영역 및 (b) pH 10의 강염기 영역 하에서 제조된 후 24시간의 상온 건조 과정을 거친 실리카 필름에 대하여 관찰한 SEM 형상을 나타낸다. 본 미세구조에서 알 수 있듯이, Fig. 2(a)의 낮은 pH 하에서 실리카는 필름 형으로 존재하는 반면, Fig. 2(b)의 높은 pH 하에서는 복잡한 형상의 실리카를 나타낸다. 산성 촉매 조건 하(pH=2)에서는 주로 선형 내지는 제멋대로 연결된 가지구조의 중합체를 형성하는 반면 염기성 촉매 조건 하(pH=10)에서는 겔이 되기 전에 서로 침투될 수 없을 정도의 덩어리들이 복잡하게 엉킨 구조를 만드는 것으로 보여 지고 있다. 따라서, 본 연구에서 요구되어지는 다공체를 제조하기 위하여 적용되는 pH는 필름상의 치밀화를 보이는 pH 2 (Fig. 2(a))로 고정하여 진행하였다.

3차원적으로 잘 정렬된 폴리스테린 구를 지지체를 고정시키기 위한 템플레이트로 사용하였다. Fig. 3은 균일하게 정렬된 (a) 100 nm and (b) 200 nm의 크기를 가지는 매크로포러스 실리카의 SEM 사진을 보여준

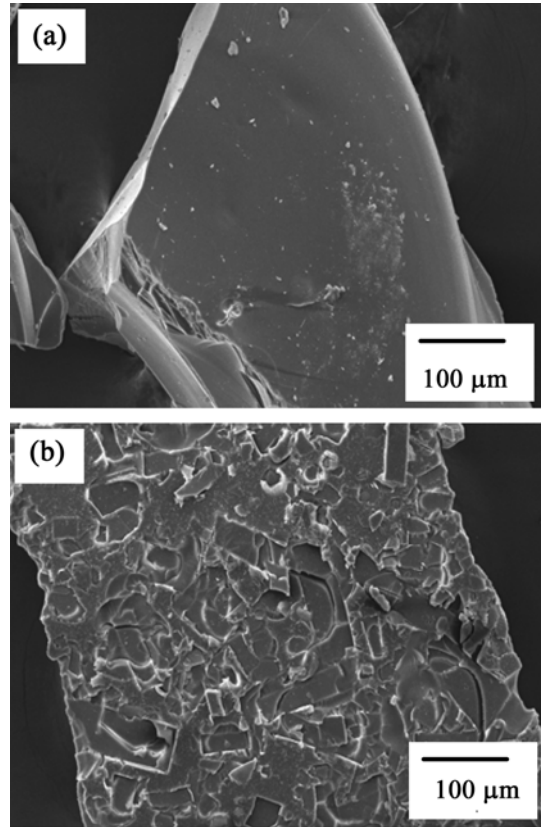


Fig. 2. SEM micrographs of pure silica films prepared under (a) pH 2 and (b) pH 10 conditions.

다. 이는 공안의 채널을 통해 템플레이트가 완전히 제거되어 형성됨을 알 수 있다. Fig. 4는 앞서 고정된 pH, 겔화 반응시간동안 제조된 폴리스테린 위에 실리카 필름 코팅되어 있는 시편에 대하여 측정한 TG/DTA 분석 결과를 나타낸다. 상온에서 400 °C 이전의 온도 범위에서 중량 감소가 서서히 발생하다가

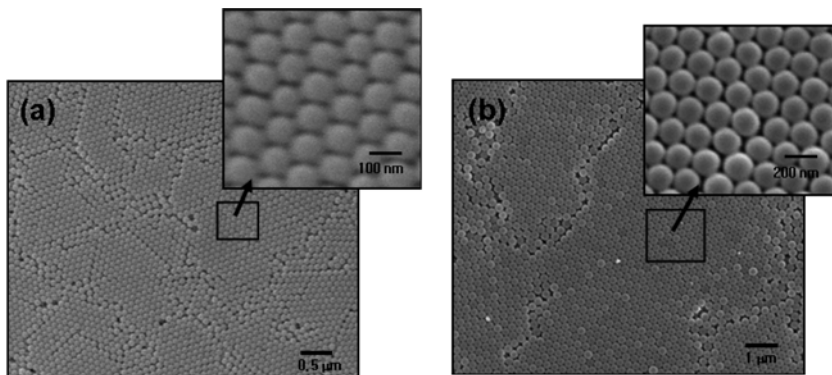


Fig. 1. SEM micrographs of PS spheres with a size of (a) 100 nm and (b) 200 nm.

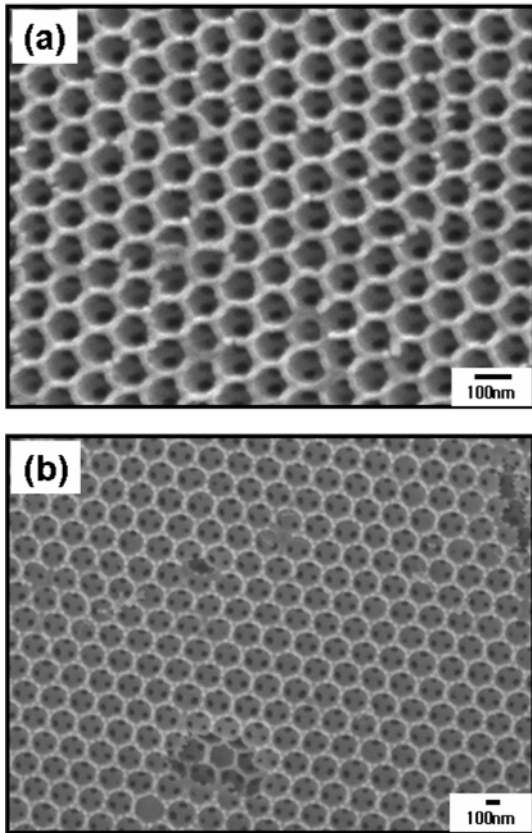


Fig. 3. SEM micrographs of ordered macroporous silica with a size of (a) 100 nm and (b) 200 nm.

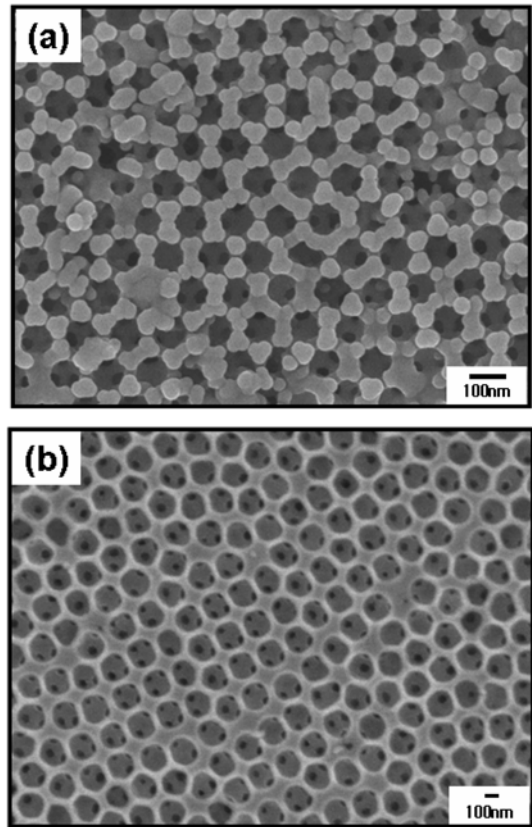


Fig. 5. SEM micrographs of ordered macroporous Ag/silica nanocomposite with a pore size of (a) 100 nm and (b) 200 nm.

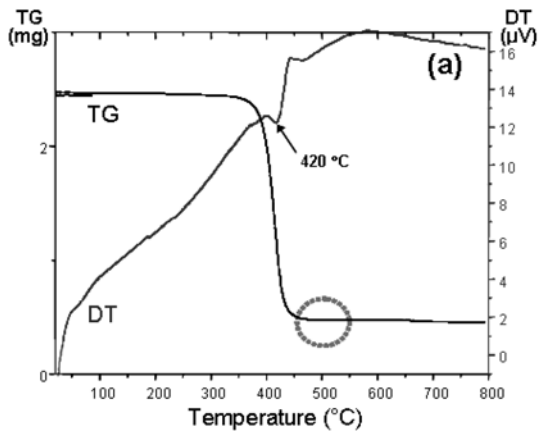


Fig. 4. TG/DTA curves of pure silica.

400 °C 이후의 온도 범위에서 급격한 폴리스테린의 휘발 및 연소 양상을 보이며 500 °C 근처에서 모든 유기물 연소가 종료되었다. 본 급격한 중량 감소는 실리카 필름으로 코팅되어진 폴리스테린을 구성하는 유기

물이 기공과 기공을 연결하는 채널화를 통해 완전히 제거되었다고 사료된다. 따라서 TG/DTA 결과는 매크로포러스 실리카 다공체 안의 폴리스테린을 제거할 수 있는 온도는 약 500 °C이며 이는 균일한 기공내의 채널 형성 통해 PS를 구성하는 유기물들이 비교적 적은 열처리 온도에서 완전히 제거하게 되었다.

매크로포러스 실리카 다공체를 제조할 때와 마찬가지로 은/실리카 다공체에서도 3차원적으로 잘 정렬된 폴리스테린 입자는 지지체를 고정시키기 위한 템플레이트로 사용하였다. Fig. 5는 각각 100 nm, 200 nm의 폴리스테린 템플레이트를 적용하여 매크로포러스 은/실리카 다공체를 제조하였다. 이전의 매크로포러스 실리카 다공체와는 달리 기공의 모양이 완전 구형이 아닌 타원 형태로 벽의 두께 또한 다소 불균일함을 볼 수 있다. 실리카 입자와 다른 형태의 은 이온과의 화학적 반응 및 응집으로 인해 입자가 크게 형성되어 결합을 형성하고 있기 때문이다. Fig. 5(a)의 SEM 이

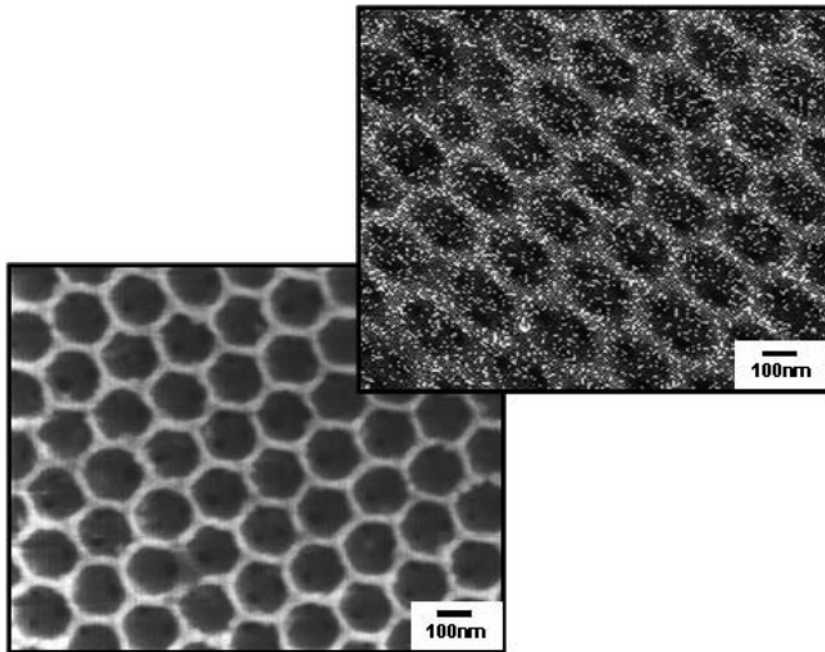


Fig. 6. Silver elemental X-ray mapping on the ordered macroporous Ag/SiO₂ adding 3 wt% AgNO₃ of TEOS.

미지는 100 nm의 폴리스테린 콜로이드 입자 위에 은 이온을 흡착시킨 후 연속적인 실리카 필름을 코팅시켜 열처리 한 이미지로서 약 100 nm의 기공을 가진 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 5(b)의 200 nm의 폴리스테린를 적용한 미세구조로서 기공 크기는 약 200 nm를 가진 실리카 다공체에 은 입자가 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6는 TEOS의 3 wt.% AgNO₃의 가 첨가된 균일한 매크로포러스 은/실리카의 은 입자의 X-ray mapping에 따른 이미지를 나타내고 있다. TEOS의 1 wt.% AgNO₃가 첨가된 매크로포러스 은/실리카의 형상은 겔화 반응시간 동안 실리카 입자들이 응집되어 폴리스테린 표면 위를 치밀하게 코팅되어 있지 않아서 기공을 형성하지 못하고 실리카로 채워졌으며, TEOS의 5 wt.% AgNO₃가 첨가된 매크로포러스 은/실리카 형상 또한 구조가 붕괴되어 완전한 구 형태의 기공을 형성하지 못하였다. 이는 은 입자의 과도한 첨가로 인하여 은 입자들이 다양한 화학적 반응에 의해 응집되거나 은 결정화 형태의 화학반응을 일으켜 원심분리시 폴리스테린 표면위에 코팅된 실리카 입자와 같이 분리되어 기공을 지지할 수 있는 구조를 형성하지 못한 것으로 사료된다. 이에 반면 Fig. 6의 TEOS의 3 wt.% AgNO₃가 첨가된 매크로포러스 은/실리카는 완

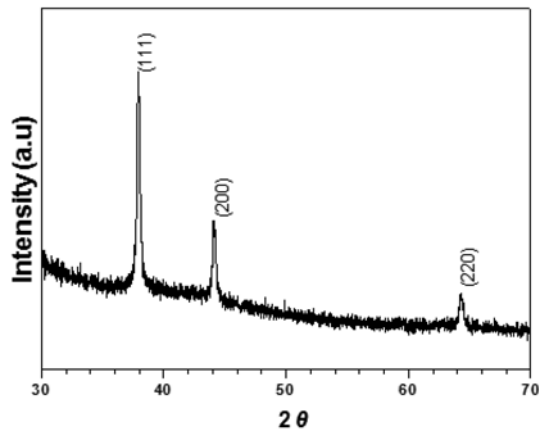


Fig. 7. XRD patterns of macroporous Ag/SiO₂ structure adding 3 wt% AgNO₃ of TEOS heat-treated at 500 °C.

전한 구형의 기공은 아니지만 타원형의 기공과 기공 안에 채널형성이 매크로포러스 실리카 지지체와 비슷한 형상을 보여주고 있다. 적절한 은의 양이 실리카 구조체를 형성하는데 필요한 기계적 물성에 적은 영향을 주면서 실리카 기공내의 또는 실리카에 포함되어 비교적 균일한 실리카 다공체를 가능케 하였다.

Fig. 7은 TEOS의 3 wt.% AgNO₃를 첨가하여 72시간 동안 500 °C에서 3시간 동안 열처리한 매크로포러

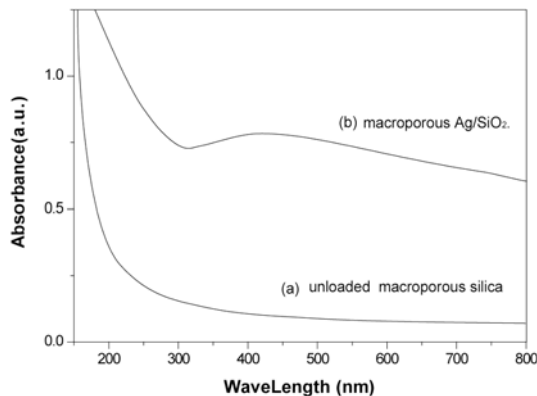


Fig. 8. Optical absorption spectra for (a) unloaded macroporous silica and (b) macroporous Ag/SiO₂.

스 은/실리카의 XRD pattern을 보여주고 있다. 실리카 지지체내의 은 입자의 존재 여부를 판단하기 위해 측정되었으며 그림에서 나타나는 은 결정화 입자의 피크는 (111), (200), (220)의 은 나노 입자의 밀러지수를 나타내고 있다. AgNO₃ 농도에 따른 각각의 은 결정화 입자의 경향성을 보면 AgNO₃ 농도가 증가할수록 회절 피크의 폭은 좁아지고 강도는 증가함을 보여주고 있다. 이는 은 입자의 크기가 증가함을 나타내고 있다.

Fig. 8은 (a) 순수한 매크로포러스 실리카와 (b) 매크로포러스 은/실리카에 대한 각각의 광학적 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 매크로포러스 은/실리카는 표면 플라즈몬 공명 흡수 피크(surface plasmon resonance absorption peak)를 나타내고 있으며, (b) 매크로포러스 은/실리카는 (a) 순수한 매크로포러스 실리카 시편과 비교하여 볼 때 큰 적색 이동을 보여주고 있다. 은 입자가 분산된 시편에는 410 nm 파장에서 최대점을 보이며 300-800 nm까지의 영역에서 넓게 펼쳐진 영역에서 공명흡수피크가 나타나고 있다. 이는 은 나노 입자들이 다공체 실리카 기공 안에 함유되어 있음을 다시 한 번 확인 할 수 있음을 보여주고 있다.²⁵

4. 결 론

폴리스테린를 템플레이트로 사용하여 순수한 매크로포러스 실리카 지지체를 졸겔법에 의하여 제조하였으며, 은 입자가 매크로 기공안에 균일하게 분산되어 있는 다공성 은/실리카 복합소재를 성공적으로 제조하였다. 순수한 실리카 다공체는 폴리스테린 크기에 따

라 100 nm와 200 nm의 균일한 기공을 가지고 있었다. 매크로포러스 은/실리카는 PS 크기에 따른 기공의 크기제어와 은 입자의 출발 물질인 AgNO₃의 농도에 따른 미세구조를 관찰한 결과 TEOS의 3 wt.% AgNO₃의 미세구조는 구형의 기공 분포가 3차원적으로 정렬된 구조로 판명되었다. 매크로포러스 은/실리카 복합체는 100-200 nm 균일한 기공을 가지고 있었으며, 지지체 내의 은 입자는 대략 15~20 nm사이 크기였다. 은 입자들은 표면 플라즈몬 공명 현상에 의한 410 nm 파장에서 최대 흡수피크를 보이며 300-800 nm까지의 넓게 펼쳐진 영역에서 공명흡수피크가 나타나고 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 한서대학교 교비 학술연구 지원 사업에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. X. M. Yan, G. S. Su and L. Xiong, *J. Fuel. Chem. Technol.* **37**(3), 318-323(2009).
2. E. Kukulka-Zajac and J. Datka, *Micro. & Meso. Mat.* **109**, 49-57(2008).
3. J. Datka, E. Kukulka-Zajac and W. Kobyzewa, *Cataly. Today*, **101**, 123-129(2005).
4. M. Kawashita, S. Tsuneyama, F. Miyaji, T. Kokubo, H. Kozuka and K. Yamamoto, *Biomat.* **21**, 393-398(2000).
5. J. Husheng, H. Wensheng, W. Liqiao, W. Bingshe and L. Xuguang, *Den. Mat.* **24**, 244-249(2008).
6. X. Jiang, S. Chen and C. Mao, *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **323**, 104-110(2008).
7. Y. Le, P. Hou, J. Wang and J. F. Chen, *Mat. Chem. & Phys.* **120**, 351-355(2010).
8. M. Zhu, G. Qian, Z. Hong, Z. Wang, X. Fan and M. Wang, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 748-752(2005).
9. J. L. Gong, J. H. Jiang, Y. Liang, G. L. Shen and R. Q. Yu, *J. Coll. Interf. Sci.* **298**, 752-756(2006).
10. J. H. Son, H. Y. park, D. P. Kang, and D. S. Bae, *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **313-314**, 105-107(2008).
11. W. Chen, J. Zhang, L. Shi, Y. Di, Q. Fang and W. Cai, *Com. Sci. & Tech.* **63**, 1209-1212(2003).

12. S. Karski, I. Witonska, J. Rogowski and J. Goluchowska, *J. Mole. Catal. A: Chem.* **240**, 155-163(2005).
13. V. V. Hardikar and E. Matijevic, *J. Coll. & Inter. Sci.* **221**, 133-136(2000).
14. A. Wang, H. Wang, C. Zhou, Z. Du, S. Zhu and S. Shen, Chi. *J. Chem. Eng.* **16**(4), 612-619(2008).
15. J. C. Flores, V. Torres, M. Popa, D. Crespo and J. M. Calderon-Moreno, *J. Non-cry. Sol.* **354**, 5435-5434 (2008).
16. M. Zhu, G. Qian, Z. Wang and M. Wang, *Mat. Chem. Phys.* **100**, 333-336(2006).
17. Y. H. Kim, D. K. Lee and Y. S. Kang, *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **257-258**, 273-276(2005).
18. X. Bingshe, N. Mei, W. Liqiao, H. Wensheng and L. Xuguang, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **188**, 98-105(2007).
19. Y. Hotta, P. C. A. Alberius and L. Bergstrom, *J. Mat. Chem.* **13**, 496-501(2003).
20. N. Braconnier, C. A. Paez, S. Lambert, C. Alie, C. Henrist, D. Poelman, J. P. Pirard, R. Cloots and B. Heinrichs, *Micro. & Meso. Mat.* **122**, 247-254(2009).
21. N. Mei, L. Xuquang, D. Jinming, J. Husheng, W. Liqiao and X. Bingshe, *Carbohy. Poly.* **78**, 54-59(2009).
22. K. Xu, J. X. Wang, X. L. Kang and J. F. Chen, *Mat. Lett.* **63**, 31-33(2009).
23. S. Tang, S. Zhu, H. Lu and X. Meng, *J. Sol. Sta. Chem.* **181**, 587-592(2008).
24. A. A. Scalisi, G. Compagnini, L. D. Urso and O. Puglisi, *App. Surf. Sci.* **226**, 237-241(2004).
25. Y. Borenszten, P. De Andres, R. Monreal, J. Lopez-Rios and F. Flores, *Phys. Rev.* **B33**, 2828-2830(1986).