

## 광화학적 가스 센싱을 위한 광변색 스피로피란 개질된 유기-무기 하이브리드 메조포러스 실리카

박성수 · 하창식<sup>†</sup>

부산대학교 고분자공학과

(2016년 12월 4일 접수, 2016년 12월 13일 수정, 2016년 12월 14일 채택)

## Photochromic Spiropyran-Functionalized Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica for Optochemical Gas Sensing

Sung Soo Park and Chang-Sik Ha<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

(Received December 4, 2016; Revised December 13, 2016; Accepted December 14, 2016)

**요약:** 본 연구에서는 트리블록 공중합체(PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>, P123)를 주형으로 사용하고 테트라에틸 오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 실리카원으로 사용하여 산 조건 하에서 자기조립 과정을 거친 후 메조포러스 실리카(SBA-15)를 합성하였다. SBA-15는 높은 표면적(704 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), 균일한 나노세공(8.4 nm) 그리고 잘 배열된 육방체 구조를 가진다. 스피로피란(Spiropyran) 기가 개질된 SBA-15 (Spiropyran-SBA-15)는 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트(TESPI)와 1-(2-하이드록시에틸)-3,3-이메틸인돌리노-6'-니트로벤조프릴로스피렌(HDINS)을 이용하여 SBA-15에 후처리하여 합성하였다. Spiropyran-SBA-15는 개질 후 나노세공 구조의 손상없이 잘 배열된 육방체 구조를 가졌다. 그리고 표면적과 세공 크기는 각각 651 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>와 8.0 nm이었다. 그리고 다양한 화학 기체(EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub>, Acetone, HCl)를 이용하여 Spiropyran-SBA-15의 광화학적 특성을 연구하였다. 유기분자 기체들(EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub>, Acetone)에 대한 광 형광 스펙트라의 주요 발광 피크는 603.4 nm부터 592.1 nm까지 blue shift하였다. 피크 세기는 0.8부터 0.3까지 감소하였다. Spiropyran-SBA-15시료를 HCl 기체에 노출한 후 측정된 광 형광 스펙트럼은 현저한 blue shift를 보여주었다. 광 형광 스펙트럼은 592.1 nm까지 이동하였다. 또한, 광 형광 스펙트럼의 정규화된 피크 세기는 0.1까지 감소하였다.

**Abstract:** In this work, mesoporous silica (SBA-15) was synthesized via self-assembly process using triblock copolymer (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>, P123) as template and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source under acidic condition. SBA-15 have high surface area (704 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) and uniform pore size (8.4 nm) with well-ordered hexagonal mesostructure. Spiropyran-functionalized SBA-15 (Spiropyran-SBA-15) was synthesized via post-synthesis process using 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate (TESPI) and 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylo-spiran (HDINS). Spiropyran-SBA-15 was produced with hexagonal array of mesopores without damage of mesostructure. Surface area and pore size of Spiropyran-SBA-15 were 651 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and 8.0 nm, respectively. Optochemical properties of Spiropyran-SBA-15 was studied with chemical vapors such as EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub>, Acetone and HCl. Main peaks of photofluorescence of Spiropyran-SBA-15 exhibited blue shift in the range of 603.4~592.1 nm after exposure under EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub>, and Acetone vapors. Normalized peak intensities decreased in the range of 0.8~0.3. The main peak of photofluorescence of Spiropyran-SBA-15 showed significant blue shift of 592.1 nm after exposure under HCl vapor, while normalized peak intensity decreased to 0.1.

**Keywords:** Mesoporous silica, Post-synthesis, Spiropyran, Optochemical gas sensing

### 1. 서 론

스피로피란(Spiropyran)은 광 발색성 분자들 중의 하

나이다[1-5]. 스피로피란은 분자 내 C-O결합의 해리(메로시아닌 구조, 발색성)와 결합(스피로피란 구조, 비 발색성)에 의해 발색 변화 특성을 가진다. C-O결합의 해리와 결합은 주로 광(UV/Vis) 또는 열에 의해 일어난다[2-5]. 모든 스피로피란이 피란 형태로 안정한 것

<sup>†</sup>Corresponding author: Chang-Sik Ha (csha@pusan.ac.kr)

은 아니며, 극성 치환기는 용액 또는 결정 상태의 양쪽 이온성 메로시아닌(Mc)을 안정화시킬 수 있다. 이러한 경우에 메로시아닌 형태로부터 무색 스피로피란으로 광 유도된 변색은 역 포토크로미즘(Reverse photochromism)으로 불린다[2-6]. 이러한 스피로피란 물질은 광 스위치 또는 광 데이터 저장 디바이스 등에 높은 응용 가능성을 가진다[7,8]. 매질의 성질은 또한 스피로피란과 메로시아닌 형태의 상대적 안정성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 메로시아닌의 주요 광 응답 특성은 용매 또는 매트릭스 등의 환경에 따른 다양한 상호작용에 의해 결정될 수 있다[9]. 메로시아닌의 양쪽 이온성(Zwitter ion) 구조는 극성 환경 하에서 최대 흡광 피크의 blue shift를 유발한다. 한편 무극성 환경에서는 red shift가 일어난다. 메로시아닌의 최대 흡광 피크의 이동은 솔-젤(sol-gel) 매트릭스뿐만 아니라 용매 내에서도 관찰되었다[10-19]. 최근에 Shin과 공동 연구자들은 스피로피란이 개질된 polyamidoamine을 이용하여 다양한 용매에 대하여 용매화 발색 특성과 구리이온( $\text{Cu}^{2+}$ ) 선택적 센싱에 대한 연구를 보고하였다[20]. 이 논문에서는 다양한 용매에 따라 UV 최대 흡수 피크가 이동하는 현상을 보고하였다. Levy와 공동 연구자들은 친수성 솔-젤 실리카 매트릭스 내에 발색성인 양쪽 이온성 메로시아닌이 산성의 실란올( $\text{Si-OH}$ ) 그룹과의 수소결합에 의해 안정화되는 경향을 보고하였다[15]. 이러한 결과는 메로시아닌의 안정화에 기인하는 역 포토크로미즘 때문이다[15,17,21,22].

한편, 메로시아닌(Mc)은 산성 또는 염기성 조건에서 양성자 첨가( $\text{McH}^+$ ) 또는 양성자 제거(Mc) 반응에 의해 광 발색 특성 변화가 관찰된다. Lee 그룹과 Fragouli 그룹은 광 민감성이고 HCl 기체에 대하여 가변성과 고 민감성 광 특성을 가지는 스피로피란이 개질된 Polydimethylsiloxane (PDMS) 합성을 보고하였다[23,24]. 최근에 Cunningham와 공동 연구자들은 스피로피란이 개질된 poly (MMA-co-SPEA) 나노입자를 합성하고 광, pH, 이산화탄소에 대한 광 변화 특성과 용매 내 시료 분산 특성을 연구하였다[25]. 스피로피란이 개질된 poly (MMA-co-SPEA) 나노입자는 UV 또는 Vis 하에서 550 nm 부근의 UV 흡수 피크 세기가 증가 또는 감소하는 결과를 보였다. 그리고 pH가 감소할수록, 이산화탄소의 농도가 증가할수록 나노입자의 분산도는 증가하였다. Tian과 공동 연구자들은 스피로피란이 개질된 펩타이드를 이용하여 세포 내 리소좀 추적에 응용가능성을 보고하였다[26]. Yin과 공동 연구자들은 페놀릭 히드록실 그룹과 카르복실 그룹을 포함하는 스피로피란을 이용하여 강산성(pH < 2)과 강염기성(pH > 12) 조건에서만 발광 특성을 보임에 따라 강산 또는 강염기 특성을 보이는 바이오 물질에 대해 바이

오 이미징 응용연구를 보고하였다[27]. 몇몇 연구자들은 스피로피란이 개질된 물질을 이용하여 pH 감지뿐만 아니라 다양한 금속이온에 대한 광 형광 특성 연구를 보고하였다. Shuang과 공동 연구자들은 스피로피란 유도체를 이용하여 산과 염기성 조건에 따른 광 형광 특성과 다양한 금속이온의 존재 하에서 금속이온 선택적 광 형광 특성을 보고하였다[28]. Diamond와 공동 연구자들은 스피로피란 기를 포함하는 폴리스티렌 비드를 합성하고  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 에 대한 광 특성 변화를 보고하였다[29]. Hirai와 공동 연구자들은 spiro-pyr-an-amide-dipicolylamine을 이용하여 다양한 금속이온 존재하는 수용액에서  $\text{Co}^{2+}$ 의 선택적 센싱을 보고하였다[30]. 그리고 Hirai 그룹은 coumarin-spiropyran을 이용하여 다양한 음이온이 녹아있는 수용액 내에서 시아나이드 이온( $\text{CN}^-$ )의 선택적 감지를 보고하였다[31].

나노세공 실리카 물질인 MCM-41은 1992년 Beck 그룹과 Kresge 그룹에 의해 처음 합성되기 시작하여 많은 연구가 진행되었다[32,33]. 또한 1998년 Zhao와 공동 연구자들은 블록 공중합체를 주형으로 사용하고 실리카원을 세공벽 형성물질로 이용하여 수용액 상에서 자기조립과정을 거쳐서 규칙적인 배열과 일정한 크기의 세공을 가지는 나노세공 실리카, SBA-15를 합성하였다[34]. 그리고 이 후 다양한 나노세공 구조(입방체, 육방체, 층상구조, 무질서 구조)와 균일한 세공크기(2~30 nm) 그리고 높은 표면적(1000  $\text{m}^2/\text{g}$  이상)을 가지는 나노세공 실리카 물질의 합성과 응용 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되었다[34-38]. 한편, 실리카 물질로 구성된 세공벽을 가지는 나노세공 물질은 비활성인 실리카에 의해 응용성이 제한된다. 따라서, 나노세공의 표면이 다양한 기능성 유기 그룹으로 개질된 나노세공 실리카 물질의 합성과 응용 연구도 많은 연구자들에 의해 진행되고 있다[35,39-44]. 이러한 나노세공 실리카 물질은 흡착, 분리/제거, 센싱 촉매반응, 약물전달, 나노물질 합성, low-k, 광학 등의 다양한 분야에 매우 높은 응용 가능성을 가진다[35,39-52].

Pillai와 공동 연구자들은 MCM-41과 Al/MCM-41에 게스트 물질로 스피로벤조피란을 나노세공 내에 혼입하고 광 발색 특성을 연구하였다[22]. Firestone와 공동 연구자들은 스피로피란 기가 개질된 나노세공 실리카 물질을 이용하여 다양한 금속이온들( $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ )이 녹아있는 수용액 내에서 pH에 따른 금속이온들의 흡착 특성을 보고하였다[53].

본 연구에서는 광변색성 염료(스피로피란, Spiropyran)가 개질된 유기-무기 하이브리드 나노세공 실리카(Spiropyran-SBA-15)를 이용하여 다양한 화학 기체(EtOH, THF,  $\text{CHCl}_3$ , Acetone, HCl)에 대한 광 형광 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

테트라에틸 오르소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%), 폴리(에틸렌 옥사이드)-블록-폴리(프로필렌 옥사이드)-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) {Poly (ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub> : P123, Mn = 5800)}, 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트{3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate, TESPI, 95%), 1-(2-하이드록시에틸)-3,3-이메틸인돌리노-6'-니트로벤조프릴로스피렌{1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethylindolino-6'-nitrobenzopyrilo-spiran, HDINS, 93%}, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF, 99.5%), 톨루엔(toluene, 99.5%)은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 염산(Hydrochloric acid, HCl, 35%), 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF, 99.5%), 클로로포름(Chloroform, 99%), 암모니아 수용액(Ammonia aqueous solution, 29%)은 Junsei사로부터 구입하여 사용하였다. 아세톤(Acetone, 99%)과 에탄올(Ethyl alcohol, 99%)은 Carlo Erba사로부터 구입하였다.

### 2.2. 특성결정

X선 회절(XRD) 패턴은 Ni-filtered Cu-K $\alpha$  radiation을 이용하여 Miniflex powder diffractometer (Rigaku)로 측정하였다. 투과 전자 현미경(TEM) 관찰은 JEOL2010으로 수행하였다. 시료 용액을 탄소막막을 입힌 구리 격자판 위에 위치시키고 200 kV의 구동전압으로 분석하였다. 질소 흡착/탈착 등온곡선은 Nova 4000e를 이용하여 -196°C에서 얻었다. 시료의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. 세공크기의 분포도는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. FT-IR 스펙트럼은 Shimadzu IR Prestige-21 스펙트럼을 이용하여 KBr pellet 시료 처리 방법을 통하여 얻었다. 열중량 측정(TGA)은 Perkin-Elmer Pyris Diamond TG instrument를 이용하여 공기중에서 10 °C · min<sup>-1</sup>의 승온 속도 조건하에서 수행하였다. 광 형광 스펙트럼은 HITACHI Instrument F-4500 spectrophotometer를 이용하여 얻었다.

### 2.3. 합성방법

#### 2.3.1. 나노 세공 실리카 물질(SBA-15)의 합성

트리블록 공중합체(PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>, P123, 수평균 분자량 = 5800) 16 g을 500 ml의 물에 녹이고, 35% 염산 수용액 80 ml를 첨가하여 35°C에서 1 h 동안 교반하였다. 이후 상기 반응 용액에 테트라메톡시실란(TEOS) 36.9 ml를 첨가하고 35°C에서 30 min 동안 교반 후 정지 상태에서 24 h 동안 숙성하였다. 이후,

100°C에서 24 h 동안 정지 상태에서 수열 반응을 하였다. 상기 반응물을 거름종이로 거르고, 물로 세척 후 80°C에서 12 h 동안 건조하여 주형-나노 세공 실리카 복합체를 제조하였다. 상기 주형-나노 세공 실리카 복합체를 공기 중의 550°C 온도 하에서 4 h 동안 열처리 후 주형을 제거하여 나노 세공 실리카(SBA-15) 시료를 합성하였다.

#### 2.3.2. 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트로 개질된 나노 세공 실리카 물질(TESPI-SBA-15)의 합성

1.2 g 나노 세공 실리카 물질(SBA-15)에 0.1 M 농도의 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트(TESPI)가 녹아 있는 120 ml 톨루엔 용액을 첨가하였다. 이를 60°C에서 12 h 동안 반응 후 거름종이로 거르면서 톨루엔으로 세척하고 60°C에서 12 h 동안 건조하여 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트, TESPI로 개질된 나노 세공 실리카(TESPI-SBA-15) 시료를 합성하였다.

#### 2.3.3. 스피로피란 (Spiropyran) 기능이 개질된 나노 세공 실리카 물질(Spiropyran-SBA-15)의 합성

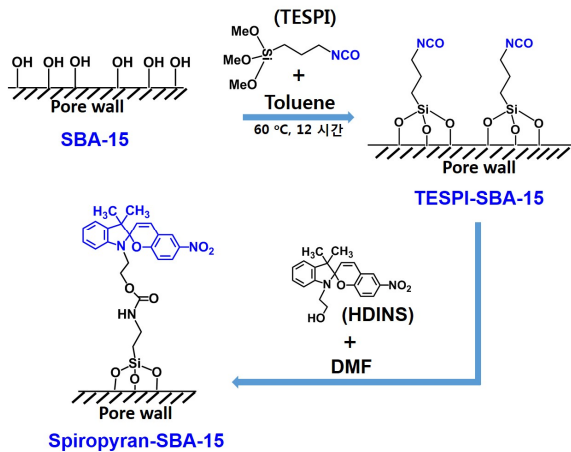
1 g TESPI-SBA-15에  $2.0 \times 10^{-2}$  M 1-(2-하이드록시에틸)-3,3-이메틸인돌리노-6'-니트로벤조프릴로스피렌(HDINS) DMF 용액 100 ml를 첨가하였다. 이어, 실온에서 12 h 동안 교반하고 거름종이로 거르면서 증류수로 세척하였다. 이를 60°C에서 12 h 동안 건조하여 스피로피란 기능이 개질된 나노 세공 실리카(Spiropyran-SBA-15) 시료를 합성하였다.

### 2.4. Spiropyran-SBA-15에 다양한 화학 기체 노출

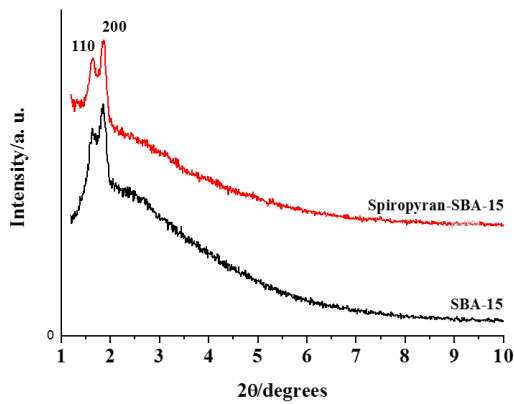
Spiropyran-SBA-15 0.08 g을 담지한 광 형광 스펙트럼 측정용 시료 홀더와 기체 발생을 위한 용액(유기용매 또는 염산수용액(35%))을 담지한 용기를 투명 진공 챔버에 설치하였다. UV 램프( $\lambda = 365$  nm)를 조사하면서 챔버 내의 공기를 천천히 제거하였다. 약 5 min 간 공기를 제거 후 밀폐한 다음 1 h 동안 방치하여 화학 기체를 노출시켰다. 다양한 화학기체 노출을 위하여 위와 같은 방법을 사용하였다. 각 시료들은 광 형광 분광광도계를 이용하여 광 형광 특성을 연구하였다.

## 3. 결과 및 토의

Scheme 1은 스피로피란(Spiropyran) 기능이 개질된 나노세공 실리카(Spiropyran-SBA-15) 합성 과정을 보여주는 개략도이다. 먼저, SBA-15 세공 표면에 존재하는 실란올기와 이소시아네이트기를 가지는 알콕시 실란 전구체를 반응시켜서 개질하였다. 그리고 스피로피란



**Scheme 1.** Schematic diagram for the synthesis of spiropyran-functionalized mesoporous silica.

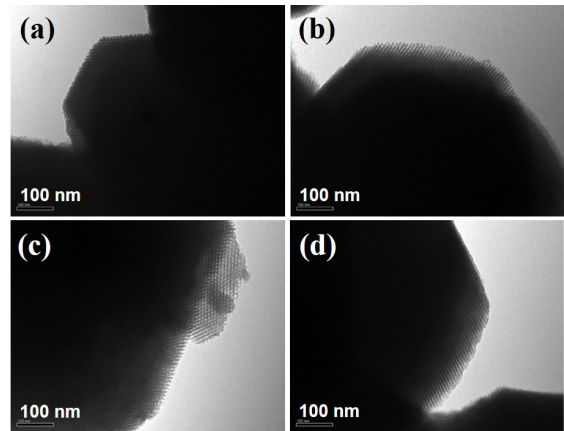


**Figure 1.** XRD patterns of SBA-15 and Spiropyran-SBA-15.

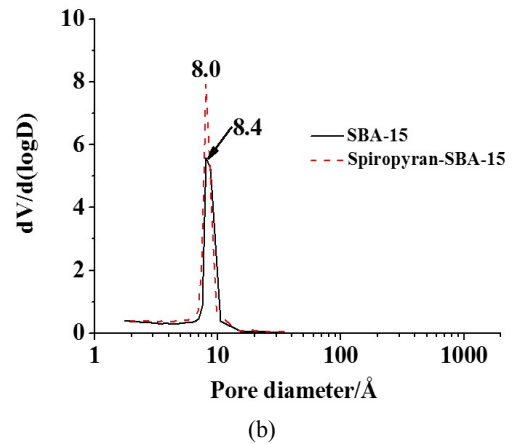
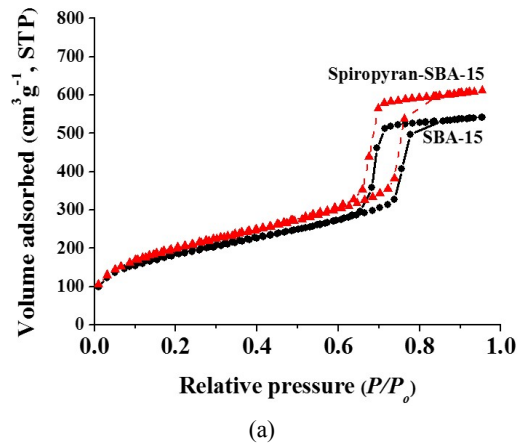
전구체(HDINS)를 개질된 이소시아네이트기와 반응시켜서 나노세공 표면에 스피로피란 기능이 개질된 나노세공 실리카(Spiropyran-SBA-15) 물질을 얻었다.

Spiropyran-SBA-15는 개질 후에도 나노세공 구조를 잘 유지하였다. Figure 1에서 보여주는 바와 같이, SBA-15의 X-선 회절패턴은  $2\theta = 1.5\sim 2^\circ$  범위에서 2개의 피크(110, 200)가 잘 분리되어 나타난다. 이것은 나노세공이 육방체 구조로 잘 배열되어 있음을 나타낸다[34]. 또한, 나노세공 표면이 개질된 Spiropyran-SBA-15 역시 2개의 피크가 잘 분리됨이 확인되어 표면 개질 후에도 나노세공 구조는 잘 배열된 육방체 구조를 유지하고 있음을 확인하였다.

Figure 2는 SBA-15 (a와 b)와 나노세공 표면이 개질된 Spiropyran-SBA-15 (c와 d)의 투과 전자현미경 사진들이다. Figure 2의 a와 c는 나노세공 채널의 방향과 평행하게 관찰하였을 때 투과전자현미경 사진들이고, Figure 2의 b와 d는 나노세공 채널에 대해 수직방향으로 관찰하였을 때 투과전자현미경 사진들이다. SBA-15

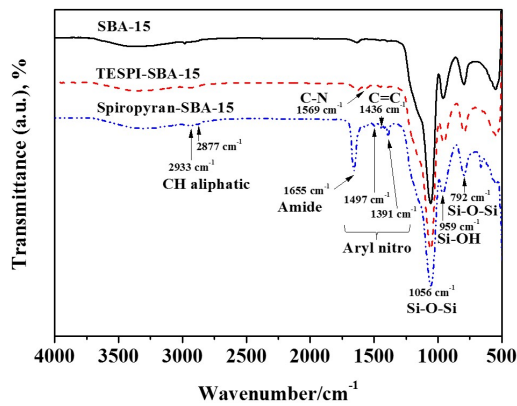


**Figure 2.** TEM images of (a, b) SBA-15 and (c, d) Spiropyran-SBA-15 viewed along the (a, c) (100) and (b, d) (110) directions.



**Figure 3.** N<sub>2</sub> sorption isotherm curves (a) and pore size distributions (b) of SBA-15 and Spiropyran-SBA-15.

와 스피로피란 기능이 개질된 나노세공 실리카(Spiropyran-SBA-15)는 잘 배열된 육방체 구조의 세공 배열을 보여주었다[34]. 이러한 결과는 개질 후에도 세공 구조의 붕괴없이 육방체의 나노세공 배열구조가 잘 형성

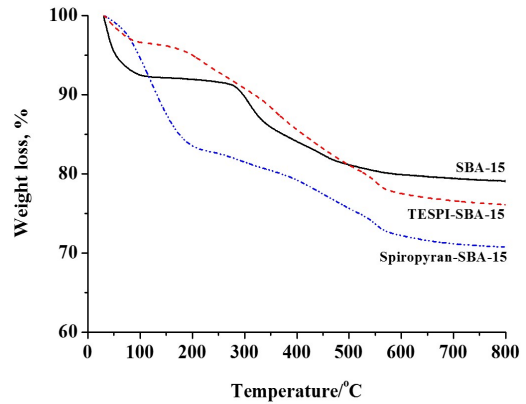


**Figure 4.** FTIR spectra of SBA-15, TESPI-SBA-15 and Spiropyran-SBA-15.

되어 있음을 나타내는 Figure 1에서의 X-선 회절패턴 결과와 잘 일치한다.

Figure 3은 SBA-15와 Spiropyran-SBA-15의 (a) 질소 등은 흡착/탈착 곡선과 (b) 나노세공 분포도를 보여준다. 질소 등은 흡착/탈착 곡선은 나노세공 물질에서 보여주는 전형적인 타입 IV의 모양을 보여주었다[34]. SBA-15와 Spiropyran-SBA-15의 표면적은 각각  $704 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 와  $651 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이었다. 또한, 좁은 세공분포도와 함께 SBA-15와 Spiropyran-SBA-15의 세공 크기는 각각 8.4 nm와 8.0 nm이었다. 두 시료 모두 높은 표면적과 매우 균일한 세공 크기를 보여주었다. SBA-15와 비교하여 Spiropyran-SBA-15의 표면적과 세공 크기가 줄어든 이유는 나노세공 표면에 스피로피란 기능기를 포함하는 유기그룹이 개질됨에 따라 나타나는 결과이다. 따라서, 나노세공 표면에 스피로피란 기능기가 성공적으로 개질되었음을 알 수 있다.

Figure 4는 SBA-15, TESPI-SBA-15 그리고 Spiropyran-SBA-15의 적외선 분광 스펙트라를 보여준다. SBA-15에 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트로 표면 개질한 TESPI-SBA-15에서는 SBA-15에 존재하는 실란올(Si-OH) 그룹을 나타내는  $959 \text{ cm}^{-1}$ 에 피크 세기가 현저히 감소하였음을 확인할 수 있었다[9]. 이러한 결과는 SBA-15의 나노세공 표면에 존재하는 실란올 그룹과 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 전구체에 포함된 알콕시 그룹의 반응에 의해 나타난다. 그리고  $2877 \text{ cm}^{-1}$ 과  $2933 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 두 개의 피크는 개질된 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트에 포함된 알킬 그룹에 기인한다[9]. 또한, 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 그룹에 포함된 C-N 그룹에 의해  $1569 \text{ cm}^{-1}$ 에서 하나의 피크가 확인됨에 따라 나노세공 실리카 물질(SBA-15)의 세공 표면에 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트가 성공적으로 개질되었음을 확인할 수 있었다[9]. 한편 Spiropyran-



**Figure 5.** TGA curves of SBA-15, TESPI-SBA-15 and Spiropyran-SBA-15.

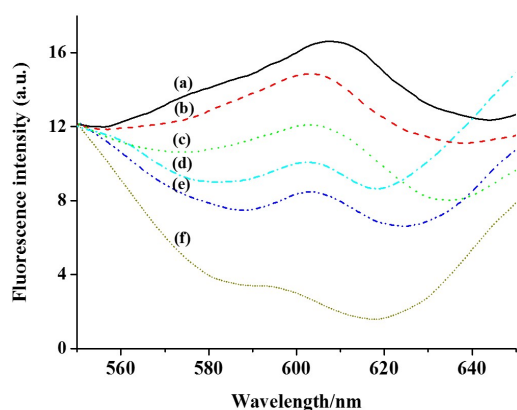
SBA-15는 스피로피란 그룹이 개질됨에 따라  $1655 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아미드 피크가 확인되었고 스피로피란 그룹 내 아릴 니트로기에 의해  $1391 \text{ cm}^{-1}$ 과  $1497 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 피크가 확인되었다[9]. 그리고  $1436 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C와 관련한 하나의 피크가 확인되었다[9]. 이로써 나노세공벽에 스피로피란 그룹이 성공적으로 개질되었음을 확인하였다.

Figure 5는 SBA-15, TESPI-SBA-15 그리고 Spiropyran-SBA-15의 열중량 분석 곡선들이다. 모든 시료는  $100^\circ\text{C}$  이하에서 질량감소를 보여준다. 이러한 결과는 시료에 물리적으로 흡착된 물의 탈착에 기인한다.  $100\text{--}800^\circ\text{C}$  범위에서, SBA-15의 질량감소는 세공벽 수축을 유발하는 실리카 세공벽 내 실란올(Si-OH) 그룹의 응축반응에 기인한다. 이때 질량감소는 약 13 wt%이었다. 그리고 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트가 개질된 TESPI-SBA-15와 스피로피란 그룹이 개질된 Spiropyran-SBA-15는 각각 약 21 wt%와 27 wt%의 질량 감소를 보여주었다. 가장 최종적으로 개질된 Spiropyran-SBA-15는 가장 많은 질량 감소를 보여주었다. 이러한 결과들은 나노세공 표면에 스피로피란 기능기가 성공적으로 개질되었음을 나타낸다.

본 연구에서는 스피로피란 기능기가 개질된 나노세공 실리카(Spiropyran-SBA-15)를 사용하여 다양한 화학물질 기체에 대한 광학적 특성을 연구하였다. Figure 6은 다양한 화학물질 기체에 대한 Spiropyran-SBA-15의 광 형광 스펙트라를 보여준다. Spiropyran-SBA-15 시료에 UV를 1 h 동안 조사한 후 측정된 광 형광 스펙트럼은  $608.2 \text{ nm}$ 에서 최대 형광세기를 보여주었다(Figure 6a). 한편, Spiropyran-SBA-15 시료에 UV를 조사하면서 다양한 화학물질 기체를 1 h 동안 노출 후 측정된 광 형광 스펙트라는  $603.4 \text{ nm}$ 부터  $592.1 \text{ nm}$ 까지 blue shift하였다(Figure 6, Table 1). EtOH, THF,  $\text{CHCl}_3$  그리고 Acetone에 노출한 후 측정된 광 형광 스펙트라는

**Table 1.** Fluorescence Wavelength Maxima  $\lambda_{\max}$  and Normalized Peak Intensity at  $\lambda_{\max}$  of Spiropyran-SBA-15 after 365 nm UV Irradiation for 1 h and Spiropyran-SBA-15 after Exposure for 1 h with EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub>, Acetone, and HCl under 365 nm UV Irradiation

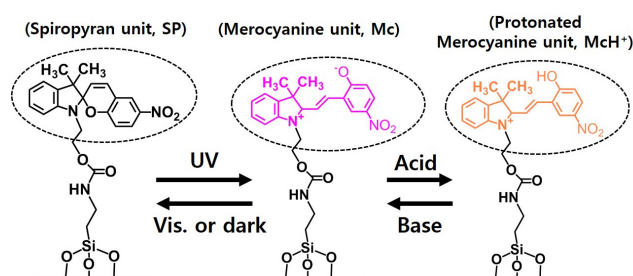
Vapor	$\lambda_{\max}$ (nm)	Normalized peak intensity at $\lambda_{\max}$
Spiropyran-SBA-15	608.2	1
EtOH	603.4	0.8
THF	603.0	0.7
CHCl <sub>3</sub>	603.1	0.3
Acetone	602.4	0.3
HCl	592.1	0.1



**Figure 6.** Fluorescence spectra of (a) Spiropyran-SBA-15 after 365 nm UV irradiation for 1 h and Spiropyran-SBA-15 after exposure for 1 h with (b) EtOH, (c) THF, (d) CHCl<sub>3</sub>, (e) Acetone, and (f) HCl under 365 nm UV irradiation.

602~603 nm 범위 내에서 유사한 shift 값을 가진다. 반면, 순수한 Spiropyran-SBA-15 시료의 최대 형광 세기와 비교하여 EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub> 그리고 Acetone에 노출한 후 피크 세기는 0.8부터 0.3까지 감소하였다 (Table 1). 각 시료들에 대해 정규화된 광 형광 스펙트라의 피크 세기는 585~615 nm 범위에서 최대 형광 세기를 가지는 피크들을 가지고 비교하였다. 다양한 화학물질 기체에 대한 광 형광 스펙트라의 정규화된 피크 세기는 Table 1에 정리하였다. Figure 6f에서 보여주는 바와 같이, Spiropyran-SBA-15 시료를 HCl 기체에 노출한 후 측정된 광 형광 스펙트럼은 현저한 blue shift를 보여주었다. 광 형광 스펙트럼은 592.1 nm까지 이동하였다 (Table 1). 또한, 광 형광 스펙트럼의 정규화된 피크 세기는 0.1까지 감소하였다.

다양한 화학 기체에 대한 Spiropyran-SBA-15의 광 형광 특성 변화는 Spiropyran-SBA-15 내에 기능화된 스피로피란 기의 광화학적 자극에 대한 분자구조 변화 때문이다 [2-5,9,20]. Scheme 2에서 보여주는 바와 같이, 스피로피란(Spiropyran)기는 UV에 노출되면 개환



**Scheme 2.** A representation of three distinct states of spiropyran moiety in Spiropyran-SBA-15.

에 의해 Zwitter ion 구조(Merocyanine, Mc)가 되고 광발색성을 가진다. 그리고 가시광선이나 어둠에서는 다시 환 구조가 되어 비 광발색성을 가진다. 본 연구에서 합성한 Spiropyran-SBA-15를 UV 조사 후 유기분자 (EtOH, THF, CHCl<sub>3</sub> 그리고 Acetone) 화학 기체에 노출하였을 때 광 형광 스펙트럼이 blue shift하였고 피크세기가 감소하였다 (Figure 6, Table 1). 이러한 결과는 zwitter ion 구조를 가지는 메로시아닌(Merocyanine)기가 유기분자들과의 상호 작용에 기인한다 [15,20]. 비 광발색성인 스피로피란 기(SP)는 UV노출에 의해 광발색성 zwitter ion 구조를 가지는 메로시아닌(Mc)이 된다. 극성 분자는 zwitter ion 메로시아닌(Mc)을 안정화시킬 수 있다. 본 연구에서 사용한 EtOH, Acetone, CHCl<sub>3</sub>, THF 극성은 각각 0.654, 0.355, 0.257, 0.207 순이다. 이와 더불어, 메로시아닌 구조와 다양한 유기분자의 상호작용은 유기분자 구조에도 영향을 미칠 것이다. 따라서, 가장 극성이 강하고 선형 구조를 가진 EtOH을 흡착한 Spiropyran-SBA-15의 경우 가장 적은 광 형광 세기 감소를 보여주었다. 광 형광세기는 EtOH > THF > CHCl<sub>3</sub> ≈ Acetone 순이었다. 한편, Spiropyran-SBA-15 시료가 산(HCl)에 노출되었을 때 광 형광 스펙트럼의 현저한 blue shift와 피크세기 감소를 보여주었다. 이러한 결과는 Scheme 2에서 보여주는 바와 같이, 메로시아닌 구조가 산에 노출되었을

때 양성자가 첨가된 구조( $\text{McH}^+$ )를 가짐에 따라 광발색 특성이 현저히 감소하기 때문이다[23,24,25].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광변색성 염료(스피로피란, Spiropyran)가 개질된 유기-무기 하이브리드 나노세공 실리카를 이용하여 다양한 화학 기체에 대한 광 형광 특성을 연구하였다. 먼저, 트리블록 공중합체( $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ , P123)를 주형으로 사용하고 테트라에틸 오르소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 실리카원으로 사용하여 자기조립과정을 거쳐서 메조포러스 실리카(SBA-15)를 합성하였다. 그리고 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트(TESPI)와 1-(2-하이드록시에틸)-3,3-이메틸인돌리노-6'-니트로벤조프릴로스피렌(HDINS)을 SBA-15에 후 처리(Post-synthesis)하여 광 변색성 스피로피란기를 포함하는 Spiropyran-SBA-15를 합성하였다. 합성한 Spiropyran-SBA-15는 UV 조사 하에서 zwitter ion의 개환된 분자구조(메로시아닌, Merocyanine)를 가짐에 따라 550~650 nm 범위에서 하나의 광 형광 피크를 가졌다. 메로시아닌 구조는 다양한 화학기체(EtOH, THF,  $\text{CHCl}_3$ , Acetone, HCl)와의 상호작용에 의해 광 형광 피크 세기의 감소와 함께 blue shift하였다. 특히, HCl 기체의 노출 후 메로시아닌 구조에 양성자 첨가(Protonation)에 의해 현저한 피크 세기 감소와 blue shift 현상을 보여주었다.

나노세공 실리카 물질은 비 다공성 실리카 물질에 비해 높은 표면적을 가지기 때문에 스피로피란 기능기의 고분산과 고효율성을 기대할 수 있다. 또한, 비 다공성 실리카 표면과는 달리, 나노세공 내에 개질된 스피로피란 기능기는 기능을 저해하는 물리적 외부요소로부터 보호될 수 있다. 한편 스피로피란과 같은 자극 민감형 기능기가 개질된 나노세공은 자극 물질에 대해 크기 제한에 의한 나노세공 출입을 제한할 수 있다. 따라서 특정 물질에 대한 센싱이 가능할 것이다.

본 연구에서 합성한 Spiropyran-SBA-15는 다양한 화학 기체에 대한 센서, 광전자, 정보저장 디바이스 등에 매우 높은 응용 가능성을 가질 것으로 기대된다.

#### 감 사

본 연구는 미래창조과학부/한국연구재단의 개인연구 지원사업(중견연핵심연구)(NRF-2014R1A2A1A11054584), 기초과학연구 프로그램(리서치펠로우)(NRF-2012R1A1A2045175), BK 21 플러스 프로그램(21A2013800002)의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### References

1. C. Reichardt and Solvatochromic, *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994).
2. I. Shimizu, H. Kokado, and E. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1730 (1969).
3. A. Yamano and H. Kozuka, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5769 (2009).
4. M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wuwei, J. K. Hurst, and A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(13), 4303 (2006).
5. B. Lv, Z. Wu, C. Ji, W. Yang, D. Yan, and M. Yi, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 8519 (2015).
6. E. Berman, R. E. Fox, and F. D. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5605 (1959).
7. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, and J.-P. Boilot, *Adv. Mater.*, **15**, 1969 (2003).
8. M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang, and G.-C. Guo, *Chem. Commun.*, **46**, 361 (2010).
9. J. Allouche, A. L. Beulze, J.-C. Dupin, J.-B. Ledeuil, S. Blanc, and D. Gonbeau, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9370 (2010).
10. J. B. Flannery Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5660 (1968).
11. N. W. Tyler Jr. and R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1295 (1970).
12. A. S. Kholmanskii and K. M. Dyumaev, *Russ. Chem. Rev.*, **56**, 136 (1987).
13. S.-R. Keum, M.-S. Hur, P. M. Kazmaier, and E. Buncel, *Can. J. Chem.*, **69**, 1940 (1991).
14. A. K. Chibisov and H. Görner, *Chem. Phys.*, **237**, 425 (1998).
15. D. Levy, S. Einhorn, and D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, 137 (1989).
16. G. Wirnsberger, B. J. Scott, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **12**, 1450 (2000).
17. A. Leautic, A. Dupont, P. Yu, and R. Clement, *New J. Chem.*, **25**, 1297 (2001).
18. N. Andersson, P. Alberius, J. Örtengren, M. Lindgren, and L. Bergström, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3507 (2005).
19. T. Suzuki, F.-T. Lin, S. Priyadashy, and S. G. Weber, *Chem. Commun.*, **24**, 2685 (1998).
20. D. Y. Hur and E. J. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **36**, 104 (2015).
21. B. Schaudel, C. Guerneur, C. Sanchez, K. Nakatani, and J. A. Delaire, *J. Mater. Chem.*, **7**, 61 (1997).

22. I. Casades, M. Alvaro, H. Garcia, and M. N. Pillai, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 219 (2002).
23. Y.-S. Nam, I. Y. O. Yarimaga, I. S. Park, D.-H. Park, S. Song, J.-M. Kim, and C. W. Lee, *Chem. Commun.*, **50**, 4251 (2014).
24. M. E. Genovese, A. Athanassiou, and D. Fragouli, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22441 (2015).
25. F. Khakzad, A. R. Mahdavian, H. Salehi-Mobarakeh, A. R. Shirin-Abadi, and M. Cunningham, *Polymer*, **101**, 274 (2016).
26. L. Chen, J. Wu, C. Schmuck, and H. Tian, *Chem. Commun.*, **50**, 6443, (2014).
27. S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, W. Yang, and M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 19515 (2014).
28. Q.-Hua Y. L. Fan, W.-H. Chan, A. W. M. Lee, and S. Shuang, *RSC Adv.*, **3**, 15762 (2013).
29. S. Scarmagnani, Z. Walsh, C. Slater, N. Alhashimy, B. Paull, M. Mack, and D. Diamond, *J. Mater. Chem.*, **18**, 5063 (2008).
30. Y. Shiraishi, Y. Matsunaga, and T. Hirai, *Chem. Commun.*, **48**, 5485 (2012).
31. Y. Shiraishi, S. Sumiya, and T. Hirai, *Chem. Commun.*, **47**, 4953 (2011).
32. J. S. Beck, C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
33. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
34. D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
35. X. S. Zhao, G. Q. (Max) Lu, and G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075 (1996).
36. G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldia, D. Grosso, and C. Sanchez, *Current Opinion in Colloid and Inter. Science*, **8**, 109 (2003).
37. C. Liang, Z. Li, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3696 (2008).
38. S.-H. Wu, C.-Y. Mou, and H.-P. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3862 (2013).
39. D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, and P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, **102**, 3615 (2002).
40. S. S. Park and C.-S. Ha, *The Chemical Record*, **6**, 32 (2006).
41. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
42. S. S. Park, M. S. Moorthy, and C.-S. Ha, *NPG Asia Materials*, **6**, 1 (2014).
43. K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, and T. Mori, *Coord. Chem. Reviews*, **251**, 2562 (2007).
44. A. Walcarius and L. Mercier, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4478 (2010).
45. Y.-W. Yang, *Med. Chem. Commun.*, **2**, 1033 (2011).
46. P. Yang, S. Gaib, and J. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3679 (2012).
47. Z. Tao, *RSC Adv.*, **4**, 18961 (2014).
48. M. Colilla, B. González, and M. Vallet-Regí, *Biomater. Sci.*, **1**, 114 (2013).
49. A. Papat, S. B. Hartono, F. Stahr, J. Liu, S. Z. Qiao, and G. Q. (Max) Lu, *Nanoscale*, **3**, 2801 (2011).
50. T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, and M. Tiemann, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 4036 (2013).
51. T. A. Fayed, M. H. Shaaban, M. N. El-Nahass, and F. M. Hassan, *Inter. J. Chem. and App. Bio. Sci.*, **1**(2), S74 (2015).
52. S. Alberti, G. J. A. A. Soler-Illia, and O. Azzaroni, *Chem. Commun.*, **51**, 6050 (2015).
53. C. T. Burns, S. Y. Choi, M. L. Dietz, and M. A. Firestone, *Separ. Sci. and Tech.*, **43**, 2503 (2008).