다양한 기공 크기를 갖는 코어-쉘 실리카 나노입자의 합성

윤석본, 정종헌, 최왕규, 문제권
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
sbyoon@kaeri.re.kr

1. 서론

다공성 물질들은 촉매, 분리 및 정제 공정, 흡착제 등과 같은 다양한 응용성에 기인하여 여러 분야에서 이들의 합성 및 응용에 관한 많은 연구들이 보고되고 있다 [1]. 다공성 물질들은 기공 크기에 따라 마이크로기공 (< 2 nm), 메조기공 (2-50 nm), 그리고 매크로기공 (> 50 nm)으로 나눌 수 있다. 최근 새로운 기공 크기와 구조 및 다양한 모양을 갖는 다공성 실리카 물질의 합성 및 그 응용 연구가 전 세계적으로 확대되고 있다 [2]. 입자 크기, 모양 및 기공성을 조절하기 위한 새로운 합성 전략으로써, 균일한 크기의 구형 실리카 나노입자 표면에 메조다공성 껍질을 갖는 코어-쉘 형태의 다공성 실리카 나노입자의 합성이 실리카 전구체와 계면활성제의 자기조립을 통해 보고되었다 [3]. 결과 합성된 코어-쉘 나노입자는 사용된 계면활성제의 알킬 사슬 길이에 따라 약 2-3 nm의 기공 크기 분포를 보여주었다. 본 연구에서는 실리카 전구체, 계면활성제 및 기공 확장 물질의 자기 조립을 통해 다양한 기공 크기를 갖는 코어-쉘 실리카 나노입자를 합성하고 기공 확장 물질의 사용량에 따른 기공 크기 변화를 알아보았다.

2. 본론

2.1 실리카 나노입자 및 코어-쉘 실리카 나노입자의 합성

다공성 코어-쉘 실리카 나노입자를 합성하기 위한 코어로써, 실리카 나노입자는 다음의 합성 절차에 따라 수행되었다. 반응용기에 무수에탄올 (1000 ml), 증류수 (80 ml), 그리고 암모니아수 (40 ml)를 넣고 30 분 동안 교반한 후, 실리카 전구체 (TEOS: tetraethylorthosilicate, 60 ml)를 교반 하에서 첨가하였다. 6 시간 동안 교반한 후, 균일한 크기를 갖는 구형의 실리카 나노입자가 합성되었다.

실리카 나노입자가 분산된 용액 (10 ml)은 증류수 (20 ml)와 암모니아수 (0.2 ml)가 포함되어 있는 반응용기에 넣어주고 30 분 동안 교반하여 주었다. 코어-쉘 실리카 나노입자의 기공 크기를 조절하기 위해, CTAB (cetyltrimethylammonium bromide), TMB (1,3,5-trimethylbenzene), 그리고 decane로 구성된 다양한 몰비를 갖는 계면활성제 용액을 앞서 준비된 실리카 나노입자가 분산된 용액에 넣어주고 30 분 동안 교반한 후, 0.43 ml의 실리카 전구체를 교반 하에서 첨가하였다. 1 시간 동안 교반한 후, 반응혼합물은 70 ℃로 설정해 놓은 반응 오븐에 넣고 12 시간 동안 유지시켰다. 메조다공성 쉘을 형성하기 위해 사용된 실리카 전구체, 계면활성제 및 기공 확장 물질의 몰조성은 다음과 같다: TEOS/CTAB/TMB/decane = 1.00/0.34/0.00-1.20/0.00-1.36. 합성된 코어-쉘 실리카 나노입자는 원심분리한 후, 70 ℃ 건조 오븐에 넣고 건조시켰다. 건조된 코어-쉘 실리카 나노입자는 사용된 계면활성제 및 기공 확장 물질을 제거하기 위해 550 ℃에서 5 시간 동안 소성처리해 주었다.

2.2 코어-쉘 실리카 나노입자의 전자현미경 (SEM & TEM) 분석

Fig. 1은 합성된 다공성 코어-쉘 실리카 나노입자의 주사전자현미경 (SEM) 사진과 투과전자현미경 (TEM) 사진을 보여준다. CTAB을 사용한 경우 (core/shell-1), core/shell-1은 매끄러운 표면과 약 23 nm 두께의 다공성 껍질로 균일하게 코팅되어 있음을 보여준다 (Fig. 1a). 반면 CTAB, TMB 및 decane로 이루어진 계면활성제 용액을 사용하여 합성된 core/shell-2 (Fig. 1b) 와 core/shell-3 (Fig. 1c)은 core/shell-1보다 더 거친 표면과 더 두꺼운 다공성 껍질을 나타내었다.

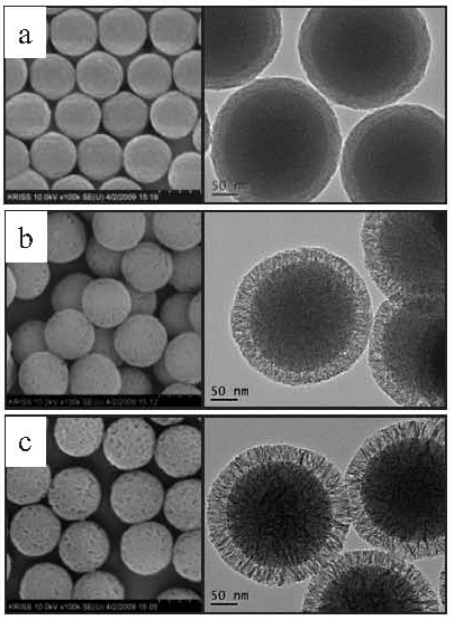

Fig. 1. SEM and TEM images for the core-shell silica nanoparticles. The molar composition of CTABr/TMB/decane: (a) 0.34/0.00/0.00 (core/shell-1), (b) 0.34/0.30/0.34 (core/shell-2), and (c) 0.34/1.20/1.36 (core/shell-3).

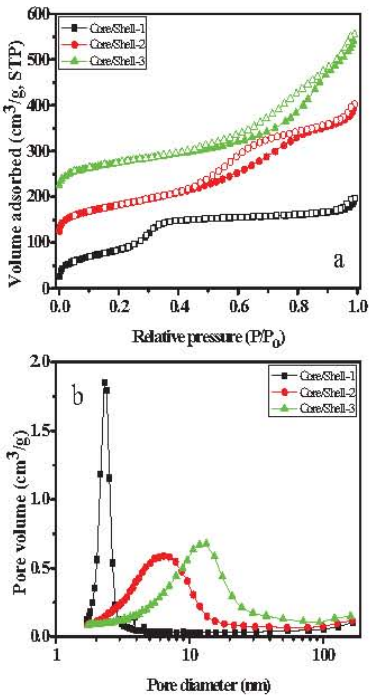

Fig. 2. (a) N_2 sorption isotherms and (b) their corresponding pore size distribution curves for core/shell-1, core/shell-2, and core/shell-3.

2.3 다공성 코어-쉘 실리카 나노입자의 구조적 특성 분석 (BET 측정)

다공성 코어-쉘 실리카 나노입자의 비표면적과 기공 부피 및 크기 등과 같은 구조적 특성을 알아보기 위해 BET 장비를 이용하여 질소 흡착/탈착을 통한 등온곡선 및 기공 크기 분포를 측정하였다 (Fig. 2). 그 결과, 본 연구에서 합성된 코어-쉘 실리카 나노입자는 메조기공의 형성에 기인하여 IUPAC 명명법에 따라 메조다공성 물질의 특성을 나타내는 Type IV의 등온곡선을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다 (Fig. 2a). 또한, Fig. 2(b)에서 확인할 수 있듯이, core/shell-1은 사용된 계면활성제에 기인하여 좁은 기공 크기 분포를 보였다. 반면, core/shell-2와 core/shell-3은 계면활성제와 함께 사용된 기공 확장 물질의 사용량에 따라 넓은 기공 크기 분포와 증가된 메조기공 크기를 보였다. 합성된 코어-쉘 실리카 나노입자는 271-312 m^2/g의 비표면적, 0.31-0.55 cm^3/g의 기공 부피, 그리고 3.93-8.09 nm의 기공 크기를 보였다.

3. 결론

본 연구에서는 메조다공성 코어-쉘 나노입자의 합성에 있어서 계면활성제와 기공 확장 물질의 사용량에 따른 기공 크기 변화를 알아보았다. 코어-쉘 나노입자의 기공 크기는 사용된 기공 확장 물질의 사용량을 달리함으로써 쉽게 조절할 수 있었다. 합성된 코어-쉘 나노입자는 기존의 다양한 분야에서의 응용뿐만 아니라 원자력 시설에서 발생할 수 있는 방사성 오염물질의 제거를 위한 화학 겔 제염제 및 foam 안정화를 위한 새로운 소재로 활용될 수 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] Journal of the American Chemical Society, Vol. 129, p. 11022-11023, 2007.
[2] Science, Vol. 267, p. 865-867, 1995.
[3] Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, p. 1758-1761, 2007.