

고분자 템플레이트법에 의한 메조포러스 재료의 합성과 응용

윤희숙 | 한국기계연구원

1. 서론

최근 에너지, 환경, 정보, 바이오를 비롯한 각 분야에서 환경부하가 작은 고기능성 기술 개발이 요구되고 있다. 나노 테크놀로지는 그 열쇠를 쥐는 기술로 기대되며, 이를 위하여 소재개발, 집적화, 복합화 등의 요소기술 및 시스템 디자인에 관한 연구가 활발히 전개되고 있다. 그 중에서도 1990년대 초기에 Kuroda그룹^[1] (FSM시리즈)과 Kresge그룹^[2] (MCM시리즈, 그림 1)에 의해 발견된 메조포러스 (mesoporous) 실리카 재료는, 콜로이드화학, 계면화학, 유기화학과 무기화학 등의 수법을 이용하여 얻어지는 기본기술로 개척되고 있으며, 나노 테크놀러지의 중핵소재로 크게 주목 받고 있다. 메조포러스란, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 국제순수·응용화학연합)에 의하여 2~100nm영역의 기공크기를 갖는 다공체를 일컬으며, 그 이하는 마이크로포러스 (microporous), 그 이상은 매크로포러스 (macroporous)라 정의된다 (그림 2)^[3]. 메조포러스 재료는 자기조직화 고분자를 주형 (鑄型, template)으로 하고, 솔젤법을 사용하여 자기조직화 구조를 무기질 재료에 옮긴 후 주형을 제거함으로써 얻어진다. 따라서 메조포러스 재료는 일반적으로 인공적인 제어나 제작, 분석 등이 곤란하다고 여겨져 왔던 메조사이즈 영역에서 기공의 크기 및 구조를 면밀히 제어할 수 있다. 이는 종래의 마이크로포러스 재료 (제올라이트 등)로는 제어가 힘들었던 기공 벽의 조성제어가 용이하며 거대분자들과의 반응이나 흡착 등 새로운 기능성을 발휘한다. 거대 비표면적 (<math><1500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)을 가지고 균일한 크기의 열린 기공이 연속적으로 연결되어

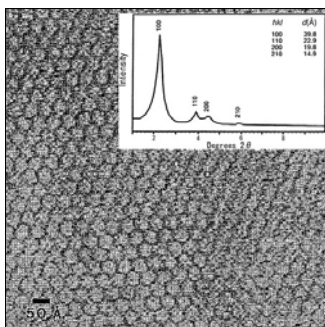


그림 1. 모빌그룹에 의하여 보고된 메조포러스 실리카 (MCM-41)의 TEM/XRD 관찰/측정결과

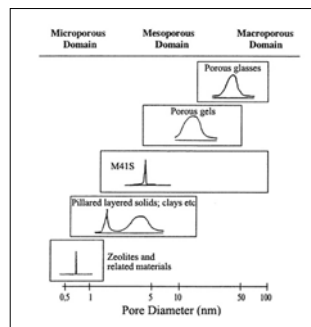


그림 2. 기공 크기에 따른 다공성 물질의 정의 (Definition by IUPAC)

기공의 규칙구조를 형성하므로, 유효 비표면적이 크고 분자의 선택성과 이동성이 높아 전자 및 광학용 기반재료, 수소저장 및 에너지 재료, 정밀화학용 재료, 의료용 재료 등 여러 가지 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다. 그림 3은 메조포러스 재료와 나노포러스 재료를 키워드로 지정하여 조사한 연구논문과 특허발표 건수를 나타낸다 (메조포러스 재료는 기공의 크기가 나노미터의 범주에 해당되어 나노포러스 재료라고도 명명되므로 함께 조사하였다; 검색출처: SCOPUS). 그림에서 1990년과 1992년 각각 FSM시리즈와 MCM시리즈가 보고된 이후 단계적으로 연구가 증가되고 있음을 알 수 있다. 특히, FSM, MCM시리즈와 같이 실리카를 기본물질로 하는 메조포러스 실리카 재료 합성과 유사한 합성법으로 티타니아, 알루미늄, 바나듐 등의 비 실리카계 물질로도 메조포러스 재료의 합성이 가능함이 보고된 1995년을 기점으로 메조포러스 재료의 넓은 응용 가능성이 기대되어 그 연구열이 더욱 뜨거워졌다. 또한 2000년 이전까지는 여러 가지 물질을 가지고 각종의 구조와 형상을 가지는 메조포러스 재료의 합성법 개발과 그 메커니즘 규명이 연구의 주를 이루었으나, 2000년 이후부터는 환경, 에너지, 바이오 등 각 재료 분야에서 이 재료들을 이용한 새로운 응용 가능성을 찾고 제안하는 것이 연구의 주류를 이루고 있다 (그림 3, inset). 본고에서는 메조포러스 재료에 대한 개론적 설명과 더불어 연구동향, 그리고 본원에서 진행하고 있는 바이오 재료로서의 응용가능성에 관하여 간단히 소개하고자 한다.

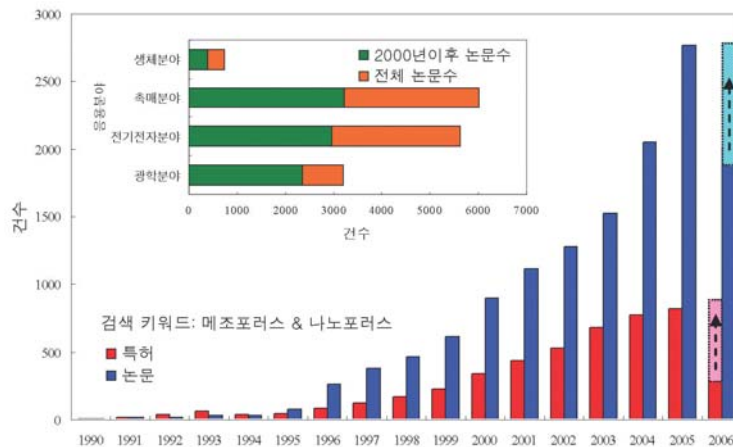


그림 3. 1990년 이후에 발표된 메조포러스 재료 관련 연구동향 (메조포러스; 80%, 나노포러스; 20%)

2. 메조포러스 재료의 합성

2.1 자기 조립 주형물질과 반응 메커니즘

자기 조립 주형물질과 무기물의 규칙구조 형성은 주형물질과 무기물과의 정전기적 인력 (electrostatic interaction)에 의하여 크게 좌우된다. 보편적인 자기 조립 주형물질로는 계면활성제와 블록공중합체가 이용되고 있다. 계면활성제를 이용한 메조포러스 재료의 합성은 일반적으로 염기성 조건에서 이루어진다. 이때 실리카 출발 원은 염기성 조건에서 실리카를 규산염화 (부분적이라도) 시키는 것이 가능하므로 실리카겔, 물유리, 콜로이드알 실리카, 알록사이드 등 특별히 제한이 없다. 염기성 조건에서는 규산염 음이온 (I^-)이 양이온성 계면활성제 (S^+)와 정전적 상호작용에 의하여 복합화하여 메조 규칙구조를 형성한다 ($S+I^-$) (S 는 계면활성제, I 는 무기질을 지칭).

한편 산성 조건에서도 구조체 형성이 가능하며, 산성영역 ($\text{pH} < 2$)에서는 실리카가 플러스 전하를 띄며 Cl^- , Br^- 등의 할로젠 음이온 (X^-)과 수소결합하고 양이온 계면활성제와 함께 상호작용하여 구조체 형성 ($\text{S}^+X^-I^+$)이 이루어진다^[4]. 이때 계면활성제와 실리카의 상호작용이 약해짐으로 실리카 네트워크의 발달이 촉진된다. 계면활성제로는 양이온 계면활성제가 주로 이용되고 있으며 2004년 Che그룹에 의해서 음이온 계면활성제를 이용하여 카이랄리티 (Chirality)를 가지는 메조포러스 재료가 보고됨에 따라 최근 음이온 계면활성제를 이용한 연구에도 관심이 집중되고 있다 (그림 4)^[5]. 블록공중합체를 이용한 합성은 1990년도 후반에 Stucky그룹에 의해서 제안되었으며 (SBA시리즈, 그림 5) 계면활성제를 이용한 메조포러스 재료보다 기공의 크기가 크고 실리카 벽이 두꺼우며 열안정성이 높은 물질이 얻어진다^[6]. 또한 친수기와 소수기 블록의 배열과 체인길이를 조절하여 간단히 메조 규칙구조의 조절이 가능하다. 블록공중합체를 이용할 경우 중성 반응조건에서는 S^0I^- 경로를, 산성반응 조건에서는 $\text{S}^0H^+X^-I^+$ 의 반응경로를 통하여 규칙구조가 형성된다 (그림 6). 그림 7에 대표적 계면활성제인 Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)의 상태를, 그림 8에 대표적 블록공중합체인 Pluronic P123 ((Ethylene oxide)₂₀(Propylene oxide)₇₀(Ethylene oxide)₂₀)의 상태를, 그리고 그림 9에 블록공중합체로 얻을 수 있는 자기 조립구조의 몇 가지 예를 나타낸다. 이를 통해 원하는 메조포러스 재료의 규칙구조 형상을 예상할 수 있다.

2.2 대표적 합성방법

2.2.1 층상 규산염으로부터의 규칙성 메조포러스 재료 합성

FSM시리즈의 합성원리. 층상 실리카염의 일종인 카네마이트의 층간에 존재하는 Na^+ 을 알킬트리메틸암모늄 이온 (C_nTMA^+ ; $n=12-20$)으로 이온 교환하여 도입하고 소성하여 C_nTMA 를 분해·제거하는 것으로 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 의 큰 표면적과 2~4nm정도 크기의 기공을 가지는 다공질 재료가 합성된다. 출발 실리카인 카네마이트는 SiO_4

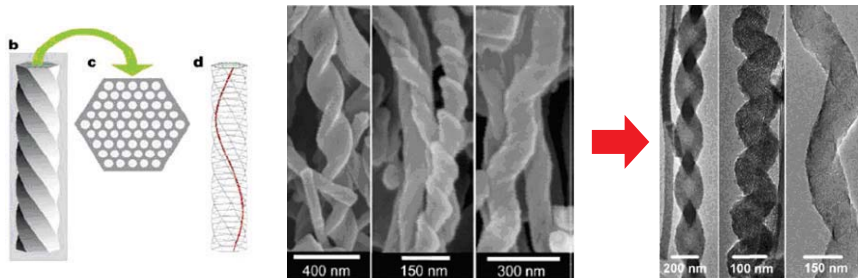


그림 4. 음이온 계면활성제를 이용한 Chiral 구조의 메조포러스 실리카 합성

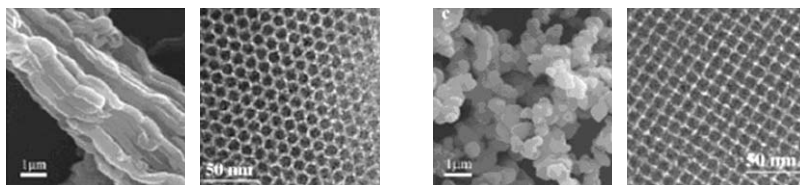


그림 5. 블록공중합체를 이용한 메조포러스 실리카 합성 예 : 좌) 2차원 육방구조 우) 3차원 입방구조

	Surfactant (S)	Inorganic Solution species (I)	Examples
Direct Pathways	Cation	+ Anion	$S^+ I^-$ → MCM-41, 48, 50
	Anion	+ Cation	$S^- I^+$ → Mg, Al, Mn, Zn oxide
Mediated Pathways	Cation	+ Cation	$S^+ X^- I^+$ → SBA-1, 2, 3
	Anion	+ Anion	$S^- M^+ I^-$ → Zn oxide, Alumina

그림 6. 유기-무기 자기 조립 구조체 합성의 반응경로

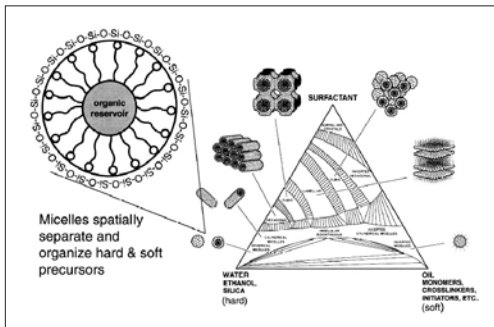


그림 7. 계면활성제 (CTAB)의 상태도

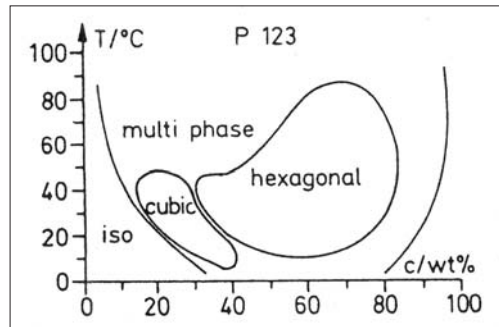


그림 8. 블록공중합체 (P123)의 상태도

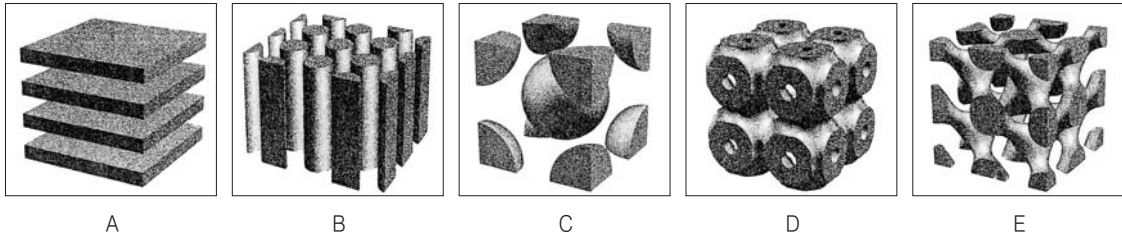


그림 9. 블록공중합체가 만드는 자기 조립구조 예 : A. lamellar, B. hexagonal, C. body-centered cubic, D. $Im\bar{3}m$ phase, E. bicontinuous double-diamond structure.

사면체의 단일 시트구조 층상 실리카염이다. 육방정 구조를 가지는 CnTMA 카네마이트 유기무기복합체의 벽 두께는 합성과정에서 변하지 않는다. 따라서 카네마이트층 구조는 그대로 유지하면서 부분적으로 용해하여 실리카 종이 굽혀지고, 계면활성제와 육방정 구조 혹은 사방정 구조를 형성한다 (그림 10) [1, 7].

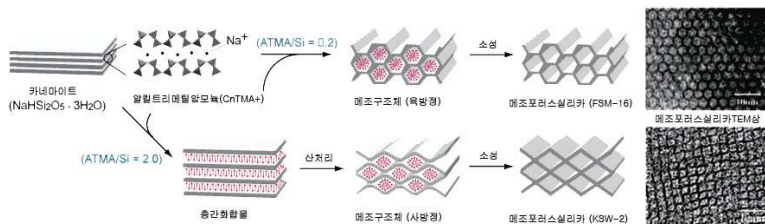


그림 10. KSW · FSM시리즈의 반응 메커니즘

2.2.2 자기조립 주형물질을 이용한 규칙성 메조포러스 재료의 합성

MCM시리즈 합성원리. 암모니움염(양이온성 계면활성제)를 실리카와 함께 알칼리 수용액 중에 공존시키고 제올라이트 결정화와 같이 수열법에 의하여 합성하는 방법이다. 알칼리 체인 길이의 조절과 유기결정화 조제인 메시틸렌의 첨가에 의하여 2-10nm의 크기영역에서 가변적으로 규칙 배열한 메조포러스 재료를 얻을 수 있다. 육방정 구조를 가지는 MCM-41, 입방정 구조를 가지는 MCM-48, 층상구조를 가지는 MCM-50이 있으며 메조포러스 재료의 연구를 가속화 시킨 합성법이다. 일반적 형성 메커니즘으로는 계면활성제가 수용액 중에서 만드는 리오토로픽 액정상을 초분자 주형으로서 형성되는 LLCT기구 (Lyotropic Liquid Crystal Templating)가 알려져 있다 (그림 11). 이 모델에서는 무기 음이온이 계면활성제의 마이셀 액정구조의 코로나 영역에 존재하는 극성 머리부분과 결합하여 반응이 진행되는 과정 (경로1)과 계면활성제의 극성 분자와 무기 음이온이 정전기적 인력에 의해 물리적 결합을 이루어 유기-무기 자기조립형 액정구조를 형성하게 되는 과정(경로 2)이 예측된다. 하지만 MCM 시리즈의 합성에서 계면활성제의 농도는 액정상 구조를 형성할 수 있을 정도로 높지 않기 때문에 경로 1의 합성과정은 실제로 가능하지 않다고 알려져 있다 [2, 8].

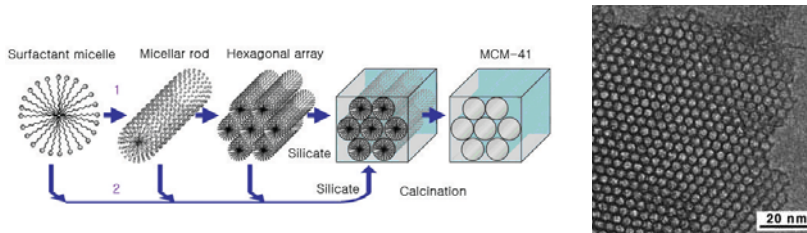


그림 11. MCM 시리즈의 반응 메커니즘

2.2.3 유기-무기 하이브리드형 유기폴리머계 메조포러스 재료의 합성

Inagaki그룹은 C_{18} TMACl을 주형으로 하여 NaOH/H₂O중에 1,2-bis(trimethylsilyl) ethane을 가수분해 후 계면활성제성분을 제거하여 에틸렌기와 산화규소기의 공중합체를 골격으로 한 2차원- 혹은 3차원-육방정 및 입방정 메조구조체를 합성하였다. 또한 에틸렌기 대신에 페닐렌기를 도입하는 경우 규칙 기공을 이루는 무기질벽이 결정상의 무기-유기 주기구조로 이루어진 하이브리드 메조포러스 재료를 얻을 수 있다 (그림 12) [9].

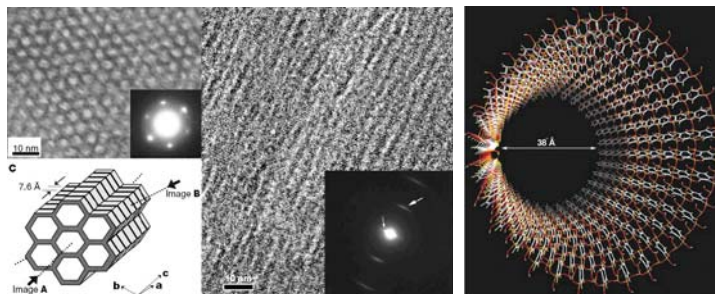


그림 12. 페닐렌 가교 무기-유기 하이브리드 메조포러스 재료

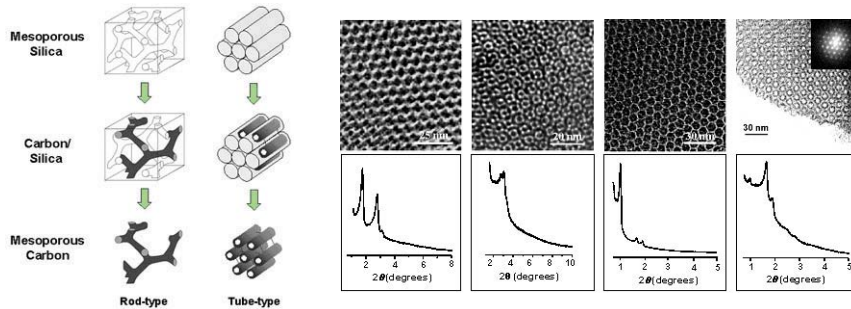


그림 13. 메조포러스 실리카 주형을 이용한 메조포러스 카본의 합성 메커니즘 및 결과

2.2.4 메조포러스 실리카를 주형으로 이용한 메조포러스 재료의 합성

Ryoo 그룹은 MCM-48 혹은 SBA-15 등의 기공 내에 스크로스화 산촉매로서 황산을 함침하고 진공조건 하에서 혹은 불활성 가스 중에서 소성하는 것으로 기공 내 성분을 탄화시키고 그 후 실리카를 염기용액으로 제거하여 메조포러스 실리카의 구조를 반영한 메조포러스 카본의 합성에 성공하였다 (CMK 시리즈, 그림 13) [10]. 메조와 마이크로 양 사이즈 영역의 기공을 가지며 비표면적은 약 $1400\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 뛰어난 기공률을 나타낸다. 비슷한 방법으로 실리카 기공 내에 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 함침시키고 수소기류 중 100°C 와 300°C 에서 각각 환원처리 한 후 실리카를 용해 제거하여 직경 3nm의 Pt 와이어가 3차원 망목상으로 연결된 메조포러스 백금합성도 가능하다. 또한 실리카를 replication하여 얻은 메조포러스 카본에 다시 실리카를 채워 넣은 후 카본을 제거하여 메조포러스 실리카를 다시 제조하는 것도 가능하다 [11].

2.3 실리카계와 비실리카계 메조포러스 재료

앞에서 메조포러스 재료의 규칙구조는 주형 물질과 무기질간의 정전기적 인력에 많이 좌우된다고 언급하였다. 하지만 정전기적 상호작용 이외에 고려해야 할 인자가 몇 가지 더 있다. 주형 물질의 구조결정 인자는 총진 지수 ($g=V/aL$; V : 분자체적, a : 친수성부 면적, L : 소수성 체인 길이)로 설명된다. g 치가 작을수록 주형 물질과 물의 계면부분의 곡률이 증대되고, 이 크기로서 마이셀의 구조가 결정된다 [12]. 열역학적으로 생성되기 쉬운 메조구조를 설명하는 것이 가능하며 메조포러스 재료의 합성과정에서 자주 일어나는 상전이 현상도 g 가 작아지는 방향으로 향하는 것을 알 수 있다. 한편 건조과정에서 일어나는 상전이는 마이셀 구조 중에 갇힌 물분자의 거동에 의해서 g 치가 커지는 방향으로 일어나는 경우도 있으며, 상전이의 용이성은 무기질 구조의 유연성 (mobility)에 영향을 받는다. 실리카계 메조포러스 재료의 합성이 용이한 가장 큰 이유는 “결정성”의 제올라이트와는 달리 무기질 벽을 구성하고 있는 실리카가 비결정이기 때문이다. 제올라이트에서는 실행이 어려운 타종 금속의 무기질 벽내 도입, 유기물 도입, 후처리에 의한 무기질 벽 수식 등이 용이하게 일어나는 이유도 실리카가 유연성을 가지는 재료이기 때문이다. 이에 따라 메조포러스 재료의 합성은 실리카계를 중심으로 진행되어 왔고 실리카를 출발원료로 하는 여러가지 메조포러스 재료의 합성법이 제안되어 왔으며 (그림 14), 앞에서 소개한 FSM-, MCM-, SBA-시리즈 이외에 KSW- (Kuroda group) [13], MSU- (Pinnavaia group) [14], FDU- (Zhao group) [15], AMS- (Tatsumi group) [16], KIT- (Ryoo group) [17], HOM- (Mizukami group) [18] 시리즈 등이 있다.

한편, 실리카계 메조포러스 재료는 뛰어난 구조적 특성을 이용한 응용은 기대할 수 있으나 실리카 벽에 직접적으로 기능성을 기대하는 것은 어렵다. 만약 천이금속 산화물계 메조포러스 재료의 합성이 가능하다면 실리카와 다른 새로운 응용분야의 전개가 기대된다. 이러한 요구에 따라 비실리카계 포러스 재료의 합성이 시도되었으며 Al_2O_3 , TiO_2 , Ni_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , SnO_2 등의 합성이 보고되고 있다^[19, 20]. 이들은 합성반응이 실리카계에 비하여 빠르며 결정화가 쉽게 일어나기 때문에 무기질 벽의 유연성이 작으며 그 구조의 제어가 어렵다. 따라서 실리카계에 비하여 구조적 특성은 많이 떨어지나 메조포러스 구조의 특성에 각각의 기능성이 추가되어 환경, 에너지, 바이오 분야 등에서 뛰어난 기능성 재료로 주목 받고 있다. 더불어 앞서 설명한 메조포러스 카본의 발명은 메조포러스 실리카를 복제하여 얻어짐으로 뛰어난 구조적 특성과 함께 카본의 뛰어난 기능성이 합쳐져 여러 응용분야 특히 수소 저장이나 슈퍼캐퍼시터 등 에너지 분야에서 많은 관심을 모으고 있다.

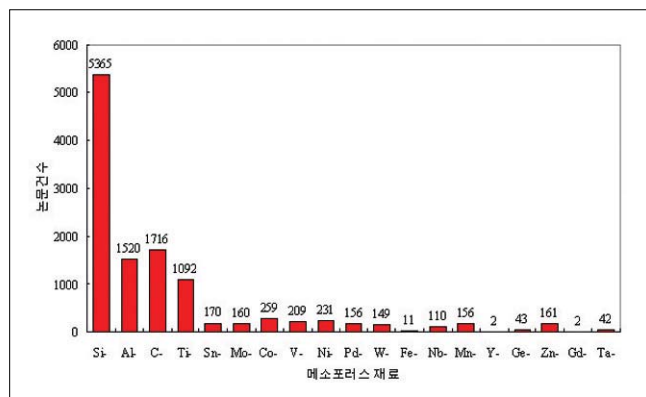


그림 14. 각 성분에 대한 메조포러스 재료 연구동향 (출처 : SCOPUS, 1990~현재)

2.4 메조포러스 재료의 여러가지 형상 (morphology)

재료의 응용에 있어서 재료의 형상제어는 중요한 요소이다. 솔젤법으로 합성되는 메조포러스 재료는 대체적으로 그 형상제어가 용이하다. 특히 실리카 재료에 있어서는 각각의 형상제어법이 소개되고 있으며 그 방법들을 이용한 비실리카계 재료들의 형상제어에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 여기서는 실리카계 메조포러스 재료의 대표적 형상을 소개하고자 한다.

분말: 가장 먼저 합성되었으며 용이하게 얻어질 수 있는 형태이다. 주형물질의 종류와 농도, 1종 이상의 주형물질 혼합, 용매의 종류, 합성 및 열처리 방법과 온도, 염첨가 유무 등에 의하여 형상 (칩상, 판상, 다각상, 구상 등) 및 사이즈의 제어가 가능하다 (그림 15)^[21]. 보고 된 가장 작은 메조포러스 실리카 입자는 25nm (기공 크기 = 2~3nm)이며 계면활성제인 CTAB을 주형물질로 블록공중합체인 F127 사이즈 제어 인자로 혼합하여 합성된다^[22]. 또한 Poly styrene (PS) 이나 Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) 등 거대 라텍스 고분자와 일반 주형물질 (계면활성제, 블록공중합체)을 복합하여 이용함으로써 계층적 기공구조를 가지는 분말 및 Hollow sphere 등의 합성도 보고되고 있다 (그림 16)^[23].

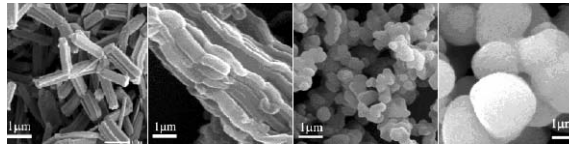


그림 15. 여러 가지 형상의 메조포러스 분말



그림 16. 메조포러스 Hollow-sphere

박막: 일반적으로 용매 조건과 열처리 조건 제어를 통해 전구체 용액 속의 반응속도를 조절하여 얻어진다. 기판의 종류에 관계없이 합성이 가능하며 스핀 코팅법과 딥 코팅법이 일반적으로 사용된다. 최근에는 배향 처리된 기판 등을 사용하여 메조구조 (즉, 기공구조의 방향 특히, 육방정구조)가 높은 배향성 (일축방향성)을 가지는 방법이 개발되었다 (그림 17) [24]. 또한 자장 (magnetic field) 등을 이용하여 육방정 구조의 튜브가 기판에 수직으로 일축 배향된 박막의 합성도 소개되고 있다 [25]. 이들 메조구조의 배향성 제어는 가스나 흡착분자의 선택성과 효율성을 높이므로 센서 등 응용면에 있어서 매우 중요한 인자라 할 수 있다.

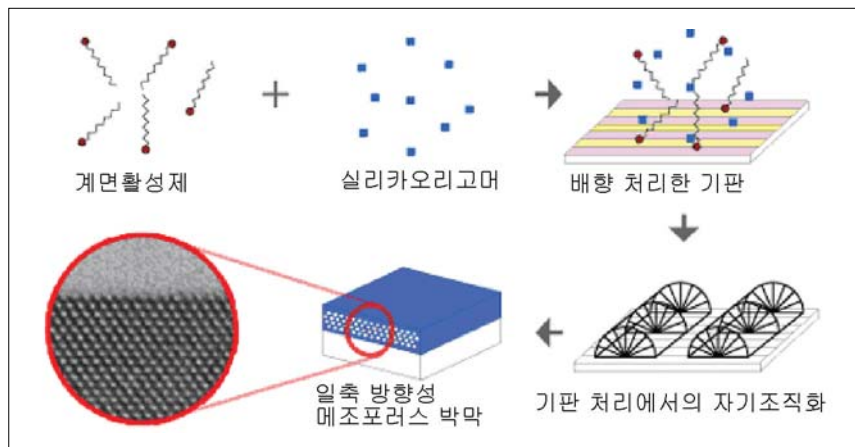


그림 17. 고배향성 메조포러스 박막

Monolith: 모노리스의 합성은 렌즈나 레이저 디바이스, 비선형 광학 매체 등 광학 디바이스 응용 분야에서 크게

요구되며 이를 위해서는 적당한 크기의 crack이 없는 투명한 재료의 합성이 필요하다. 이를 위하여 솔젤 합성 후 얻어진 실리카 겔 속의 잔존 용매를 완전히 제거하여 큰 수축이나 균열의 방지가 필요하며 그를 위하여 임계점 추출법, 진공 건조법, 밀폐용기 내 탈수법, 액체파라핀 매체법 등이 제안되고 있다. 그림 18은 액체파라핀 매체법에 의하여 얻어진 모노리스이며 짧은 시간에 균열이 없고 투명하며 높은 기공구조 특성을 가진 재료가 얻어진다. 특히 메탈이온의 첨가가 간단히 가능하며 이를 통한 높은 응용가치를 제안하였다. 그림의 분홍, 노랑, 초록색은 각각 Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 을 첨가하여 얻은 색깔이다 [26].



그림 18. 메조포러스 Monolith

나노튜브: 메조포러스 나노튜브는 그 계층적 기공구조 및 서로 다른 종류의 표면형성 즉, 튜브의 외부와 내부 표면 및 메조 기공의 내부 표면 등을 이용한 새로운 응용이 기대되는 재료이다. 메조포러스 나노튜브의 합성에는 솔젤법과 고분자 템플레이트 법, 양극처리 된 알루미늄 막 (anodized alumina membrane)을 이용하여 얻어진다. 먼저 실리콘 기판 위에 주형물질과 실리카 원이 혼합된 전구체 용액을 코팅하여 박막을 만든다. 다음 서브 마이크론의 기공을 가지는 알루미늄막을 박막 위에 올린 후 전구체 용액을 알루미늄 기공 사이에 넣고 고온 진공 처리한다. 실온으로 식힌 후 주형물질을 소성을 통해 제거하고 알루미늄 박막 또한 용해시켜 제거한다. 결과 알루미늄 막에 평형으로 배향된 메조기공을 가지는 메조포러스 나노튜브가 형성된다 (그림 19) [27].

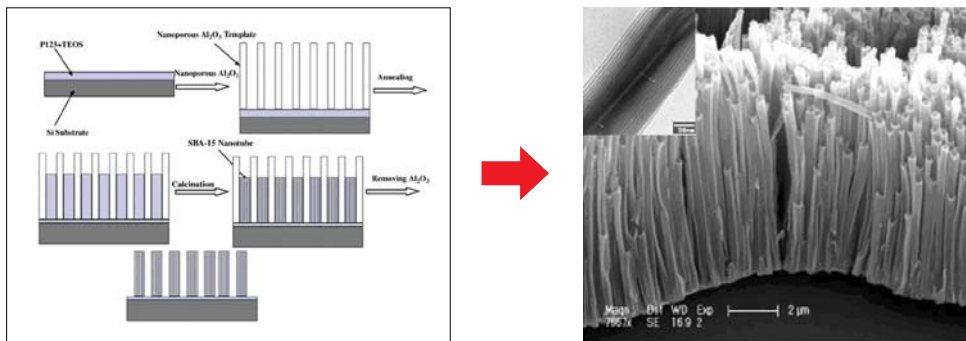


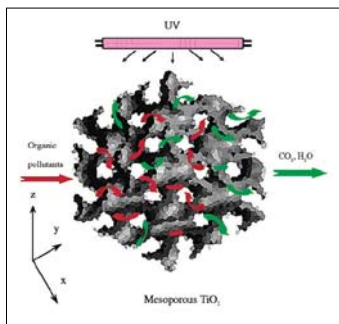
그림 19. 메조포러스 나노 튜브

3. 메조포러스 재료의 응용

앞에서 언급한 바와 같이 메조포러스 재료는 큰 비표면적과 메조사이즈 영역에서 면밀히 제어 가능한 기공크기와 2차원 및 3차원의 기공구조를 가지는 것을 특징으로 한다. 또한 이들 기공은 열린 기공이 상호연결된 구조를 이룬다. 기공 내·외의 표면 제어가 가능하며 기능성 분자의 수식 또한 가능하다. 여러 가지 형상으로 합성제어가 가능하며 실리카계, 비실리카계, 실리카·비실리카 혼합계, 유무기 하이브리드계 등 여러 가지 재료로 합성이 가능하다. 이러한 특성은 에너지, 환경, 정보, 바이오 등 여러 가지 분야에서 새로운 기능을 발휘하는 신규 기능성 재료로서의 개발 가능성을 시사한다. 여기에 바이오 재료를 제외한 현재 제안되고 있는 메조포러스 재료의 몇 가지 응용 가능한 기능성을 소개하고자 한다.

3.1 광촉매 응용

천이금속계 메조포러스 재료의 주요 응용분야로서 광촉매 재료가 있으며 그 중 가장 대표적인 재료로는 메조포러스 티타니아 (TiO_2)가 있다. 티타니아의 반도체 광촉매 기능은 널리 알려져 있다. 티타니아에 빛이 닿아 발생한 전자와 정공은 강한 산화 또는 환원작용에 의해서 유해물질을 분리시키는 등 다양한 촉매 반응을 일으키게 된다. 이러한 광촉매 기능은 티타니아 입자가 작을수록, 즉 비표면적이 클수록 효과가 증대된다. 티타니아를 메조구조화하는 것은 표면적과 광산란 효과를 증대시키고 상호 연결된 기공채널을 통해서 반응물질의 이동을 용이하게 하는 효과가 있어 광촉매 기능의 증대효과가 기대 된다. Ston그룹은 이러한 효과를 기대하여 연구를 하였으나 특별한 광촉매 기능의 증대효과가 없었다고 보고하였다. 또한 그 이유는 메조포러스 티타니아가 결정상이 아닌 비정질상에 있다고 보고하였다. 이후 나노 사이즈의 아나타제 결정상을 가진 메조포러스 티타니아의 합성이 보고되었으며 이들을 이용한 광촉매 기능의 증대효과도 다수 보고되었다. 그림 20은 메조구조체의 광촉매 기능 증대효과를 나타내는 이미지와 그 광촉매 기능 변화를 비교한 데이터를 나타낸다^[28]. 또한 티타니아 단상으로는 뛰어난 메조구조체의 형성이 어려우므로 우수한 메조구조 특성을 지니는 메조포러스 실리카 재료에 나노 사이즈의 티타니아를 균일 분산시켜 광촉매 기능의 증대효과를 얻고자 하는 연구도 다수 보고되고 있다^[29]. 티타니아 이외에도 WO_3 나 Ta_2O_5 등을 이용한 연구도 진행되고 있다^[30].



sample	mass (mg)	degradation ^b rate (%)	rate constant, K (min^{-1})	specific photoactivity	
				($\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) ^c	($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) ^d
MT300	13.2	1.6	2.6×10^{-4}	4.0×10^{-4}	3.8×10^{-4}
MT400	12.5	9.9	16.4×10^{-4}	2.6×10^{-3}	2.3×10^{-3}
MT500	12.2	11.6	19.4×10^{-4}	3.1×10^{-3}	2.7×10^{-3}
MT600	11.8	7.9	10.8×10^{-4}	1.8×10^{-3}	1.5×10^{-3}
TiO_2 -500 ^e	8.8	4.8	7.6×10^{-4}	1.9×10^{-3}	1.2×10^{-3}

^a The area of the substrates covered by the TiO_2 monolayer was 140 cm^2 . ^b Average degradation rate of acetone after 1 h of photocatalytic reaction. ^c Acetone degradation amount per unit mass catalyst after 1 h of photocatalytic reaction. ^d Acetone degradation amount per unit film surface after 1 h of photocatalytic reaction. ^e Data from Table 5 of ref 12a.

그림 20. 메조포러스 티타니아의 광촉매 응용 예

3.2 일렉트로크로믹 (electrochromic) 응용

일렉트로크로미즘, 즉 전기적 착색성이란 표면에 작은 직류전류를 흘리면 동적으로 가역적인 색변화에 의하여 투과율과 반사율이 조절되는 성질로, 간단한 산화 환원 반응이다. 1973년 비정질 WO₃박막에서 전기적 착색현상이 보고된 이후 에너지 효율을 개선시킬 수 있는 신소재로서 세계적으로 각광 받고 있다. Zink그룹에서는 WO₃를 메조포러스화 함으로써 산화환원 반응의 표면적을 증대시키고 프로톤과 전자의 확산 경로를 변화시킴으로 일렉트로크로믹 특성이 향상되는 것을 발견하였다. 그림 21에 솔젤법으로 합성된 일반 WO₃박막과 솔젤법과 고분자 템플레이트법으로 합성된 메조포러스 WO₃박막의 광투과성 (좌)과 1M H₂SO₄ 전해질 -0.8V ~ +0.8V (vs. SCE)에서의 chronoamperometry 측정결과 (우)를 나타낸다. 그림에서 일반 솔젤법에 의해 합성된 WO₃ 박막에 비해 메조포러스 WO₃ 박막은 광투과성 및 전기화학특성 모두 뛰어난 가역성 즉 우수한 일렉트로크로믹 특성을 나타낼 수 있다^[31].

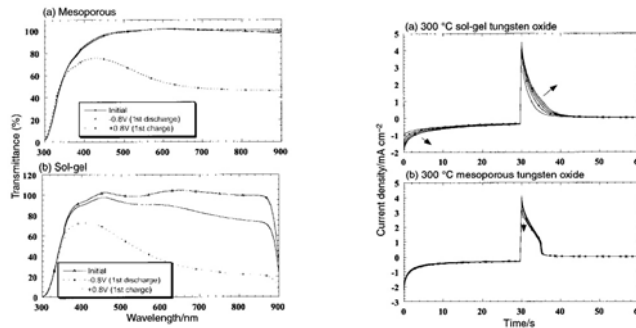


그림 21. 메조포러스 텅스텐 산화물의 일렉트로크로믹 응용 예

3.3 에너지 재료 응용

나날이 심각해지고 있는 에너지 문제와 지구환경 문제를 해결하는 수단으로서 보다 에너지 이용효율이 높고 환경부하가 작은 에너지 시스템의 개발이 요구되고 있다. 보다 효율적인 에너지 이용을 위해서는 높은 파워밀도 (고출력)와 높은 에너지 밀도 (고용량)를 가지는 새로운 재료개발이 필요하다. 메조포러스 재료는 신규 에너지시스

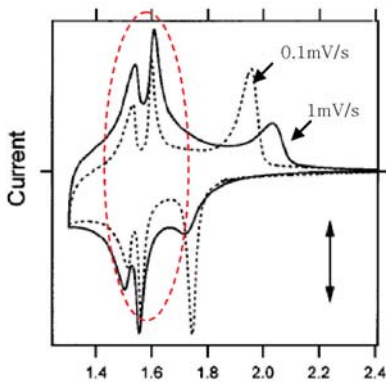


그림 22. 메조포러스 티타니아의 전기화학적 특성 (vs. Li/Li⁺)

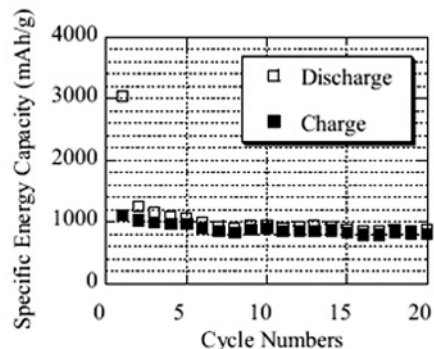


그림 23. 메조포러스 카본의 전기화학적 특성 (vs. Li/Li⁺)

템 개발에 있어서 유효한 재료로 주목할 수 있다. 즉, 메조포러스 재료의 거대한 비표면적은 리튬 이온 등과 인터칼레이트 물질(메조포러스 물질)과의 전기화학적 반응장소로서 유효하며 거대한 에너지 저장용량을 기대할 수 있다. 또한 물질표면에서의 전기화학 반응이므로 빠른 충방전 속도가 기대된다. 이와 더불어 얇은 두께의 무기질 벽은 리튬 이온의 확산 거리를 짧게 하기 때문에 재료의 이용 효율 및 빠른 충방전 속도가 예상된다. 즉 메조포러스 재료는 고출력임과 동시에 대용량의 신규 에너지 축전재료의 개발에 있어서 매우 유효한 후보 재료이다. 또한 물질을 메조사이즈로 제어함으로써 새로운 전기화학적 특성이 나타나기도 한다. Kavan그룹은 아나타제 미결정을 포함하는 메조포러스 티타니아를 이용하여 일반 아나타제형 티타니아에 비하여 뛰어난 파워밀도와 에너지 밀도를 가지는 재료임을 확인하였고 일반적인 아나타제형 티타니아에서는 보이지 않는 즉, 리튬 인터칼레이션 반응의 영향을 받지 않는 전위영역(점선부분)에서 가역적으로 큰 용량을 나타내는 새로운 전기화학 반응을 발견하였다(그림 22)^[32]. 또한 Zhou그룹에서는 메조포러스 카본을 이용하여 슈퍼커패시터로서의 사용가능성을 제시하였으며 100mA/g에서 1100mAh · g⁻¹의 큰 에너지 용량을 가지며 가역적 반응을 보이는 뛰어난 재료임을 시사하였다(그림 23)^[33].

3.4 CO₂ 흡착분리 응용

현대사회의 소비 에너지는 많은 부분이 화석연료에 의존하고 있다. 화석연료 연소에서 발생하는 가스는 심각한 환경오염 문제를 일으키고 있으며 특히 CO₂는 지구온난화 현상을 초래하고 있다. 따라서 화석연료 연소시 발생하는 CO₂를 효율적으로 흡착·분리하는 재료가 필요하며 현재 제올라이트, 활성탄소, 점토, 금속산화물 등이 이용되고 있다. 한편 효율적 CO₂ 흡착·분리재로 사용하기 위해서는 많은 양의 CO₂를 선택적으로 분리가 가능해야 하며 고온에서 그 기능을 발휘 할 수 있어야 한다. 제올라이트의 경우 실온에서는 최대 160mg · g⁻¹의 CO₂를 흡착하나 75°C에서는 45mg · g⁻¹으로 그 흡착능이 감소한다. Scaroni 그룹은 amine과 같이 CO₂친화성이 높은 사이트를 많이 가지는 Poly ethylenimine (PEI)를 MCM-41에 수식하여 메조포러스 실리카를 합성함으로써 고온에서 높은 CO₂ 흡착·분리능을 가지며 뛰어난 CO₂선택성을 가진 CO₂ 흡착·분리재가 얻어짐을 보고하였다(75°C, 246mg · g⁻¹)^[34]. Zhu그룹은 기공사이즈가 MCM-41보다 큰 SBA-15를 사용하고 SBA-15의 P123를 제거하지 않고 PEI를 수식하는 방법으로 SBA-15의 CO₂ 흡착능을 크게 증대시키는 효과가 있음을 보고하였다(75°C, 173mg · g⁻¹) (그림 24)^[35].

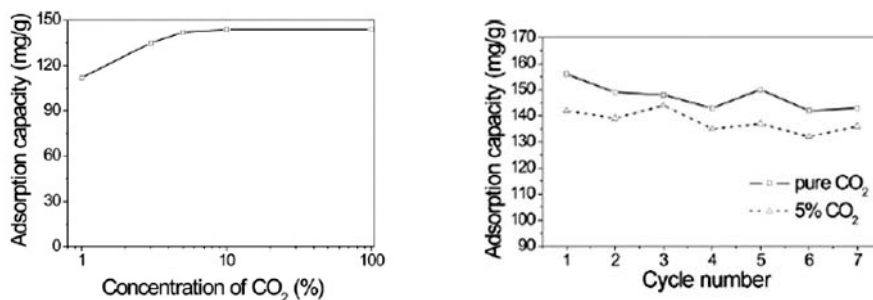


그림 24. 메조포러스 실리카 (SBA-15)의 CO₂ 흡착특성

3.5 광학적 응용

반도성 고분자의 발광편광 (luminescence polarization) 특성을 높이기 위해서 메조구조체 합성 기술을 이용한 연구 예가 있다. Tolbert 그룹은 육방정 메조구조의 일축 배향성이 뛰어난 투명 반도성 고분자 박막을 제조함으로써 우수한 천이모멘트 배향성을 얻을 수 있음을 확인하였다(그림 25) [36]. Sticky 그룹은 soft lithography 기술과 고분자 템플레이팅 기술을 이용하여 다양한 구조를 가진 메조포러스 실리카 도파관 (waveguide) 제조에 성공하였다 (그림 26) [37]. 얻어진 메조구조 도파관은 피복가공 된 저반사지수 메조포러스 실리카 위에 mirrorless 레이저 타입으로 자발방출의 증폭을 나타내었다.

3.6 그 외의 응용

상술한 응용 예 이외에 메조포러스 실리카 박막의 low-k 유전체로서의 응용 [38], 메조포러스 실리카 혹은 메조포러스 주석(Sn)막을 이용한 가스센서[39], quantum dot [40], 수소저장재 [41], 메탄저장재 [42], 프로톤 전도막 [43] 등 많은 응용가능성이 제시되고 있다.

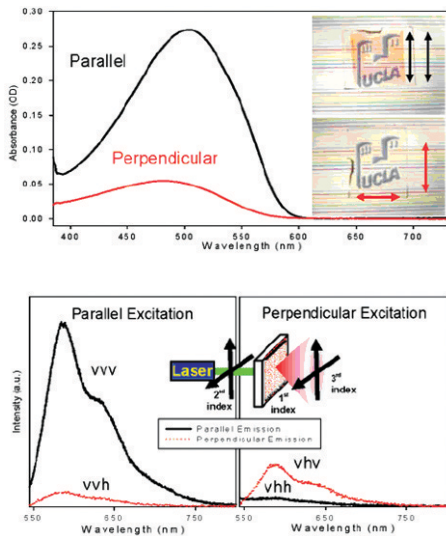


그림 25. 메조포러스 실리카막의 발광편광특성

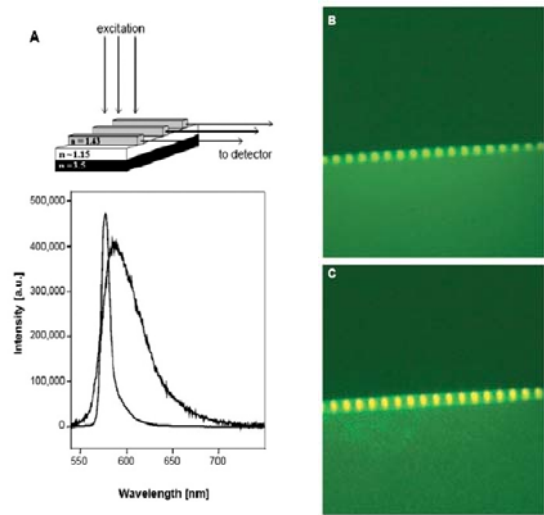


그림 26. 메조포러스 Waveguide

4. 신규 바이오 재료로서의 메조포러스 재료

4.1 약물전달 시스템 (drug delivery system, DDS) 재료

화합물질을 캡슐상 화합물에 채우거나 담체재료에 결합시켜 외부환경으로의 확산과 방출(release)을 제어(control)하는 기술을 일반적으로 controlled release라고 부른다. 이 기술을 의료분야 등의 약물 운반에 사용하는 것을 DDS라고 한다. 한편 메조포러스 재료의 기공내부에는 여러 가지 화합물을 포함하는 것이 가능하며 균일용액으로부터 합성됨으로 원료용액 내에 각종의 화합물을 혼입하는 것이 가능하다. 수용성의 화합물뿐만 아니라

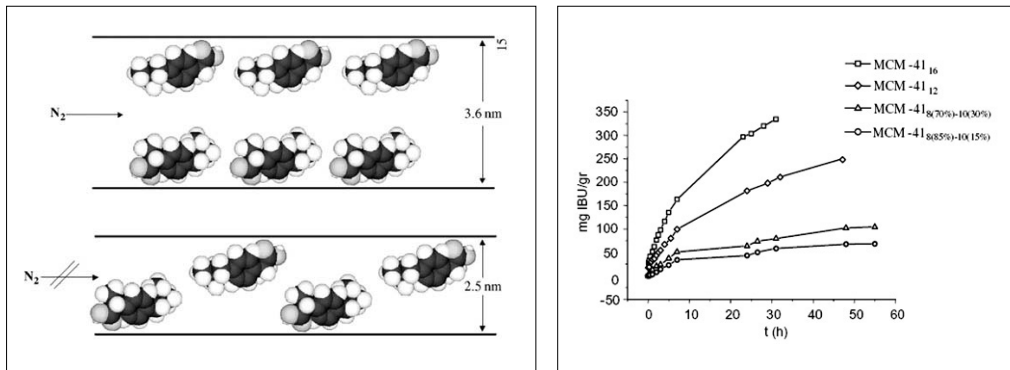


그림 27. 메조기공 사이즈 제어에 의한 약물(ibuprofen)방출 속도제어

난용성의 화합물도 유기용액을 출발용액으로 하는 솔젤법에 의하여 매트릭스 내에 도입하는 것이 가능하다. 이 솔젤법은 저온에서 중성에 가까운 온화한 조건하에서 실행이 가능하므로 무기질의 기공 내에 여러 가지 저분자량의 약물의 내포와 단백질 등의 복잡한 생체관련 물질을 내포하는 것이 가능하다 (표 1) [44]. 메조포러스 실리카를 약물의 운반에 사용할 때에는 무기질의 특성을 살릴 수 있다. 예를 들면 실리카는 미생물의 공격을 받지 않고 pH 등의 환경변화에 의한 팽윤 등에 의하여 기공구조가 변화하지 않으므로 효소 등의 생체물질의 활성을 유지한 채로 내포하는 것이 가능하며 일반적으로 생체내의 독성이 낮다. 솔젤법으로 합성된 메조포러스 실리카에 각종 단백질 등의 생체관련 화합물을 내포한 후 단백질을 천천히 방출 (서방) 시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들면 트립신 조해제 (trypsin inhibitor)와 같은 단백질을 공중시키고 테트라메톡시실란을 산촉매로 가수분해하는 방법으로 트립신 조해제를 내포한 실리카 합성이 보고 되었다. 이 트립신의 방출기간은 1~2개월로 높은 서방 기능이 확인되었다. 한편, MCM 시리즈를 해열제인 이브프로펜 (ibuprofen)의 담체로 이용하여 약물을 외부로 서방 시키는 연구가 보고되었으며 이때 MCM의 기공크기를 제어하거나 (그림 27) 기공 내부에 아민기 등을 도입함으로써 서방 속도제어가 가능함이 확인되었다 [45].

약물로 인한 부작용이나 약물의 불필요한 손실을 막기 위하여 약물을 필요한 때에 필요로 하는 장소에서만 선택적으로 약물을 공급하는 것을 인텔리전트 DDS라고 하여 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. DDS재료로서 가능성이 확인된 메조포러스 재료에도 이러한 선택적 응답성을 부여하는 것이 가능하다면 그 기능적 활용가치는 매우 높다. 메조포러스 재료는 기공의 크기가 수 nm이며 모두 같은 크기의 기공을 가지므로 적당한 크기와 어떠한 자극에 대한 응답성을 가지는 유기·무기분자를 기공의 입구에 수식함으로써 기공에 개폐기능을 부여하여 약물의 확산·방출을 쉽게 제어할 수 있다. Lin그룹은 메조기공의 크기에 맞게 제어되고 화학적으로 제거 가능한 CdS나노

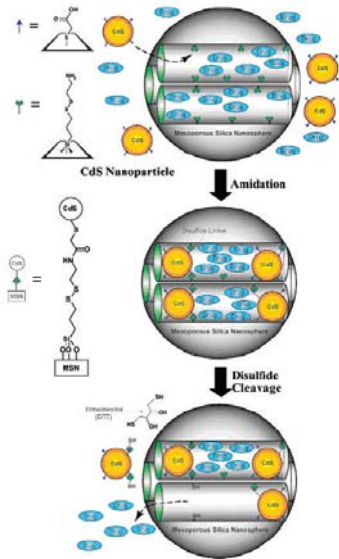


그림 28. CdS 나노입자를 이용한 약물방출 제어

표 1. 메조포러스 재료를 이용한 DDS관련 연구 예

Adsorbate	Adsorbent
<i>Small biological molecules</i>	
Lysine, Phenylalanine, Histidine, Asparagin, etc.	MCM-41
Chorophyll a	FSM-16
Vitamin E	CMK-1, CMK-3
Vitamin B2	MCM-41, MCM-48
<i>Purified proteins</i>	
Catalase	SBA-15
Conalbumin	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Conalbumin	APTS-modified MCF
Cytochrome c	MCM-41, 48, SBA-15, Nb-TMS-1, 4
Cytochrome c	MCM-41, SBA-15
Cytochrome c	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Cytochrome c	MCM-41, SBA-15, A1MCM-41, A1SBA-15
Cytochrome c	CMK-3
HRP	FSM-16, MCM-41, SBA-15
β -lactoglobulin	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Lysozyme	MCM-41, SBA-15
Lysozyme	Modifies SBA-15
Lysozyme	MCM-41, SBA-15, A1MCM-41, A1SBA-15
Lysozyme	CMK-1, CMK-3
Myoglobin	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Ovalbumin	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Papain	MCM-41
Penicillin acylase	MCM-41
RNase A	MCM-48
Trypsin	MCM-41, SBA-15
Trypsin	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Trypsin	MCM-41
Trypsin	MCM-41, MCF
Subtilisin Carlsberg	FSM-16, MCM-41, SBA-15
Bovine serum albumin	SBA-15, thiol-functionalized SBA-15
Bovine serum albumin	A1MCM-41

입자를 메조포러스 실리카 기공의 입구에 수식, 메조포러스 실리카 용기의 두껍 역할을 하게하여 약물방출을 제어 가능함을 확인하였다 (그림 28) [46]. 이 연구에서는 100nm이하의 메조포러스 실리카 나노입자가 사용되었으며 CdS입자를 포함한 실리카 입자는 세포실험에 있어서 생체 적합성과 안정성이 인정되었다. Fujiwara그룹에서는 장파장 자외선 (310nm 이상) 조사에 의해서 이량화하고 단파장 자외선(250~260nm) 조사에 의하여 형성된 결합이 끊어져 모노머가 되는 특성을 가지는 쿠마린 (coumarin)을 이용하여 빛의 자극에 응답성을 가지는 메조포러

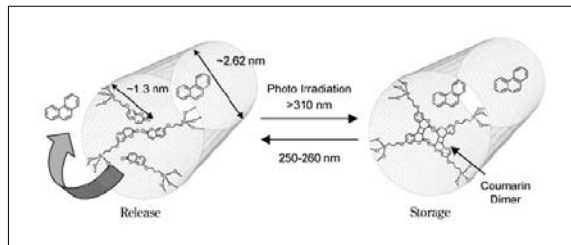


그림 29. 광자극에 의한 약물방출 제어

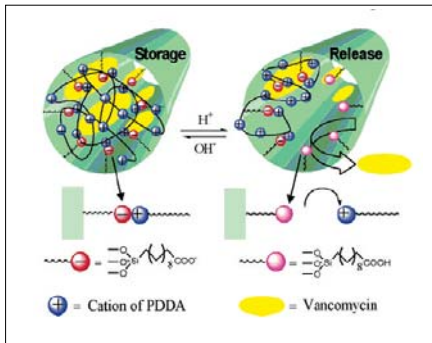


그림 30. pH응답성 분자에 의한 약물방출 제어

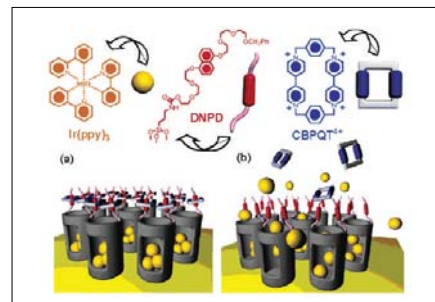


그림 31. 초분자 나노밸브를 이용한 약물방출 제어

스 실리카의 개발에 성공하였다 (그림 29) [47]. 이외 온도응답성을 가지는 폴리이소프로필아크릴아미드를 그래프트 시켜 온도 응답성을 가지는 메조포러스 실리카 재료 [48]를 비롯하여 주변의 이온과 pH의 환경 변화에 따라 개폐가 가능한 분자 게이트 (그림 30) [49, 50]와 초분자를 나노밸브로 이용하여 응답 제어성을 부여한 메조포러스 실리카 (그림 31) [51] 등이 보고되고 있다. 메조포러스 재료에 각종의 응답성을 부여하는 것은 신규 DDS재료로서의 가능성뿐만이 아니라 바이오 센서 등 새로운 기능성을 지니는 나노재료, 나노 시스템으로서의 활용가치가 높다.

4.2 조직공학 (tissue engineering) 재료

메조포러스 재료는 차세대 의기술로서 주목 받고 있는 조직공학 재료 특히 골재생 재료로서도 응용이 기대되며 이를 위해서는 생분해성 혹은 생체안정성이 높고 뼈생성을 유도하며 뼈와의 결합성이 우수한 재료의 개발이 요구된다. 조직공학 재료로 이용되는 대표적인 세라믹 재료에는 인산칼슘계 및 생체활성유리계가 있다. 빠른 반응속도와 결정화 등으로 인한 메조구조의 제어가 어려워 인산칼슘계 재료로서의 메조포러스 재료의 합성 보고 예는 아직 없다. 메조포러스 실리카에 인을 일부 첨가하거나 순수 메조포러스 실리카를 SBF (stimulated body fluid) 용액에 침적시켜 아파타이트를 형성시키거나 아파타이트 입자를 코팅하여 조직공학 재료로서의 응용가능성을 시사한 연구 예는 수건 있다 [52, 53]. 한편 2004년 Zhao그룹에 의하여 메조포러스 생체활성유리 (mesoporous bioactive glass, MBG)의 합성이 처음 보고되었으며 이것을 기점으로 메조포러스 재료의 조직공학적 응용에 많은 관심이 집중되고 있다 [54]. 생체활성유리는 나노사이즈의 비화학양론적 탄산 아파타이트 (carbonated apatite, CHA)의 생

성을 통해 뼈와의 빠른 결합이 가능하다. 생체활성유리는 골융합과 생분해를 통해 골 재생을 가능하게 한다. 생체활성유리를 메조포러스화 함으로써 얻어지는 비표면적과 기공체적의 증가는 CHA의 생성을 가속화 하여 생체활성을 높이는 효과가 있으며 앞에서 기술한 DDS기능을 부여함으로써 골생성을 촉진시키거나 치료효과를 지니는 기능성 조직공학 재료로서의 응용도 가능하게 된다(그림 32) [55]. Zhao그룹에서 합성된 MBG는 2차원 육방정 기공구조를 가지며 비교적 큰 비표면적 ($<400\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)을 가진다. 이 후 몇몇 그룹에서 같은 구조의 MBG를 이용하여 높은 생분해성과 CHA생성을 확인하여 골재생용 지지체로서의 응용가능성을 시사하였다 [56, 57]. 하지만 메조사이즈의 기공은 비표면적의 증대 효과와 약물담지 효과 등을 기대할 수 있으나 골세포를 생성, 성장시키는 지지체로서의 기능은 없다. MBG를 골재생용 지지체로 사용하기 위해서는 골세포의 생성과 성장에 필요한 마크로 사이즈의 기공이 필요하다. 즉 마크로 사이즈의 기공을 이루는 무기질 프레임이 MBG로 이루어진 계층적 기공구조를 지니는 새로운 골 지지체의 합성이 필요하다. 이때 무기질 프레임 속의 메조 기공은 약물담지, 방출효과뿐만이 아니라 3차원으로 열린 미세기공이 연결되어 있으므로 효율적으로 산소 및 영양소 등을 세포에 전달하여 현재 골 지지체가 안고 있는 지지체 내의 세포사 등을 줄이는 효과도 기대할 수 있다. 하지만 아직까지 메조포러스 재료의 조직공학적 응용에 관한 연구는 시작단계이며 현재까지의 연구는 메조사이즈의 기공이 가지는 조직공학적 유효성만을 연구하는 기초적 레벨에 그치고 있다. 즉 이와 같은 계층적 구조를 지니는 골 지지체의 디자인이나 DDS기능의 부여 등 실용화에 필요한 연구는 아직까지 보고 예가 없다.

본 연구그룹에서는 메조포러스 재료의 합성기술을 이용하여 계층적 3차원 기공구조를 가지는 기능성 골지지체 개발을 진행하고 있다. 그림 33과 같이 각각의 사이즈 기공에 서로 다른 기능을 부여하여 효율적인 골재생·분해·치료의 유도를 목적으로 한다. 현재까지 발표된 MBG는 2차원 육방구조를 가지나 보다 효율적인 물질의 이동을 위해서는 3차원 메조기공 구조가 요구된다. 또한 이 MBG를 이용하여 마크로 크기의 3차원 기공구조를 가지는 지지체의 합성이 필요하다. 현재까지 3차원 입방정 메조구조를 가지며 비표면적과 기공율이 향상된 MBG합성에 성공하였으며 서로 다른 분자량의 2종의 고분자를 템플레이트로 이용하여 메조와 세미 마크로 기공을 가지는 재료를 합성하였다. 또한, 이 재료합성 과정에 캐속 조형기술 등을 접목함으로써 3차원의 마크로 기공을 가지는 재료를 합성하였다. 그림 34에 본 연구그룹에서 최초로 성공한 계층적 3차원 기공구조를 가지는 골 지지체 예를 나

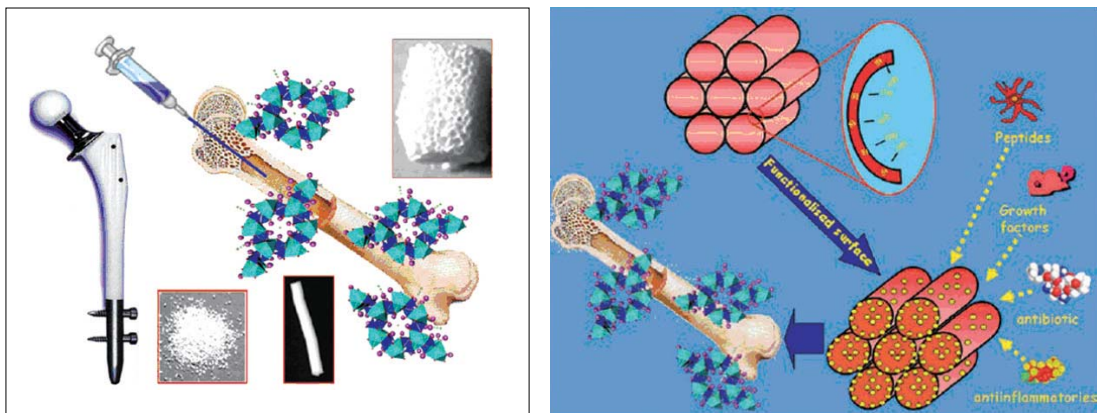


그림 32. 메조포러스 재료를 이용한 골재생재 응용 가능성

타낸다. 현재 구조적 평가와 동시에 in-vitro 실험을 통한 생체적합성 평가를 진행하고 있으며 선택적 약물방출 가능성 부여 및 평가와 in-vivo 실험을 준비하고 있다.

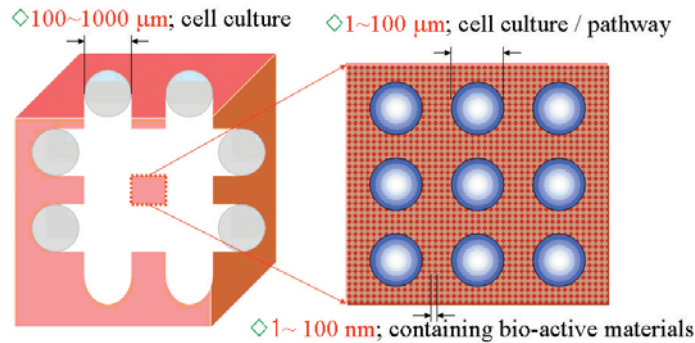


그림 33. 계층적 기공구조를 가지는 신규 기능성 골지지체 이미지

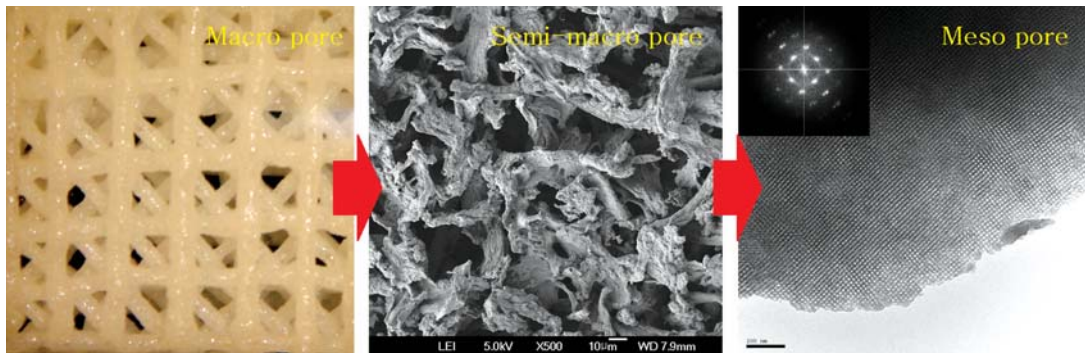


그림 34. 계층적 기공구조를 가지는 생체활성유리 합성 예

5. 결 론

메조포러스 재료의 기본적 개념 설명과 더불어 구체적인 합성 예와 응용 예를 가지고 메조포러스 재료의 가능성에 대하여 소개하였다. 메조포러스 재료에 관한 연구는 아직까지 나노공간과 나노구조의 제어란 학문적으로 매력적인 부분에 얽히어 여러 가지 형상·구조의 합성법 개발에 관한 연구가 주를 이루고 있으며 나노 사이즈 기공의 특이 공간이 제공하는 기능성과 응용 가능성에 관한 연구는 아직 시작단계이다. 또한 제품화와 연결된 실용화에는 매우 적다. 하지만 극히 일부분이나 본고에서 소개한 응용 가능성 예와 같이 메조포러스 재료는 나노공간을 이용한 환경, 에너지, 바이오 등 여러 가지 분야에서 무한한 새로운 응용가능성을 지니고 있으며 그 실용화를 위한 연구가치는 매우 높다. 나노 공간이 만들어 내는 획기적 기능성으로 신 재료개발의 breakthrough가 되리라 기대해 본다.

❁ 참고 문헌

- [1] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 988, 1990
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, 359, 710, 1992
- [3] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, J. Pieretti, J. Rouquerol, T. siemieniowska, *Pure. Appl. Chem.* 57, 603, 1985
- [4] D. Zhao, Q. Uno, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024, 1998
- [5] S. Che, Z. Lin, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature*, 429, 6989, 281, 2004
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, 279, 548, 1998
- [7] S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680, 1993
- [8] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, and M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2, 27, 1993
- [9] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, 416, 304, 2002
- [10] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, 412, 169, 2001
- [11] M. Kang, D. Kim, S. Yi, J. Han, J. Yie, and J. Kim, *Catalysis Today*, 93–95, 695, 2004
- [12] Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 8, 1127, 1996
- [13] T. Kimura, T. Kamata, M. Fuzuwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 21, 3855, 2000
- [14] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 271, 5253, 1267, 1996
- [15] C. Yu, Y. Yu, L. Miao, D. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44–45, 65, 2001
- [16] S. Che, A. E. Garcia–Bennett, T. Yoko, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Nature Mater.* 2, 12, 801, 2003
- [17] R. Ryoo, S. Jun, J. M. Kim, and M. J. Kim, *Chem. Commun.* 22, 2225, 1997
- [18] S. A. El–Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Adv. Mater.* 17, 1, 47, 2005
- [19] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, 396, 152, 1998
- [20] H. S. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, and M. Kuwabara, *Adv. Mater.* 13, 1371, 2001
- [21] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 12, 275, 2000
- [22] K. Suzuki, K. Ikari, and H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 462, 2004
- [23] S. B. Yoon, J. Y. Kim, J. H. Kim, S. G. Park, J. Y. Kim, C. W. Lee, and J. S. Yu, *Curr. App. Phys.* 6, 1059, 2006
- [24] H. Miyata, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 33, 7618, 1999
- [25] H. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae, *Nature, Mater.* 3, 337, 2004
- [26] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Y. Yan, D. Zhao, *Chem. Mater.* 15, 536, 2003
- [27] W. Zhu, Y. Han, and L. An, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84, 69, 2005

- [28] J. C. Yu, X. Wang, and X. Fu, *Chem. Mater.* 16, 1523, 2004
- [29] W. Wang, and M. Song, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96, 1–3, 255, 2006
- [30] Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Ku, K. Domen, *Chem. Mater.* 13, 1194, 2001
- [31] W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, I. I. Zink, *J. Mater. Chem.* 11, 92, 2001
- [32] L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover, and A. Zukal, *J. Phys. Chem. B*, 104, 12012, 2000
- [33] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, and M. Ichihara, *Adv. Mater.* 15, 24, 2003
- [34] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62, 29, 2003
- [35] M. B. Yue, Y. Chun, Y. Cao, X. Dong, and J. H. Zhu, *Adv. Func. Mater.* 16, 1717, 2006
- [36] W. C. Molenkamp, M. Watanabe, H. Miyata, and S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4476, 2004
- [37] P. Yang, G. Wirnsberger, H. C. Huang, S. R. Cordero, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto, G. D. Stucky, *Science*, 287, 465, 2000
- [38] B. D. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. D. Perovic, and G. A. Ozin, *Adv. Func. Mater.* 15, 5, 823, 2005
- [39] T. Yamada, H. Zhqo, H. Uchida, M. Tomita, Y. Ueno, T. Ichino, I. Honma, K. Asai, and T. Katsube, *Adv. Mater.* 14, 11, 812, 2002
- [40] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquioid, and J. P. Boilot, *Nano Letters*, 2, 4, 409, 2002
- [41] B. Fang, H. Zhou, and I. Honma, *App. Phys. Lett.* 89, 023102, 2006
- [42] L. Zhou, X. Liu, Y. Sun, J. Li, and Y. Zhou, *J. Phys. Chem. B*. 109, 48, 22710, 2005
- [43] H. Li, S. D. Nahanti, T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. B*. 109, 46, 21908, 2005
- [44] M. Hartmann, *Chem. Mater.* 17, 4577, 2005
- [45] P. Horcajada, A. Rámila, J. Rérez–Pariente, M. Vallet–Regí, *Micropor. Mesopor. Mater.* 68, 105, 2004
- [46] C. Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, and V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4451, 2003
- [47] K. Mal, M. Fujiwara, and Y. Tanaka, *Nature*, 421, 350, 2003
- [48] J. H. Chang, C. H. Shim, B. J. Kim, Y. Shin, G. J. Exarhos, K. J. Kim, *Adv. Mater.* 17, 5, 634, 2005
- [49] R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez–Mañez, J. V. Ros–Lis, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amoros, D. Beltrán, C. Guillem, and J. Latorre, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8612, 2004
- [50] Q. Yang, S. Wang, P. Fang, L. Wang, Y. Di, K. Lin, and F. S. Xiao, *Chem. Mater.* 17, 5999, 2005
- [51] R. Hernandez, H. R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3370, 2004
- [52] M. Vallet–Regí, I. Izquierdo–Barba, A. Rámila, J. Pérez–Pariente, F. Babonneau, and J. M. González–Calbet, *Solid State Sci.* 7, 233, 2005
- [53] A. Diaz, T. López, J. Manjarrez, E. Basaldella, J. M. Martínez–Blanes, and J. A. Odriozola, *Acta Biomater.* 2, 173, 2000
- [54] X. Yan, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 5980, 2004

[55] M. Vallet-Regi, Chem. Eur. J. 12, 5934, 2006

[56] Q. Shi, J. Wang, J. Zhang, J. Fan, and G. D. Stucky, Adv. Mater. 18, 1038, 2006

[57] X. Yan, X. Huang, C. Yu, H. Deng, Y. Wang, Z. Ahang, S. Qiao, G. Lu, and D. Zhao, Biomaterials, 27, 3396, 2006



윤 희 숙

· 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
· 관심분야 : 나노다공체, 나노바이오, 나노에너지
· E-mail : yuni@kmail.kimm.re.kr