

마그네타이트 나노입자를 포함한 탄소나노세공체 합성과 아이부프로펜 흡착거동

박성수 · 하창식[†]

부산대학교 고분자공학과

(2013년 5월 27일 접수, 2013년 6월 7일 수정, 2013년 6월 11일 채택)

Magnetite Nanoparticles Containing Nanoporous Carbon for the Adsorption of Ibuprofen

Sung Soo Park and Chang-Sik Ha[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received May 27, 2013; Revised June 7, 2013; Accepted June 11, 2013)

요약: 본 연구에서는 레졸, 질산철 그리고 트리블록 공중합체를 이용하여 직접 탄화과정에 의해 자성체 나노입자가 분산된 탄소나노세공체를 합성하였다. 나노세공 마그네타이트/카본($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$) 나노복합체는 낮은 마그네타이트 함량(1 wt%)을 가지고 잘 배열된 이차원적 육방체 구조(p6mm)를 보이며, 균일한 세공크기(3.6 nm), 높은 표면적(635 m^2/g)과 세공부피(0.48 cm^3/g)를 가진다. 작은 입자크기(10.2 nm)를 가지는 마그네타이트 나노입자는 초상자기성(7.7 emu/g)을 보이고 탄소 세공벽 내에 잘 분산되었다. 나노세공 마그네타이트/카본 물질은 최대 995 mg/g 의 아이부프로펜 흡착량을 보였다. 또한, 자석을 이용하여 용액과 나노세공 마그네타이트/카본 물질의 분리가 용이하였다. 본 연구에서 제조된 나노복합체는 우수한 아이부프로펜 흡착제로 작용하였다.

Abstract: Preliminary studies on the synthesis of magnetic nanoparticles including nanoporous carbon materials have been done via a direct carbonization process from resol, ferric nitrate and triblock copolymer F127. The results show that the nanoporous magnetite/carbon ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$) with a low Fe_3O_4 content (1 wt%) possesses an ordered 2-D hexagonal (p6mm) structure, uniform nanopores (3.6 nm), high surface areas (up to 635 m^2/g) and pore volumes (up to 0.48 cm^3/g). Magnetite nanoparticles with a small particle size (10.2 nm) were confined in the matrix of amorphous carbon frameworks with superparamagnetic property (7.7 emu/g). The nanoporous magnetite/carbon showed maximum adsorption amount (995 mg/g) of ibuprofen after 24 h at room temperature. The nanoporous magnetite/carbon was separated from solution easily by using a magnet. The nanoporous magnetite/carbon material is a good adsorbent for hydrophobic organic drug molecules, i.e. ibuprofen.

Keywords: mesoporous carbon, magnetite nanoparticles, ibuprofen, adsorption

1. 서론

나노세공 카본물질은 균일한 세공크기와 구조, 높은 표면적, 전기 전도성, 열적 안정성, 화학적 비활성, 생체적합성 그리고 소수성을 가진 표면특성 등으로 매우 흥미있는 물질이다. 이러한 특성은 분리, 촉매 지지체, 흡착, 에너지 저장/변환 그리고 생의학 분야 등에 다양한 응용 가능성을 가진다[1-5]. 그러나 카본 분말은 용

액으로부터 분리하기가 어렵다[2,6]. 분리를 위한 전통적 방법은 거름 방법, 원심분리 방법 등이 있다. 이러한 방법들은 장비를 이용한 복잡한 방법이고 비싼 비용이 필요하다. 따라서 나노세공 카본물질을 개선하고 물리 화학적 속성 등을 부가하여 새롭게 디자인하고 기능화하여 간단한 분리공정을 이룰 수 있다.

자성체 물질은 자기저장 미디어[7], 자기공명 이미지를 위한 입자[8,9], 자기유체[10] 등을 포함하는 다양한 분야에 응용될 수 있기 때문에 큰 주목을 받고 있다. 자성 나노입자는 외부 자기장에 의해 쉽게 분리하거나

[†]Corresponding author: Chang-Sik Ha (csha@pusan.ac.kr)

움직일 수 있기 때문에 유기 또는 무기물 매트릭스 내에 나노입자 자성체를 혼입하여 널리 연구되었다[11,12]. 또한, 나노세공 탄소 물질도 자성체 나노입자를 도입하고 표면을 개질하여 선택적 촉매, 흡착제로 이용될 수 있다. 수용액 내에서 이들 물질을 이용하기 위한 중요한 점은 금속 종의 소실을 막는 것이다[13]. 전통적으로는 나노세공 실리카 물질을 주형으로 하여 카본원(피퍼릴 알코올, 수크로즈), 금속종원(Fe, Co, Ni화합물)을 혼입하고 고분자화, 탄화를 시켜서 금속종/탄소 복합체를 제조하였다. 그리고 수산화소듐 용액이나 불산 용액을 사용하여 실리카 주형을 제거하여 나노세공 금속종/탄소 나노복합체를 합성하였다[3,6,14-16]. 최근에, Schüth와 공동연구자들은 나노세공 탄소 물질의 표면에 자성체 나노입자를 분산하고 나노크기 두께의 탄소 층을 코팅하는 방법으로 나노세공 자성체 나노입자/탄소 복합체를 합성하였다[2]. 그 자성체 나노입자들은 외부 분해 요인들에 보호되어 자성을 잘 나타내었다. 그러나 나노세공 실리카와 같은 주형을 사용하는 다단계 합성방법은 많은 시간과 비용을 발생시킨다. 최근에 Zhao와 공동연구자들은 레졸, 질산철 그리고 트리블럭 공중합체(F127)를 이용하여 직접 탄화과정과 연계되는 단일 반응기 내 공중합체 자기조립 과정을 거쳐서 자성체 나노입자(γ -Fe₂O₃)가 분산된 탄소나노세공체를 합성하였다. 그리고 탄소표면을 과산화수소로 개질하여 폭신(fuchsin) 염료의 흡착특성을 연구하였다[17].

아이부프로펜 약물은 비스테로이드 소염제로, 염증, 통증, 류마티즘의 치료제로 잘 알려져 있다. 인체의 혈액 내 아이부프로펜의 정상 농도는 50 mg/L이다. 그러나 250 mg/L 이상의 농도에서는 독성을 보인다. 따라서 과농도의 아이부프로펜은 제거되어야 한다.

본 연구에서는 트리블럭 공중합체(F127)를 구조형성 주형으로 사용하고 레졸을 세공벽 형성물질로 사용하였다. 그리고 나노세공 카본물질을 흡착제로 사용 후 용액으로부터 흡착제 분리를 용이하게 하기 위하여 자성체 나노입자를 형성시켰다. 이때, 자성체 나노입자 형성원은 질산철을 사용하였다. 그리고 단일 반응기내 공중합체 자기조립 과정과 탄화과정을 거친 후 자성체 나노입자가 분산된 나노세공 마그네타이트/카본(Fe₃O₄/carbon) 나노복합체를 합성하였다. 합성한 흡착제의 아이부프로펜 약물분자 제거를 위한 응용성 테스트를 위하여 아이부프로펜의 흡착특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

트리블럭 공중합체(F127, PEO₁₀₆PPO₇₀ PEO₁₀₆), 질산철(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 98%), 에탄올 및 아이부프로펜(Ibu-

profen, 98%)은 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다. 페놀(99%)과 포름알데히드 용액(37%)은 Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.로부터 구매하였다. 수산화소듐(97%)은 Junsei Chemical Co., Ltd.로부터 구매하였다. 염산(35%)은 Matsu-noen Chemicals Co., Ltd.로부터 구매하였다.

2.2. 특성결정

저각 엑스선 산란 결과는 포항 가속기 연구소(PAL, POSTECH, Korea)에서 얻었다(Co-K α (k = 1.608 Å radiation (Energy range of 4~16 keV (Energy resolution : DE/E = 5 × 10⁻⁴, Photon flux : 10¹⁰~10¹¹ ph./s, Beam size : < 1 mm²)), the scan range 0.0027 nm⁻¹ < q < 2.7508 nm⁻¹). X선 회절(XRD) 패턴은 Ni-filtered Cu-K α radiation을 이용하여 Panalytical X'Pert Pro powder diffractometer로 측정하였다. 투과 전자 현미경(TEM) 관찰은 JEOL2010으로 수행하였다. 시료 용액을 탄소박막을 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. 자화 특성은 진동시료 자기계(Lake Shore, VSM 7400)를 이용하여 측정하였다. 자외선/가시광선 측정은 Hitachi U-2010 spectrometer를 이용하여 수행하였다.

2.3. 합성방법

2.3.1. 레졸(Resol) 합성[18]

페놀, 포름알데히드, 수산화소듐, 증류수를 섞고 완전히 녹인다. 이때 반응물의 몰 조성비는 1 페놀 : 2 포름알데히드 : 0.1 수산화소듐 : 6.54 증류수이다. 이 혼합물을 교반하면서 75°C에서 1 h 동안 가열한다. 그리고 실온으로 식힌 다음, 1 M 염산 수용액을 사용하여 용액의 산도를 중성으로 만든다. 시료 내 물은 감압 방법을 사용하여 제거한다. 얻어진 레졸을 에탄올에 다시 녹여서 20 wt% 용액을 제조한다.

2.3.2. 나노세공 마그네타이트/카본(Fe₃O₄/carbon) 나노복합체 합성[18]

주형으로 트리블럭 공중합체(F127) 1 g을 20 g 에탄올에 녹인다. 완전히 녹인 후, 질산철(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)을 녹인다(Fe/레졸의 비 = 1 wt%). 그리고 반응용액을 유리용기에 얇은 두께로 분산시킨다(약 2 mm 이하 두께로). 실온에서 약 5 h 건조시킨 후, 100°C에서 24 h 동안 가열한다(형성된 시료명은 as-synthesized Fe- FDU-15라고 칭한다). 유리용기 위에 형성된 얇은 막 형태의 시

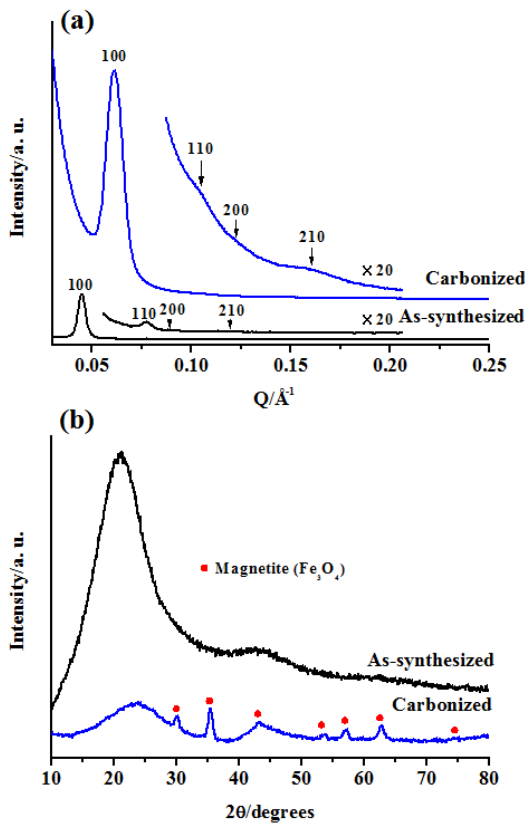


Figure 1. (a) SAXS and (b) XRD patterns of as-synthesized Fe-FDU-15 and carbonized Fe-FDU-15.

료를 끊어내어 아르곤(Ar) 기체 하 700°C에서 탄화시킨다(기체유속: 약 60 mL/min, 온도 상승속도 : 1°C/min ($\leq 600^\circ\text{C}$), 5°C/min ($> 600^\circ\text{C}$), 형성된 시료명은 carbonized Fe-FDU-15라고 칭한다).

2.3.3. 아이부프로펜(Ibuprofen, IBU) 흡착

다양한 농도($4.7 \times 10^{-3} \text{ M} \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{ M}$)로 제조된 아이부프로펜 hexan용액 각각 5 mL을 각각 0.02 g carbonized Fe-FDU-15에 가한 후, 실온에서 24 h 동안 교반한다. 각각 시료용액을 거른 후 자외선/가시광선 스펙트럼을 측정한다.

3. 결과 및 토의

Figure 1은 as-synthesized Fe-FDU-15와 carbonized Fe-FDU-15의 (a) 저각 엑스선 산란(SAXS)과 (b) 엑스선 회절(XRD) 패턴을 보여준다. As-synthesized Fe-FDU-15는 (100), (110), (200) 그리고 (210) 피크들을 보여주는 전형적인 잘 배열된 이차원적 육방체 구조(p6mm)를 가진다[18]. 이때 d_{100} 값은 142.7 Å이었다. 700°C에서 탄화 후, 이차원적 육방체 나노구조는 잘 유지되었다.

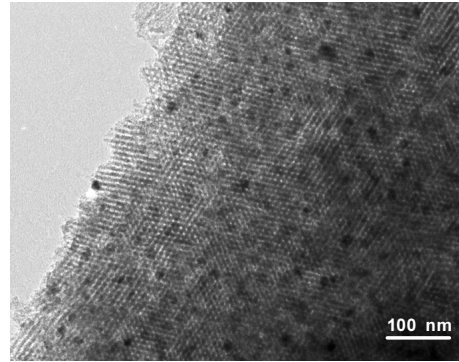


Figure 2. TEM image of carbonized Fe-FDU-15 viewed along the (100) direction.

Table 1. BET Surface area (S_{BET} (m^2g^{-1})) and pore volume (V_{Total} (cm^3g^{-1})) of carbonized Fe-FDU-15 and carbonized Fe-FDU-15 adsorbed Ibuprofen (IBU).

Sample	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{Total} (cm^3g^{-1})
carbonized Fe-FDU-15	635	0.48
2.8×10^{-4} mol IBU adsorbed	341	0.40
5.3×10^{-4} mol IBU adsorbed	364	0.38
1.0×10^{-3} mol IBU adsorbed	274	0.36
2.0×10^{-3} mol IBU adsorbed	228	0.28
4.8×10^{-3} mol IBU adsorbed	185	0.19
4.9×10^{-3} mol IBU adsorbed	181	0.20

그리고 d_{100} 값은 103.0 Å까지 감소하였다. 이는 고온에서 탄화과정을 거치면서 나노세공벽의 수축에 기인한다[18]. 700°C에서 탄화 후, $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 범위에서 엑스선 회절 패턴은 철산화물과 관련된 피크들을 보여준다(Figure 1(b)). 이 결과는 시료 내에 마그네타이트(Fe_3O_4) 종이 형성되었음을 보여준다.

Figure 2는 carbonized Fe-FDU-15의 투과전자현미경(TEM) 사진을 보여준다. 이 사진들은 전형적인 잘 배열된 이차원적 육방체 구조(p6mm)를 나타낸다[18]. 이러한 결과는 Figure 1(a)에서 보여주는 carbonized Fe-FDU-15에 대한 SAXS 패턴의 결과와 잘 일치한다. 그리고 나노세공벽 내에 마그네타이트 나노입자가 잘 산되어 있음을 보여준다. 마그네타이트 나노입자의 크기는 10.2 nm이다(나노입자의 크기는 carbonized Fe-FDU-15의 엑스선 회절패턴 피크로부터 계산되었다). 질소 흡착/탈착 결과로부터 carbonized Fe-FDU-15의 표면적과 세공부피는 각각 $635 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다(Table 1).

Figure 3은 carbonized Fe-FDU-15의 자화곡선을 보여준다. 곡선은 거의 영에 가까운 상자성곡선과 잔류자기

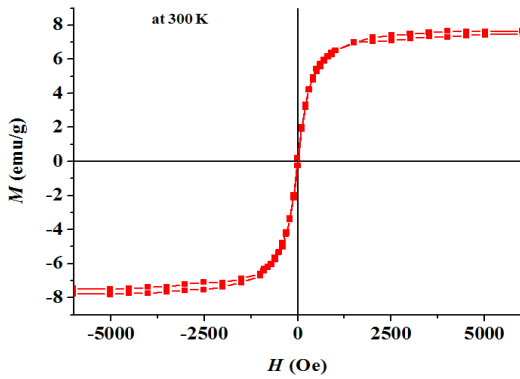


Figure 3. Magnetization curves of carbonized Fe-FDU-15.

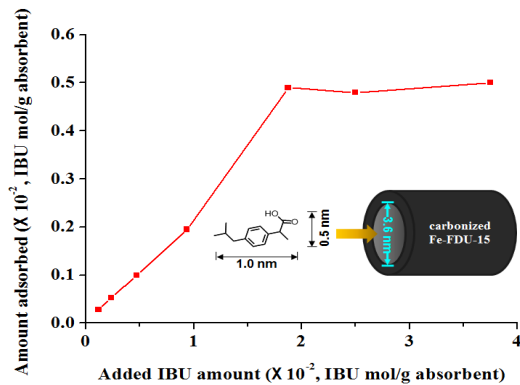


Figure 4. Ibuprofen adsorption profile of carbonized Fe-FDU-15 treated with different amounts of Ibuprofen (IBU).

(near-zero coercivity and remanence)를 나타낸다. 이 결과로부터, carbonized Fe-FDU-15는 초상자기성을 가짐을 알 수 있다[17]. 이 시료의 포화 자화값은 7.7 emu/g이었다. 마그네타이트는 역스피넬 구조를 가지는 철산화물이다. 따라서 철산화물 구조 내에 홀전자를 가지는 철원자가 존재함에 따라 외부 자기장의 영향을 받아 자기성질을 가지게 되는 것이다.

본 연구에서는 나노세공 마그네타이트/카본(Fe_3O_4 /carbon) 나노복합체를 사용하여 소수성 특징을 가지는 아이부프로펜 흡착제로 응용가능함을 연구하였다.

Figure 4는 흡착제 g당 처리한 다른 양의 아이부프로펜(IBU)(즉 다른 농도의 아이부프로펜 용액) 대 carbonized Fe-FDU-15에 흡착된 아이부프로펜의 양을 나타낸 그래프이다. 부가되는 아이부프로펜의 양이 증가할수록 흡착되는 양도 증가하였다. 그리고 아이부프로펜의 최대 흡착량은 4.9 mol IBU/g adsorbent (995 mg/g)이었다. 이 결과는 이전에 보고된[19], 할로우 나노세공 실리카물질(표면적 : 1,244 m^2/g , 세공 부피 : 1.23 cm^3/g , 세공 크기 : 2.7 nm)을 이용하여 아이부프로펜 흡착연구에서 최대 흡착량(969 mg/g)보다 약간 더 높다. 이는 본 연구에서 합성한 나노세공 마그네타이트/카본 나노

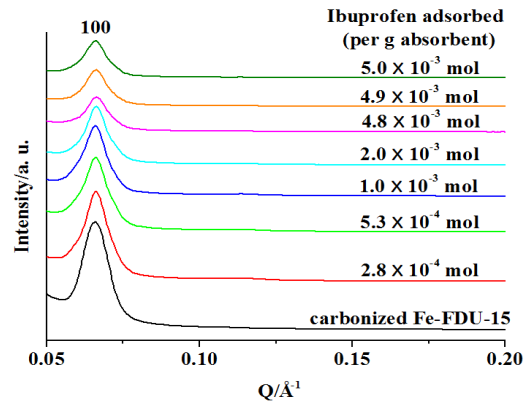


Figure 5. SXAS patterns of carbonized Fe-FDU-15 adsorbed with different amounts of Ibuprofen (IBU).

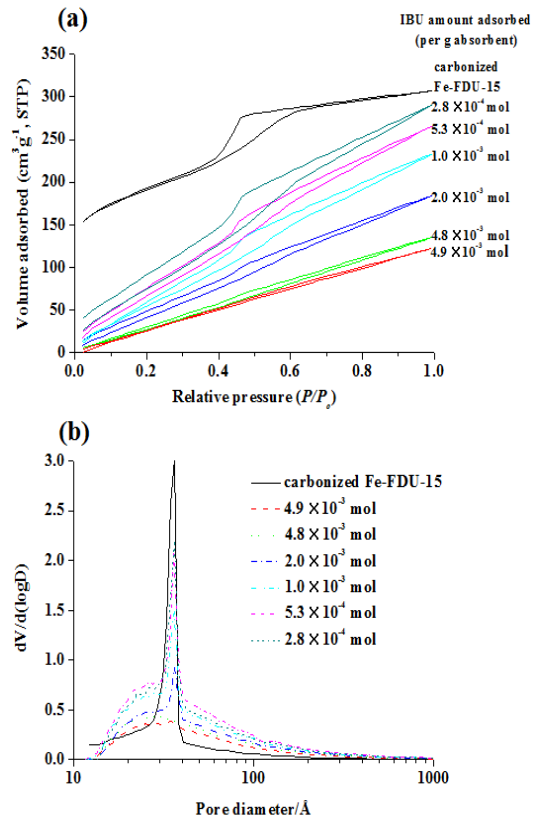


Figure 6. N_2 sorption isotherm curves (a) and pore size distributions (b) of carbonized Fe-FDU-15 adsorbed with different amounts of IBU.

복합체(표면적 : 635 m^2/g , 세공 부피 : 0.48 cm^3/g , 세공 크기 : 3.6 nm)가 소수성 약물 분자인 아이부프로펜 흡착을 위한 우수한 흡착제임을 보여준다. 또한 본 연구에서 합성한 carbonized Fe-FDU-15은 아이부프로펜 흡착 후 자석을 이용하여 용액으로부터 쉽게 분리할 수 있다.

Figure 5는 다른 양의 아이부프로펜이 흡착된 carbon-

ized Fe-FDU-15의 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴을 보여준다. 나노세공 내에 아이부프로펜 흡착량이 증가할수록 (100) 피크세기가 감소함을 보여준다. 이는 나노세공 내에 아이부프로펜 분자들이 채워짐에 따라 세공과 세공벽의 대비가 불명확해짐에 따라 나타나는 결과이다.

Figure 6은 다른 양의 아이부프로펜이 흡착된 carbonized Fe-FDU-15의 (a) 질소 흡착/탈착 등온곡선과 (b) 세공크기 분포도를 보여준다. 아이부프로펜의 흡착량이 4.9×10^3 mol/g까지 증가함에 따라 질소 흡착량이 줄어 들고(Figure 6(a)) 세공크기 분포도의 그래프 폭이 넓어짐을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 보여주는 바와 같이, 아이부프로펜이 carbonized Fe-FDU-15의 세공 내에 흡착되는 양이 증가함에 따라 표면적이 $181 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 감소하고 세공부피도 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 까지 감소하였다. 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴결과(Figure 5)와 질소 흡착/탈착 결과(Figure 6, Table 1)를 종합하여 볼 때 carbonized Fe-FDU-15 세공 내에 아이부프로펜이 성공적으로 흡착되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 레졸, 질산철 그리고 트리블록 공중합체를 이용하여 직접 탄화과정과 연계되는 단일 반응기내 공중합체 자기조립 과정을 거쳐서 자성체 나노입자가 잘 분산된 나노세공 마그네타이트/카본($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$) 나노복합체를 성공적으로 합성하였다. carbonized Fe-FDU-15는 잘 배열된 이차원적 육방체 구조(p6mm)를 가진다. Carbonized Fe-FDU-15는 균일한 세공크기(3.6 nm)와 높은 표면적($635 \text{ m}^2/\text{g}$)을 가진다. 그리고 세공벽에 도입된 마그네타이트는 10.2 nm의 균일한 크기를 가지고 초상자기성을 나타낸다. 나노세공 마그네타이트/카본을 흡착제로 사용하여 아이부프로펜의 흡착특성을 조사한 결과 995 mg/g 의 높은 흡착량을 보여주었다. 또한, 자석을 이용하여 용액과 나노세공 마그네타이트/카본 나노복합체 분리가 용이하였다. 본 연구에서 합성한 나노세공 마그네타이트/카본 나노복합체는 아이부프로펜(ibu)과 같은 소수성 약물 분자의 흡착을 위해 매우 우수한 흡착제로 여겨진다. 이러한 우수한 흡착 특성과 나노세공체의 높은 표면적, 균일한 세공 크기를 이용하여 촉매, 센서, 나노입자의 담지체, 바이오 분자의 흡착과 탈착에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부/한국연구재단의 중견연구 자지원사업{도약연구(No. 2013003956)}과 미래융합 파이오니어 사업(No. 2013008174/2013008201) 및 기본연구지원사업(리서치펠로우)(No. 2012R1A1A2045175)의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Yu, Y. H. Deng, L. Wang, R. L. Liu, L. J. Zhang, B. Tu, and D. Y. Zhao, *Adv. Mater.*, **19**, 2301 (2007).
2. A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bonnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, and F. Schuth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4303 (2004).
3. J. Lee, S. M. Jin, Y. Hwang, J. G. Park, H. M. Park, and T. Hyeon, *Carbon*, **43**, 2536 (2005).
4. P. Gao, A. Q. Wang, X. D. Wang, and T. Zhang, *Chem. Mater.*, **20**, 1881 (2008).
5. C. Liang, Z. Li, and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3696 (2008).
6. A. B. Fuertes and P. Tartaj, *Chem. Mater.*, **18**, 1675 (2006).
7. T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 927 (2003).
8. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Solid State Chem.*, **34**, 237 (2006).
9. Z. Li, L. Wei, M. Y. Gao, and H. Lei, *Adv. Mater.*, **17**, 1001 (2005).
10. S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, and Y. Kurihara, *J. Magnet. Magnet. Mater.*, **65**, 245 (1987).
11. J. Lee, D. Lee, E. Oh, J. Kim, Y. P. Kim, S. Jin, H. S. Kim, Y. Hwang, J. H. Kwak, J. G. Park, C. H. Shin, and T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7427 (2005).
12. V. V. Baranauskas, M. A. Zalich, M. Saunders, T. G. St Pierre, and J. S. Riffle, *Chem. Mater.*, **17**, 5246 (2005).
13. J. A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, and R. Molina, *Catal. Commun.*, **7**, 478 (2006).
14. A. B. Fuertes and P. Tartaj, *Small*, **3**, 275 (2007).
15. X. P. Dong, H. R. Chen, W. R. Zhao, X. Li, and J. L. Shi, *Chem. Mater.*, **19**, 3484 (2007).

16. I. S. Park, M. Choi, T. W. Kim, and R. Ryoo, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3409 (2006).
17. Y. Zhai, Y. Dou, X. Liu, Bo Tu, and D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3292 (2009).
18. Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, and D. Zhao, *Chem. Mater.*, **18**, 4447 (2006).
19. Y-F. Zhu, J.-L. Shi, Y.-S. Li, H.-R. Chen, W.-H. Shen, and X.-P. Dong, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **85**, 75 (2005).