

주형을 이용한 실리카 나노구조체 합성

김효중^{*†} · 객중협^{*} · 서태수^{*} · 서동수

충남대학교 재료공학과

^{*}한국화학연구원 화학소재부

(2002년 3월 18일 접수, 2002년 4월 16일 접수)

Template Synthesis of Silica Nanostructures

Hyo-Joong Kim^{*†}, Chung-Heop Kwak^{*}, Tae-Soo Suh^{*} and Dong-Soo Suh^{*}

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{*}Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received 18 March 2002; accepted 16 April 2002)

요 약

나노미터 직경을 갖는 침상형의 주형(hydroxyapatite)을 이용한 새로운 접근 방법으로 실리카 나노구조체를 졸-겔법을 근간으로 합성하였다. 본 합성법은 나노전구체(실리카 피복 주형) 제조, 나노전구체 소성 및 주형제거 과정으로 구성되어 있다. 나노전구체에 대한 주사 전자현미경(SEM), 투과 전자현미경(TEM), X-선 회절 분석(XRD) 및 광전자 분광 분석(XPS) 결과를 통해 주형 표면에 실리카가 피복되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 고분해능 XPS 분석에 의해 관찰되는 넓고 비대칭적인 O 1s 스펙트럼의 curve-fitting을 검토한 결과 나노전구체 표면에 여러 종류의 산소가 존재함을 보였다. 또한, 에너지 분산 X-선 분석(EDS)을 통해 나노구조체는 실리콘과 산소로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 실리카 나노구조체 직경은 대부분 50-200 nm 정도로 주형의 직경과 동일한 양상을 보였다. 이상의 결과를 통해 본 연구에서 제안한 방법이 나노구조체의 새로운 합성방법으로써 적용 가능함을 확인할 수 있었다.

Abstract – A novel technique for the synthesis of silica nanostructures with needle-like template, hydroxyapatite, having nanometer diameter was investigated in this study. The synthetic method consisted of the following main steps: the preparation of nanoprecursor(silica-coated templates), the calcination of nanoprecursor and the removal of templates. The analysis results of scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffraction(XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) for nanoprecursor revealed that silica particles were deposited onto the surface of templates. Further examinations(curve-fitting processing) of the asymmetrical broadening of O 1s peaks in the XPS spectra indicate the presence of multiple oxygen species on the surface. Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) result confirmed that nanostructures were composed of silicon and oxygen. The diameters of the synthesized nanostructures, mainly in the range of 50-200 nm, correspond to the diameters of the templates. The results confirm that the proposed technique in this study can be utilized as a new method to fabricate the nanostructures.

Key words: Template, Sol-Gel, Hydroxyapatite, Silica, Nanostructures

1. 서 론

나노미터 직경의 1차원 구조를 갖는 나노구조체로서 카본 나노튜브가 1991년 Iijima[1]에 의해 발견된 이래로 최근에 정보, 전자산업 및 촉매, 전기화학, 효소고정화 등의 화학공업 분야에 응용하기 위한 나노튜브, 나노와이어 및 나노로드 등의 무기계 나노구조체의 합성에 관심이 집중되고 있다. 지금까지 연구된 나노구조체 합성방법으로 laser ablation 법[2, 3] 등이 알려져 있으나, 대부분의 경우에 주형(template)을 이용한

졸-겔법에 의해 합성이 행하여지고 있다. 적용되는 주형은 크게 카본 나노튜브와 양극산화 멤브레인으로 대별된다. 탄소 나노튜브를 주형으로 이용한 실리카 나노구조체는 졸-겔법으로 주형의 표면 혹은 동공에 실리카를 피복하고 주형을 용해시켜 나노구조체를 제조하게 되며, 이러한 방법으로 Al_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 등의 무기 나노튜브 합성이 보고 되었다[4]. 또한 알루미늄 멤브레인 주형으로 적용한 경우도 탄소 나노튜브의 경우와 동일한 방법으로 나노구조체가 제조되며 TiO_2 , WO_3 , ZnO 그리고 Co_3O_4 등의 무기 나노튜브 합성이 보고 되었다[5-7]. 이러한 방법들은 다성분계 물질 조성을 갖는 나노구조체 합성에도 이용될 수 있는 매우 유용한 방법으로 알려져 있다.

그러나 지금까지의 나노구조체 합성에서 이용한 주형은 대부분 고가

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: potech@pado.kriict.re.kr

이거나 대량생산이 어려운 물질로서 나노구조체를 대량으로 생산하기 위해서는 여러 가지 문제점이 내재되어 있다.

따라서 본 연구에서는 나노구조체를 대량으로 생산하기 위한 새로운 방안으로서 저가로 생산 가능한 나노미터 직경의 침상입자인 hydroxyapatite (HAp)를 주형으로 하여 졸-겔법에 의해 실리카 나노구조체를 합성하고, 합성된 나노구조체의 성장과 물리화학적 특성 및 대량생산 가능성에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

주형(HAp) 합성에는 ammonium acetate(시약 1급, Junsei Chemical), calcium acetate(시약 1급, Junsei Chemical) 및 ammonium dihydrogenphosphate(시약 1급, Junsei Chemical)를, 실리카 나노구조체 합성에는 tetraethyl orthosilicate(TEOS, >98%, Aldrich사), 에탄올(>99.9%, Aldrich사) 및 암모니아 수(시약 1급, 동양화학)를 정제과정 없이 사용하였다. 또한 물은 역삼투압 방식에 의해 제조된 3차 정제수(비저항: >18.3 MΩcm)를 사용하였다.

2-2. 주형 및 실리카 나노구조체의 합성

나노미터 직경의 침상 주형은 다음과 같이 합성하였다. 우선 냉각기가 부착된 3구 플라스크에 1.3 M의 ammonium acetate 용액 2.0 l를 부가하고 80 °C로 유지시켰다. 여기에 0.1 M calcium acetate 1.0 l와 0.06 M ammonium dihydrogenphosphate 1.0 l를 일정속도로 동시에 부가한 후, 80 °C에서 3시간 유지한 후 상온으로 냉각시키고 24시간 숙성하여 반응 생성물을 얻었다. 이어서 반응생성물은 여액의 pH가 약 7이 되도록 물로 충분히 세척하고 에탄올로 치환하여 60 °C에서 24시간 건조하여 주형을 얻었다[8]. Fig. 1은 얻어진 주형을 이용하여 실리카 나노구조체 합성 개념도를 나타낸 것이다. 실리카 나노구조체 합성은 우선 0.70 g 및 1.40 g의 주형 각각을 에탄올 4.59 g에 분산시켜 10시간 동안 교반시키고, 이어서 TEOS 1.09 g과 암모니아수 5.23 g을 각각 5시간 간격으로

부가하고 교반하여 가수분해에 의해 생성된 실리카를 주형에 피복시켰다. 이 과정에서 암모니아수: TEOS: 에탄올의 몰 비를 30:1:20으로 유지하였다[9]. 반응 종료 후, 슬러리를 여과하고 에탄올과 증류수로 세척하였으며 70 °C에서 진공 건조하여 실리카가 피복된 주형(이하 나노전구체)을 얻었다.

나노전구체를 승온속도 2 °C/min로 승온시킨 후 400 °C에서 1시간동안 소성하고, 3N 염산용액 250 ml로 상온에서 1시간 처리하여 주형을 제거한 다음, 여액의 pH가 약 7이 되도록 잔유물을 충분히 세척하고 90 °C에서 24시간동안 진공 건조하여 실리카 나노구조체를 얻었다.

2-3. 특성 분석

주형의 결정상과 형상, 나노전구체에서의 실리카의 피복특성 및 실리카 나노구조체의 형상 등을 X-선 회절기(XRD, Rigaku, D/MAX IIB, CuK α radiation), 주사전자현미경(SEM, Philips, XL30S FEG), 투과전자현미경(TEM, LEO, EM912 OMEGA), 적외선 분광기(FT-IR, Digilab, FTS-165) 및 광전자 분광분석기(XPS, VG Scientific, ESCALAB 200R) 등으로 살펴보았다. 그리고 합성된 실리카 나노구조체의 조성은 에너지 분산 X-선 분석기(EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)로 확인하였다. 한편, 광전자 분광분석기를 이용하여 주형에 대한 실리카 피복특성을 분석하였는데, 이 때 광전자분광 스펙트럼을 얻기 위하여 5×10^{-10} torr 진공에서 Al-K α 전원을 300 W(15 kV, 20 mA) 출력으로 이용하였다. X-선은 시료에 대하여 67°로 조사하였고 90°에서 광전자를 검출하여 스펙트럼을 측정하였다. 0-1,100 eV에서의 넓은 영역에 걸친 저분해능 X-선 광전자 스펙트럼을 기록할 경우에는 동심반구 에너지 분석기(Concentric Hemispherical Analyzer; CHA)를 고정 분석기 투과에너지(Fixed Analyzer Transmission; FAT) 모드에서 통과에너지(pass energy)를 100 eV로 두고 측정하였으며, O 1s, Si 2p의 특정한 봉우리에 대한 고분해능 스펙트럼을 얻을 경우에는 통과에너지를 20 eV로 두고 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 주형의 주사전자현미경 사진과 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 주형 입자의 직경은 약 50-200 nm, 길이 2-4 μ m인 침상형으로 존재함을 알 수 있었다. XRD 패턴은 HAp 단일상만이 생성되었음을 보여주고 있으며, 이는 JCPDS 카드와 일치하는 결과를 나타내고 있다.

Fig. 3의 a, b, c는 주형과 0.70 g의 HAp를 주형을 사용하여 합성한 나노전구체, 그리고 주형을 제거하고 얻은 실리카 나노구조체의 FT-IR 스펙트럼을 보인 것이다. 주형[Fig. 3(a)]의 스펙트럼에서 571, 601, 962, 1,044 cm^{-1} band는 PO_4^{3-} 에 의한 흡수를, 631 및 3,571 cm^{-1} band는 OH의 신축운동에 의한 흡수를 각각 나타내며, 나타난 흡수피크는 Waters 등[10]과 Joschek[11]이 HAp에 관한 보고와 일치하고 있다. 한편, 3,425.9-3,432 cm^{-1} 및 1,620 cm^{-1} 의 흡수 피크의 세기가 표준 스펙트럼보다 크게 나타났는데, 이는 대기 중에서 흡착된 자유수에 기인한 것으로 판단된다[12]. Fig. 3(b)의 실리카 피복 주형의 경우에 피복된 비정질 실리카에 의한 1,000-1,200 cm^{-1} 밴드에서의 O-Si 비대칭신축진동에 의한 흡수피크, 803 cm^{-1} 밴드의 SiO_4 사면체의 링구조에 의한 흡수피크 및 464 cm^{-1} 밴드의 Si-O-Si 변형진동에 의한 흡수피크 등 주형에 대해 상이한 흡수피크를 보이고 있다[12-14]. 나노전구체에서 실리카가 주형 표면에 피복되어 있는지의 여부는 XPS 분석을 통해서 검증하였다.

Fig. 4는 Fig. 3의 (a) 및 (b) 시료에 대한 넓은 영역(0-1,200 eV)의 저분해능 XPS 스펙트럼을 보인 것이다. 주형의 스펙트럼[Fig. 4(b)]을 살펴보면 Ca 2p와 P 2p 피크의 결합에너지가 각각 347.2와 133.0 eV에 나타나고 있는데, 이는 HAp의 전형적인 피크로 보고된바 있다[15]. 이외에 C 1s 피크는 대기 중에 흡착된 유기물에 기인된 것으로 추정된다

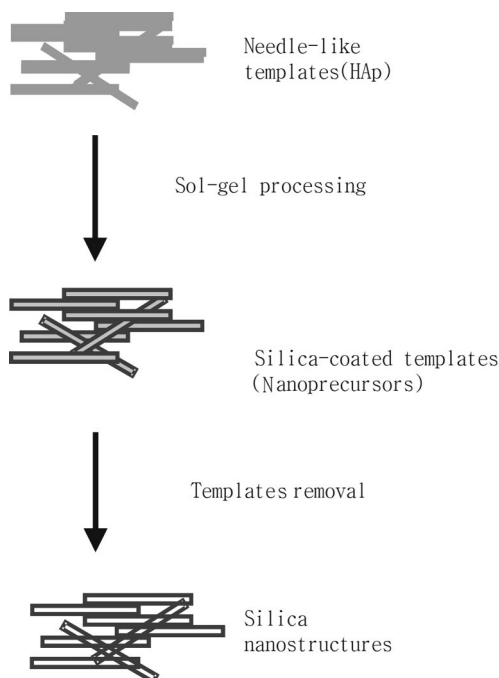


Fig. 1. Schematic drawing for the preparation of silica nanostructures by template method.

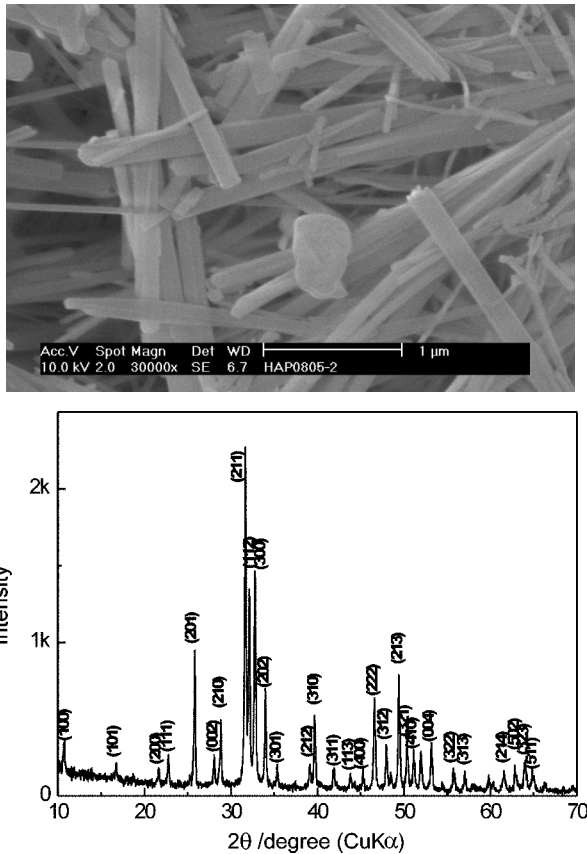


Fig. 2. SEM micrograph and XRD pattern of templates(HAp).

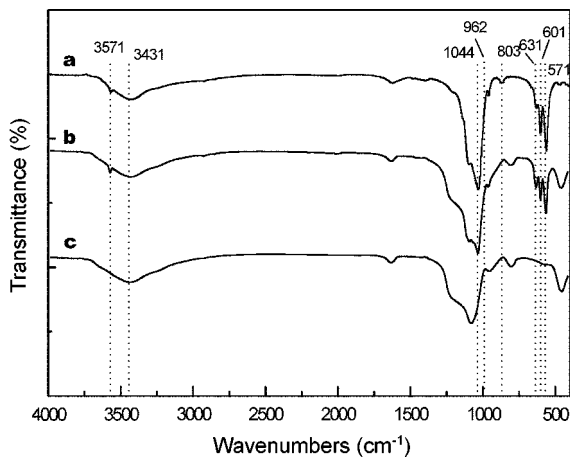


Fig. 3. FT-IR spectrum of samples: (a) templates; (b) nanoprecursors; (c) silica nanostructures.

[16]. 나노전구체의 주사 스펙트럼[Fig. 4(a)]의 주형에서 나타나는 피크 이외에 155.3 eV와 103.2 eV에 존재하는 단일피크는 Si 2s와 Si 2p_{3/2}의 Si에 의한 특성 피크를 나타내는 것이다[17]. Fig. 4(a)의 스펙트럼을 자세히 관찰하면 Si 2s, Si 2p, C 1s, O 1s 피크가 크게 나타난 반면에, Ca 2p와 P 2p 피크 세기는 아주 미약한데, 이는 주형 표면에 피복된 실리카 박막에 기인한 것으로 판단된다. 한편 실리카 피복 주형의 고분해능 XPS 분석에 의해 관찰되는 넓고 비대칭적인 O 1s 스펙트럼(Fig. 5)을 검토하면 여러 종류의 산소가 존재함을 볼 수 있는데, 결합에너지 531.2 eV에 존재하는 서브피크[Fig. 5(b)]는 실리카(SiO₂)에 의해, 서브피크

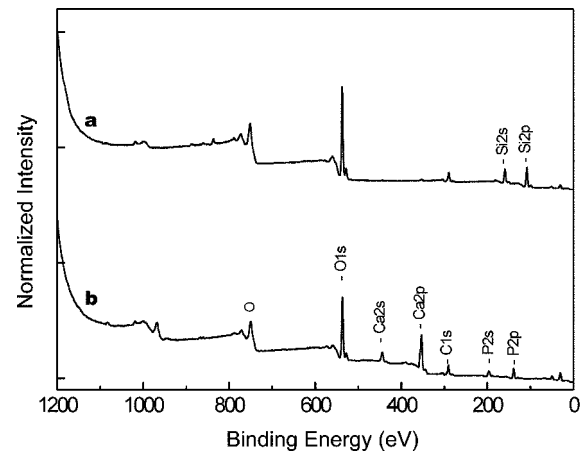


Fig. 4. XPS survey spectrum of samples: (a) nanoprecursors; (b) templates.

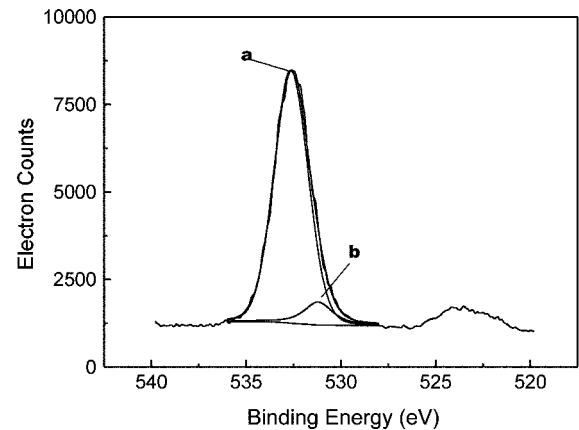


Fig. 5. Curve-fitting of the oxygen XPS spectrum for nanoprecursors.

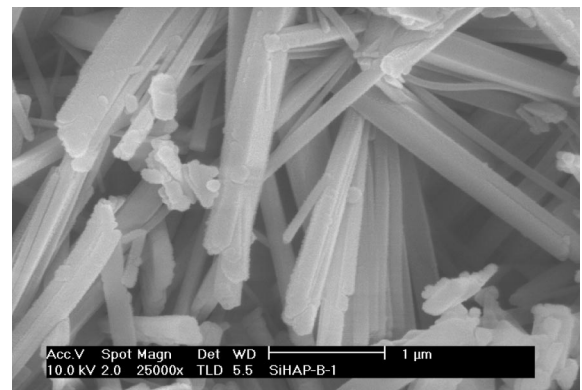


Fig. 6. SEM micrograph for nanoprecursors.

532.9 eV[Fig. 5(a)]는 Ca-O와 P-O 결합, 그리고 주형 표면에 흡착된 OH 기에 의해 검출되는 피크인 것으로 사료된다[18].

Fig. 6은 Fig. 3의 (b) 조건으로 얻은 나노전구체의 주사 전자현미경 사진을 보인 것이다. 사진에서 실리카 박막이 주형 표면에 균질하게 피복되어 있음이 관찰되고 있다.

주형을 염산용액에 의해 제거한 후에 획득된 실리카 나노구조체들의 투과전자현미경 사진을 Fig. 7에 보였다. [Fig. 7(a), (b)]는 각각 주형을 0.7 및 1.4 g 사용한 경우에 해당한다. 합성한 나노구조체는 대부분 직

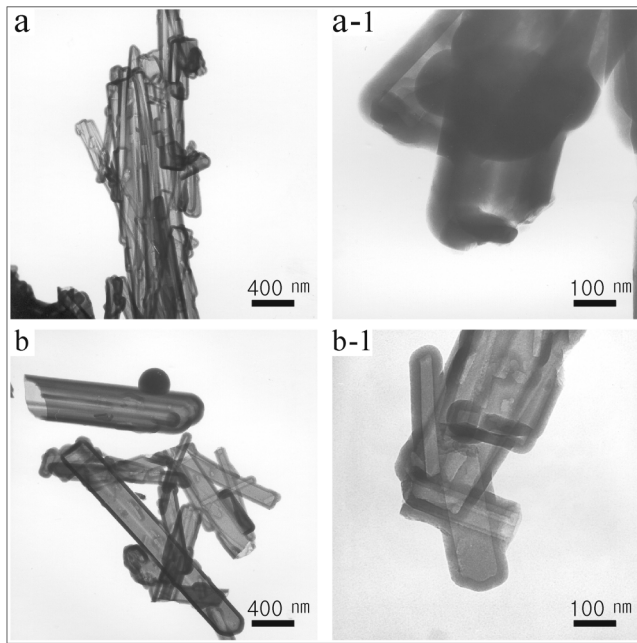


Fig. 7. Low magnification(left) and high magnification(right) TEM micrographs of nanostructure obtained by different concentrations of templates: (a) $0.7 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$; (b) $1.4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

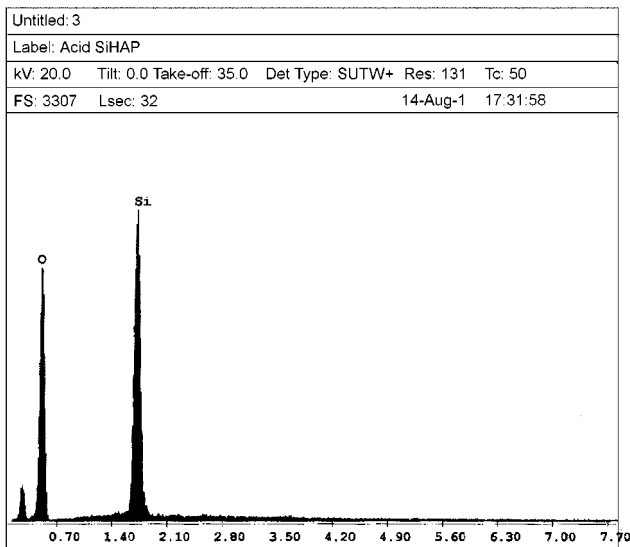


Fig. 8. EDS spectrum from nanostructures in Fig. 7(a).

경 50-200 nm, 길이 0.2-4 μm 의 크기를 갖는 나노튜브의 형태임을 보여주고 있으며, Fig. 7의 (b)에서 관찰되는 약 400 nm의 직경을 갖는 일부 나노구조체 입자는 주형의 직경보다 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 나노구조체의 합성에서 용매(알코올) 안에 개개입자로 분산이 이루어지지 않은 주형용집체에 실리카가 피복됨에 기인한 것으로 생각된다.

한편, 주형 크기보다 작은(약 0.2-0.4 μm) 실리카 나노구조체의 경우는 주형에 피복된 실리카 박막 두께가 얇아 주형을 용해시켜 실리카 나노구조체를 형성시키는 과정에서 구조가 쉽게 깨지는 현상에 의해 본래 주형 보다는 그 크기가 작아지게 되었다고 추정된다.

실리카 나노구조체의 형상을 관찰해보면, 한쪽 혹은 양쪽 말단이 뚫린 나노튜브와 양쪽 말단이 막힌 나노튜브가 혼재함을 보이고 있다. 전자는 주형을 용해하는 과정에서 튜브구조가 깨져서 일어나는 현상이며,

후자는 주형 성분이 피복된 실리카 박막에 존재하는 동공으로 원활히 배출된 결과라고 판단된다.

이러한 결과는 합성 실리카 나노구조체의 직경과 길이를 주형으로 원활히 제어할 수 있음을 시사한다고 사료되며, 튜브의 벽두께는 합성조건에 따라 약 20-40 nm[Fig. 7(c) 및 8(d)] 정도임을 알 수 있다.

합성된 나노구조체 시료 Fig. 7(a)의 EDS 분석 결과(Fig. 8)는 산소와 실리카가 주성분으로 이루어져 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

졸-겔법을 근간으로 하여 나노미터 직경의 침상입자인 HAp를 주형으로 한 새로운 합성방법에 의한 실리카 나노구조체 제조에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 지견을 얻었다.

XRD, SEM 및 TEM 분석을 통하여 주형에 실리카가 원활히 피복되어 있음을 확인할 수 있었고, 특히 나노전구체의 XPS 분석에서 O 1s에 대한 curve-fitting에서 여러 가지의 산소가 존재함을 볼 수 있었는데, 이는 피복된 실리카와 주형 사이에 화학적 결합의 일어남에 기인한 것으로 추정된다.

한편, 나노구조체는 실리콘과 산소가 주성분인 실리카 나노튜브임이 확인 되었으며, 그 직경과 길이는 대부분 50-200 nm 및 0.2-4 μm 정도를 보였다. 이는 실리카 나노튜브의 성상을 주형으로 원활히 제어할 수 있음을 보여주는 것일 뿐만 아니라 제안된 방법이 실리카 나노구조체의 대량합성에 적용 가능함을 시사해 주는 것이다. 따라서 본 방법은 실리카 이외에 TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , WO_3 등의 다른 무기 나노구조체의 합성에도 적용할 수 있다고 판단된다.

감 사

본 연구는 과학기술부 차세대 정밀화학 기술개발사업(환경개선용 자율조습 재료의 개발 및 실용화 연구; KN-0133; 참여기업, 선보)의 연구비 지원으로 이루어진 것이며, 연구비 지원으로 이루어진 것이며, 이에 깊은 감사드립니다.

참고문헌

- Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56(1991).
- Morales, A. M. and Lieber, C. M.: *Science*, **279**, 208(1998).
- Zhang, Y., Suenaga, K., Colliex, C. and Iijima, S.: *Science*, **281**, 973(1998).
- Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., Vogl, E. M., Basumallick, L. and Rao, N. R.: *J. Mater. Res.*, **12**(3), 604(1997).
- Lakshmi, B. B., Dorhout, P. K. and Martin, C. R.: *Chem. Mater.*, **9**, 857(1997).
- Schlottig, F., Textor, M., Georgi, U. and Roewer, G.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 599(1999).
- Zhang, M., Bando, Y., Wada, K. and Kurashima, K.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1911(1999).
- Okazaki, M., Yoshida, Y., Yamaguchi, S., Kaneno, M. and Elliott, J. C.: *Biomaterials*, **22**, 2459(2000).
- Chen, C. C. and Yen, F. S.: *J. Mater. Sci.*, **29**, 3215(1994).
- Walters, M. A., Leung, Y. C., Blumenthal, N. C., LeGeros, R. Z. and Konsker, K. A.: *J. Inorg. Biochem.*, **39**, 193(1990).
- Joschek, S., Nies, B., Krotz, R. and Gopferich, A.: *Biomaterials*, **21**, 1645(2000).
- Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Benvenuti, E. V. and Da Jornada, J.

- A. H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **220**, 195(1997).
13. Kamistos, E. I., Patsis, M. A. and Kordas, G. P.: *Phys. Rev.*, **B48**, 12499(1993).
14. Wood, D. L. and Rabinovich, E. M.: *Appl. Spectrosc.*, **43**, 263(1989).
15. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D.: "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy," 2nd ed., Chastain, J. and King, Jr. R. C., Physical Electronics. Inc., Eden Prairie, MN(1995).
16. Xiao, S. J., Textor, M., Spencer, N. D., Wieland, M., Keller, B. and Sigrist, H.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **8**, 867(1997).
17. Clarke, T. A. and Rizkalla, E. N.: *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 523(1976).
18. Milella, E., Cosentino, F., Licciulli, A. and Massaro, C.: *Biomaterials*, **22**, 1425(2001).