

제올라이트

윤 경 병

지구상에 존재하는 수많은 산화물들

공기의 주 구성원은 질소(75%)와 산소(25%)분자들이다. 이 때 산소가 질소보다 상대적으로 작은 이유는 산소가 질소보다 반응성이 훨씬 높기 때문이다. 이러한 이유로 말미암아 산소는 지구상에 존재하는 여러 원소들과 반응하여 다양한 산화물을 형성하여 왔다. 이를테면 지구 표면의 70% 가량을 덮고 있는 물(H₂O)과 나머지 30% 가량을 덮고 있는 지각의 주 구성원인 이산화실리콘(SiO₂)은 다같이 산화물이다. 이처럼 지구 표면을 이루는 주된 물질은 산화물들이다. 사실 바다도 지각의 일부가 되며 바다 밑에는 해저지각층이 존재한다. 표 1은 상당히 흥미로운 사실을 보여준다. 즉, 이 표는 바다를 포함한 지각을 이루는 구성원소 중 산소의 비율이 가장 높음을 보여준다. 그 다음은 실리콘이며 세번째의 경우 무게비로 보면 알루미늄이, 원자비로 보면 수소가 세번째로 흔한 원소가 된다. 이러한 사실로부터 우리는 지각을 이루는 주요 물질이 실리콘, 수소 그리고 알루미늄의 산화물이라는 사실을 알 수 있다. 위 세가지 원소 모두가 공통적으로 산화물 상태로 존재하므로 산소의 비율이 가장 높을 수 밖에 없음은 자명하다. 한편 철(Fe)도 무게비 면에서 볼 때 지각을 이루는 원소 중에 네번째로 흔한 원소라는 사실도 흥미롭다.

그 밖에도 지구 표면에는 다양한 산화물들이 존재한다. 이러한 다양한 산화물들 중에 제올라이트라 불리는 지각을 이루는 가장 흔한(most abundant) 물질인 실리콘 및 알루미늄의 산화물에서 파생된 한 물질의 군(群, a class of material)이 있다. 이러한 면에서 제올라이트는 생명의 모태가 되는 지각에서 가장 흔히 존재하는 물질의 한 특수한 물질 군에 속한다.

윤경병 교수는 University of Houston에서 박사(1989) 학위를 취득한 후 서강대학교 화학과, 조교수, 부교수를 거쳐 현재 정교수로 재직 중으로 제올라이트 조절정 연구단 단장(과기부 창의과제)을 맡고 있다. 그 외에 대한화학회 이사(2000-2001), 대한화학회 부회장(2001) 등을 지냈고, 현재 2005년도 아시아화학회 사무총장을 맡고 있다.
(yoonkb@mail.sogang.ac.kr)

중합형 음이온성 산화물들 (Oxyanions, Oxoanions)

산소는 전기음성도가 센 원소이므로 다수의 산소를 포함하는 산화물들은 하나 또는 다수의 잉여 전자를 수용하여 비교적 안정한 음이온을 형성할 수 있다. 표 2에는 몇가지 원소들에 대한 다양한 음이온성 산화물들을 나타내었다. 이 표에서

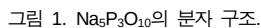
표 1. 지각을 이루는 몇가지 흔한 원소들.

원소	무게비(weight%)	원자비(atom%)
O	49.4	55.1
Si	25.8	16.3
Al	7.5	5.0
Fe	4.7	1.5
Ca	3.4	1.5
Na	2.6	2.0
K	2.4	1.1
Mg	1.9	1.4
H	0.9	15.4
Ti	0.6	0.2

표 2. 몇가지 음이온성 산화물 및 양성자화 된 음이온성 산화물들.

원소	음이온성 산화물 또는 양성자화 된 형태
C	CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , C ₃ O ₃ ²⁻ , C ₄ O ₄ ²⁻ , C ₅ O ₅ ²⁻ , C ₆ O ₆ ²⁻
Si	SiO ₄ ⁴⁻ , SiO ₇ ²⁻ , [SiO ₃ ²⁻] _n , [Si ₃ O ₉ ⁶⁻] _n , [Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻] _n , [Si ₆ O ₁₈ ¹²⁻] _n
N	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
P	PO ₄ ³⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ , P ₃ O ₉ ³⁻ , [P _n O _{3n+1}] ⁽ⁿ⁺²⁾⁻ , [P _n O _{3n}] ⁿ⁻
S	SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻
Se	SeO ₄ ²⁻
Cl	ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻
Br	BrO ₃ ⁻ , BrO ₄ ⁻
I	IO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻

한편 생물체들이 진화 과정을 통해 인산염의 중합과 가수분해 반응을 각각 에너지 저장 그리고 저장된 에너지를 다시 방출하는 방편으로 사용하여 온 사실은 매우 흥미롭다. 일반적으로 중합된 인산염은 가수분해 반응시 자유에너지를 방출하지만 속도론적인 면에서 매우 느리기 때문에 효소의 도움이 없으면 일반적인 수용액에서 분해되지 않는다. 그래서 생체 세포들은 식 (1)에 나타난 가역적인 아데노신삼인산염의 가수분해 반응을 통해 생명현상을 유지하기 위해 소요되는 다양한 생체내 화학반응들을 수행하기 위하여 에너지를 방출시켜 사용하며 역과정을 통해 에너지를 저장한다. 이러한 면에서 식 (1)은 생명현상을 유지하는데 필수적인 매우 기본적인 반응식이라 볼 수 있다.



이중띠 구조들이 계속적으로 축합되면 판상형의 폴리실리케이트들이 형성되며 이들은 크라이소타일(chrysotile), 카올리나이트(kaolinite, china clay), 활석(talc)과 같이 폴리실리케이트 판들이 겹쳐져 형성된 광물을 이룬다. 한편 판상의 폴리실리케이트를 구성하는 실리콘 원자의 일부분을 알루미늄 원자로 치환시킨 물질들도 존재한다. 이를테면 운모(mica)는 활석과 같은 판상 광물로서 실리콘 원자 중의 하나가 알루미늄 원자로 치환된 $\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ 의 실험식을 갖고 있다. 이 때 실리콘의 형식전하(formal charge)는 +4인데 반하여 알루미늄은 +3이므로 식 (2)와 같이 실리콘 원자가 알루미늄으로 치환될 때마다 알루미늄 자리는 음전하를 띄며 따라서 전하상쇄를 위하여 이를테면 K^+ 와 같은 양이온이 필요하다.



표 3. 폴리실리케이트의 구분.

물리학과 첨단기술 July/August 2004

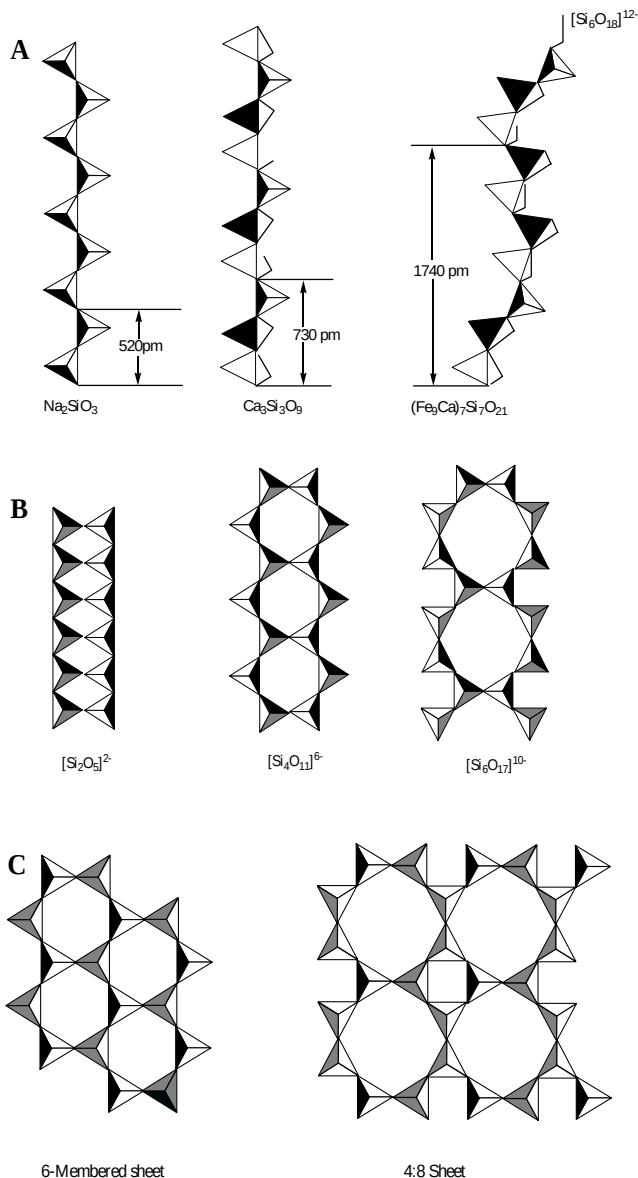


그림 2. 다중 음이온성 실리콘 산화물(poly silicate anion)의 구조: 단일 띠 형 사슬(A), 이중 띠 형 사슬(B), 2차원적인 평면(C).

로 분자들의 자가조립(self assembly)용 기질(substrate)로 흔히 사용된다. 운모는 또한 전기 절연성과 열에 견디는 능력이 탁월하므로 오래전부터 전기제품의 절연체로 널리 사용되어 왔다. 버미큘라이트(vermiculite)는 운모의 일종으로서 판 사이의 Mg^{2+} 이온이 수화되어 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 상태로 존재한다. 이 물질은 원래 딱딱하고 매우 조밀하지만 고온에서 가열하면 물이 스팀이 되어 빠져 나오면서 팽곤처럼 부풀게 된다. 이 상태의 버미큘라이트는 가볍고 부드럽기 때문에 불연성 충전재나 토양을 개질하는데 널리 사용된다.

지금까지 일차 및 이차원적인 폴리실리케이트들에 대하여 간단히 정리하여 보았다. 이론적으로 3차원적인 폴리실리케이트들도 가능할 것이다. 그러나 아직까지 자연계에서 발견된 3차원적인 폴리실리케이트는 알려진 바가 없으며 실험실에서도

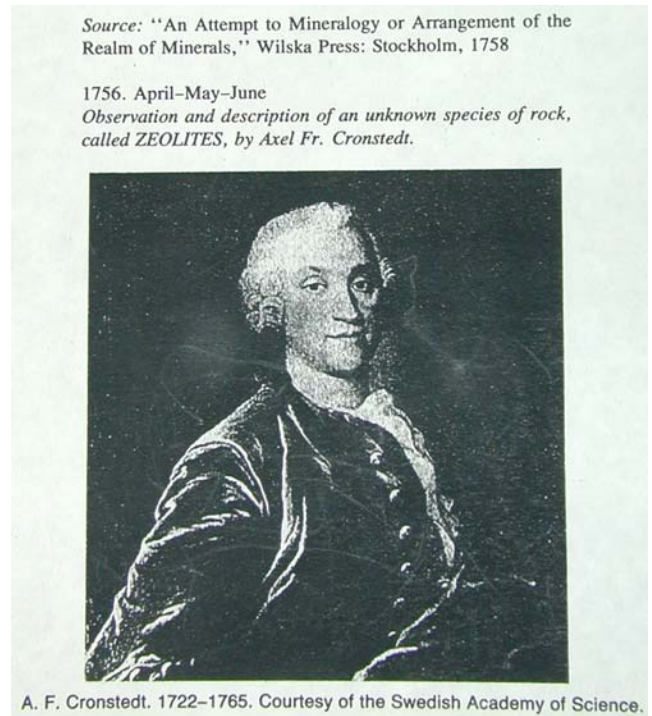


그림 3. 제올라이트를 최초로 발견하여 명명한 Cronsted의 초상화.

합성된 예가 없다. 그러나 운모의 경우에서처럼 3차원적인 폴리실리케이트의 실리콘 원자 일부가 알루미늄으로 바뀐 광물들은 지각의 65%를 차지할 정도로 매우 흔하다. 이러한 3차원적인 폴리알루미늄실리케이트 광물 중에서 대표적인 것들이 바로 화산암의 65%를 이루는 장석류(fieldspars)이다. 이를테면 우리나라에 넓게 퍼져 있는 화강암은 석영(quartz), 운모(mica), 장석(fieldspar)으로 구성되어 있다. 석영은 중성의 실리콘산화물 결정이며 운모와 장석은 각각 2차 및 3차원적인 폴리알루미늄실리케이트들이다.

이러한 장석류 중에는 분자출입이 가능한 3-10 Å 정도의 일정한 크기를 갖는 나노세공(nanopore)들이 규칙적으로 배열된 광물들이 알려져 왔는데 이러한 광물들을 제올라이트(zeolite)라 칭한다. 이러한 제올라이트는 1756년 스웨덴의 광물학자인 Cronsted (그림 3)에 의해 처음 발견되고 명명되어진 이래 수많은 광물학자들의 노력에 의해 현재 약 35종이 알려져 있다. 결정 내부에 존재하는 세공 내부에는 보통 물로 채워져 있는데 열을 가하면 세공내부에서 있는 물분자들이 대기중으로 쉽게 빠져나와 세공내부는 완전히 비게 된다. Cronsted는 제올라이트의 이러한 성질, 즉 열을 가하면 기체상의 물분자, 즉 스팀(steam)을 방출하는 현상에 착안하여 끓는 돌이라는 의미의 zeo(끓는)와 lite(광물, 돌)를 합성하여 제올라이트(zeolite)라는 명칭을 도입하였으며, 그 명칭이 오늘에 이르고 있다. 이러한 이유에서 제올라이트를 비등석(沸騰石)이라고 칭하기도 한다.

그림 4에는 제올라이트 A, ZSM-5, Zeolite-X 또는 Y, 제올라이트-L의 구조를 나타내었다. 제올라이트 A는 입구 크기가

Zeolite-A

Zeolite X or Y

ZSM-5

Zeolite L

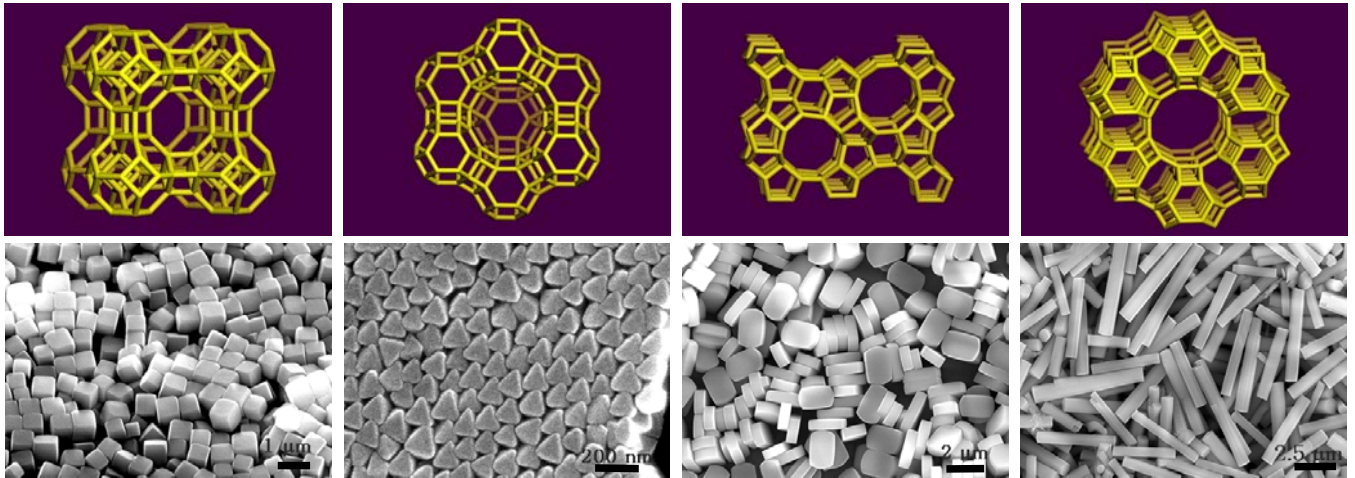


그림 4. 몇가지 대표적인 제올라이트들의 골격구조와 결정 모양.

교환된 양이온에 따라 3-5 Å이며 내부에 지름 11 Å 정도의 supercage, 또는 α-cage라 불리는 큰 공동이 있다. 실리콘과 알루미늄의 비율(Si/Al)에 따라 X (Si/Al = 1~1.5) 또는 Y (Si/Al

= 1.6~3)라 불리는 제올라이트는 입구 크기가 7.4 Å이며 내부에는 13 Å 크기의 지름을 갖는 supercage가 있다. 이러한 형태의 제올라이트를 케이지형 제올라이트라 부르기도 한다. 이에 반해서 ZSM-5와 제올라이트-L과 같은 채널형 제올라이트도 있다. ZSM-5의 경우 5.5 × 5.1 Å 크기의 채널과 5.3 × 5.6 Å 크기의 채널이 직교하고 있으며 제올라이트-L의 경우에는 직경이 7.1 Å 크기의 채널이 한 방향으로만 흐르고 있다. 이러한 나노 세공속으로는 물분자는 물론이며 커다란 양이온들의 내부공동 출입이 자유롭게 일어난다. 이러한 성질들이 제올라이트를 장석으로부터 구별짓게 하는 것이다. 사실 표면에 위치한 원자들은 내부에 위치한 원자들보다 높은 에너지를 가지고 있다. 따라서 열역학적인 면에서 보면 내부에 커다란 세공이 많이 존재하는 제올라이트들은 장석류보다 넓은 표면적을 가지고 있으므로 결국 장석류보다 불안정한 광물들이다. 실제로 제올라이트들은 오랜 세월동안 지층 속으로 지열과 압력을 받으면 장석으로 변모한다. 이러한 관점에서 “제올라이트들은 장석류 중에서 분자들의 출입이 가능한 크기의 세공을 지니고 있는 다소 불안정한 장석류의 특수 계열”이라 정의할 수 있다.

자연계에서 얻어지는 3차원적 알루미늄실리케이트 중에는 울트라마린(ultramarine)이라고 불리는 광석들도 있다. 이 광석들은 청색 또는 녹색을 띄는데 예로부터 무기 안료로 널리 사용되어 왔다. 울트라마린은 그림 5와 같이 소달라이트(sodalite)라는 3차원적 알루미늄실리케이트 골격으로 구성된 각 소달라이트 단위(sodalite unit) 속에 S_3^- 또는 S_3^- 와 S_2^- 이 함께 내포되어 있는 광물들이다. 이때 S_3^- 만 내포되어 있으면 청색을, S_3^- 와 S_2^- 이 함께 내포되어 있으면 녹색을 띤다.

제올라이트 골격구조 및 응용

제올라이트의 일반적인 골격구조는 그림 6에 나타내었다.

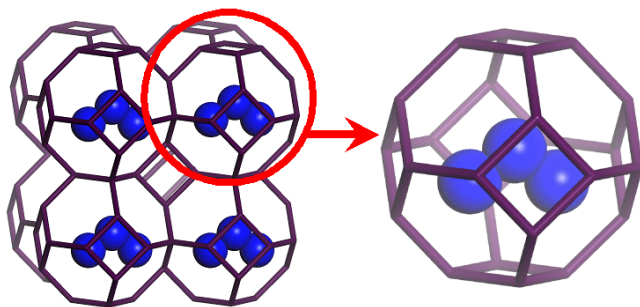
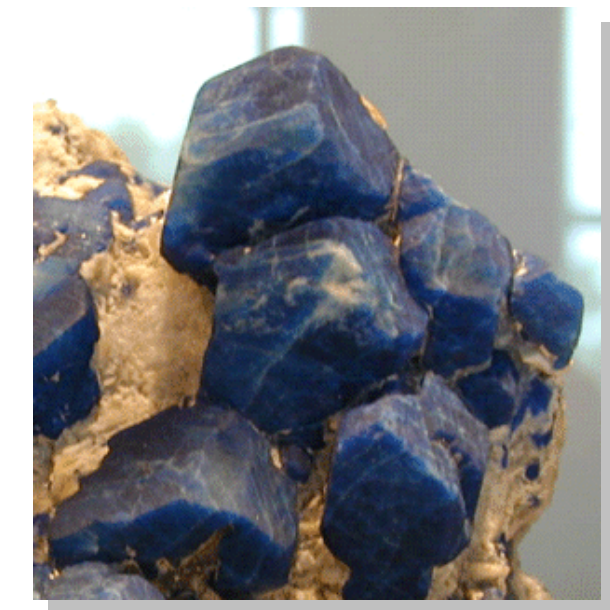


그림 5. 푸른색을 띠는 울트라마린의 사진(위)과 골격구조(아래).

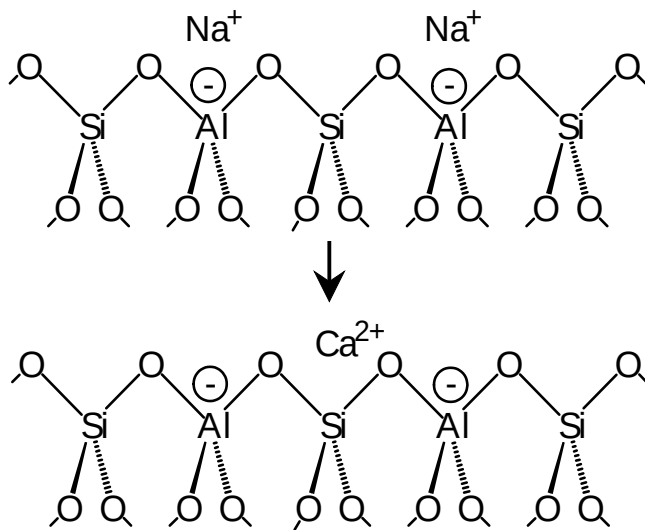


그림 6. 음전하를 띠고 있는 제올라이트 골격의 전하 상태를 위해 존재하는 2개의 Na^+ 이온들이 1개의 Ca^{2+} 이온에 의해 교환되어지는 과정.

즉 골격은 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 와 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 으로 구성된 정사면체 단위가 산소가교를 통해 연결되어 있다. 이 때 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 의 경우 Si은 +4의 형식전하를 갖는데 반하여 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 의 경우 Al은 +3의 형식전하 밖에 갖지 못하므로 Al이 있는 곳마다 음전하를 한 개씩 수용하고 있다. 따라서 전하 상쇄를 위해서 양이온들이 존재하게 되며 양이온들은 골격 내부가 아니라 세공 내부에 존재하며 나머지 공간들은 보통 물분자들로 채워져 있다. 그래서 양이온들은 세공내부에서 비교적 자유로운 이동도(mobility)를 가지고 있으며 다른 양이온들과의 이온교환도 아주 순조롭게 일어난다. 따라서 제올라이트는 탁월한 이온교환 능력을 지닌 무기 이온교환제이다.

제올라이트의 세공 내부에 존재하는 물분자들은 제올라이트수(zeolitic water)라고도 한다. 일단 가열하여 탈수된 제올라이트들은 내부의 비어있는 공동을 다시 물분자를 비롯하여 세공 입구를 통과할 수 있는 크기의 다른 작은 분자들을 흡입하여 빈공간을 메꾸려는 성향이 강하다. 이러한 현상은 격자에너지(lattice energy)를 낮추려는 자연스러운 열역학적 현상이다. 이러한 이유에서 탈수된 제올라이트는 강한 흡착제 또는 흡수제로 널리 사용된다. 특히 세공을 이루는 골격에 음전하가 퍼져 있으며 세공 내부에 양이온들이 존재하므로 세공 내부는 강한 극성을 띄고 있다. 그러므로 제올라이트 세공들은 특히 물, 암모니아와 같은 극성 분자들에 대한 친화도가 높다.

제올라이트가 갖는 규칙적으로 배열된 일정한 크기의 세공들은 분자들을 분리하는데 사용되기도 하는데 이 때문에 제올라이트를 분자체(molecular sieve)라고 부르기도 한다. 사실 제올라이트 외에도 분자체 효과를 발휘하는 물질들이 존재하므로 “분자체 = 제올라이트”라는 등식은 성립하지 않는다. 다만 제올라이트는 분자체의 부분 집합일 뿐이다.

현재 인공적으로 합성되고 구조가 밝혀진 제올라이트 종류가 대략 100 여종에 이르며 구조가 알려진 30여 종의 천연제

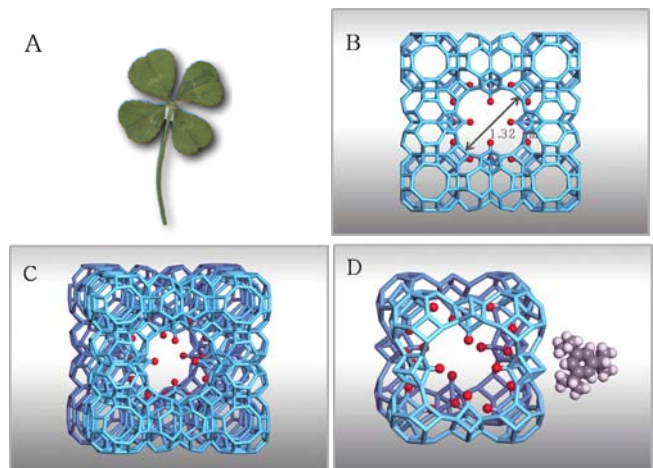


그림 7. 정면의 모습이 4잎 클로버(A)를 닮아 클로버라이트(cloverite)라 명명된 갈로포스페이트(gallophosphate)의 골격구조(B-D). D에 나타난 분자 모형은 cloverite 세공 속에 쉽게 내포되는 1,3,5-trisopropyl benzene을 의미함.

올라이트까지 합하면 알려진 구조는 대략 130여종에 이른다. 이 사실은 즉 구조와 크기가 서로 다른 다양한 나노세공이 존재함을 의미하기도 한다. 비록 엄밀한 정의에 의하면 제올라이트란 “분자출입이 가능한 세공들이 규칙적으로 분포된 3차원적인 알루미늄실리케이트 광물”이지만 지난 20여년 동안 Si을 P으로 대체한 분자체들인 AlPO_4 들을 위시해서 원래의 골격 구성원소인 Si과 Al을 다양한 원소들로 대체시킨 수없이 다양한 변종들이 합성되고 그 구조가 규명되어 왔다. 이를테면 그림 7에 나타난 클로버라이트라 불리는 분자체는 Ga과 P가 산소로 연결되어 만들어진 분자체이며 세공입구의 크기는 13.2 Å이며 내부에 30 Å 정도의 큰 공동을 가지고 있다. 이 갈로포스페이트 분자체는 특히 정면에서 볼 때 네잎클로버를 연상시킨다 하여 클로버라이트란 이름을 붙였다. 이러한 분자체들은 제오타입(zeotype)이라고 따로 분류하여 명명하기도 하지만 넓은 의미에서 이들도 제올라이트라 칭해도 무방하다. 따라서 제올라이트 골격을 이루는 물질의 다양성을 합하면 제올라이트는 매우 다양한 구조와 크기, 조성을 갖는 세공을 제공하는 물질이 된다. 이러한 골격들은 많은 경우에 반응성이 거의 없는 단순한 격벽의 역할을 하지만 조성에 따라 골격도 화학반응에 활발하게 참여하기도 하여 제올라이트를 이용한 응용에 많은 다채로움을 제공하고 있다.

초기의 광물학자들에 의해 발견된 천연제올라이트들은 주로 바위 내부에 생긴 작은 틈(vugs) 속에서 아름다운 결정 상태로 존재하였는데(그림 8) 이들은 주로 장신구로 이용되었으며 실제로 스위스나 독일산 포저사이트는 귀거리, 소매장신구(cuff link), 브로우치용 장신구 등으로 사용되었다. 즉, 초기에는 제올라이트가 과학과 기술의 관심의 대상이 되지 않는 못하였다. 그러나 1930년대 말에 이르러서 R. M. Barrer에 의해 제올라이트를 대상으로 하는 과학이 비로소 확립되기 시작하였다. 이를테면 Barrer는 차마자이트를 비롯한 천연제올라이트들의 이온교환, 탈수, 분자흡착 등의 성질들을 과학적으로 조사

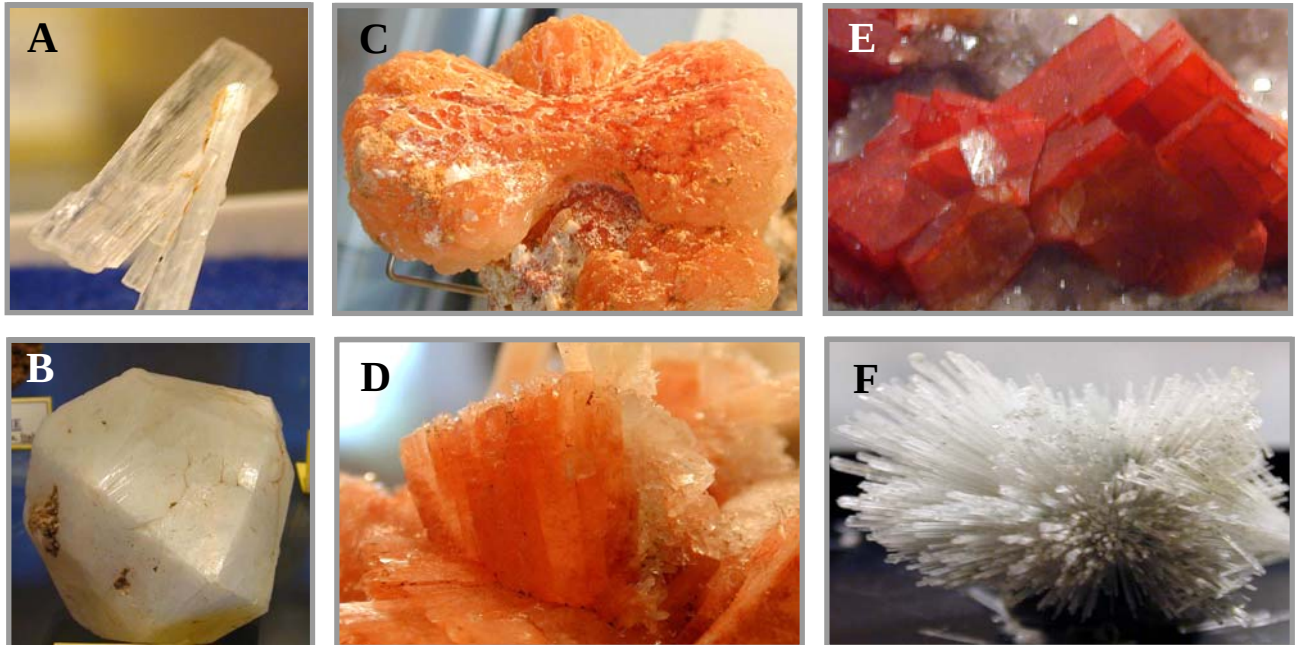


그림 8. 다양한 천연제올라이트들의 결정모습: Bikitaitite - USA(A), Analcime(B), Stilbite(C), Heulandite(D), Chabazite(E), Scolecite(F).

하였다. 그는 또한 고온($\sim 300^{\circ}\text{C}$)에서 압력반응기가 자체적으로 발생하는 고압(*autogeneous pressure*)을 이용하여 고농도의 염(salt)이 녹아있는 합성젤로부터 인공적으로 제올라이트를 합성할 수 있음을 보였다. 또한 유니온 카바이드사의 R. M. Milton은 1949년에 Barrer의 자연계를 모방한 제올라이트의 수열 합성을 계량하여 저온에서도 ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) 제올라이트의 수열 합성이 가능함을 보여서 비로소 제올라이트 합성을 상업화할 수 있는 가능성을 열었다. 이러한 Milton의 발견과 더불어 1960년에 들어서면서 제올라이트가 석유화학 산업에 있어서 중요한 크래킹 촉매로서의 활성이 높다는 사실이 밝혀짐에 따라 많은 광물화학자들이 저렴한 가격으로 제올라이트를 공급하기 위한 목적으로 지질 탐사에 박차를 가하여 도처에 매장되어 있는 천연제올라이트 탐사에 나서게 되었다. 그 결과 육지와 해저를 망라한 세계 도처에 산재되어 있는 천연제올라이트들의 종류, 매장량, 분포 등의 유일한 정보를 알아내게 되었다. 크래킹 외에도 제올라이트들은 다양한 반응의 촉매로 사용되어 왔는데 흥미로운 사실은 그림 9에 묘사한 것처럼 제올

라이트 세공크기보다 큰 반응물은 세공 내부로 들어가지 못해서 반응에 참여하지 못하고 세공 속에서 생성된 여러가지 생성물 중에서도 세공을 빠져나오는 생성물만이 최종 생성물로 얻어지는 현상이 있는데 이러한 촉매반응을 형상선택성(shape-selective) 촉매반응이라 한다.

한편 천연제올라이트를 이용하는 전통적인 방법도 여러가지가 있다. 이를테면 이탈리아 중부의 볼세나(Bolsena)라고 하는 지방에는 화산 분화구가 침몰하여 형성된 거대한 칼데라(Caldera)호가 있다. 이 호수 주변에는 약 60%의 차바자이트와 10%의 필립사이트로 구성된 천연제올라이트가 다량 매장되어 있다. 이태리인들은 중세 시대부터 천연제올라이트를 건축자재로 이용하여 왔는데 제올라이트를 이용하여 건축한 집은 제올라이트가 갖는 뛰어난 보온 효과로 말미암아 여름에는 시원하고 겨울에는 따뜻하게 지낼 수 있다. 또한 여름에는

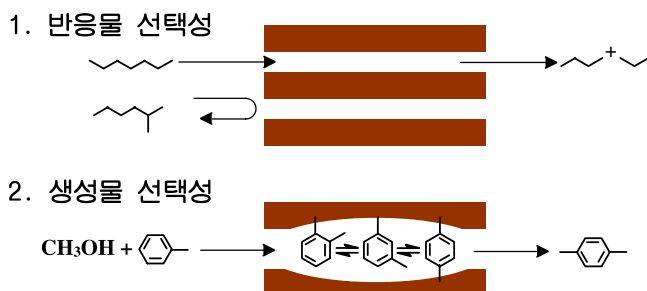


그림 9. 제올라이트의 형상선택성 촉매반응의 예.



그림 10. 이탈리아 볼세나(Bolsena) 지방의 한 천연제올라이트 채석장에서 천연제올라이트 벽돌을 채취하는 장면.

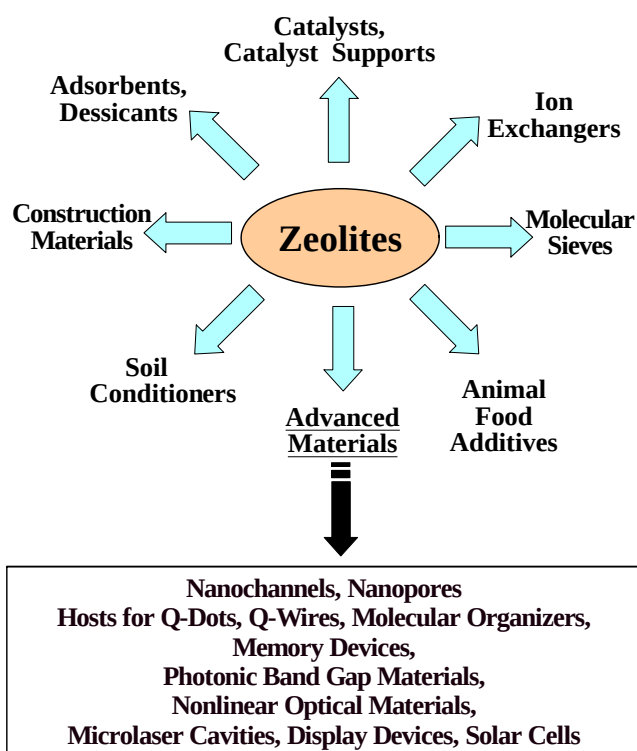


그림 11. 제올라이트의 다양한 용도.

제올라이트 벽이 습기를 흡수하여 쾌적함을 유지하고 겨울에는 오히려 함유하고 있는 습기를 방출하여 실내 습도를 높이는 효과가 있다. 볼세나 지방 도처에는 천연제올라이트를 벽돌형태로 채석하는 채석장(quarry)들이 여러 개 있는데 그림 10은 한 채석장에서 제올라이트 벽돌을 생산하는 작업광경을 보여주고 있다. 이때 생성된 제올라이트 분말은 가축의 사료에 섞어 주어 가축의 성장 발육을 촉진하기도 하며 토양에 섞어주어 발작물의 수확을 증대하는데 이용하기도 한다. 또한 중금속으로 오염된 토양주위에 매설하여 중금속이 지하수 등으로 유입되는 현상을 차단하는데도 사용되며 원자력 발전소에서 생성되는 방사능을 띤 이온들을 농축시키는데도 사용되므로 핵발전소의 운전에도 필수불가결한 물질이다. 그림 11은 위에서 언급한 다양한 응용을 정리한 것이다.

메조포러스 물질들

일반적으로 세공들은 그림 12에 나타난 바와 같이 크기에 따라 마이크로세공(micropore), 메조세공(mesopore), 매크로세공(macropore)으로 나눈다. 따라서 제올라이트는 마이크로세공 물질 즉, 마이크로포러스(microporous) 물질로 분류된다. 마이크로세공은 나름대로 유용하게 쓰이고 있으나 고분자와 같이 큰 분자들을 내포할 수 없다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 다양한 2-10 나노미터 크기의 메조세공을 갖는 메조포러스(mesoporous) 물질들이 합성되어 여러가지 용도로 응용되고

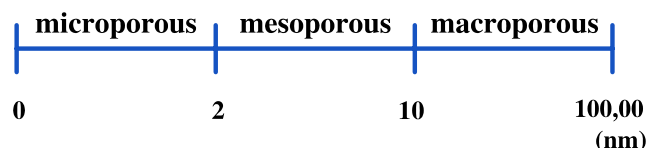


그림 12. 크기에 따른 세공의 분류.

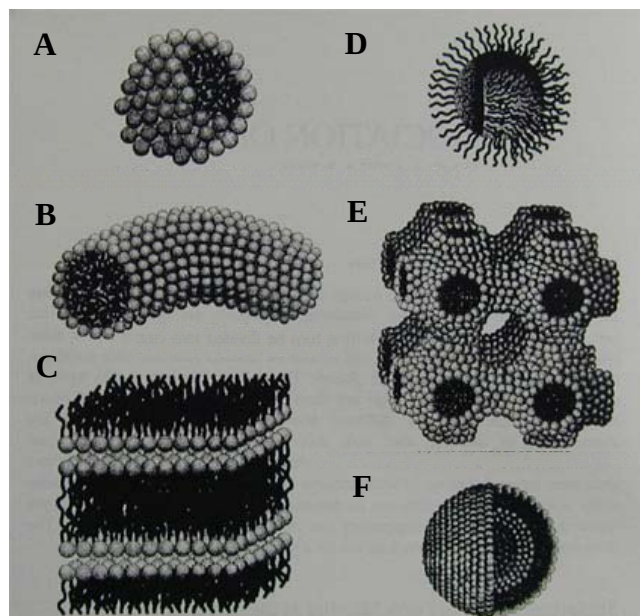


그림 13. 계면 활성제의 초분자계가 형성하는 다양한 기하학적인 구조. Spherical micelle(A), cylindrical micelle(B), lamellar phase(C), reversed micelle(D), bicontinuous structure(E), vesicle(F).

있다. 이러한 메조포러스 물질 중에 가장 대표적인 것이 메조포러스 실리카 물질들이다. 메조포러스 물질의 합성은 계면활성제가 자기조립하는 성질을 이용한다. 이를테면 계면활성제들은 그림 13과 같이 농도와 계면활성제, 용매의 종류에 따라 다양한 형태로 자기조립하여 초분자어레이(supramolecular array)를 형성한다. 보통 수용액에서는 극성부분이 외부로 향한 초분자어레이를 형성하는데 이러한 극성 표면 위에 이를테면 산성조건에서 tetramethyl orthosilicate(TEOS)와 같은 실리카 전구체(precursor)를 축합시켜 메조포러스 실리카 물질을 형성한다(그림 14). 이 때 실리카 골격은 제올라이트와는 달리 결정성이 없다. 내부에 남아 있는 계면활성제 주형은 후처리를 통해 제거하여 2-10 나노미터 크기의 메조 세공이 규칙적으로 분포된 메조포러스 실리카를 얻는다.

이러한 메조포러스 실리카는 Mobil사의 J.S. Beck등에 의해 발표된 alkylbenzene sulfonate계 계면활성제를 사용한 MCM-계열 메조포러스 실리카가 있고 University California at Santa Babara의 G. Stucky 연구진에 의해 발표된 poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol), (EO_n-PO_m-EO_n)형 고분자계열 계면활성제를 이용한 SBA계 메조포러스 실리카가 있다. 흥미로운 사실은 MCM계 메조포러스 실리카는 벽이 얇고 나노채널간의 네트워킹이 없으나 SBA계 메조포러스

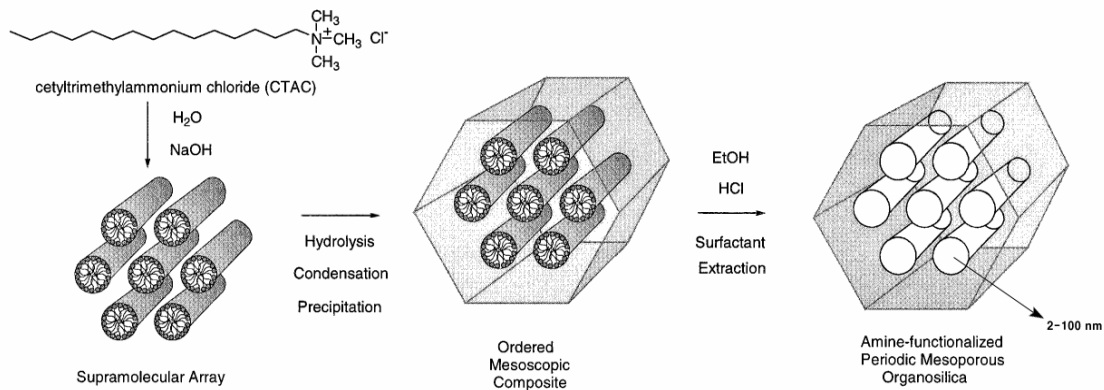


그림 14. CTAC(cetyltrimethylammonium chloride)를 이용하여 메조포러스 실리카를 제조하는 과정.

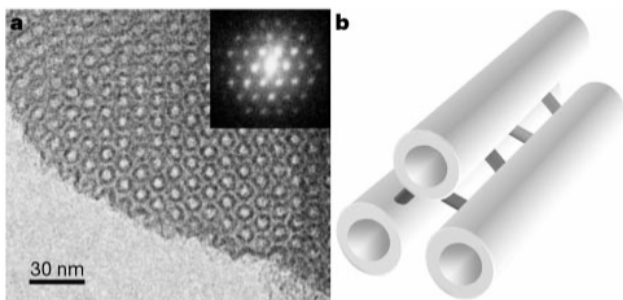


그림 15. SBA계 메조포러스 실리카를 주형으로 사용하여 생성한 메조포러스탄소의 TEM 이미지(a)와 세공구조(b) (Nature **412**, 169 (2001)).

실리카는 벽이 두꺼워서 열에 더 잘 견디며 나노채널간에 작은 채널들이 있어서 이 작은 채널들을 통해 넓은 채널 안에 있는 분자들이 인접한 채널로 이동할 수도 있다.

나노포러스 실리카를 주형으로 사용하여 다른 여러가지 메조포러스 물질을 만들기도 하는데 이를테면 KAIST의 유룡 교수 연구진은 SBA계 메조포러스 실리카 내부에 설탕이나 다른 고분자 전구체를 내포시킨 후 탄화시키고 이어서 원래 골격을 이루던 실리카를 강알칼리나 HF로 녹여내어 메조포러스 탄소계 물질들을 제조하는 방법을 개발하여 (그림 15) 많은 주목을 받았다 (Nature **412**, 169 (2001)). 한편 O. Terasaki 등은 유기실리콘 화합물을 이용하여 골격이 유기분자인 결정성을 갖는 유-무기 복합 메조포러스 물질을 합성하여 (그림 16) 다양한 유-무기 복합 메조포러스 물질을 만들 수 있는 가능성을 제시하였다 (Nature **416**, 304 (2002)). 이처럼 현재 다양한 나노포러스 물질의 개발과 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 골격 물질의 비결정성에 기인하는 열적 안정성의 부재, 이온교환 능력의 부재 등에 의한 단점으로 말미암아 아직 제올라이트 만큼 다양하게 활용되지는 않고 있다.

첨단소재로서의 제올라이트

바야흐로 나노과학기술 시대의 도래와 더불어 최근 들어 제올라이트가 소지한 나노채널, 나노공동을 이용해서 제올라이트

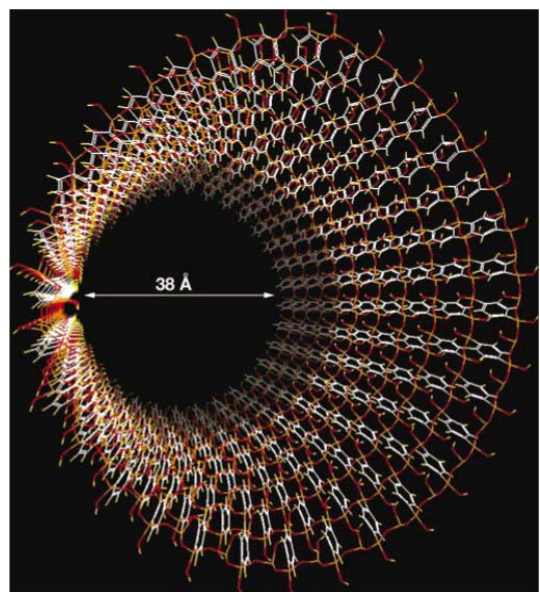


그림 16. 결정성 유-무기 복합 메조포러스 물질(Nature **416**, 304 (2002)).

트를 첨단소재로 사용하고자 하는 노력이 경주되고 있다. 이를테면 최근에 양자점(quantum dot), 양자선(quantum wire)과 같은 나노반도체 입자들을 균일한 모양과 크기로 제조하고 이들이 발현하는 특이한 성질을 이용하려는 노력이 과학계에 센 세이션을 일으키고 있다. 여기서 주목해야 할 사실은 이러한 양자점이나 양자선들이 매우 불안정하여 쉽게 분해되거나 뭉쳐서 커지는 현상이 있다. 또한 양자점과 양자선을 규칙적으로 배열하여야만 여러가지 재현성이 높은 디바이스를 만들 수 있으나 이러한 미세입자를 규칙적으로 배열하고 또한 네트워크를 갖게 하기는 현 단계로서는 거의 불가능한 수준에 있다. 하지만 제올라이트 나노세공과 나노채널 속에 양자점과 양자선을 내포시키면 제올라이트 골격이 제공하는 규칙적인 크기와 모양으로 인해 생성된 양자점 또는 양자선의 크기와 모양이 일정하게 될 수 밖에 없으며 또한 생성된 양자점과 양자선은 부도체인 제올라이트 골격을 사이에 두고 자동적으로 규칙적인 배열을 하게 되어 균일한 모양과 크기를 갖는 양자점 및

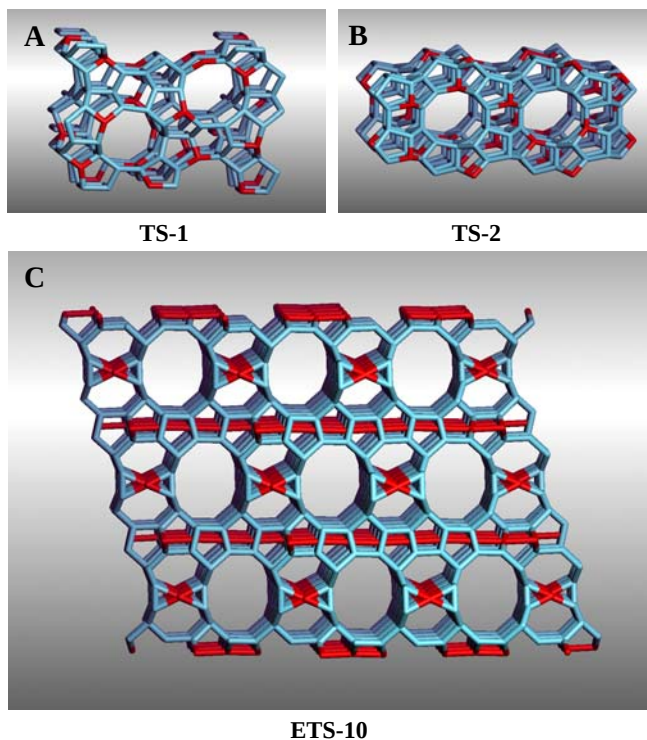


그림 17. 실리카 골격(하늘색)에 TiO_2 양자점 또는 양자선(빨강색)이 내포된 제올라이트: TS-1(A), TS-2(B), and ETS-10(C).

양자선이 규칙적으로 배열된 양자점 또는 양자선 어레이를 생성할 수 있게 된다. 이러한 특성을 적절히 응용하면 획기적인 성질을 갖는 양자점 또는 양자선을 이용한 다양한 디바이스를 생성할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

같은 맥락에서 제올라이트 골격이 실리카로 구성되어 있고 군데 군데 실리콘 원자가 타이타늄 원자로 치환된 TS-1, TS-2 제올라이트는 골격 내에 일종의 wide bandgap TiO_2 양자점이 내포된 제올라이트로 간주될 수 있으며 (그림 17A, B) SiO_2 골격에 규칙적으로 직교하는 TiO_2 분자선이 내포된 ETS-10과 같은 제올라이트는 (그림 17C) wide bandgap 양자선이 내포된 제올라이트라 생각해 볼 수 있다. 세공 속에 빛에 민감하고 감응하여 가역적으로 색이 변하는 다양한 분자들을 내포시킨 제올라이트 필름을 이용하여 초고집적도 광메모리 디바이스를 제작하는 연구도 관심을 받고 있다. 최근에 본

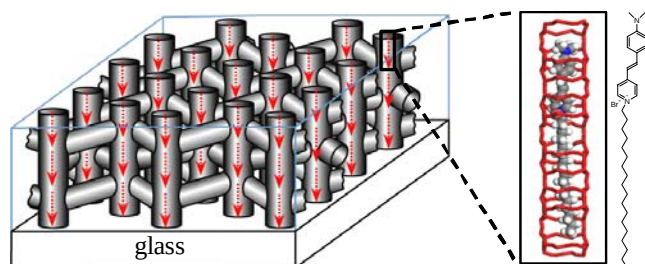


그림 18. 나노채널이 수직방향으로 배향된 제올라이트 필름에 비선형광학 분자인 hemicyanine이 일정한 배향으로 내포된 비선형광학 필름.

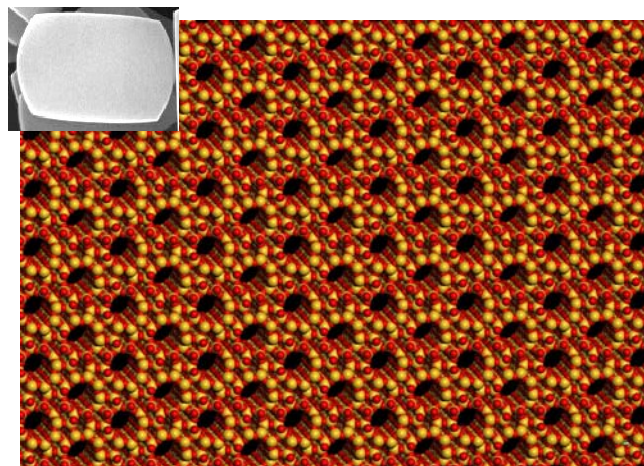


그림 19. 한 개의 실리카라이트 결정에 존재하는 수많은 나노세공($5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$)들.

연구실은 본교 물리과 이범구, 김도석 교수 연구실과 협력하여 수직방향으로 나노채널이 일정하게 정렬된 제올라이트 필름을 만든 후 나노채널 속에 일정한 배향으로 비선형광학 (nonlinear optical) 분자를 내포시켜 (그림 18) 2차비선형 광학 계수가 매우 높은 유-무기 복합 비선형광학필름을 생성하는 방법을 개발하기도 하였다(J. Am. Chem. Soc. **126**, 673 (2004)).

한편 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 크기를 갖는 한 개의 제올라이트 A 결정은 10^9 개의 1 nm 크기의 직경을 갖는 나노세공을 가지고 $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 크기의 실리카라이트 결정은 직경 0.54 nm 길이 500 nm 를 갖는 2×10^6 개의 나노채널을 지니고 있다 (그림 19). 따라서 1개의 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 크기의 제올라이트 A를 기판(substrate) 위에 부착시킴은 곧 규칙적으로 분포되고 1 nm 크기의 직경을 갖는 균일한 모양과 크기의 나노세공 10억개를 동시에 부착시킴을 의미하고 $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 크기의 실리카라이트 결정 하나를 기판에 부착시킴은 곧 일정한 간격으로 분포된 직경 0.54 nm 길이 500 nm 크기의 균일한 모양과 크기를 갖는 나노채널 2백만개를 동시에 일정한 배향으로 부착시킴을 의미한다. 마찬가지로 이러한 나노세공과 나노채널에 각각 양자점 또는 양자선을 내포시킨 제올

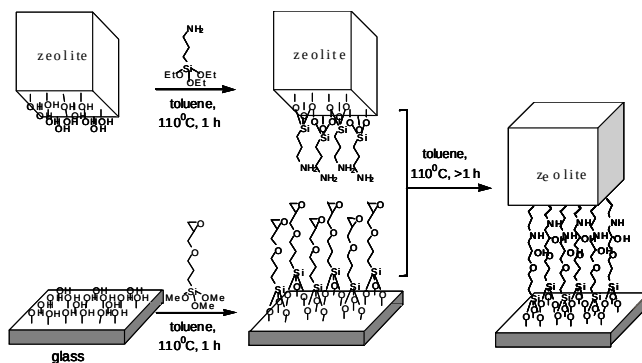


그림 20. 제올라이트 결정 표면에 아민기를 부착시키고 유리판에 에폭시기를 부착시킨 후 말단 기능기간의 결합반응을 통해서 마이크로 크기의 제올라이트 결정을 유리판에 부착시키는 방법.

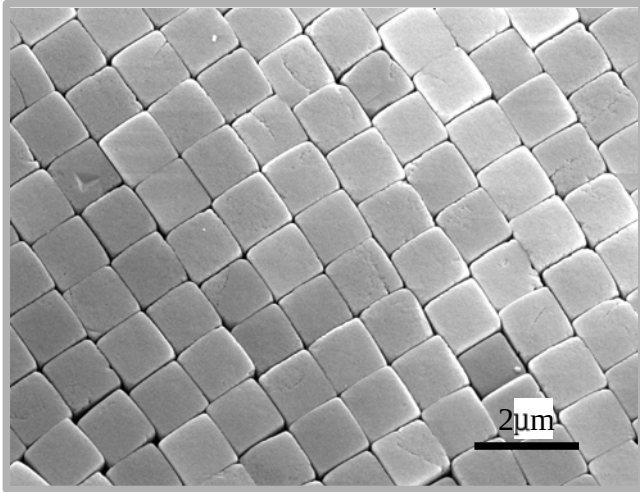


그림 21. 그림 20의 방법에 의해 형성된 제올라이트-A 단층막.

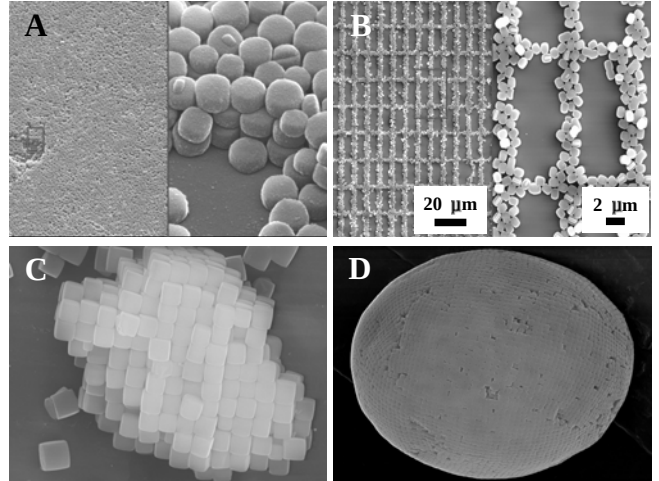


그림 22. 3층으로 적층시킨 제올라이트 박막(A), 마이크로 패턴된 제올라이트 박막(B), 3차원적으로 부착시킨 제올라이트 초결정(C & D)의 SEM 이미지.

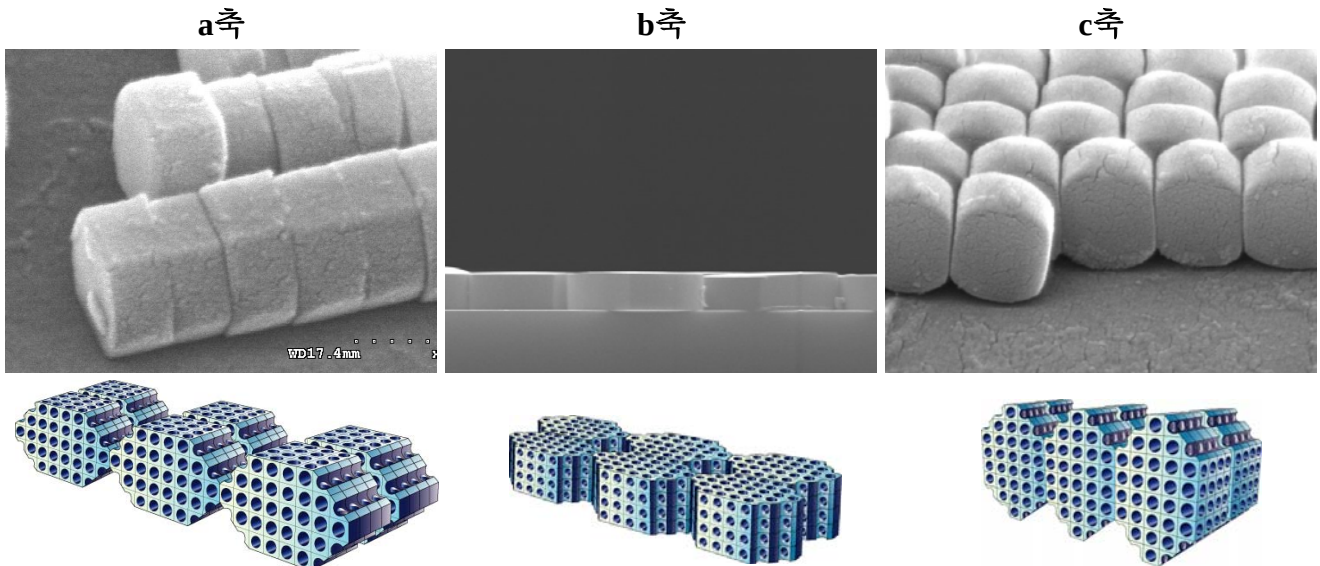


그림 23. 합성과 동시에 자발적으로 a축, b축, c축으로 배향되어 정렬된 제올라이트 어레이.

라이트 A 또는 실리카라이트 결정 하나씩을 기판에 부착시키는 일은 곧 일정한 크기 및 모양을 갖는 각각 10억개 및 2백만개의 양자점 및 양자선을 일정한 배향으로 정렬하여 부착시키는 것을 의미한다. 이러한 관점에서 본 연구진은 분자끈을 통해 마이크로 크기의 제올라이트 결정들을 한 방향으로 정렬하여 부착시키는 방법을 개발하였다.

이를테면 그림 20과 같이 어떤 기능이 달린 분자 다수를 제올라이트 결정 표면에 부착시키고 그리고 유리판 위에 위 기능기와 반응하여 연결되는 또 다른 종류의 기능이 달린 분자를 부착시킨 후 표면 처리된 두 물질(제올라이트 결정과 유리)을 반응시켜 양쪽 기능을 연결시키면 자동적으로 마이크로 크기의 제올라이트 결정이 유리판 위에 부착되게 된다. 이 때 흥미로운 사실은 그림 21과 같이 제올라이트 결정들이 스스로 밀집하여 정렬하며 또한 부착된 제올라이트 결정

들의 한 축 방향이 동일하게 배향한다는 점이다. 이와 같은 방법을 반복하면 제올라이트 결정들을 여러 층 쌓아 올릴 수 있으며 (그림 22A), 마이크로 패턴을 통해 특정 부위에만 제올라이트 단층막을 입힐 수 있다 (그림 22B). 또한 3차원적인 자기 조립방법을 이용해 여러가지 형태의 초결정(수퍼크리스탈)을 형성할 수도 있다 (그림 22C, D). 이리하여 형성된 초결정들은 photonic bandgap 물질로서의 응용도 기대되고 있다. 또한 본 연구진은 최근에 제올라이트 결정들을 합성과 동시에 유리판 위에 정렬시키고 더 나아가 결정들의 배향을 특정 방향으로 정렬시키는 방법을 개발하기도 하였다 (그림 23, Science **301**, 818 (2003)). 위와 같은 방법들을 이용하여 여러가지 양자점 또는 양자선을 내포시킨 제올라이트를 박막 또는 3차원적으로 정렬시킨 제올라이트 박막 및 초결정의 응용이 기대된다.