

메조포러스 물질의 합성 및 응용

강정필 · 김성태 · 김현석 · 권용구

1. 서론

균일한 크기의 미세 기공이 규칙적으로 배열되어 있는 다공성 분자체 물질 (porous molecular sieve materials)은 분자 단계의 물질들을 선택적으로 분리 흡착할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 이를 이용하여 다양한 화학 반응의 촉매 및 촉매의 담체로서 널리 사용되어 왔다. 미세 기공 물질은 IUPAC 정의에 따르면 세공의 크기에 따라 기공의 직경이 1.5 nm

미만인 마이크로포러스 물질 (microporous materials), 1.5 nm 이상 50 nm 미만의 메조포러스 물질 (mesoporous materials), 그리고 50 nm 이상의 매크로포러스 물질 (macroporous materials)로 나누어진다.¹ 이들 세공 물질들의 대표적인 예로서는 마이크로포러스 제올라이트 (zeolites)를 들 수 있는데, 세공 벽의 조성 및 세공의 구조를 제어하기가 힘들며, 나노미터 단위의 거대 분자들의 반응이나 흡착 실험에 사용할 수 없는 단점이 있다.^{2,3} 최근 들어 이들 재



강정필

2003 인하대학교 화공고분자
생물공학부 (공학사)
2003~
현재 인하대학교 고분자신소재공학과
석사과정



김현석

2004 인하대학교 화공고분자
생물공학부 (공학사)
2004~
현재 인하대학교 고분자신소재공학과
석사과정



김성태

2004 인하대학교 화공고분자
생물공학부 (공학사)
2004~
현재 인하대학교 고분자신소재공학과
석사과정



권용구

1988 서울대학교 섬유공학과 (공학사)
1990 서울대학교 섬유공학과 (공학석사)
1991~
1992 한국과학기술연구원 위촉연구원
1992~ Case Western Reserve
1996 University (박사)
1996~ Oak Ridge National Lab.
1999 (박사후 연구원)
1999~ Toyota Inst. Tech.
2000 (방문연구원)
2000~ 인하대학교 고분자신소재공학과
현재 조교수

Synthesis and Applications of Mesoporous Materials

인하대학교 고분자신소재공학과 (Jung Pil Kang, Sung Tae Kim, Hyun Seok Kim, and Yong Ku Kwon, Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-Dong, Nam-Gu, Incheon 402-751, Korea) e-mail: ykkwon@inha.ac.kr

료의 단점을 개선하기 위해 나노미터 크기의 세공을 가진 분자체 물질의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이러한 노력의 결과로서 1992년 Mobil사의 연구진에 의해 M41S군이라고 명명된 메조포러스 물질들이 합성되었다.^{4,5} 이들 물질들은 나노미터크기의 균일한 세공을 가지며, $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이상의 큰 표면적을 이용하여 거대 분자들의 반응의 촉매로서 이용 가능할 뿐만 아니라, 전자 및 광학용 기반 재료, 수소저장 및 에너지 재료, 정밀화학용 재료, 의료용 재료 등의 용도에 응용이 활발히 모색되고 있다.^{6,7} 메조포러스 물질은 기공의 크기가 나노미터의 범주에 해당되어 나노포러스 물질 (nanoporous materials) 이라고도 명명되며, 세공의 크기 및 구조를 주형물질 (molecular templates)인 이온성 및 비이온성 계면활성제 (ionic or nonionic surfactants)의 선택에 따라 비교적 용이하게 조절할 수 있는 장점이 있기 때문에 M41S의 합성 이래로 획기적인 발전을 거듭해오며 나노 소재 기술의 핵심으로서 학계나 산업계에서 각광을 받고 있다.⁸⁻¹⁰ 본고에서는 메조포러스 물질의 합성 및 응용에 대한 간략한 소개를 통해 이들 재료에 대한 이해의 폭을 넓히고자 한다.

2. 메조포러스물질의 제조

2.1 자기조립 주형물질 (self-assembling templates)

메조포러스 물질은 이온성 및 비이온성 계면활성제를 구조 유도 물질 (structure directing agent) 로서 이용하고, 외벽 (framework)의 구성을 위하여 원료물질 (source materials)인 무기물을 첨가하여 계면활성제와 원료물질과의 2차결합에 의하여 유기-무기 자기 조립 구조 (organic-inorganic self-assembly)를 형성하여 제조한다.^{4,5} 최근 나노미터크기의 무기화합물로부터 유도된 나노입자 및 나노구조블록을 이용하여 이들 분자들 간의 축합반응을 통하거나, 주형물질의 투입을 통한 나노구조가 발표된 바 있으나¹³ 대부분의 메조포러스 물질의 합성은 전자의 반응경로를 통하여 제조된다. 최근 메조포러스 재료의 수열안정성 및 내알칼리성을 개선하기 위하여 외벽의 구조를 무기물이 아닌 유기물화하거나,¹⁴ 유기물과 무기물과의 복합구조로 대체하는 연구가 보고되었다.¹⁵⁻¹⁷ 메조구조체 (mesostructured materials)를 제조할 때 고려하여야 사항

으로서 친수성 및 소수성기로 이루어진 주형물질의 용액내에서의 미세 상 구조와 무기물의 반응도 (reactivity)를 들 수 있다.^{18,19} 무기물의 반응도가 클 경우, 주형물질의 자기조립 구조의 질서도가 중요하며, 무기물의 축합 반응 속도가 낮을 경우 무기물과 주형물질 간의 상호인력이 구조형성에 있어서 중요하다.

메조포러스 물질의 구조는 주형물질의 용액내 구조와 밀접한 관련이 있기 때문에 주형물질의 구조 및 구조제어는 메조구조체의 모폴로지를 결정하는데 매우 중요하다. 메조구조체의 제조시 사용되는 주형물질로는 크게 이온성 및 비이온성 계면활성제 등의 양친화성 분자계,^{8,20,21} 덴드리머 등의 고분자계,^{22,23} 그리고 폴리스타이렌 나노입자 등을²⁴ 이용하는 콜로이드계 등을 들 수 있다. 양친화성 분자계의 용액내의 마이셀 구조는 친수성·소수성 분자들의 상대적인 크기와 분자간 인력 및 반발력, 엔트로피 인력에 따라 결정되며 용액 내 임계미셀 농도 (critical micelle concentration) 이상에서 지방족 액정상 (lyotropic liquid crystalline phase)에서 볼 수 있는 다양한 형태의 마이셀 구조로 자기 조립된다 (그림 1). 마이셀 구조의 모폴로지는 크게 구형 (spheres), 원통형 (columns) 및 라멜라형 (lamellae)으로 대별할 수 있으나 이외에도 구멍을 가진 라

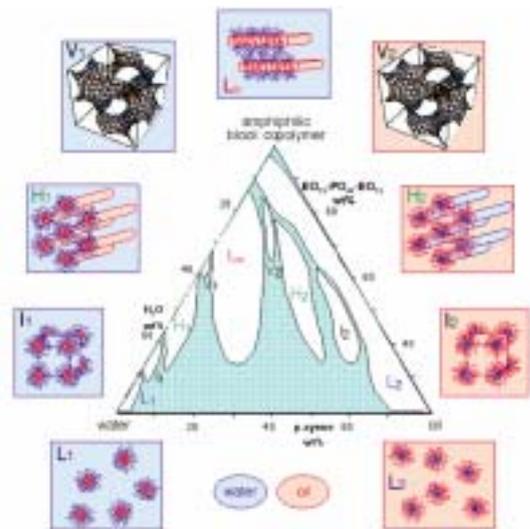


그림 1. 블록공중합체 [poly(ethylene oxide)-*b*-poly(phenylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) (EO₁₉PO₄₃EO₁₉, 숫자는 몰수)]/water/p-xylene 혼합계의 25 °C 상거동.

멜라형 (perforated lamellae), 변조형의 라멜라형 (modulated lamellae), 상호 연속상의 자이로이드형 (gyroid)의 형태로 좀 더 세분화 될 수 있다.²⁵⁻²⁸

2.1.1 양친화성 분자계

① 쌓음 지수 (packing parameter, *g*)

양친화성 분자의 친수성 및 소수성 블록의 상대적인 크기에 따라서 마이셀 구조의 모폴로지가 변화한다. Israelachvili 등은 계면활성제의 극성 분자의 면적과 비극성 분자의 부피비에 따라 마이셀의 구조가 변한다는 것을 제안하였다. 비극성 또는 소수성기의 입체 장애 (steric hindrance) 효과에 의한 기여도는 비극성 분자들로 이루어진 부피 (*V*)와 분자길이 (*L*)의 비 (*V/L*)로 표시될 수 있으며, 극성분자의 유효면적 (*a₀*)과의 비를 통하여 마이셀 구조의 모폴로지와 연결될 수 있다. Huo 등은 쌓음지수, *g*(*v/a₀l*)와 계면활성제-무기물 복합구조의 모폴로지와의 관계를 조사하였으며 계면활성제-무기물 복합구조의 모폴로지는 계면활성제의 용액내 마이셀 구조와 같음을 증명하였고, 이는 쌓음지수 *g*에 의하여 계면활성제-무기물 복합구조의 모폴로지를 결정할 수 있음을 알려준다 (그림 2).²⁶ 예로서 실리카 메조포러스 구조에서는 *g* 값의 증가는 마이셀 구조의 곡률 (curvature)의 감소를 가져와 cubic (*Pm3n*), hexagonal (*P6m*), bicontinuous cubic (*Ia3d*), lamellar상으로

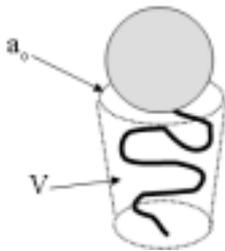


그림 2. 양친화성 분자의 개략도.

표 1. 쌓음지수, *g*와 마이셀 모폴로지와의 관계

<i>g</i> , packing parameter	micelle structure	examples
< 0.33	sphere	single chain lipids with a large polar head (soap or ionic detergent)
0.33~0.5	cylinder	single chain lipids with a small polar head (soap or ionic detergent)
0.5~1	bilayer (vesicle)	double chain lipids
1~2	bilayer (membrane)	"
2~3	inverse cylinder	double chain lipids with a small polar head
> 3	inverse sphere	double chain lipids with a small polar head

의 전이를 보여준다 (표 1).

② 전하 밀도 균형법 (charge density matching)

계면활성제와 무기물의 자기 조립 구조의 형성은 계면활성제와 무기물과의 정전기적인력 (electrostatic interaction)에 의하여 좌우된다. 이온성 계면활성제로부터의 자기 조립 구조의 가장 간단한 예로는 계면활성제와 무기물의 전하가 반대의 경우이다 (S^+I^- 또는 S^-I^+ , *S*는 계면활성제, *I*는 무기물을 지칭). 이 경우 다른 매개이온의 도움 없이 두 반응종들의 직접반응에 의하여 계면활성제와 무기물의 자기 조립 구조가 제조된다. 계면활성제와 무기물의 자기 조립 구조는 산성 및 알칼리 조건하에서 매개이온의 도움을 통하여 제조된다.

산성 반응조건에서는 Cl^- 및 Br^- 등의 할로젠 음이온의 존재하에 $S^+X^-I^+$ 반응경로 (X^- 는 할로젠 음이온)를 통하여 합성되고, 염기성 반응조건에서는 Na^+ 및 K^+ 등의 금속 양이온의 존재하에 $S^-M^+I^-$ 반응경로 (M^+ 는 금속 양이온)를 통하여 합성된다.^{30,31} 또한 최근에는 양친화성 블록공중합체 등 비이온 계면활성제를 이용하여 외벽의 두께를 두텁게 하여 메조포러스 재료의 내수열성을 개선한 예가 보고된 바 있는데, 이 경우 중성 반응 조건에서 S^0I^0 의 반응경로를 통하여 자기 조립 구조가 합성되고, 산성 반응 조건에서는 $S^0H^+X^-I^+$ 의 반응경로를 통하여 자기 조립 구조가 합성된다.^{32,33} 전하밀도 균형법에 의한 계면활성제와 무기물과의 반응경로를 요약하면 그림 3과 같다.

2.1.2 고분자 및 기타 주형 물질

덴드리머 (dendrimer) 분자의 구형 구조를 구조단위 (building block)으로 이용하여 실리카 분자와의 회합을 통하여 촉매나 기공을 가진 분리막 등을 제조할 수 있다.^{22,23} 또한 폴리스타이렌 등의 고분

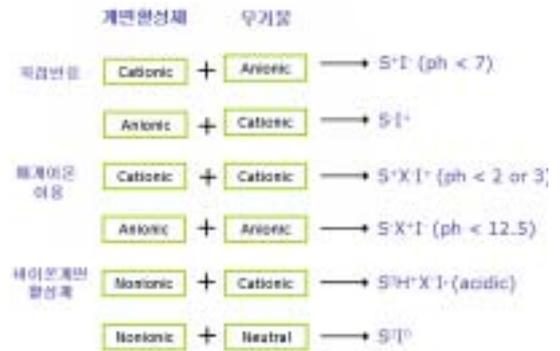


그림 3. 유기-무기 자기 조립 구조체 합성의 반응경로.

자 나노입자를 주형물질로 이용하여 메조 구조체를 합성할 수 있다.²⁴ 생물분자, 즉 단백질 및 바이러스, 박테리아 등도 메조구조체의 주형물질로 사용될 수 있다. 예를 들면 tobacco mosaic virus, 오징어류의 chitin 등을 이용하여 실리카 구조의 주형물질 및 생물분자/무기물 하이브리드를 이룬다는 것이 보고된 적이 있다.³⁴⁻³⁹

2.2 반응 메커니즘

실리카 메조포러스 물질은 alkyltrimethylammonium halides 등의 계면활성제를 구조 유도 물질로서 이용하고 tetraethylorthosilicate (TEOS), Ludox 등의 실리카 원료 물질과 산 또는 염기 등의 촉매 하에서 수열 반응을 통해 고체 분말 또는 필름 형태로 합성되며, 이를 500 °C 이상의 고온에서 소성 (calcination) 하여 계면활성제 등 유기 분자들을 제거한 뒤 다공성 메조포러스 물질을 얻는다. 계면활성제 등 유기 분자와 무기 물질은 상호 분자간의 인력에 의해 지방족 액정상 구조와 유사한 유기-무기 자기 조립 구조를 이루며, 이 복합 구조의 모폴로지에 따라 세공의 구조가 결정된다.^{4,5} 유기-무기 자기 조립 구조의 합성 메커니즘에 대해 제안된 모델 중에서 대표적인 예를 간략히 설명하면 다음과 같다.

2.2.1 액정 주형 메커니즘 (liquid crystalline templating mechanism)

유기-무기 분자들의 자기 조립 구조의 합성 메커니즘은 우선 Mobil 연구진에 의해 M41S의 합성 경로로서 제안된 액정 주형 메커니즘 (liquid crystalline templating mechanism)을 들 수 있다.^{4,5} 이 모델에서는 무기 음이온이 계면활성제의 마이셀 액정 구조의 코로나 영역에 존재하는 극성 머리 부분과 결합하여 반응이 진행되는 과정 (경로 1)과, 계면활성제의 극성 분자와 무기 음이온이 정전기적 인력에 의한 물리적 결합을 이뤄 유기-무기 자기 조립형 액정 구조를 형성하게 하는 과정 (경로 2)을 설명하고 있다 (그림 4).^{4,5} 그러나 M41S 합성에서 계면활성제의 농도는 액정 상 구조를 형성할 수 있을 정도로 높지 않기 때문에 경로 1의 합성 과정은 실제로는 가능하지 않다고 알려져 있다.⁴⁰

2.2.2 협동 자기 조립 메커니즘 (cooperative self-assembly mechanism)

UC Santa Barbara의 Stucky 그룹에서는 경로 2의 반응과정을 보완하여 유기-무기 분자들간의 협동 모델 (cooperative self-assembly model)을 제안하였다.⁴¹ 이 모델에서는 계면활성제의 극성 머리

분자와 무기 음이온 분자들간의 인력, 즉 유기-유기 분자, 유기-무기분자 및 무기-무기 분자사이의 인력에 의한 물리적 결합을 통해 유기-무기분자의 층이 교대로 배치된 라멜라 판상 구조 (lamellar layered structure)를 이루고, 무기 음이온들 간의 축합반응 (polycondensation)이 진행됨에 따라 육방정 원통 구조 (hexagonal columnar mesostructure)로 전환되어 나감을 제안하였다 (그림 5).

2.2.3 접힘 층 메커니즘 (folding sheet mechanism)

합성 초기부터 층상 구조물이 형성된 다음에 이로부터 MCM-41 구조가 형성된다는 이론으로 반응 초기에 계면활성제와 실리케이트의 복합 층상 구조가 형성되고 점차로 이 구조 내부에서 실리케이트의 축합반응이 진행되어 감에 따라 실리카 층간이

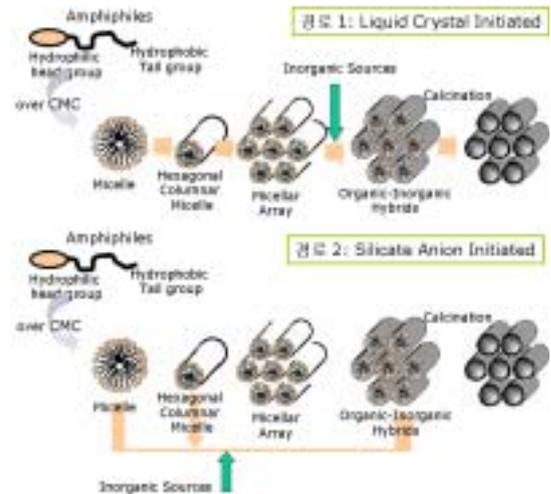


그림 4. Liquid crystal templating mechanism.

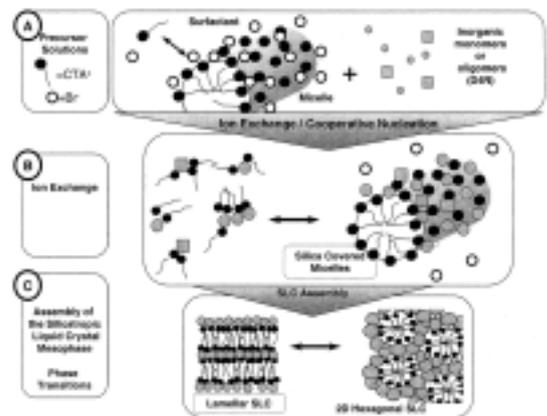


그림 5. Cooperative self-assembly mechanism.⁴²

규칙적으로 가교되어 벌집구조를 형성한다는 것이다 (그림 6). 즉, 계면 활성제가 이온교환에 의해 층간에 삽입되고 층을 이루는 수열반응 하에서 접힘으로써 MCM-41과 비슷한 구조를 얻는다는 것이다. 예로 FSM-16은 카네마이트라는 실리카 층상물질을 실리카 원료로 사용한다.⁴²

2.2.4 혼성 전해질 메커니즘 (hybrid electrolyte mechanism)

최근 Zana 등이 fluorescence 방법을 이용하여 제안한 hybrid electrolyte model에서는 양이온성 계면 활성제 $C_{16}TMA^+Br^-$ 과 실리케이트 음이온과의 반응 과정중 반응중간 (stage c)에서 silica의 prepolymers가 형성이 되어 이들 prepolymers와 $C_{16}TMA^+$ 과의 회합을 통하여 메조구조의 유기-무기 자기조립 구조가 성립됨을 제안하였다 (그림 7).⁴²

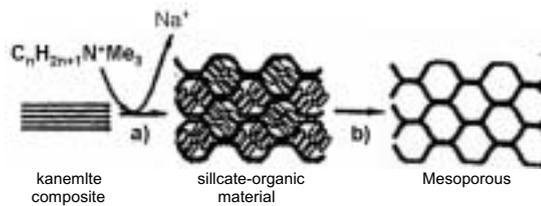


그림 6. 실리케이트 층상의 접힘. (a) 이온 교환, (b) 소성 처리.⁴³

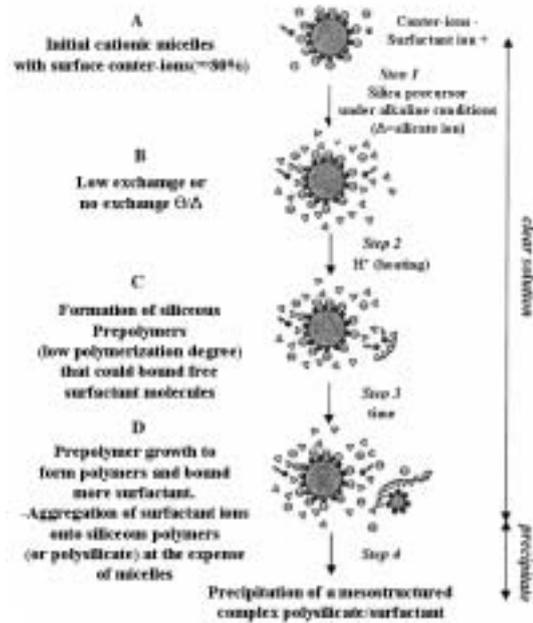


그림 7. Hybrid electrolyte mechanism.⁴²

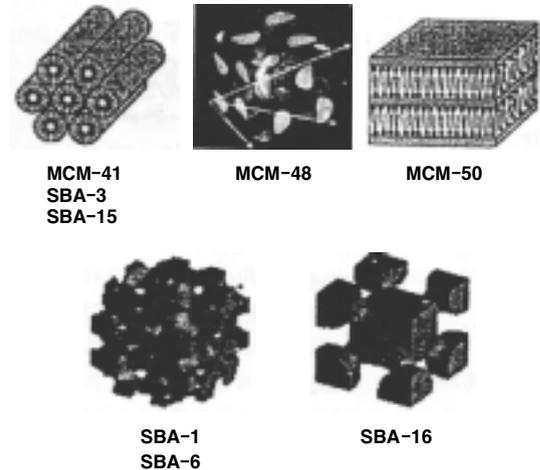


그림 8. 다양한 모폴로지를 가지는 메조포러스 물질.¹⁶

2.3 메조포러스 물질의 합성에 (그림 8)

2.3.1 M41S series

반응 경로 (S^+I^-)에 의해 주로 합성되며, 산 촉매 (HCl, HNO_3) 존재 하에서도 (pH2) 합성된다. 후자의 경우 무기 실리케이트 (silicates) 이온은 양이온성을 띠게 되며, 양이온성 암모늄 계면활성제와 산으로부터의 할라이드 (halide) 음이온을 매개로 하여 결합하여 유기-무기 초분자 구조를 이룬다. 세공 외벽은 비정질 구조를 가지며 소성 과정에 의해 다소의 구조 수축이 일어나며 (MCM-41, 48), 내열성이 좋은 반면, 고온의 수증기나 염기성 용액 내에서는 세공 벽이 쉽게 붕괴되는 단점이 있다.^{4,5}

2.3.2 SBA series

UC Santa Barbara의 Stucky 그룹에서 발표한 메조포러스 물질로서 alkyltrimethylammoniumbromide 계면활성제의 packing ratio를 변화시킴에 의해 M41S과는 세공의 미세 구조가 다른 물질을 합성하였다. 즉, 계면활성제의 친수성 머리 부분이 커짐에 따라 라멜라, 입방정 (SBA-1),^{4,5} 삼차원 육방정 (SBA-2), 2차원 육방정 (SBA-3)으로 변화한다.^{8,9} 또한, 세공 벽의 두께를 증가시켜서 내수열성을 증가시키기 위해서는 기존의 계면활성제 대신 poly(alkylene oxide)s 양쪽성 블록공중합체를 이용하여 합성한다 (SBA-15,16).⁹

2.3.3 Modified M41S

메조포러스 실리케이트의 촉매 활성을 증가시키기 위해 메조포러스 실리카 외벽을 다른 금속 요소로 치환하여 산성을 증가시킨다.⁴⁴ 이를 위해 반응 용액 중에 금속 산화물 (예 : aluminum oxides) 등의

전구체를 혼합하여 함께 반응시키거나, 합성된 메조포러스 실리카의 OH-groups을 이용하여 금속 전구체로 처리하여 고착화하고, 또한 금속을 구조 내에 증착하여 변화시킨다. 전형적인 예로서는 알루미늄으로 치환 시킨 Al-MCM-41을 들 수 있으며 세공 벽에 타이타늄을 치환 시킬 경우 메조포러스 산화-환원 촉매로 사용할 수 있다.^{45,46} 이밖에 다른 전이 금속으로 표면을 개질 시킨 예가 보고된바 있으며^{47,48} 최근 M41S의 구조를 이용하여 메조포러스 탄소재료 (CMK series)의 합성이 보고 된바 있다.⁴⁹⁻⁵⁶

3. 메조포러스 물질의 구조 결정 인자

메조포러스 물질은 촉매, 나노물질의 지지물, 나노반응기, 흡착 및 분리, 센서 등 다양한 분야에서 응용되고 있다. 이러한 다양한 분야에 적용하기 위해서는 목적에 따른 메조포러스의 기공의 크기나 기공의 연결 구조 등을 다양하게 변환시켜야 된다. 예로서 MCM-41의 경우는 전도성 고분자나^{57,58} 나노와이어를⁵⁹ 만드는데 유용한 것으로 알려져 있고, MCM-48과 같은 경우에는 삼차원 기공 구조를 이용해 촉매나 또는 담체 역할로써 이용할 수 있다. 기공의 모양은 합성에 사용된 반응 요소의 조성 및 변화, 또는 첨가제의 투여에 의해 가능하다고 알려져 있다.

3.1 쌓임 지수

쌓임지수의 변화는 계면활성제 모폴로지의 변화를 가져와, 궁극적으로는 메조포러스 물질의 구조의 변화를 유도한다. 쌓임 지수가 증가함에 따라서 구조 표면의 곡률이 커지게 되어 유기-무기 자기 조립형 마이셀 구조의 형태가 라멜라, 자이로이드형, 원통형 및 구형으로 변한다.²⁶ 그러나 쌓임지수를 조절하기 위해 계면 활성제를 복잡하게 디자인해야 한다는 단점이 있으므로 이온성 계면 활성제 대신에 상대적으로 다양한 양친화성 고분자를 사용하여 쌓임 지수값을 자유자재로 변화시켜 메조구조체의 구조를 변화시킨다. 특히 양친화성 고분자들은 상대적으로 저렴하고 쉽게 제거가 가능하며 유해성이 없기 때문에 실제 응용 면에서도 많이 사용되고 있다.

3.2 계면 활성제들의 혼합

양쪽성 고분자를 이용하면 보다 쉽게 쌓임지수의 조절이 가능하지만, 고분자의 경우에도 상업적으로 구입할 수 있는 종류가 한정되어 있고, 일부 제품은 비싸기 때문에 사용상의 문제가 있을 수 있다. 이 경

표 2. 양친화성 고분자와 양이온성 계면활성제 혼합계의 SANS data 및 intermicellar spacing

Organic phase	Scattering vector (\AA^{-1})	Intermicelle spacing (\AA)
C ₁₆ TAB(Mn=364.46 g/mol)	0.098	64.1
C ₁₆ TAB/EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ =72/1 (mole)	0.093	67.6
C ₁₆ TAB/EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ =56/1 (mole)	0.089	70.6
C ₁₆ TAB/EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ =16/1 (mole)	0.073	86.1
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ (Mn=5800 g/mole)	0.040	157.1

우 구조가 다른 계면활성제를 적절히 혼합함으로써 원하는 크기와 구조의 주형물질을 유도할 수 있다 (**표 2**).²⁹ 또한 TMB (trimethylbenzene) 같은 유기 분자를 첨가할 경우, 기공의 크기 조절이 가능하여 양친화성 비이온성 계면활성제용액에 넣게 되면 최고 30 nm까지 기공의 크기를 확장할 수 있다고 보고되었다.⁹

3.3 계면 활성제와 무기물의 반응 몰비

M41S군의 경우 원통 모양의 세공이 육방정 격자 (hexagonal columnar lattice)에 균일하게 배열되어 있는 MCM-41, 세공이 입방정 격자 (cubic lattice)에 배열되어 gyroid형의 MCM-48, 소성 전 라멜라 층상 구조의 유기-무기 복합체를 이루고, 소성 후에는 무질서한 판상 실리카 구조를 이루는 MCM-50 등으로 나누어 볼 수 있다 (**그림 8**). 이때 세공의 내부 구조의 변화는 계면활성제와 silica의 비율의 변화에 따라 원통형 (surfactant/silica < 1), 상호 연결형 (surfactant/silica=1-1.5), 층상형 (surfactant/silica=1.2-2)으로 점차적으로 변한다. 따라서 반응 용액내 계면 활성제의 농도와 실리케이트 분자의 몰비에 따라 다양한 구조가 형성된다.^{4,5}

3.4 첨가제에 의한 구조 조절

MCM계열의 메조포러스 물질의 경우에 반응 용액에 알코올류, 극성 유기 첨가제, 산의 종류 및 농도 등에 따라 기공의 크기 및 구조가 달라진다고 알려져 있다.^{26,27,61} MCM-41 메조포러스 물질의 합성 시 알코올 등의 극성용매를 첨가하는 경우, 계면활성제의 극성을 저하시켜서 상호 연결형 MCM-48이 합성되어지며, MCM-41 메조포러스 물질의 합성 과정 중에 TMB의 첨가하면 원통의 직경이 증가하며, 과량을 투여할 경우 구형 실리카 입자가 합성된다.⁴ 또한 산 조건에서 실리카 외벽의 축합반응시 첨가해주는 산의 종류에 따라 기공의 크기가 변한다는 것이 보고된 바 있다.

4. 메조포러스 물질의 분석

4.1 X선 회절법 (X-ray diffraction)

XRD 방법은 메조포러스 재료의 pore의 구조에 대한 정보를 알려주며, 소각 영역의 Bragg's peaks로부터 세공의 격자 형태 및 크기를 결정한다. 메조포러스 실리카 물질의 경우 외벽 (framework)이 주로 비정질이므로 광각 영역에서는 결정상의 Bragg's peaks를 찾아 볼 수 없다 (그림 9).

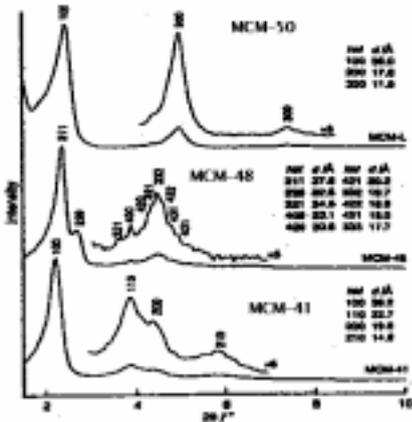


그림 9. 다양한 모폴로지를 가지는 메조포러스 물질의 XRD data.¹⁶

4.2 투과 전자 현미경법 (TEM) 및 흡착법 (BET)

TEM을 이용하여 세공 구조의 질서도를 확인하며, BET법을 이용하여 재료의 기공도 (porosity)와 비표면적 (specific surface area)을 측정한다. 기공 크기의 분포를 측정하기 위한 여러 가지 모델들이 사용되며, 가장 많이 사용하는 흡착 매질은 질소 (N₂)이며, IUPAC 정의에 따르면, 메조포러스 물질의 경우 유형 A의 흡착-탈착 특성 곡선을 보인다 (그림 10, 11). 대부분의 메조포러스 물질의 경우 흡착 및 탈착의 급격한 증가 및 감소가 상대 압력 (p/p_0) 0.25에서 0.5 사이에 나타나며 기울기 변화와 높이는 각각 세공의 균일도 및 세공 부피에 대한 정보를 준다.

4.3 소각 중성자 산란법 (small angle neutron scattering: SANS)

SANS는 동위원소 간의 중성자 산란강도가 매우 달라 적절한 동위원소를 치환하여 사용할 경우, 물질의 화학적인 성질을 유지하면서 내부 계면 간의 중성자 산란길이 밀도분포를 조절할 수 있어, 내부계면을 선택적으로 볼 수 있다 (그림 12). 특히 수소 (H)와 중수소 (D)의 중성자 산란 강도가 매우 다르다는 사실은 고분자, 생체분자 등 수소의 함량이 매우 높은 물질내의 계면구조를 연구하는데 매우 중요한 역할을 한다.

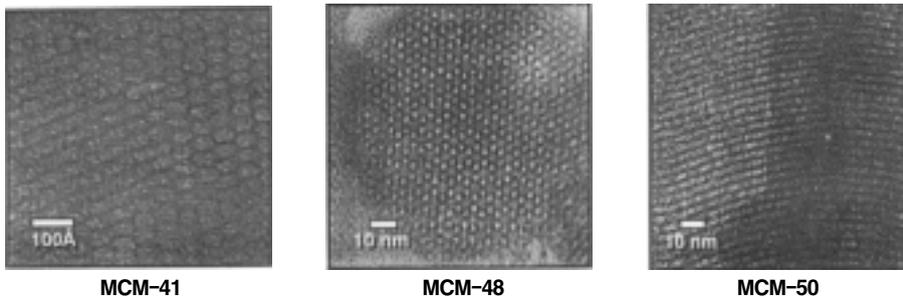


그림 10. M41S 메조포러스 물질의 TEM data.

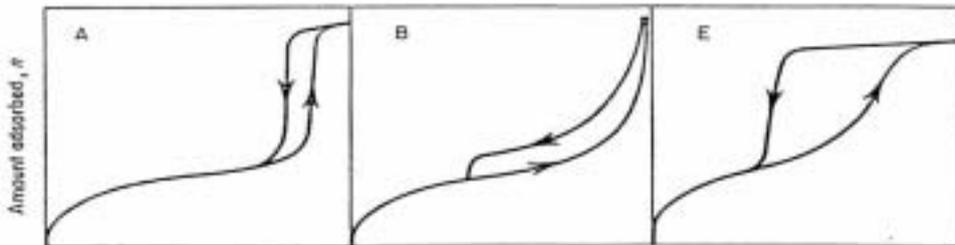


그림 11. 다양한 모폴로지를 가지는 메조포러스 물질의 BET data.¹⁶

5. 나노기공소재의 표면 개질 및 외벽조성 변화

5.1 실리카계 나노기공소재

메조포어 분자체 연구는 최근 기존의 무기물로 이루어진 무기 메조포러스 물질의 응용성 및 물성의 한계를 개선하기 위한 노력의 일환으로 무기물에 유기 성분과 공유결합 시킨 유기/무기 복합 외벽구조로 대체하는 연구가 활발히 논의되고 있다 (그림 13). 메조포어 분자체의 표면에 amino, thiol, 또는 epoxide 그룹을 그래프트시키거나,⁶²⁻⁶⁴ 합성과정에서 실리카 전구체와와 유기화실란 전구체를 직접 혼합하여 vinyl, phenyl, mercaptopropyl 또는 aminopropyl 그룹을 도입한 예가 보고된 바 있다.⁶⁵⁻⁶⁷

실리카계 나노기공소재의 유기 기능화는 주로 합성 후 개질하는 방법이 대부분이다. 방법으로는 실리카 메조 물질 표면의 Si-OH기의 OH 그룹과 실란을 반응시켜 개질하거나, 그래프트하는 방법, 메조포러스 실리카를 만든 후에 기능기를 도입하는 코팅방법, 그리고 나노기공소재를 제조과정에 유기실란을 투입하여 공중합을 통하여 개질하는 방법 등을 들 수 있다.

5.1.1 그래프트법 (grafting)

주로 비극성 용매에 반응기질을 용해시키고 환류조건에서 표면의 Si-OH와의 반응을 유도하여 표면에 다양한 반응기를 고정화시킨다. 이 방법을 이용하면 도입시킬 수 있는 관능기가 광범위하며 다양한 작용기들의 접합이 가능하다 (그림 14). 이 방법에서는 표면의 Si-OH 그룹을 유기실란 (organosilane)과 반응시켜서 친수성 (hydrophilicity)을 감소시키고 수열안정성을 증가시키며 유기그룹을 지닌 표면으로 개질할 수 있다. 그래프트 반응은 외벽

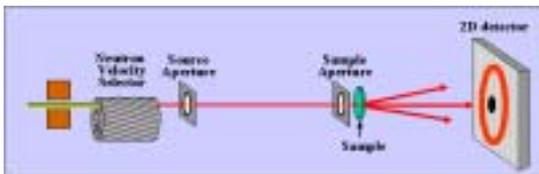


그림 12. SANS 모식도.

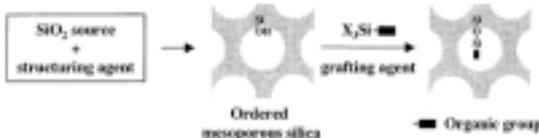


그림 13. 메조포러스 실리카에 합성 후 처리에 의해서 메조포어 벽에 유기적 기능기의 표면에 그래프팅.¹⁵⁻¹⁷

표면을 더 쉽게 이용할 수 있고 메조포러스 내벽 표면 보다 기능적이다.⁶⁸

5.1.2 코팅법 (coating)

그래프트 법은 무수 조건에서 행하는 반면, 코팅 법은 수화과정을 거치며 이를 통하여 기공 표면에 높은 밀도의 유기실란기를 유도하여, 결과적으로는 유기실란기의 연속적인 단분자막을 나노기공체 표면에 유도하게 된다 (그림 15).

5.1.3 공중합법 (co-condensing)

Tetraalkoxysilane과 Si-C 결합을 가지는 organoalkoxysilanes기와의 공중합은 졸-겔 화학에 의한 inorganic-organic 혼성 네트워크 생성하는 방법으로 알려져 있다 (그림 16).⁷⁰ 공중합 반응들은 넓은 범위의 반응 조건하에서 혼성 메조포러스 실리카이트를 제조하는데 사용 되어 지며, Mann,^{66,71} Macquarrie,⁶⁷ Stucky,⁷² 그리고 Stein⁶⁸ 등의 연구 그룹에 의해서 보고된 바 있다.

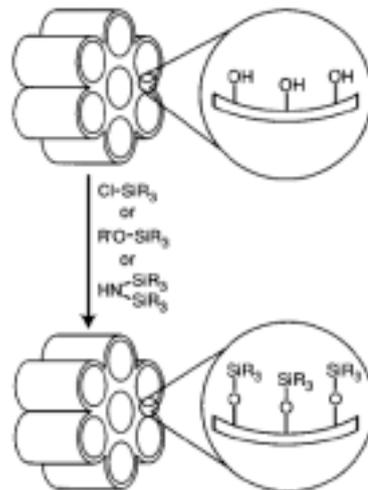


그림 14. Grafting 방법에 의한 메조포러스 실리카이트의 기능화.⁶⁹

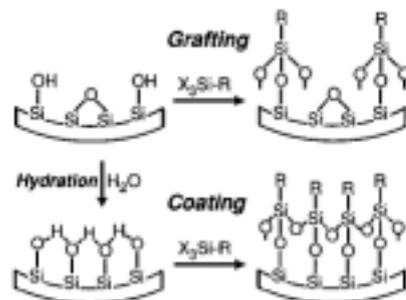


그림 15. coating과 grafting 공정의 비교.⁶⁹

5.2 비 실리카 계 무기나노기공소재

실리카 메조분자체의 경우 응용이 한정되어 있어, 다른 원소로 이루어진 분자체 물질에 대한 연구가 계속되어 왔다. 이러한 연구를 통하여 새로운 조성의 외벽을 가진 비실리카계 메조포러스 물질이 발표되었으며, 무기물로 이루어진 외벽을 가지는 대표적인 예를 나열해 보면 다음 표 3과 같다.

6. 고분자계 나노기공소재

무기물 나노기공소재의 경우, 앞서 기술한 바와 같이 재료의 경직성 및 세공벽의 비정질 구조로 인해 내수열성, 내열성 및 촉매로서의 활성 등이 좋지 않기 때문에 이들 물질의 개선을 위하여 세공벽의 제올라이트 화 등의 방법을 통하여 물성을 개선하여 왔다. 그러나 무기 재료의 특성상 성형성이 부족하고, 다양한 형태로의 재료의 합성과 물성의 구현이 용이하지 않다. 비단 촉매 용도뿐만 아니라, 나노 입자 합성이나 나노 소재의 담체 등의 여러 가지 화학 공정에 응용하기 위해서는 성형성이 탁월하고 다양한 물성의 고분자 소재 나노 소재의 개발이 요청되고 있다.

고분자 재료로 구성된 나노포러스 재료의 경우, 단량체 (monomers)의 다양한 선택을 통하여 비교적 용이하게 재료의 물리적, 화학적 성질을 변화시킬 수 있으며, 재료의 특성상 성형성이 뛰어나서 다양한 형

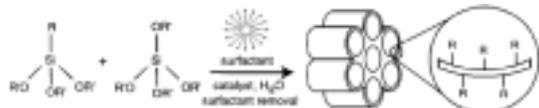


그림 16. 공중합에 의한 혼성 메조포러스 실리케이트의 제조.⁶⁹

표 3. 비실리카계 무기 메조포러스 물질

material	references
Ti-incorporated mesoporous silica	P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, <i>Nature</i> , 368 , 321 (1994).
Al-incorporated mesoporous silica	Z. Luan, C. F. Cheng, W. Zhou, and J. Klinowski, <i>J. Phys. Chem.</i> , 99 , 1018 (1995).
V-incorporated mesoporous silica	W. Zhang and T. J. Pinnavaia, <i>Catal. Lett.</i> , 38 , 261 (1996).
C-incorporated mesoporous silica	T. Chapus, A. Tuel, Y. Ben Taarit, and C. Nacache, <i>Zeolites</i> 14 , 349 (1994).
Mesoporous alumina	S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> , 35 , 1102 (1996).
Mesoporous zirconia	M. J. Hudson and J. A. Knowles, <i>J. Mater. Chem.</i> , 6 , 89 (1996).
Mesoporous titania	D. M. Antonelli and J. Y. Ying, <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> 34 , 2014 (1995).
Lamellar AlPO ₄	A. Sayari, I. Moudrakoviski and J. S. Reddy, <i>Chem. Mater.</i> , 8 , 2080 (1996).
Mesoporous VPO	G. Matsubayashi and S. Ohta, <i>Chem. Lett.</i> , 787 (1990).
Mesoporous Carbon	R. Ryoo, et al., <i>Nature</i> , 2001.

태 및 용도의 나노 재료를 제조할 수 있는 장점이 있다. 고분자 나노세공재료의 응용 예로서는 동소체 분리, 단백질 정제등의 분리 및 정밀 화학 공정정도로 알려져 있으나, 아직까지 기술의 도입기이므로 이들 재료의 가능성을 고려할때 앞으로 무한한 발전이 기대되고 있다.

고분자 분자설계의 다양성, 물성 전개 및 성형성에 강점을 가지고 있는 고분자물질을 이용한 나노세공체의 개발은 기존의 메조포러스 물질의 응용성의 한계를 극복하는 중요한 돌파구가 될 전망이다. 생분해성 블록 segment를 포함하는 블록공중합체의 단결정모양의 phase-separated morphology를 이용하여 어떤 특정 블록을 분해시켜 고분자 나노포러스 재료를 합성하는 연구가 미국 Minnesota 대학의 Hillmyer 등이 발표하였으며,⁷³ 역 마이셀 구조를 기반으로 무기나노기공소재 제조방법과 동일한 방법으로 고분자나노포러스 재료를 만드는 방법이 최근 발표된 바 있다.⁷⁴

7. 나노기공 소재의 응용

1992년에 M41S의 합성이 발표한 이후, 현재까지 다양한 조성과 구조를 갖는 나노기공소재의 합성과 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 구조제어 및 외벽조성의 변화를 통하여 다양한 용도도의 응용을 시도하고 있다. 앞서 표 3에서 소개된 바와 같이 실리카 나노기공소재외에도 여러 가지 금속산화물로 이루어진 나노기공소재 및 무기-유기나노기공소재 및 최근의 고분자 나노기공소재 등이 보고된 바 있다.

이러한 나노기공소재들은 나노미터 크기 분자의

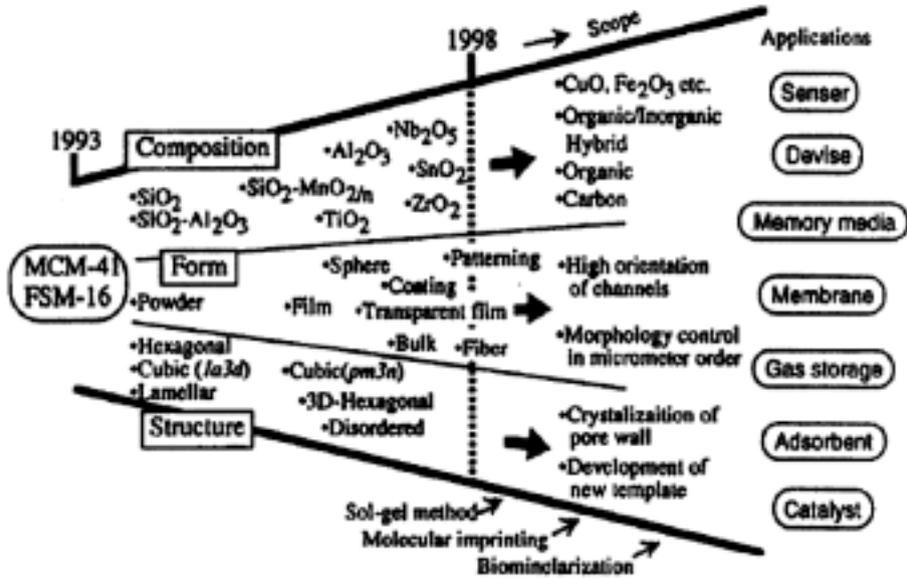


그림 17. 메조포러스 분자체의 다양한 응용.⁶⁾

촉매 반응, 효소 및 단백질 등의 거대분자들의 흡착/분리, 센서, 광촉매 등에 사용될 수 있으며, 최근 주목을 받고 있는 나노소재의 합성에도 사용될 수 있다 (그림 17).⁶⁾ 지금까지 알려진 나노기공소재의 응용 예를 요약하면 다음과 같다.

7.1 촉매

금속 요소의 치환 등의 개질 반응에 통해 산성이 부여된 MCM-41은 정밀 화학 제품의 합성이나 개발에 사용되며, Friedel-Crafts 알킬화, 아실화, 아세틸화 및 Beckmann 재배치 반응에 이용될 수 있다. 메조포러스 물질의 Al 함유에 따라 Bronsted 산점을 기공벽 표면에 도입할 수 있어 이들 분자체를 산 촉매 (acid catalysts)로 사용할 수 있는데 Al-MCM-41의 경우 내수열성은 그리 좋지 않으나, 촉매 활성은 제올라이트와 비슷하며, aluminium의 양이 감소하면 촉매활성은 감소하나 재료로서의 안정성은 증가한다.⁷⁵⁾ 전이금속을 함유하는 메조포러스 분자체들은 산화-환원의 특성을 나타내어 선택적 산화반응의 촉매로 사용할 수 있다. Ti-MCM-41 촉매는 파라핀 및 알코올의 선택적인 산화 반응에 사용될 수 있으며 올레핀을 H₂O₂ 및 기타 과산화물의 존재 하에 산화시켜 에폭사이드화 시킨다. 또한 부피가 큰 sulfides를 sulfones과 sulfoxides로 산화시킨다.⁷⁶⁾ Ti-Al-MCM-41 촉매는 Ti 산화 점 (oxidation sites)과 aluminium 산 점(acid sites)이 동시에 존재하며 선택성이 좋다.⁷⁷⁾

분자체내에 존재하는 알루미늄 원자의 음이온 전하가 알칼리 금속의 양이온과의 이온교환을 통하여 상채되며 이를 통하여 염기성 촉매반응의 촉매로 사용할 수도 있다. Al-MCM-41에 알칼리 금속이온을 최대 이온 교환율 이상으로 넣었을 때 메조포러스 분자체의 표면적이 크기 때문에 Na₂O, Cs₂O의 작은 입자들이 균일하게 형성되며 이는 이온 교환된 시료보다 강한 염기성을 나타내어 강한 염기도를 요구하는 촉매 반응에 활용할 수 있다.

최근, 크기가 큰 유기분자들의 메조포러스 분자체내에서의 첨가반응의 결과 생성물의 위치선택성 (regioselectivity)이 조절, 향상되었다는 연구 결과들이 보고되었으며 이는 메조포러스 기공 구조가 생성물의 키랄성에 영향을 미치며 이들 분자체의 비대칭 촉매로의 응용가능성을 제시하고 있다.⁷⁸⁾ Van Bekkum의 연구결과에 의하면 Cs₂O가 기공 내에 담지된 메조포러스 Al-MCM-41 촉매에서 Al-MCM-41구조내의 Al의 양은 기공벽 표면의 염기도와 관련하여 매우 중요한 것으로 나타났으며, neopentyl glycol diacrylate의 diethyl malonate에 의한 Michael 첨가반응에 있어 벌크 Cs₂O와는 달리 높은 위치 선택성을 보였다.⁷⁹⁾

7.2 초분자체의 포접화

나노기공소재의 균일한 기공 구조 및 비표면적을 이용하여 금속, 염료 및 고분자, 효소 및 단백질 등의 고정화 및 포접화 용도에 사용될 수 있다. 태양

에너지를 광화학적 반응을 통하여 화학에너지로 전환, 저장하기 위하여 phophyrins, phthalocyanine, rhodamin B 등의 광활성 유기분자를 메조포어내에 포접하였으며, 이들의 광화학적 연구가 계속 수행되고 있다.⁸⁰

7.3 나노반응기

나노기공소재를 사용하여 나노미터 크기의 분자를 제조하거나, 제어 조작하는 연구가 최근 발표되었다. 메조포어 내에서 나노미터 크기의 금속 클러스터, 반도체, 고분자 등을 합성하여 이들 나노물질들의 크기 및 물성 제어에 메조포러스 물질들을 응용할 수 있다 (그림 18). 실리카나노기공 소재를 이용하여 polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinyl acetate) 등의 고분자를 합성하였으며, Al-MCM-41의 메조포어 (3 nm)내에서 poly-aniline을 합성한 예가 발표되었다.⁵⁷ 또한 표면처리된 실리카 나노기공 구조를 이용하여 전도성 고분자와 polyethylene monofilament를 합성한 예가 보고된 바 있다 (그림 19).⁸²

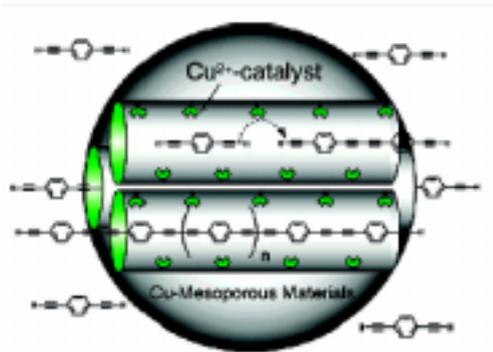


그림 18. Cu²⁺로 기능화된 나노기공소재를 이용한 poly(phenylene butadiynylene)의 합성.⁸¹

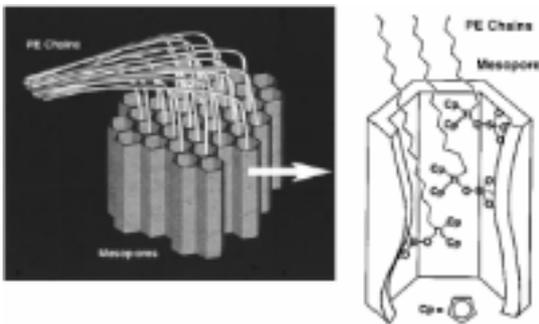


그림 19. 기능화된 나노기공소재를 이용한 polyethylene의 합성.⁸²

7.4 흡착 및 분리 소재

나노기공소재는 큰 비표면적과 나노미터 크기의 균일한 기공을 이용하여 흡착 및 분리 소재에 사용될 수 있다. Mercaptopropyl silane으로 개질된 메조포러스 실리카는 여러 금속이온들 (Cu²⁺, Ag²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, As²⁺)과 친화력이 좋은 특징을 이용하여 중금속을 선택적으로 흡착/분리한다. 또한 분자의 기하학적인 모양이 대칭적인 메탄과 비대칭적인 질소를 기공의 기하학적인 특성을 이용하여 분리한 예가 보고되었다 (그림 20).⁸³

7.5 멤브레인 (membrane) 및 박막재료

나노기공재료로 이루어진 박막은 기공크기에 맞는 분자들만을 선택적으로 통과시킬 수 있기 때문에 기체의 분리/흡착체, 촉매막 등으로의 응용이 모색되었다. 박막의 제조는 mica 및 graphite 판 위에 증착하거나,^{84,85} dip-coating,⁸⁶ pulsed laser법 하여^{87,88} 제조한다. 물-기름 계에서의 입자의 표면에서도 제조가 가능하며⁸⁹ 메조포러스 섬유를⁹⁰ 제조하는데 사용할 수 있다. 필름의 가장 큰 장점은 세공이 한 방향으로 배향되어 있다는 점으로서 이를 이용하여 이 성분 분자의 분리 막, 거대 분자의 센서 등에 사용할 수 있다.⁹¹

7.6 기타 응용 예

Al-MCM-41, MCM-48 및 MCM-41은 HPLC의 고정상으로 이용될 수 있다.⁹¹ 또한 2,4,6-triphenylpyrilium을 MCM-41에 고정시켜 전자 전달체 (electron transfer agent)로 사용될 수 있으며, cis-stilbene이 trans-stilbene으로 전환되는 반응의 지시제 (sensitizer)로도 사용 가능하다.⁹²

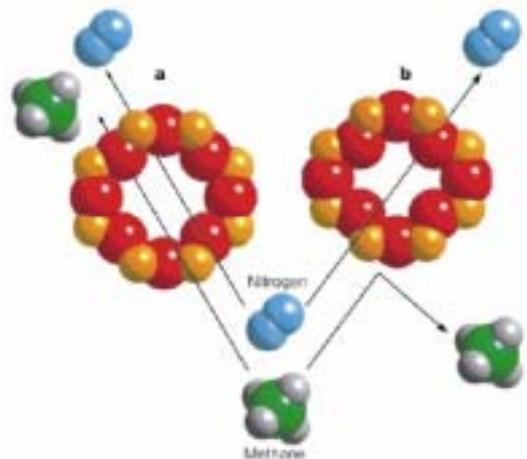


그림 20. 나노기공소재를 이용한 N₂/CH₄의 분리.⁸³

8. 결론

앞서 살펴본 바와 같이 메조포러스 또는 나노포러스 물질은 석유화학, 정제, 정밀화학 및 합성분야에서 다양한 응용 가능성으로 인해 나노 소재 분야의 핵심으로 대두되고 있다. 실리카 나노기공소재들은 세공벽이 주로 비정질 구조로 이루어져 있으며, 이에 따라 내수열성, 내열성 및 촉매로서의 활성등이 제올라이트 등 마이크로포러스 재료에 비해 떨어진다. 이러한 물성의 한계를 극복하기 위해 다양한 조성의 무기분자들로 구성된 나노기공소재가 최근 발표되고 있으나, 무기재료의 특성상 성형성이 열악하며 다양한 물성의 구현이 용이하지 않다. 무기물 나노소재의 단점들을 극복하기 위하여 세공의 외벽의 일부나 전부를 유기 분자로 치환하는 연구가 최근 주목을 끌고 있으나 아직까지는 연구의 도입기로서 활발한 논의가 필요한 실정이다. 앞으로 세공 구조의 자유로운 조절 및 분석과 아울러 세공 벽 물질의 변화를 통해 응용의 폭을 넓히고, 물성을 개선하려는 노력이 더하여 진다면 21세기의 정밀 화학 소재 기술 개발에 큰 역할을 수행할 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 집적형광자기술연구센터(ERC)를 통하여 과학재단의 지원을 받았습.

참고문헌

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972).
2. J. L. Casci, In Advanced Zeolite Science and Applications, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **Vol. 85**, J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge and J. Weitkamp, Eds., Elsevier Science, 329 (1994).
3. C. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed., McGraw-Hill, Inc. (1991).
4. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710, (1992).
5. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
6. S. Inagaki, S. Ogata, Y. Goto, and Y. fukushima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 65 (1998).
7. S.-E. Park, *Chemworld*, **30**, 38 (1998).
8. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
9. Q. Huo, R. leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
10. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
11. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995).
12. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. ko, and C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17718.
13. G. -J. Kim, S. D. Choi, Y. K. Kwon, and S. E. Park, *Chem. Mater.*, submitted for publication.
14. Michael R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3795 (2001).
15. T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, and J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159 (1995).
16. D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, and Di Renzo, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 173 (1995).
17. Brunel, D. *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 239 (1999).
18. F. lequeux and S. J. Candau, *ACS Symposium Series*, **578**, 51 (1994).
19. J. Cross and E. J. Singer, *Cationic Surfactants, Surfactant Science Series*, vol. 53, Marcel Dekker Inc. (1994).
20. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. artuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
21. Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
22. C. Galliot, C. Larre', A. -M. Caminade, and J. -P. Majoral, *Science*, **277**, 1981 (1997).
23. Fre'chet and J. M. J. *Science*, **263**, 1710 (1994).
24. F. Rothen and P. Pieranski, *La Recherche*, **175**, 313 (1986).
25. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 53 (1994).
26. Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).

27. J. M. Kim, S. K. Kim, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 259 (1998).
28. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
29. R. Ryoo, C. H. Ko, and I.-S. Park, *Chem. Commun.*, 1413 (1999).
30. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Fend, t. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
31. S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1102 (1996).
32. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 426 (1996).
33. S. A. Davies, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, and S. Mann, *Nature*, **385**, 420 (1997).
34. F. C. Meldrum, T. Douglas, S. Levi, P. Arosio, and S. J. Mann, *Inorg. Biochem.*, **58**, 59 (1994).
35. D. Beckwith, R. Christou, G. Cook, C. G. Goettner, and P. L. Timms, *Proceedings of Silica 2001*, Second International Conference on Silica, Sept 3-6, 2001, Mulhouse, France.
36. W. Shenton, T. Douglas, M. Young, G. Stubbs, and S. Mann, *Adv. Mater.*, **11**, 253 (1999).
37. W. Ogasawara, W. Shenton, S. A. Davis, and S. Mann, *Chem. Mater.*, **12**, 2835 (2000).
38. G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, *Nature*, **378**, 366 (1995).
39. P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, and D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 994 (2000).
40. A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **102**, 1 (1996).
41. A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **267**, 1138 (1995).
42. J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, and R. Zana, *Langmuir*, **16**, 9049 (2000).
43. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 988; S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
44. T. Inui, J. -B. Kim, and M. Seno, *Catal. Lett.*, **29**, 271 (1994).
45. M. G. Clerici, *Appl. Catal.*, **68**, 249 (1991).
46. G. Bellusi, A. Carati, M. G. Clerici, G. Meddinelli, and R. Millini, *J. Catal.*, **133**, 220 (1992).
47. J. N. Armor, *Appl. Catal. A: General*, 112, N21 (1994)
48. A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, *J. Catal.*, **153**, 25, (1995).
49. R. Ryoo, S.H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999).
50. M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, and S. H. Joo, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7960 (2000).
51. S. H. Joo, S. Jun, and R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **153**, 44-45 (2001).
52. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
53. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000).
54. H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 349 (2001).
55. R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, and O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 150 (2001).
56. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001).
57. C-G. Wu and T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994).
58. C-G. Wu and T. Bein, *Chem. Mater.*, **6**, 1109 (1994).
59. Y. J. Han, J. M. Kim, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2068 (2000).
60. J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **9**, 1997 (1998).
61. R. Ryoo, S. H. Joo, and J. M. Kim, *J. Phys. Chem.*, **103**, 7435 (1999).
62. A. Cauvel, G. Renard, and D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **62**, 749-751 (1997).
63. X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, *Science*, **276**, 923 (1997).
64. Y. S. Rao, D. E. D. Vos, T. Bein, and P.A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 355 (1997).
65. M. H. Lim, C.F. Blanford, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4090-4091 (1997).
66. S. L. Burkett, S. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367-1368 (1996).
67. D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1961-1962 (1996).
68. M. H. Lim and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3285 (1999).
69. Andreas Stein, Brian J. Melde, and Rick C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 19 (2000)
70. C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, **18**, 1007 (1994).
71. C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5503 (1998).
72. S. D. Sims, S. L. Burkett, S. Mann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **431**, 77 (1996).

73. Wolf, Johanna H.; Hillmyer, Marc A. Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, MN, USA. *Polymer Preprints* (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) **44(1)**, 984 (2003).
74. J. P. Kang, H. J. Kim, H. S. Kim, and Y. K. Kwon submitted for publication.
75. A. Sinnerna, R. J. J. Jansen, K. Pamin, and H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, **30**, 241 (1995).
76. W. Chang, J. Shin, M. Kim, and B. J. Ahn, *J. ind. Eng. Chem.*, **7**, 62 (2001).
77. W. Chang, J. Shin, J. Song, and B. J. Ahn, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 146 (2004).
78. J. M. Kim, S.-E. Park, and G. D. Stucky, *Catalysis*, **16(2)**, 45 (2000).
79. K. R. Kloetstra and H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 431 (1997).
80. H. Yamashita, S. Kawasaki, M. Takeuchi, Y. Fujii, Y. Ichihashi, Y. Suzuki, S. E. Park, J. S. Chang, J. W. Yoo, and M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **114**, 561 (1998).
81. V. S.-Y. Lin, D. R. Radu, M.-K. Han, W. Deng, S. Kuroki, B. H. Shanks, and M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9040 (2002).
82. K. Kageyama, J. Tamazawa, and T. Aida, *Science*, **285**, 2113 (1999).
83. M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
84. G. N. Vayssilov, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **39**, 209 (1997).
85. A. Corma, M. A. Cambor, P. Esteve, A. Martines, and J. Perezpariente, *J. Catal.*, **145**, 151 (1994).
86. T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, and P. J. Peraz, *J. Catal.*, **156**, 65 (1995).
87. K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Micropor. Mater.*, **10**, 259 (1997).
88. J. S. Reddy, A. Dicko, and A. Sayari, *In synthesis of microporous material: zeolites, clays and nanostructure*, ed. by Occelli M. L. and Kessler H. (Marcel Dekker, New York, 405 (1996).
89. A. Corma, M. Iglesias, and F. Sanchez, *Catal. Lett.*, **39**, 153 (1996).
90. P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
91. W. Z. Zhang, M. Froba, J. L. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9164 (1996).
92. Y. W. Suh, N. K. Kim, W. S. Ahn, and H. K. Rhee, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **174**, 249 (2001).
93. K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1996).
94. A. Corma, Q. Kan, and F. Rey, *Chem. Commun.*, 579 (1998).