

2-step 방법에 의한 저가의 전구체를 활용한 중형기공성 실리카 제조 및 분석

이재호, 박종철, 박영근, 김필, 김희수, 이종협*
 서울대학교 응용화학부

Preparation of mesoporous silica using a low cost precursor by 2 step process

Jaeho Lee, Jong Chul Park, Younggeun Park, Pil Kim, Hedison Kim and Jongheop Yi*
 School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

MCM-41의 합성이 1992년 Beck et al.에 의하여 보고된 이후로, 중간세공성 실리카에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔다[1]. 1993년에는 Kuroda et al.에 의해 FSM-16이 제조되었으며[2], 비교적 최근인 1998년에는 산타바바라 대학의 Stucky et al.에 의해 SBA-15 형태의 중간세공성 실리카의 제조가 보고되었다[3]. 이들 외에도 HMS와 MSU-X 등 다양한 제조방법에 의한 중간세공성 실리카의 제조와 활용에 대한 연구가 진행되고 있다[4-5]. 중간세공성 실리카는 기존의 제올라이트와 같이 Å 단위의 기공을 갖는 세라믹 물질에 비하여 상대적으로 큰 메조 크기의 기공을 가지면서도 매우 균일한 기공 크기 분포를 보이기 때문에 흡착제나 촉매의 담체로 사용될 경우 우수한 특성을 나타낼 것으로 예상되고 있다. 또한 실리카의 특성상 중간세공성 실리카는 열적 안정성 및 내마모성이 뛰어나 보다 넓은 분야에서 그 활용 가능성이 연구되고 있다.

이러한 중형기공성 실리카는 계면활성제를 구조유도체로 사용하여 실리카 전구체의 수화·축합 반응을 통해 제조하는데, MCM-41, HMS, MSU-X, SBA-15 등 대부분의 중간세공성 실리카는 실리카의 전구체로써 TEOS (tetraethoxyorthosilicate)를 사용하고 있다. TEOS는 일반적으로 Na를 포함하고 있는 다른 형태의 실리카 전구체와 비교할 때, Si에 네 개의 에톡시기 (ethoxy group)만이 결합된 형태로 존재하기 때문에 다른 실리카 전구체에 비하여 보다 균일한 반응이 가능하다는 장점을 갖는다. 그러나, TEOS의 경우 비싼 가격으로 인하여 중형기공성 실리카를 대량으로 제조하는 데 있어서는 경제성을 확보할 수 없다는 단점이 있다. TEOS가 아닌 다른 형태의 실리카 전구체를 사용하여 중간세공성 실리카를 제조할 수 있게 된다면 흡착제나 촉매의 담체로써 활용 가능성을 높일 수 있을 것으로 예상된다.

TEOS의 대체 전구체를 선택하기 위한 실험에서 가장 훌륭한 성질과 수율을 보여준 전구체는 소듐 메타실리케이트 계열의 실리카였으며, 이에 따라 SMP (sodium metasilicate pentahydrate)를 대체 전구체로 선택하였다[6]. Sodium metasilicate 계열의 실리카가 전구체로 사용될 때 얻을 수 있는 다른 이점은 이중 기공 구조를 가지는 것이다. 이중 기공 구조란 두 가지 크기 혹은 두 가지 상의 기공이 동시에 존재하고 있는 것으로, 그 형태는 큰 기공과 작은 기공이나 실린더형 기공과 판형 기공으로 존재할 수도 있다. 이러한 이중 기공 구조를 가진 기공은 반응물의 확산이나 반응 속도의 조절을 수월히 할 수 있도록 한다. 큰 기공과 작은 기공의 비율을 조절하면서 목표 반응을 최대화할 수 있는 중형기공성 실리카를 제조할 수가 있다.

이론

SMP 계열을 전구체로 적용할 경우 발생하는 문제점은 pH에 따른 전구체의 반응 속도 차이이다. TEOS의 pH에 따른 수화 및 축합 반응에 대한 이론은 이미 보고 되어 있고 TEOS는 이것을 기준으로 수화 반응 속도가 가장 빠르면서 축합 반응 속도는 최대한 억제시킬 수 있는 pH 0 근처에서 반응이 이루어진다[7]. SMP의 경우는 이와는 다르게 pH

0 주위에서도 중합 반응 속도가 크게 억제되지 않기 때문에 더 낮은 pH 혹은 새로운 제조 방법을 필요로 한다. TEOS를 전구체로 사용한 SBA-15 제조 방법대로 전구체 만을 SMP로 교체한 실험은 이미 보고하였으며 이번 실험은 pH 조절을 통한 수화 반응의 극대화 후 중합 반응을 일으키도록 설계되었다[6]. 반응은 두 단계로 이루어졌다. 첫 단계에서는 높은 pH에서 SMP가 최대한 수화될 수 있도록 돕는다. P123를 이용한 마이셀 형성 작용은 강산 분위기에서 이루어지므로, SMP의 수화 반응이 일어나는 용액과는 별도로 매우 낮은 산도의 용액에서 P123를 녹인다. SMP의 수화 반응과 P123의 마이셀 형성 반응이 완전히 끝나면 두 용액을 섞어 중합 반응을 한다.

실험

염산 수용액 (HCl, 35 wt.%,) 62.5g과 증류수 317g을 섞어 1.6M 염산 수용액을 만든 다음 계면 활성제로 사용된 P123(Pluronic 123, BASF)를 10g 첨가한 후 35°C에서 30분간 교반하고, 수산화나트륨 (NaOH, Aldrich Co.) 0.004g과 증류수 1 L를 섞은 용액 317g에 실리카 전구체인 SMP 21.7g을 첨가한 후 35°C에서 30분간 교반하였다. 교반이 끝난 후 두 용액을 섞어 35°C에서 24시간 동안 교반해준 다음 용액의 온도를 100°C로 높여주고 숙성 (aging)하는 단계를 거쳤다. 숙성 과정이 끝난 후 고체 입자만을 여과하여 80°C, 30mmHg의 조건에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 건조 과정을 거친 실리카의 기공을 차지하고 있던 구조유도체인 P123을 제거하기 위해서 400°C에서 4ml/min의 공기 흐름 하에 5시간 동안 소성하였다. 또한, TEOS를 실리카 전구체로 사용한 경우와의 비교를 위하여 동일한 조건에서 TEOS를 사용한 SBA-15도 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 각각의 실리카에 대해서 질소 흡착을 이용한 기공 크기 분포의 분석과, SAXS (Small Angle X-ray Scattering), TEM (Transmission Electron Microscope) 분석을 실시하였다.

결과 및 토의

마이셀 형성 농도가 본 연구의 관건이다. 마이셀이 형성되는 용액의 pH와 농도 및 온도는 마이셀 형성에 큰 영향을 준다고 알려져 있기 때문에, 실험 과정 중 두 번째 단계에서 두 용액을 섞어주게 되면 마이셀 용액의 pH가 변하고, 마이셀의 농도도 반으로 줄게 되어 마이셀 구조에 영향을 주게 된다[8]. pH를 고정시키기 위하여 용액을 혼합 시 염산을 첨가하였다. 염산을 첨가하지 않은 경우와 염산을 첨가한 경우를 비교한 질소 흡착 분석과 TEM 분석 결과를 Figure 1 과 Figure 2 에 나타내었다. 염산을 첨가하지 않아 마이셀 농도가 변해버린 b) 시료는 마이셀 구조가 변형되어 균일한 기공 구조를 보이지 않는 반면, a)의 경우 마이셀 농도를 유지시킴으로써 규칙적인 기공구조를 가지는 육각형 모양의 중형기공성 실리카가 제조되었음을 확인하였다.

Figure 1 에 의하면 질소 흡착 곡선의 가지가 두 단계로 나뉘어져 존재한다. 이러한 흡착곡선에서는 모세관 응축이 한번 관찰되지만, 탈착곡선에서는 두 번 관찰되고 이는 Voort 그룹에 의해 보고된 바 있다[9]. Voort에 의하면 이러한 탈착 곡선은 기공 안에 존재하는 작은 덩어리진 입자들이 기공을 막고 있어서 생기는 현상이라고 해석되고 있다. 본 연구에서 제조된 중형기공성 실리카는 전구체인 SMP에 나트륨이 첨가되어 있어 나트륨의 영향으로 만들어진 것일 것이라고 추측된다. 이러한 추측은 염화나트륨(NaCl)의 첨가 시 이중 기공 구조가 형성된다는 보고에 따른 것이다[10].

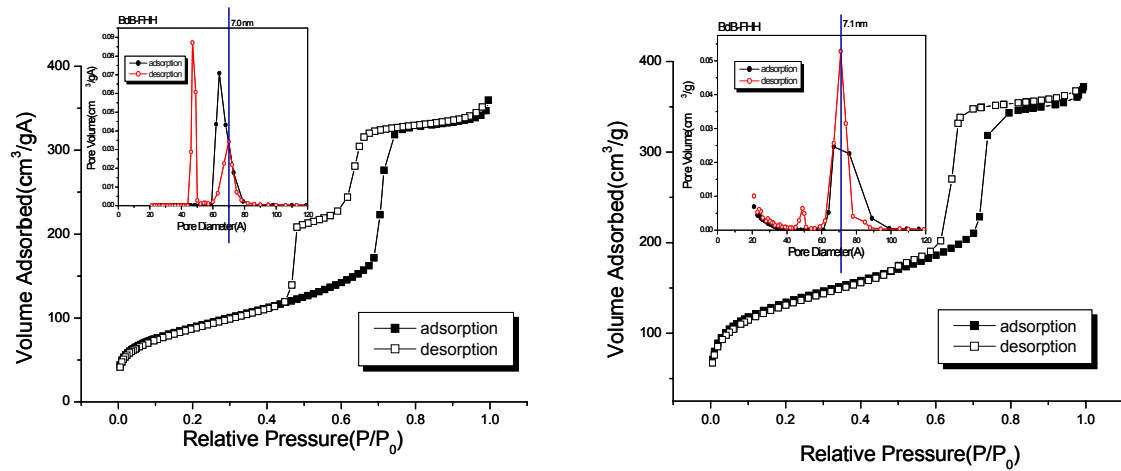


Figure 1. N₂ adsorption isotherm and pore size distribution; (a) when two solution's mixing, HCl is added, (b) not added.

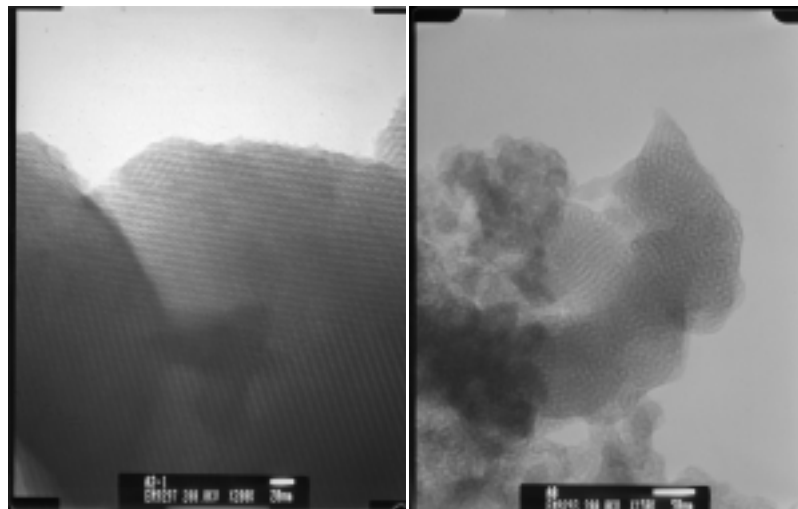


Figure 2. TEM image; (a) when two solution's mixing HCl is added, (b) not added.

나트륨의 영향으로 기공 내부벽에 새로운 층이 형성되었음을 확인하기 위해 소성과정을 마친 시료를 증류수에 섞어 보았다. 그 결과 아래의 Figure 3 과 같은 질소 흡착 곡선을 얻을 수 있었으며 이것은 앞서 보았던 Figure 1 (a)와는 큰 차이를 보이는데, 4.5 nm 직경의 기공이 사라지고 7 nm 직경의 기공만이 남았으며 큰 기공도 직경이 1.5 nm 정도 커졌다.

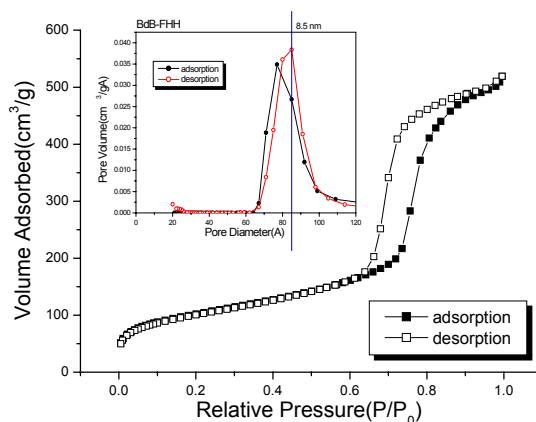


Figure 3. HCl added sample's N₂ adsorption isotherm after hydrotreatment

참고문헌

1. C.T Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature.*, 1992, 710.
2. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 998.
3. E. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chemlka, G.D. Stucky, *Science*, 279, 1998, 548.
4. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 865.
5. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 1242.
6. Jaeho Lee, Jong Chul Park, Younggeun Park, Taewook Kang and Jongheop Yi, "Synthesis of SBA-15 Type Mesoporous Silicas Using Cheap Silica Precursor", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 2002, Vol. 8, No. 1
7. Brinker, C. J., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 31
8. T. Yamada, H. Zhou*, *Materials Letters*, 2002, 3538
9. P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 5873-5877
10. S.A. Bagshaw, *Chem. Comm.*, 1999, 1785-1786