

Magnesium stearate를 이용한 메조포러스 알루미나의 제조

김창목, 김영훈, 이종협
서울대학교 응용화학부

Synthesis of Mesoporous Alumina using Magnesium Stearate

Changmook Kim, Younghun Kim, and Jongheop Yi
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론 및 이론

졸-겔 공정을 이용한 알루미나의 제조는 산업에 이용되는 중요한 세라믹 물질 중의 하나이다. 알루미나의 응용 분야는 촉매 및 촉매 담체 뿐만 아니라 연마제, 내연성 물질 등 여러 방면에 걸쳐 있다. 특히 MCM 계열의 메조포러스 실리카 물질이 제조된 이후로 이를 응용한 메조포러스 알루미나의 제조가 많은 관심을 받고 있다. 이들의 특징은 넓은 비표면적과 공극률, 균일한 기공 크기 등으로, 많은 응용 가능성을 가지고 있다[1-4].

메조포러스 알루미나에 대한 연구는 현재 많이 진행되고 있으며, 메조포러스 실리카의 제법과 유사하게 제조된 알루미나의 경우, Tergitol[5]과 같은 비이온계 계면활성제와 cetyltrimethylammonium bromide[6], sodium dodecyl sulfate[7], alkyl carboxylates[8] 등과 같은 이온계 계면활성제가 구조유도체로 사용되고 있다. 본 연구에서는 앞에서 언급한 물질보다 저가의 구조 유도체인 magnesium stearate를 이용하여 메조포러스 알루미나를 제조하였다.

실험

메조포러스 알루미나 제조시에, 구조 유도체로 magnesium stearate를 사용하였다. 알루미늄 전구체로는 aluminum sec-butoxide를, 용매로는 sec-butyl alcohol을 사용하여 다음과 같은 방법으로 제조하였다. Magnesium stearate를 sec-butyl alcohol에 용해시킨다(용액 A). 알루미늄 전구체를 같은양의 sec-butyl alcohol에 용해시킨다(용액 B). 용액 B를 용액 A에 혼합한 다음 30분 동안 교반한 후, 일정량의 물을 1 ml/min의 속도로 공급하였다. 물이 혼합용액과 닿는 순간, 하얀색의 침전물이 발생한다. 물을 빠른 속도로 공급할 경우, aluminum alkoxide의 급격한 수화 반응으로 발열반응과 함께 전구체의 응고가 발생한다. 24시간 동안 밀봉된 상태로 상온에서 교반시키면서 숙성시킨다. 상온에서 건조한 시료를 550°C에서 3시간 동안 소성시킨다. 승온 속도는 4°C/min으로 설정하였다.

결과 및 토론

알루미나의 기공 특성을 알아보기 위하여 BET 측정을 하였다. Fig. 1을 보면, BET isotherm 형태는 type IV이고, H2 type의 히스테리시스를 보인다. 이는 메조포러스 물질의 isotherm과 동일한 형태이고, H2 type으로 보아 wormholelike 메조포러스 알루미나인 것을 알 수 있다. PSD를 보면 3.5 nm 근처에서 좁은 폭의 피크를 보여주고 있어서 균일한 크기의 기공이 있음을 알 수 있다. 비표면적은 265 m²/g이고, 기공 부피는 0.28 cm³/g으로 기존의 알루미나에 비해 우수한 기공 특성을 보여주고 있다.

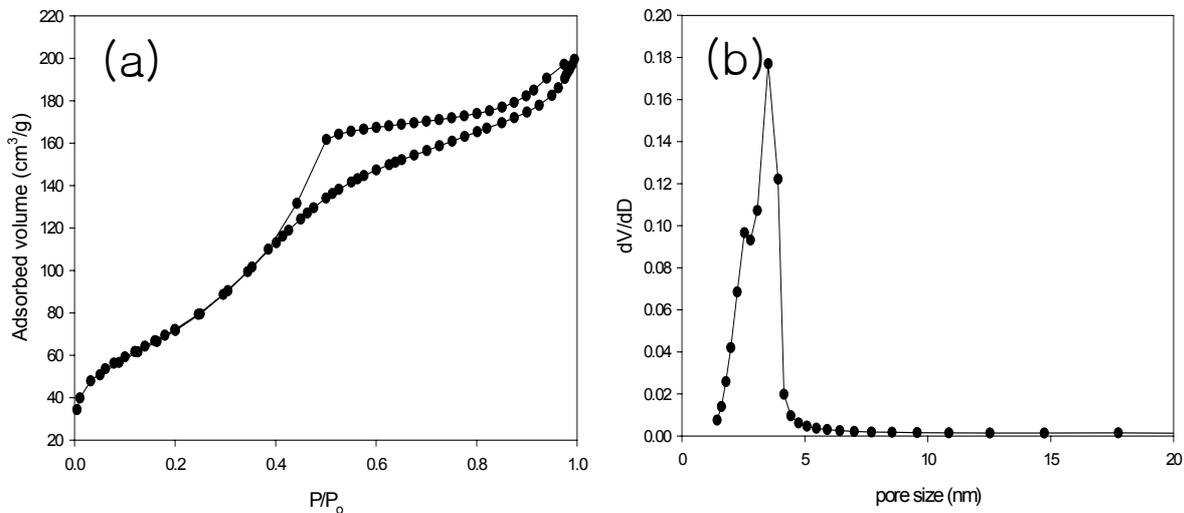


Fig. 1. magnesium stearate를 구조 유도체로 사용하여 제조한 알루미나의 BET 결과
(a) BET isotherm (b) pore size distribution

제조한 알루미나의 결정상을 XRD를 통하여 확인하였다. XRD 측정 결과를 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 이러한 피크 모양은 JCPDS 21-1152의 $MgAl_2O_4$ 의 spinel 구조와 동일하다. 알루미나의 여러 가지 상에서 spinel 구조는 η , γ , δ 알루미나에서 보여주고 있으며, 이러한 상에 대한 구분은 NMR 측정을 통하여 가능하다.

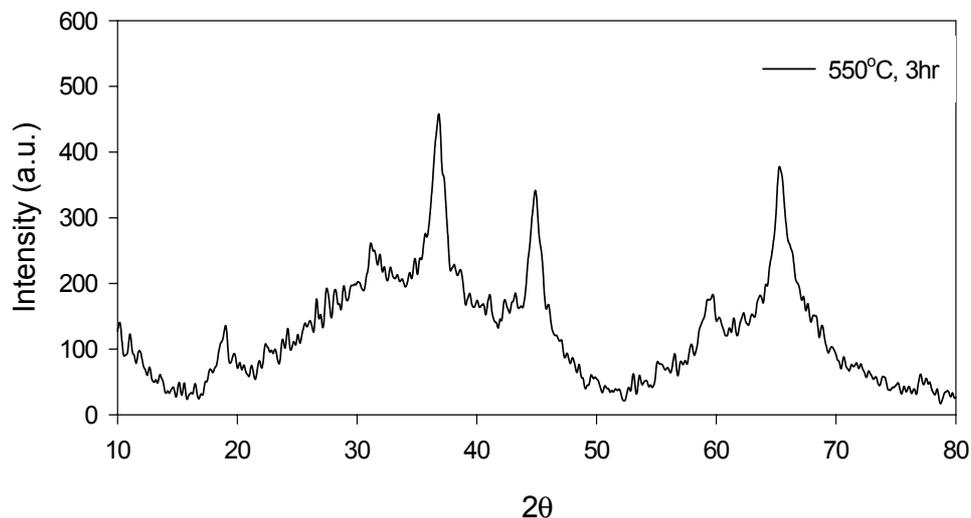


Fig. 2. 550°C에서 소성한 후의 메조포러스 알루미나의 XRD 결과

이러한 상 구분을 위하여 6 kHz ^{27}Al MAS NMR을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 알루미나의 경우 알루미늄 주위의 coordination number에 따른 세 가지 다른 피크를 보여준다. 8.8 ppm 근처에서 보여주는 것이 octahedral 알루미늄이고, 37 ppm, 69 ppm 근처에서 보여주는 것이 각각 pentahedral, tetrahedral 알루미늄을 나타낸다. 감마 알루미

나의 경우 tetrahedral 알루미늄 피크와 octahedral 알루미늄 피크의 면적비가 25 : 75 이고, 에타 알루미늄의 경우 면적비가 37 : 63이다[9-10]. Fig. 3에 보여주고 있는 그림은 제조한 알루미늄의 소성하기 전과 후의 NMR 피크를 보여주고 있다. 소성하기 전에는 octahedral 위치에서만 피크를 보여주고 있어, 제조한 알루미늄이 감마 알루미늄의 전 상태인 알루미늄 하이드록사이드인 것을 보여주고 있다. 반면에, 550°C에서 3시간 동안 소성한 후에는 세 가지 피크가 모두 나타나고 있다. 이 세 피크의 면적비는 각각 $Al^{IV} : Al^V : Al^{VI} = 23 : 1 : 76$ 이다. 따라서 제조한 알루미늄의 상은 감마 알루미늄인 것을 알 수 있다.

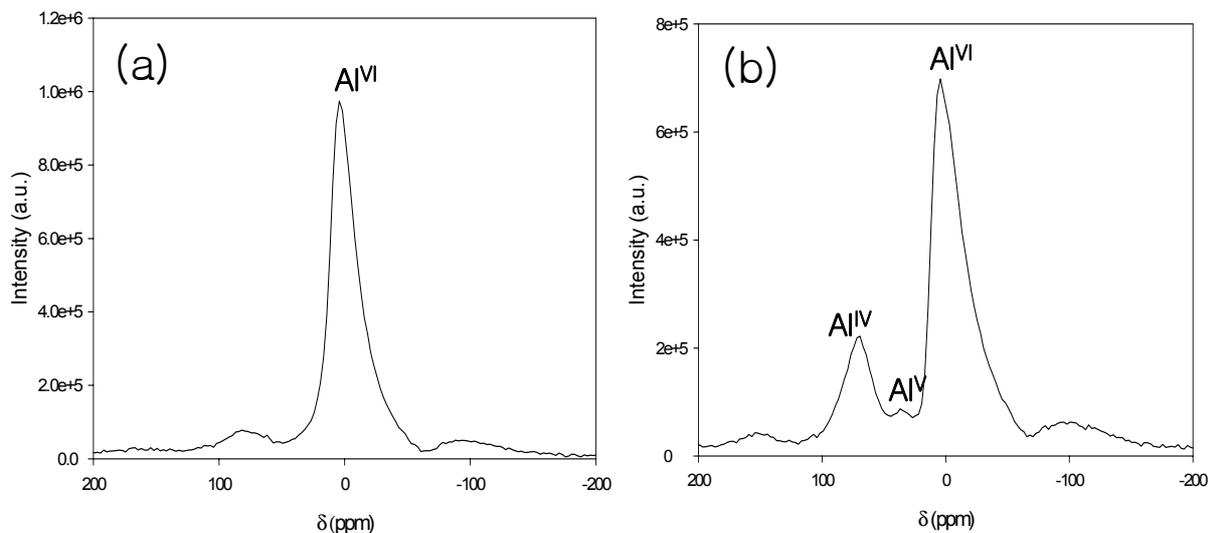


Fig. 3. 메조포러스 알루미늄의 NMR 결과 (a) as-synthesized (b) calcined

결론

저가의 magnesium stearate를 이용하여 기존의 스테아르 산을 이용하여 제조한 메조포러스 알루미늄과 유사한 알루미늄을 제조할 수 있었다. BET 결과, 메조포러스 계열의 물질의 특징인 type IV 형태(H2 type hysteresis)와, 3.5 nm에서 균일한 기공을 보여주고 있다. XRD 측정 결과, 제조한 알루미늄은 $MgAl_2O_4$ 계열의 스피넬 구조를 보였다. ^{27}Al MAS NMR 측정 결과, 제조한 알루미늄의 상은 감마 알루미늄임을 확인하였다.

메조포러스 알루미늄의 경우, 가장 큰 응용 분야는 촉매 및 촉매 담체로서의 응용이다. 본 연구에서 제조한 알루미늄의 가장 큰 특징은 기공 내부에 Mg가 있다는 것이 특징이다. Mg가 어떤 형태로 얼마나 많이 존재하는지 좀더 추가적인 분석을 하고, 이것이 촉매 및 촉매 담체로서 어떤 영향을 끼칠지 알아보아야 한다.

참고문헌

1. W. N. Martens, R. L. Frost, J. Bartlett and J. T. Klopogge, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1681-1686, 2001.
2. M. Ogawa, K. Kuroda and J. Mori, *Langmuir*, **18**, 744-749, 2002.
3. Y. Kim, B. Lee and J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, in press, 2002.
4. Y. Kim, C. Kim, J. W. Choi, P. Kim and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press, 2002
5. S.A. Bagshaw and T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**(10), 1102,

1996.

6. S.Cabrera, J.E. Haskouri, J. Alamo, A. Beltran, D. Beltran, S. Mendioroz, M. D. Marcos and P. Amoros, *Adv. Mater.*, **11**(5), 379, 1999.

7. M. Yada, M. Machida and T. Kijima, *Chem. Commun.*, 769, 1996.

8. F. Vaudry, S. Khodabandeh and M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451, 1996.

9. J. J. Fitzgerald, G. Piedra, S. F. Dec, M. Seger and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7832-7842, 1997

10. K. Sohlberg, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7493-7499, 1999