

Mesoporous Silica의 제조에 열처리가 끼치는 영향

Heat treatment effect on synthesis of mesoporous silica

박규성, 김덕수, 김일두, 김호기

(Kyu-Sung Park, Duksu Kim, Il-Doo Kim, Ho-Gi Kim)

Abstract

Mesoporous silica, MCM-41, was synthesized by sol-gel method. The organic structure-directing agent must be removed to make the desired pros. To achieve this, alternative calcination method using microwave oven was adapted to this removal stage. Microwave calcination was shown to provide a novel, rapid and inexpensive method of preparing nanoporous material. It was studied how the porous structure, surface area and pore size distribution were changes under microwave calcination.

Key Words : MCM-41, Microwave calcination, mesoporous silica

1. 서론

다공성재료는 높은 표면적으로 인하여 기술적으로 흡착제, 촉매 및 촉매담체 등으로 쓰이고 있다. IUPAC 정의에 의해 다공성 물질을 분류해 보면 microporous(<2nm), mesoporous(2-50nm) 그리고 macroporous(>50nm) 으로 나눌 수 있다. 이 중에 중간 정도의 기공크기를 가지는 mesoporous 재료가 최근 많이 연구되고 있는데, 대표적인 물질이 Mobil사에서 개발한 MCM-41(Mobil Composition of Matter)이다. MCM-41은 1차원적인 채널이 hexagonal array를 이루어 균일한 mesopore를 가지는 mesoporous silica이다.

MCM-41 재료의 합성은 유기 구조 유도체 돌레에 무기 산화물을 반응시켜 상형성을 시키고, 원하는 기공구조를 얻기위해서 유기물질을 제거하는 과정을 거치게 된다. 이때 제거해야하는 유기물질의 양이 전체의 45-55%에 이르고 있기 때문에, 잘 제어된 기공구조를 얻기 위해서는 유기물질의 제거 과정에 신중을 기해야 한다.

현재까지는 유기물질의 제거를 위해 이온교환법과 하소법을 쓰고 있다. 이온교환법의 경우 용매에 화합물을 넣어 유기물을 녹여내는 방법이며, 유기 용매가 많이 쓰이므로 환경적·경제적으로 제약이 생기며 용매의 재생에도 많은 에너지가 쓰인다. 가장 보편적으로 쓰이고 있는 하소법의 경우 공기나 산소를 불어주면서 로(furnace)에서 열처리하여 유기물질을 날려보내는 방법이며, 고온에서 진행되는 공정이므로 다공구조의 붕괴가 생길 수 있으며 승온속도를 1°C/min. 정도로 아주 느리게 해야하는 문제점이 있다.

이에 본 연구에서는 기존의 하소법을 대체할 수 있는 새로운 하소방법으로서 마이크로웨이브 하소를 시도해 보았다. 이 방법은 재료를 마이크로웨이브에 노출시켜서 가열하는 것으로, 반응이 매우 빠르고 가정용 전자레인지만 있어도 실험을 할 수 있어 매우 간단하며 경제적이다. 제조된 MCM-41 분말을 XRD, TEM, BET 분석을 통하여 기존 재료와 비교해 보았다.

2. 실험

MCM-41의 합성을 위해 먼저 C₁₆TMABr과 NaOH 수용액에 TEOS(tetrathyl orthosilicate)를

한국과학기술원 재료공학과
(대전시 구성동 한국과학기술원,
Fax: 042-869-8650
E-mail : gappa@kaist.ac.kr)

섞은 후 1시간 동안 교반하고 상온에서 24시간 방치하여 겔을 얻었다. 이때 겔의 합성에 쓰인 조성은 1TEOS:0.12C₁₆TMABr:0.6NaOH:100H₂O 이다. 생성물을 증류수로 세척하고 필터링하는 과정을 반복한 후에 오븐에서 건조하였다.

이렇게 제조된 분말은 하소과정을 거치게 되는데, 먼저 일반적인 방법으로서 로(furnace)에서 열처리를 하였다. 온도는 540℃까지 1℃/min.의 속도로 승온하였으며, 이 온도에서 3-12시간 동안 유지한 후 로냉하였다.

또한 새로운 하소방법으로 마이크로웨이브하소법을 도입해보았다. 이때 발열원으로는 활성탄을 이용하였다. 활성탄은 2450MHz의 상업용 마이크로웨이브 오븐에서 1분 이내에 1000℃까지 올라가는 것이 확인된 바 있으며, 가격이 매우 싸고 쉽게 구할 수도 있다. 활성탄을 석영관으로 제조한 반응기에 채우고, 그 위에 하소할 분말을 얹어 마이크로웨이브에 노출시킨다. 마이크로웨이브는 650W, 2450MHz의 가정용 전자레인지에 이용하여 공급하였다. 그러면 활성탄에 의해 간접가열이 되면서 반응이 시작된다. 균일한 반응을 위하여 3분 단위로 반응을 시켰으며 각각의 반응이 끝난 후에는 분말을 균일하게 섞는 공정을 거쳤다.

하소가 끝난 분말은 XRD, TEM, BET 등을 이용하여 상형성과 기공구조 그리고 비표면적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 각각 로에서 하소한 분말과 마이크로웨이브로 하소한 분말의 X 선 회절 패턴을 보여주고 있다. 회절 패턴을 비교해보면 두 경우 모두에서 MCM-41이 성공적으로 합성된 것을 알 수 있다.

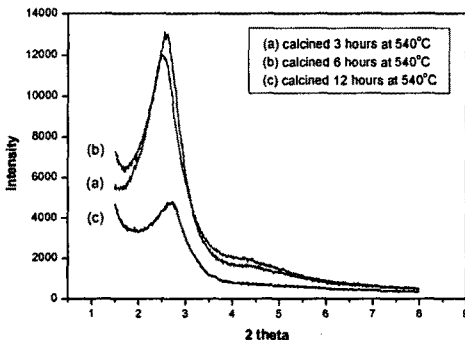


그림 1. 로에서 하소한 분말의 X 선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of the powder calcined by furnace.

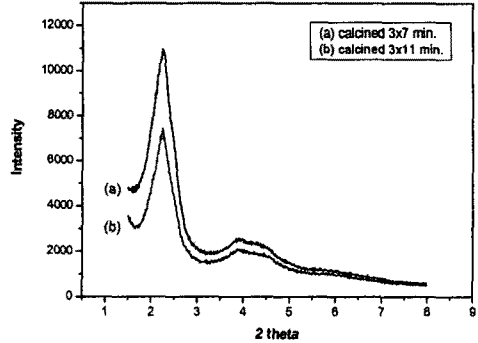


그림 2. 마이크로웨이브 오븐에서 하소한 분말의 X 선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of the powder calcined by microwave oven.

로에서 열처리한 경우 540℃에서 6시간 열처리했을 때가, 마이크로웨이브에서 열처리한 경우에는 3분씩 7회 하소한 경우에서 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 540℃에서 12시간 열처리한 경우와 3분씩 11회 열처리한 경우 열에 오래 노출되어서 결정성이 떨어지는 경향을 보이고 있다.

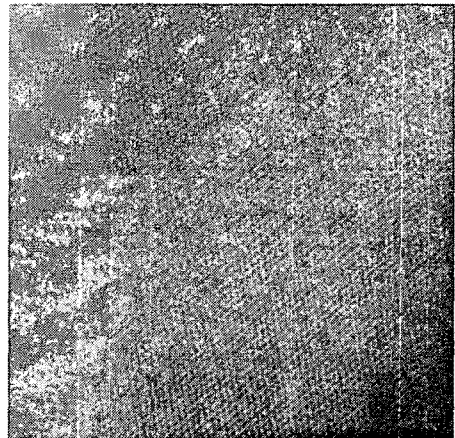


그림 3. 로에서 하소한 분말의 HRTEM 이미지.

Fig. 3. HRTEM image of the powder calcined by furnace.

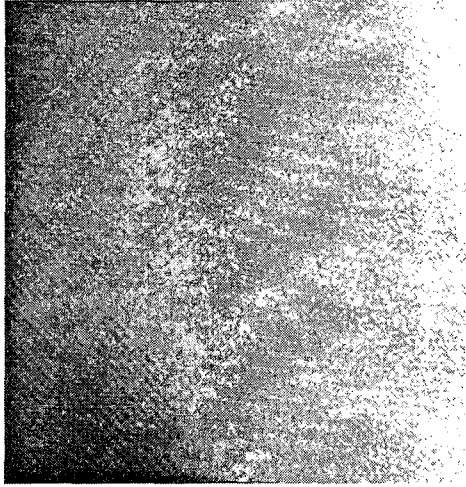


그림 4. 마이크로웨이브 오븐에서 하소한 분말의 HRTEM 이미지.

Fig. 4. HRTEM image of the powder calcined by microwave oven.

HRTEM 이미지를 통해 기공구조를 살펴보았다. 그림 3과 그림 4를 보면 일반적인 방법인 로에서 열처리한 경우와 마이크로웨이브를 이용하여 열처리한 경우 기공구조에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 두 경우 모두에서 균일하게 배열된 mesopore를 확인할 수 있다.

마지막으로 BET 표면적을 측정해 본 결과 마이크로웨이브 오븐에서 하소한 분말의 표면적은 $1147\text{m}^2/\text{g}$ 으로 기존에 보고된 결과와 비교해 볼 때 유사한 값을 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결론

마이크로웨이브를 이용하여 하소를 한 결과 일반적인 로열처리를 통해 하소한 것과 유사한 mesoporous 실리카인 MCM-41을 합성할 수 있었다. 하지만 하소시간을 비교할 때 대략 20배 정도의 차이를 보이고 있어서, 마이크로웨이브를 이용하여 하소를 하면 공정시간을 크게 단축시킬 수 있는 장점이 있었다. 또한 본 공정은 저렴하고 간단하며 재현성이 있었다.

감사의 글

MCM-41의 합성과 평가를 통해 본 논문연구에 큰 도움을 준 한국과학기술원 재료공학과 강경태,

김난영 씨와 로마대학의 Enrico Traversa 교수님에게 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] Ulrike Ciesla, Ferdi Schuth, "Ordered mesoporous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131-149, 1999
- [2] D. Michael P. Mingos and David R. Baghurst, "Application of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry", *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1-47, 1991
- [3] Jing He, Xingbin Yang, D.G. Evans, Xue Duan, "New method to remove organic templates from porous materials", *Materials Chemistry and Physics*, 9277, 1-6, 2002