

구형 메조포어 MCM-41의 합성에 관한 연구

유성구·이두형·서길수·이태진[†]

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 5월 31일 접수, 1999년 10월 1일 채택)

A Study on the Synthesis of Spherical Mesoporous MCM-41

Sung-Gyu Lyu, Doo-Hyoung Lee, Gil-Soo Sur, and Tae-Jin Lee[†]

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received May 31, 1999; accepted October 1, 1999)

요약 MCM-41형의 메조포러스 구형 실리카 재료를 열기성 조건에서 양이온 계면활성제를 templating species로 사용하여 합성하였다. 본 실험에서 사용한 계면활성제로는 octyltrimethylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium bromide, cetyltrimethylammonium bromide, octadecyltrimethylammonium bromide 및 cetylpyridium bromide이었다. 구형 MCM-41의 비표면적은 1500 m²/g나 되었으며 계면활성제의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 기공 크기는 증가하였다.

Abstract: MCM-41 type spherical mesoporous silica material was synthesized, under basic conditions, in the presence of cationic surfactant as templating species. The cationic surfactants used in this experiment were octyltrimethylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium bromide, cetyltrimethylammonium bromide, octadecyltrimethylammonium bromide and cetylpyridium bromide. Specific surface area of spherical MCM-41 was as high as 1500 m²/g and the pore size decreased with increasing alkyl chain length of surfactant.

Keywords: MCM-41, mesoporous, surfactant

1. 서 론

1992년 mobil사 과학자들에 의해 처음 합성된[1,2] 메조포어 분자체(mesoporous molecular sieve)인 MCM-41은 기존의 분자체가 13 Å 이하의 기공(pore diameter)을 가지는데 비하여 20~100 Å 이상의 균일한 메조포어 영역의 기공과 넓은 표면적을 가지고 있어 미세기공(micropore)을 가진 제올라이트에서 가능하지 못했던 큰 분자들에 대한 촉매와 흡착제 및 크로마토그래피의 충전 물질로 사용될 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다[3-8]. M41S계 재료는 양이온계면활성제와 음이온 무기물을 이용하여 합성하고 소결법이나 소결후 용매 추출법으로 양이온계면활성제를 제거시켜 적절한 기공을 갖는 분자체로 제조된다[9]. 그러나 얻어진 MCM-41은 균일한 메조포어 영역의 기공을 갖는 다공성 물질의 특성을 지니고는 있지만 입자의 입도 분포가 50~100 nm의 범위에서 다소 폭넓게 분포되고 입자가 서로 응집되어 촉매반응이나 흡착성능에서 그 효율이 떨어지는 결과를 나타내며, 또한, 입자의 입도 분포도 범위를 보다 좁게 하기 위해 입자를 부수는(pellet 성형) 등의 압력을 가하게 되면, 입자의 형태가 불균일하게 되는 점 등 균일한 입자의 형태 조절에 있어서도 어려움이 있다[10]. 이에 따라 촉매와 흡착제 및 크로마토그래피의 충전 물질로 전처리 없이 직접 사용될 수 있도록 구형 형태의 M41S계 재료의 합성이 매우 요구되어지고 있는 상황이다.

이에 따라, 본 연구에서는 반응 용매와 pH, 그리고 여러 형태의

계면활성제를 사용하여 구형 형태의 MCM-41 입자의 제조를 추구하였다. 즉, 반응 용매와 pH를 변경하고 특히, 여러 형태의 계면활성제를 사용하여 MCM-41 입자의 제조 특성을 비교하였으며, 특히 계면활성제 알킬 사슬의 길이에 따른 입자의 형태, 입자 크기 그리고 이들이 비표면적을 각각 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

본 연구에서 사용된 tetraethoxysilane(이하 TEOS), octyltrimethylammonium bromide(이하 C₈N⁺Br⁻), dodecyltrimethylammonium bromide(이하 C₁₂N⁺Br⁻), cetyltrimethylammonium bromide(이하 C₁₆N⁺Br⁻), octadecyltrimethylammonium bromide(이하 C₁₈N⁺Br⁻), cetylpyridium bromide(이하 C₁₆PyrBr)는 Aldrich사에서, 그리고 에탄올, 암모니아수(32 wt %)와 그의 일반 시약은 모두 Wako사로부터 구매하여 사용하였다.

2.2. 구형 MCM-41 합성

계면활성제 0.007 mol(예: C₁₈N⁺Br⁻인 경우 2.73 g)을 증류수(50 g)에 가하고 가열하여 완전히 녹인 후 상온으로 냉각시켰다. 여기에 에탄올(50.0 g, 1.1 mol)을 가하고 250 rpm의 속도로 15분간 혼합한 후 TEOS(4.67 g, 0.024 mol)을 가하고 암모니아수를 이용하여 반응기내의 pH를 10.5로 유지시키면서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 종료후 흰 침전물을 여과하고 100 mL의 이온수와 100 mL의 메탄올 혼합액으로 5회 이상 반복 세척한 후, 110 °C의 상태에서 24시간 건조시키고, 건조된 입자를 공기 분위기하 550 °C에서

[†] 주 저자 (e-mail: TJLee@ynucc.yeungnam.ac.kr)

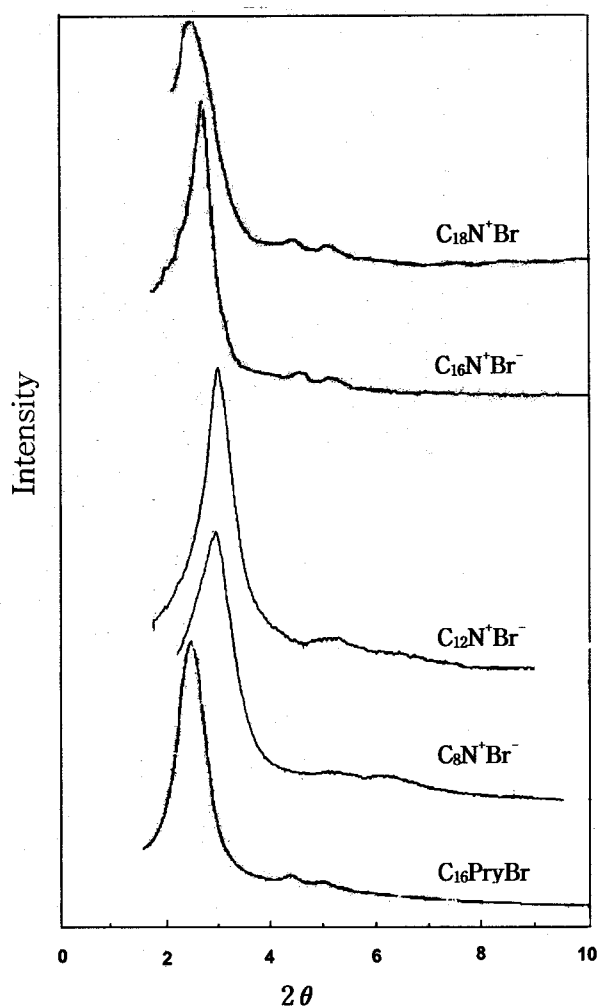


Figure 1. XRD pattern of MCM-41 samples obtained after calcination at 550 °C.

5시간 동안 소성시켜 최종적으로 흰색의 MCM-41 입자를 얻었다.

2.3. XRD, SEM, 그리고 기공 분석

X-선 회절 패턴은 Cu Kα radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 1°에서 10°까지 0.02°의 간격으로 통상의 수법으로 X-선 회절 패턴을 얻었다. 그리고 주사전자현미경(이하 SEM) 사진은 field emission source가 부착된 Hitach S-4100 SEM을 이용하였다. 질소의 등온 흡탈착 실험은 측정 하루전부터 200 °C에 샘플을 두어 탈기(degasing)한 다음 후 Micromeritics사의 Gemini 2375을 이용하여 77 K에서 실시하였고 표면적은 BET (Brunauer-Emmet-Teller)식을 이용하여 구하였으며 기공분포 측정은 Micromeritics사의 Auto pore III 9410 porosimeter를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

저온 비점의 알코올과 암모니아수의 혼합물속에서 TEOS의 가수분해를 통하여 구형 실리카를 얻는 Stober의 방법을 이용하였는데 특히 본 연구에서는 반응혼합물내에 양이온 계면활성제를 가하는 방법을 특징으로 하고 있다. 이것은 양이온 계면활성제가 MCM-41의 형성시 중요한 역할을 하는 미셀원으로 작용하기 때문

Table 1. Effect of Surfactant Chain Length on d-spacing (100) Value, Surface Area and Pore Size of MCM-41

Surfactant chain length	XRD d ₁₀₀ (Å)	Surface Area (m ² /g)	*Pore Size (Å)
C ₈ N ⁺ Br ⁻	28.21	1403	32.5
C ₁₂ N ⁺ Br ⁻	28.54	1386	33.0
C ₁₆ N ⁺ Br ⁻	34.89	1358	40.3
C ₁₈ N ⁺ Br ⁻	37.24	1274	43.0
C ₁₆ PryBr	35.38	1509	40.9

* The repeat distance between two pore centers can be calculated from $(2/\sqrt{3}) \times d_{100}$.

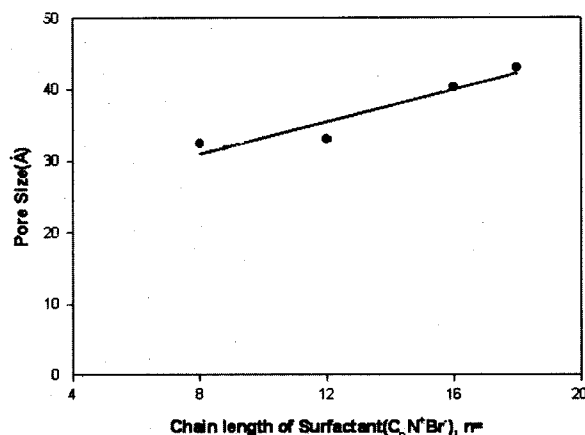


Figure 2. Relationship between surfactant alkyl chain length and MCM-41 pore size.

이다. 본 연구에서는 C₈N⁺Br⁻, C₁₂N⁺Br⁻, C₁₆N⁺Br⁻, C₁₈N⁺Br⁻과 C₁₆PryBr를 양이온 계면활성제로 사용하였고, 에탄올과 물을 용매로 TEOS를 실리카원으로, 암모니아수를 촉매로 각각 사용하였다. 반응 종료후, 500 K에서 소결하여 계면활성제를 제거하였다.

세 가지의 계면활성제인 C₁₈N⁺Br⁻, C₁₆N⁺Br⁻, C₁₆PryBr를 사용했을 경우 합성된 물질의 XRD 피크 특성을 Figure 1과 Table 1에 각각 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 낮은 회절각(2θ)인 2°에서 10° 사이에서 여러 개의 Bragg 피크가 보였다. C₁₈N⁺Br⁻를 사용한 경우에는 (100)피크가 2.37°(즉 d₁₀₀=37.24 Å)에서, (110)피크가 4.36°에서, 그리고 (200)피크가 4.94°에서 각각 관찰되었고 이는 전형적인 MCM-41를 나타내며 이를 통하여 합성된 재료내에는 메조포어의 일정한 배열이 있음을 알 수 있었다. 한편 C₁₆N⁺Br⁻를 사용한 경우에는 d₁₀₀값이 34.89 Å, C₁₂N⁺Br⁻인 경우에는 d₁₀₀이 28.54 Å, C₈N⁺Br⁻인 경우에는 d₁₀₀이 28.21 Å로 각각 나타났다. 즉 양이온 계면활성제의 알킬체인의 길이가 짧아질수록 d₁₀₀값의 작아지며 그 순서는 C₈N⁺Br⁻ < C₁₂N⁺Br⁻ < C₁₆N⁺Br⁻ < C₁₈N⁺Br⁻이므로 합성된 메조포어의 직경 순서 또한 C₈N⁺Br⁻ < C₁₂N⁺Br⁻ < C₁₆N⁺Br⁻ < C₁₈N⁺Br⁻임을 알 수 있었다(Figure 2 참조). 그러나 C₁₆PryBr는 화학구조식중에 방향족인 pyridium기를 갖고 있기 때문에 알킬기로만 구성된 다른 계면활성제와는 화학구조가 근본적으로 다르기 때문에 비교가 곤란하였다.

C₁₆PryBr의 경우는 d₁₀₀이 35.38 Å로 나타나 상당히 큰 메조포어 직경을 갖는 것을 알 수 있었다. 한편 일반적으로 두개의 기공센터 사이의 반복거리 a₀는 a₀ = 2/√3 × d₁₀₀으로 계산되며, 기공 직경은 기공 벽 두께인 약 1 Å을 빼면 되기 때문에 이를 근거로 기공크기를 계산해보면 C₁₈N⁺Br⁻ 경우에는 43.0 Å, C₁₆N⁺Br⁻ 경우

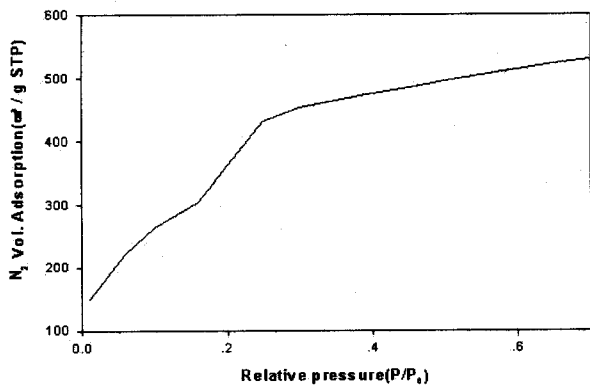


Figure 3. Nitrogen adsorption isotherm of the MCM-41 ($C_{18}N^+Br^-$).

에는 40.3 Å, $C_{12}N^+Br^-$ 경우에는 33.0 Å, $C_8N^+Br^-$ 경우에는 32.50 Å로 기공크기 순서 또한 $C_8N^+Br^- < C_{12}N^+Br^- < C_{16}N^+Br^- < C_{18}N^+Br^-$ 였으며 $C_{16}PryBr^-$ 의 경우에는 40.9 Å이었다. 그리고 알킬 체인의 길이에 따른 이러한 기공크기의 순서는 다른 연구자들의 결과와 잘 일치하고 있다.

77 K에서 질소의 흡착실험을 통하여 MCM-41의 기공에 관한 정보를 알 수 있었다. 조사한 재료의 질소 등온 곡선을 Figure 3에 도시하였다. 저압에서 흡착 부피는 선형적으로 증가하였다. 즉 메조포어속에 농축되기 때문에 p/p_0 낮은 경우에는 가파르게 질소 흡착이 증가하였다. 특히 $p/p_0 = 0.2 \sim 0.3$ 부근에서 흡착되는 질소의 양이 많아짐을 알 수 있으며 이는 균일한 크기의 메조포어 실리카 골격구조에 충전됨을 나타내고 있다. N_2 등온흡착 곡선중 높은 p/p_0 영역에서도 흡착 곡선이 점차 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이는 입자상호간의 기공 때문으로 판단되었다. 즉 일부 hexagonal 메조포어 실리카 구조가 합성과 특성실험시 손상되어 불규칙한 구조가 되었기 때문으로 판단되었다. 흡착곡선을 근거로 계산한 결과 이 재료의 비표면적은 $1270 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 넓은 표면적을 나타내었으며 (Table 1 참조), 입자의 기공도 (porosity)는 약 80%임을 확인함으로써 메조포어 분자체인 MCM-41이 만들어졌음을 확인하였다.

합성된 MCM-41 입자의 형태를 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 $C_{16}N^+Br^-$ 의 계면활성제를 사용하여 합성한 MCM-41 입자를 나타낸 것으로 입도 분포는 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 이며, 입자의 평균크기는 약 $0.4 \mu\text{m}$ 이었다. 그리고 입자의 응집현상이 관찰되고 있으나 대부분의 입자는 각각 완전한 구형입자 형태로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다. Figure 4(b)는 $C_{18}N^+Br^-$ 의 계면활성제를 사용하여 합성한 MCM-41을 관찰한 결과로 입도 분포는 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 이며, 입자의 평균크기는 $0.3 \mu\text{m}$ 이었다. 또한 이 때 입자의 형태도 서로 다소 응집형태로 이루어져 있으나 대부분은 비교적 완전한 구형으로 유지되고 있었다. 따라서, 기존의 불규칙한 입자형태를 가진 MCM-41에 비해 본 연구에서 만들어진 MCM-41이 상대적으로 좁은 입도 분포 범위를 가지면서 입자 대부분이 구형(sphere)인 모양을 유지하는 상당히 균일한 MCM-41 입자 형태를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 구형의 MCM-41은 기존의 MCM-41 입자의 불규칙적인 단점을 보완하여 흡착제에서 분자체의 역할과 촉매에서 지지체(support)로서의 기능을 보다 높힐 수 있을 것으로 판단된다.

3. 결 론

- 1) 계면활성제인 $C_8N^+Br^-$, $C_{12}N^+Br^-$, $C_{16}N^+Br^-$, $C_{18}N^+Br^-$, $C_{16}PryBr^-$

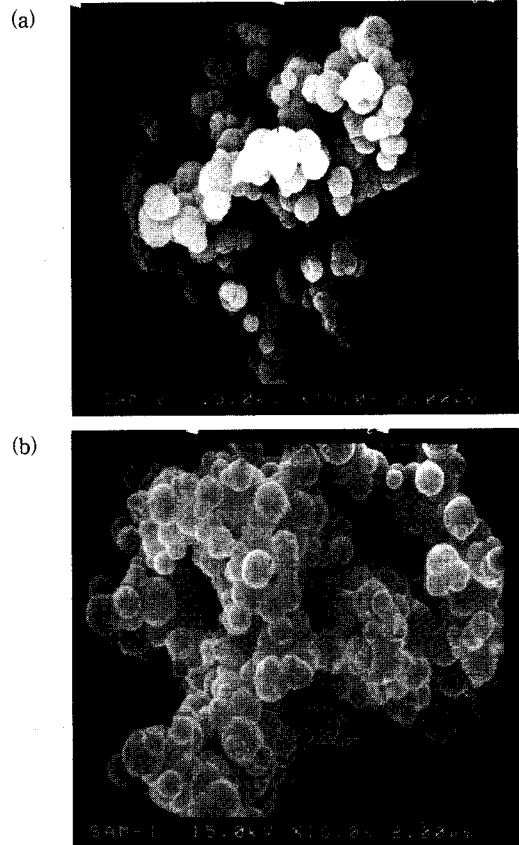


Figure 4. SEM-Photographs of MCM-41 using surfactant: (a) cetyltrimethylammonium bromide ($C_{16}N^+Br^-$); (b) octadecyltrimethylammonium bromide ($C_{18}N^+Br^-$).

를 이용하여 μm 크기의 구형 메조포러스 MCM-41입을 합성하였다.

2) 알킬체인의 길이의 변화에 따른 기공크기 순서는 $C_8N^+Br^- < C_{12}N^+Br^- < C_{16}N^+Br^- < C_{18}N^+Br^-$ 였으며 $C_{16}PryBr^-$ 의 경우에는 40.9 Å으로, 알킬체인의 길이가 달라짐에 따라 기공크기가 다른 MCM-41이 합성되었다.

참 고 문 헌

1. X. S. Zhao, G. Q. Lu, and G. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075 (1996).
2. A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, *J. Catal.*, **153**, 23 (1995).
3. S. Schuth, M. Janicke, and F. Schuth, *Microporous & Mesoporous*, **22**, 485 (1998).
4. W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, and T. J. Pinnavaia, *Microporous & Mesoporous*, **27**, 19 (1999).
5. S. Hitz and R. Prin S., *J. Catal.*, **168**, 194 (1997).
6. J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. S. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, and S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **6**, 1816 (1994).
7. P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
8. M. Grun, A. A. Kurganov, S. Schacht, R. Schuth, and K. K. Unger, *J. Chromatogr. A*, **740**, 1 (1996).
9. J. M. Kim and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 66 (1996).
10. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2068 (1996).