Al_{13} 거대 양이온으로부터 알루미나-계면활성제 중간상의 합성

김 윤 섭 · 고 형 신*

여수대학교 화학공학과, *한양대학교 화학공학과

Synthesis of Alumina-Surfactant Mesophase with the Al_{13}-Keggin Cation

Youn-Sop Kim · Hyoung-Shin Ko*

Department of Chemical Engineering, Yosu National Univ., Yosu 550-749

*Department of Chemical Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791

E-mail : yskim1@yosu.ac.kr, *hsgo@pado.krict.re.kr

Abstract

Alumina-surfactant mesostructures have been synthesized with the Al_{13}-Keggin cation prepared by $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ solution with NaOH solution in the presence of a non-ionic surfactant at room temperature. The synthesized samples had the hexagonal structure similar to MCM-41 type materials. These samples have been characterized by X-ray diffraction and thermal analysis(TG). The samples prepared from OH/Al ratio 1.5 and 2.0 were well-crystalline mesostructures, but the sample from OH/Al ratio 2.5 was not. Also, The d_{100} value decreased slightly from 38 to 36 according to the OH/Al mole ratio. These results could be explained that Keggin ion depended on the OH/Al molar ratio and pH

1. 서 론

중기공성 물질의 합성은 template로 쓰인 계면활성제의 성질에 의해 크게 영향을 받는다. 계면활성제는 소수성을 가진 꼬리와 친수성을 나타내는 머리를 가진 양쪽의 성질을 가진 분자로서 온도와 농도에 따라 다른 형태를 보인다. 매우 낮은 농도의 계면활성제는 용액속에서 고르게 분산되며 CMC1이라는 적정농도에 이르면 구형 마이셀을 형성한다. 마이셀의 외부는 계면활성제의 친수기를 가지고 있으며 내부는 소수기의 성질이 있는 계면활성제의 꼬리부분이 중심을 향한다. CMC2라는 임계농도에 이르게 되면 구형 마이셀은 실린더 혹은 rod와 같은 형태의 마이셀로 변하며 농도가 더 농후해짐에 따라 liquid crystal 세 가지 상인 hexagonal, cubic, lamellar 구조를 나타낸다. 실린더형태의 마이셀이 모여서 hexagonal 형태를 불규칙한 구조일 경우 cubic 형태를 계면활성제의 이중 층이 이뤄진 lamellar 형태를 보인다. 이러한 계면활성제의 성질을 이용하여 Mobil 연구진이 발표한 MCM-41의 합성 메카니즘은 크게 두 가지 경로를 가지고 있는 그림 1의 liquid crystal mechanism을 통해 합성된다고 하였다[1].

주기적인 기공을 가진 mesoporous 물질의 합성 반응 메카니즘을 밝힌 또 다른 중요한 근거는 Stucky와 공동 연구자들이 제시하였으며 실리케이트를 첨가하기 전 계면활성제는 구형 혹은 실린더형 그리고 단일 분자로 동적 평형을 이룬다. 실리카 원료로 첨가됨에 따라 전하를 띤 실리케이트는 이 계면활성제 이온과 이온교환을 하여 유기-무기 이온쌍을 형성하고 실리카 교차결합(cross-linking)에 의해 실리카 중간상을 형성한다[2].

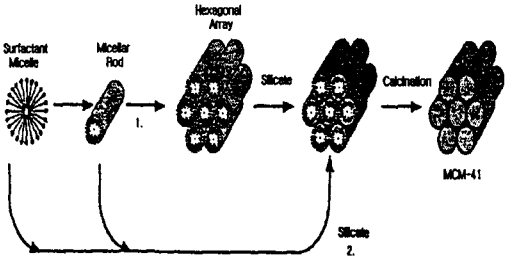

그림 1 MCM-41의 합성 메카니즘 : 1. 액정으로부터 합성, 2. 실리케이트 음이온으로부터 합성.

활성 알루미나는 배기가스 정화, 석유화학 및 화학공업에서 흡착소재, 이온교환소재, 흡습제 및 촉매 담체로 많이 사용되고 있다. 그러나 공업적으로 제조되는 활성 알루미나의 비표면적 및 기공크기 분포는 150-350m^2/g과 30-500Å로서 활성탄소 및 실리카에 비교하여 낮은 비표면적과 넓은 기공크기 분포를 가지고 있다[3]. 현재 중질류 분해공정 및 VOCs의 흡착공정 등에서 중기공 크기를 갖고 넓은 비표면적과 좁은 기공크기 분포를 갖은 활성 알루미나가 요구되고 있다.

따라서 본 연구는 위의 MCM-41의 합성 메카니즘을 바탕으로 Al_{13}-Keggin 양이온을 출발물질로하여 중기공성 알루미나의 전구물질인 알루미나-계면활성제의 중간상을 제조하였다.

2. 실 험

2-1. Al_{13}-Keggin 양이온의 제조

0.2몰농도의 $Al_3(NO)_3$의 수용액을 제조하고 0.3, 0.4, 0.5몰 농도 NaOH 수용액을 각각 제조하여 상온에서 $Al_3(NO)_3$의 수용액 200ml를 3개의 500ml 삼각 플라스크에 넣고 각 농도의 NaOH 수용액 200ml를 적하시키면서 자석 교반기로 24시간 동안 격렬히 교반하여 본 연구의 알루미나원으로 사용되는 Al_{13}-Keggin 양이온(OH/Al=1.5, 2, 2.5)을 제조하였다.

2-2. 알루미나-계면활성제 중간상의 제조 및 분석

그림 2는 알루미나-계면활성제 중간상의 제조과정을 도식화하여 나타내었다.

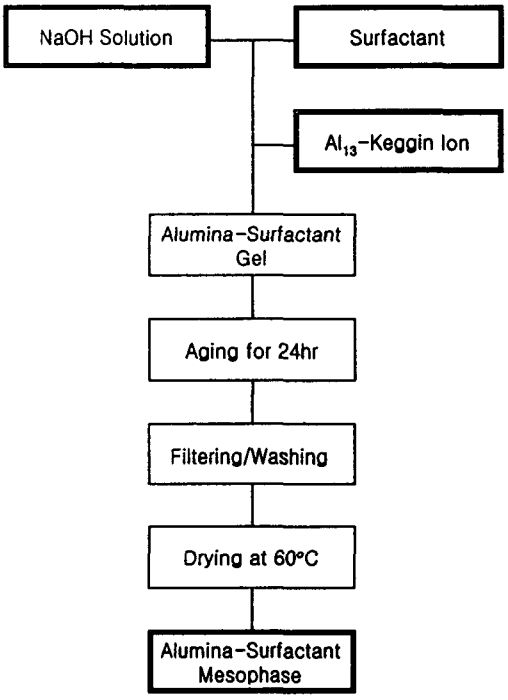

그림 2 알루미나-계면활성제 중간체의 제조공정.

전기히터와 교반기가 부착된 1000ml 반응기에 100ml 증류수를 넣고 0.02몰의 NaOH와 계면활성제로서 0.02몰의 lauric acid를 넣고 교반속도를 100RPM으로 고정하고, 반응기 온도를 60℃까지 승온하여 1시간 동안 유지시킨다. 그리고 전기히터를 제거한 다음 교반속도를 500RPM으로 고정하고 제조된 Al_{13}-Keggin 이온 용액을 적하시켜 1시간 동안 유지한 후 교반속도를 100RPM으로 유지시키고 24시간 동안 숙성시킨다. 숙성된 용액을 여과시키고 2000ml의 증류수로 세척한 후 60℃ 대류건조기에서 24시간 동안 건조시켜 알루미나-계면활성제 중간상을 제조하였다. 합성 조건에 따라 제조된 시료들은 표 1과 같이 명명하였다.

제조된 알루미나-계면활성제 중간상의 결정구조는 X-선원으로 CuKα(λ=0.1506nm)를 사용하는 Rigaku D/MAX-III (3kW 및 40KV, 45mA) diffractometer로 분석하였다. 분석방법은 2θ 범위를 1.5-10°, 0.01° 간격으로 얻었으며 1° /min 속도로 XRD 분석을 실시하였다.

표 1. 시료 제조.

Sample Name	OH/Al Ratio of Al_{13} Keggin Cation
MA-1	1.5
MA-2	2.0
MA-3	2.5

제조된 시료의 열적특성 및 cross-linking된 계면활성제의 함량을 정량하기 위하여 TGA (TGA-2050, TA Instruments, U.S.A.)를 사용하여 20℃/min의 승온속도로 800℃까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 OH/Al 비에 따라 제조된 Al_{13}-Keggin 양이온으로부터 합성된 시료들의 X-선 회절 분석 결과로서 그림에서 MA-1은 OH/Al 비가 1.5로 제조된 Al_{13}-Keggin 양이온으로부터 합성된 시료로서 2θ 값이 2.3 부근에서 [100]면의 결정 피크가 나타났다.

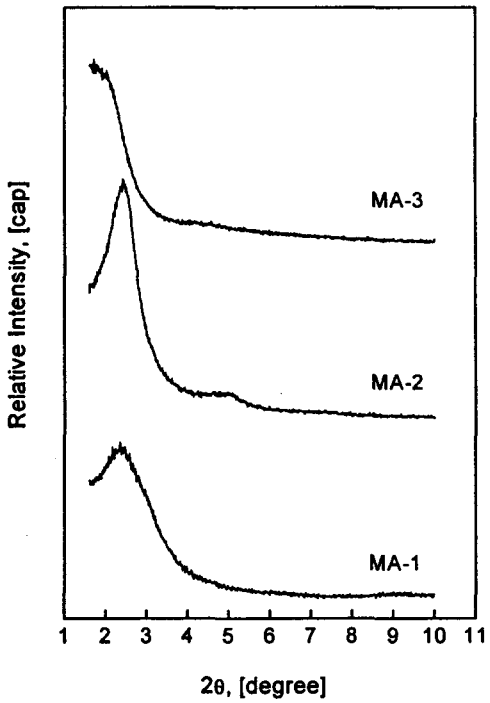

그림 3 합성된 시료들의 X-선 회절 분석 결과.

이 결과로서 알루미나-계면활성제 중간상이 합성되었음을 알 수 있었다.
MA-2는 OH/Al 비가 2.0으로 제조된 Al_{13}-Keggin 양이온으로부터 합성된 시료로서 2θ 값이 2.4° 부근에서 [100]면의 결정 피크는 MA-1과 비교할 때 높고 예리한 피크로 보아 결정도가 높은 알루미나-계면활성제 중간상이 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 MA-1의 피크에서 볼 수 없는 4.9° 부근에 나타난 [200]면의 결정피크로 보아 hexagonal 형태의 구조임을 예상할 수 있다. MA-3는 OH/Al 비가 2.5로 제조된 Al_{13}-Keggin 양이온으로부터 합성된 시료로서 MA-1과 MA-2와 달리 결정면을 나타내는 특성피크는 나타나지 않음으로서 알루미나-계면활성제 중간상이 합성되지 않았음을 알 수 있었다.

표 2. 합성된 시료들의 X-선 회절 특성.

Sample Name	pH	XRD d_{100}, [Å]	XRD d_{200}, [Å]
MA-1	3.4	38	-
MA-2	6.7	36	18
MA-3	9.8	-	-

표 2는 각 시료들의 합성시 pH 및 X-선 회절 분석으로부터 얻은 특성을 나타내었다. 위의 결과는 그림 3에서와 같이 중성분위기에서 합성된 MA-2는 결정이 잘 발달됨에 [100]면과 [200]면의 저면 간격이 나타났다. [100]면의 저면 간격이 산성 분위기에서 합성된 MA-1 보다 적은 이유는 결정도가 높아져 충진 밀도가 증가하기 때문이다. 알칼리성에서 합성된 MA-3는 어떤 결정구조도 나타나지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 pH 값이 7부근의 중성 분위기에서 반발된 알루미나 면이 굽혀짐으로서 micropore를 갖는 알루미나가 생성되고 반면 pH값이 7보다 높은 알카리 분위기에서 알루미나 면상에 양(+)전하는 상대적으로 감소하여 알루미나-계면활성제 중간상이 형성되지 않는다. 중성 분위기에서는 계면활성제와 알루미늄 이온간의 상호작용에 의하여 S^-I^+(S:계면활성제, I:알루미늄이온)형태의 복합체가 형성되지만, pH값이 알칼리성일 때 S^-M^+(M:Na이온)가 결합하고 I^+OH^-가 결합함으로서 수산화알루미늄이 생성된다.

그림 4는 각 조건에서 합성된 시료들의 열 중량분석 결과로서 계면활성제의 열 분해는 180℃ 부근에서부터 시작하여 500℃ 부근에서 종결됨을 알 수 있다. 그림에서 MA-1이 220-300℃에서 급격한 중량감소가 나타난 까닭은 반응에 참여하지 않은 계면활성제가 서로 응집되기 때문에 반응에 참여한 계면활성제보다 쉽게 열분해가 일어난 것으로 생각된다. 따라서 전체적인 중량감소 폭이 역시 76%로서 가장 크게 나타났다. 중성분위기에서 합성된 MA-2는 180-220℃ 사이에서 반응에 참여하지 않은 단립의 계면활성제가 쉽게 열분해 되어 나타난 중량변화이며, 330-500℃ 사이의 중량변화는 알루미나-계면활성제 중간상의 계면활성제가 열 분해되어 나타난 결과이다. 전체적으로 68%의 중량감소를 나타내고 있다. MA-3는 위에서 설명한 바

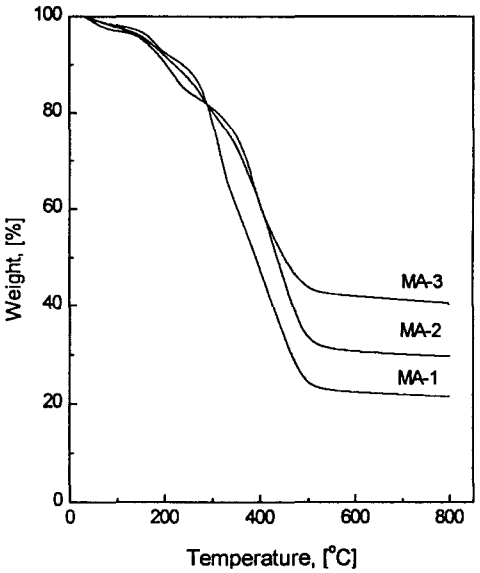

그림 4 제조된 시료들의 열 중량분석 결과.

와 같이 pH값이 알칼리성일 때 S^-M^+로 반응하여 알루미나-계면활성제 중간상의 합성반응에 참여하지 못하고 수용액상에 잔존하게 된다. 따라서 여과시 여과지를 통하여 배출됨으로 열 중량 분석결과 알루미나-계면활성제 중간상이 합성된 시료들보다 중량감소 폭이 적게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 $Al_3(NO_3)\cdot 9H_2O$로 제조된 Al_{13}-Keggin 양이온으로부터 pH 6.7에서 알루미나-계면활성제 중간상을 합성하였으며 합성된 시료의 X-선회절 분석 결과로부터 [100]면 및 [200]면의 저면 간격이 36과 18Å임을 알 수 있었다. 또한 열 분석 결과로부터 알루미나-계면활성제 중간상에 포함된 계면활성제의 열 분해온도 및 중량감소 백분율을 확인할 수 있었다.

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 여수대학교 자동화 및 정보시스템 연구개발센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

[참 고 문 헌]

[1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.

[2] G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 240 (1994) 187.

[3] R.K. Oberlander. Applied Industrial Catalysis 3 (1984) 63.