

실리카원을 이용한 SBA-15의 제조

김현정*, 이지윤*, 로산 와글레*, 김송이*, 장현대*

*한서대학교 화학공학과

e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Preperation of SBA-15 using rice husk ash silica

Kim-Hyeon Jeong*, Lee-Ji Yun*, Roshan Wagle*,

Song-Yee Kim*, Jang Hyun Tae*

*Dept. of Chemical Engineering, Hanseo University

요 약

본 연구에서는 쌀겨를 이용하여 메조포러스 실리카를 제조하였다. 제조된 메조포러스 실리카는 X-선 회절 패턴, TEM, FT-IR, 질소흡착등온선 측정을 통하여 SBA-15 특성과 동일하게 나타났으며, 결과적으로 메조포러스 실리카 물성에 가장 큰 영향을 나타내는 것은 반응온도, 시간이며, 쌀겨회제의 규소 용출은 소성온도가 낮을수록 증가하며 규소원에 따라 각기 다른 특성을 나타냄을 합성된 메조포러스 실리카의 물리화학적 특성으로부터 알 수 있었다.

1. 서론

메조기공을 가지는 입자는 촉매, 크로마토그래피용 충전제, 약물 방출용 모체, 광학적 활성을 가지는 물질의 모체로서 사용될 수 있어 많은 관심을 받고 있다. Mobil사의 연구진들이 메조기공 입자에 관한 연구를 발표한 이래, 규칙적으로 배열된 기공을 갖는 입자를 제조하기 위한 여러 가지 방법들이 연구되었고 그 중 가장 많이 이용되는 것이 액상에서 계면활성제의 자기조립을 이용한 기술이다. 형성되는 기공의 크기나 구조는 계면활성제의 종류, 기공형성에 사용한 주형체의 종류 및 특성에 따라 다양하게 조절 가능하다. 이러한 메조기공 물질은 입자, 박막, 막대 혹은 섬유 모양으로 제조함으로써 다양한 기능을 부여할 수 있다.[1]

전통적으로 자기조립 기술을 바탕으로 메조기공 물질의 합성은 액상반응으로 진행되어 왔다. 계면활성제 혹은 고분자 주형체를 물 혹은 유기 용매에 녹이거나 분산시킨 후 만들고자 하는 물질의 전구체와 함께 용액으로부터 직접 자기조립을 유도시켜 다공성 기공물질을 합성한다. 이러한 액상합성 방법은

자기조립 자체는 빠르게 진행될 수 있지만, 입자가 갖는 기공의 규칙적인 배열을 확보하기 위해서는 긴 시간이 필요하다. 최근에는 에어로졸 기상합성법에 하나인 분무열분해 공정을 이용하여 구형으로 미세한 크기의 메조기공 입자를 제조하는 연구가 보고되었다. 분무열분해 공정의 경우 입자의 형성은 수초 이내에서 형성된다. 그리고 하나의 액적으로부터 입자 하나를 생성할 수 있는 공정으로 다성분계의 기능성 무기입자를 제조하는데 이용되어 왔다. 이러한 에어로졸 공정은 기존의 액상법에 비해 수초 이내에 규칙성이 있는 메조기공 물질을 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 입자의 크기가 미세하고 좁은 입도분포로 구형의 형상을 가지는 분말은 수초이내에 제조할 수 있다. 액상법의 경우 자기조립을 유도하기 위해 계면활성제의 함량을 반드시 임계미셀농도(CMC) 이상으로 유지해야 한다. 그러나 분무열분해 공정에서 초기 무기물을 포함하는 균일용액에서는 CMC 이하의 농도로 출발하여 액적의 건조하는 과정에서 CMC 이상의 농도로 올라가고 그 결과 자기조립이 일어나는 과정을 거친다. 이러

한 이유로 분무열분해 공정이 메조기공의 규칙성을 가지는 다성분계 기능성 무기물질의 합성에 아주 적합하다.

분무열분해 공정을 이용하여 다공성 분말을 합성에 대한 기존연구는 다양한 종류의 기공 구조적 특성을 가지는 물질의 합성 가능성을 보여주는 것과 유기 주형제를 변화에 따른 제조된 구조적 변화에 대한 것들이었다. 또한 대부분의 연구는 실험스케일에서 분무열분해 공정을 이용하여 메조기공을 가지는 구형의 입자를 제조하였다. 그러나 대량합성에 필요한 합성 조건 및 공정변수에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 못하였다. 본 연구에서는 준과일릿 수준의 분무열분해 공정을 이용하여 메조기공의 실리카 입자를 제조하였다. Cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)을 유기 주형제로 사용하여 CTAB의 함량과 체류시간 변화에 따라 입자의 비표면적, 기공크기 및 구조를 분석하여 최적의 합성조건을 탐색하였다.[2]

2. 실험

2.1. SBA-15의 제조

메조포어 물질인 SBA-15는 ethylene glycol이 20개 propylene glycol이 70개 다시 ethylene glycol이 20개로 구성된 triblock copolymer, EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ (Pluronic P123, BASF)를 구조배향제로, tetraethylorthosilicate(TEOS, 98%, Aldrich)를 실리카 원P료로 사용하여 제조하였다. Pluronic P123 10g에 물 400g과 1.6M HCl 380ml을 첨가한 후 P123이 완전히 녹아 용액이 투명해질 때 까지 교반한다. 이 용액에 6.125g의 TEOS를 첨가하여 용액을 25℃~80℃에서 24시간 동안 교반하고, 90℃~180℃에서 24시간 동안 유지시킨다. 이렇게 얻은 물질을 여과하고 건조하여 고상의 물질을 얻고 에탄올로 여러 번 세척한다. 세척한 물질을 상온에서 하루 건조하고 40℃~50℃에서 열을 가하여 계면활성제를 날린다. 유기 구조배향제를 제거하기 위하여 550℃에서 4시간 소성하면 세공이 매우 규칙적인 메조포어 물질인 SBA-15를 얻을 수 있다.

2.2. 특성 분석

구조 배향제로 사용한 P123을 소성과정을 거쳐 제거하면 메조 세공을 가진 SBA-15 실리카가 얻어지고 이 물질은 <그림 2>에 나타난 바와 같이 1차원의 구조를 갖는 특성 피크를 나타낸다. 100℃에서

합성한 물질은 2θ값이 0.8에서 가장 큰 피크가 나타나며 이것은 (100) 결정면이고, 그 다음에 2θ=1.6, 1.82에서 작은 피크가 나타나는데 이들은 각각 (110), (200) 결정면을 나타낸다. 150℃에서 합성한 물질은 100℃에서 합성한 물질보다 더 큰 세공을 가지기 때문에 합성온도가 증가함에 따라 X-선 회절 패턴이 전체적으로 왼쪽으로 이동하는 경향을 나타내고 동일한 profile과 우수한 결정성을 나타낸다.

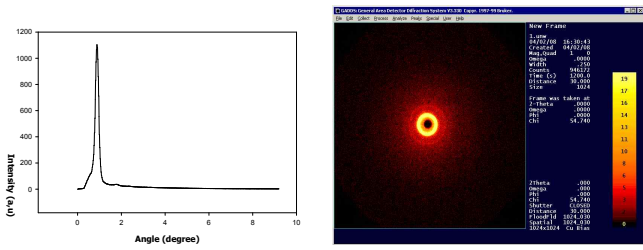
<그림 3>은 SBA-15는 wormhole 형태의 균일한 morphology를 나타내고 있으며, 규칙적인 세공 분포와 채널을 형성하고 있음을 알 수 있는 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

<그림 4>는 합성한 SBA-15 메조포어 실리카 분자체의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 본 연구에서 합성한 모든 SBA-15는 메조 세공을 가지고 있는 것을 알 수 있었으며, type IV 형태의 흡착등온선을 나타내었다. 한편 상대적으로 높은 온도에서 합성한 시료의 질소 흡착-탈착 등온선은 보다 더 높은 압력에서 hysteresis loop를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었으며 더 큰 hysteresis를 갖고 있음을 알 수 있었다.

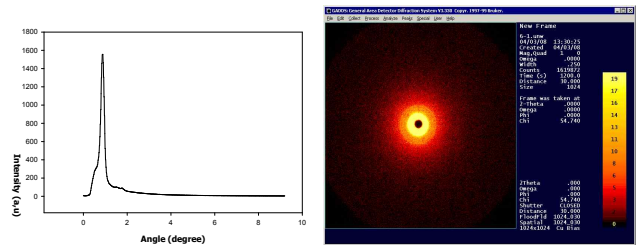
합성한 SBA-15 메조포어 실리카 분자체의 BET 비표면적, 세공부피, 세공크기 등을 <표 1>에 나타내었다. 상대적으로 세공이 작은 물질들은 비표면적이 다소 큰 것을 알 수 있었고 모두 메조포어 세공 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 반응온도와 반응시간에 따른 수율의 결과를 <그림 5>에 나타내었다.

Run No.	Synthesis Temp. (°C)	Synthesis Time (hr)	Yield (%)	Vm (cm ³ (stp)g ⁻¹)	C ₄ /BET (m ² g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)
1	100	6	42.8869	224.66	977.83	2.4357	0.5954
2	100	12	52.6280	251.50	1094.6	2.6356	0.7213
3	100	18	54.6396	228.46	994.35	2.7734	0.6894
4	100	24	49.8678	205.98	896.52	3.0998	0.6948
5	100	36	51.9054	189.82	826.20	3.2439	0.6700
6	100	48	53.8946	147.34	641.30	3.2647	0.5234
7	90	24	54.2075	141.20	614.58	2.9037	0.4461
8	110	24	46.4854	126.56	550.87	3.5804	0.4931
9	120	24	52.4120	166.63	725.24	3.7778	0.6850

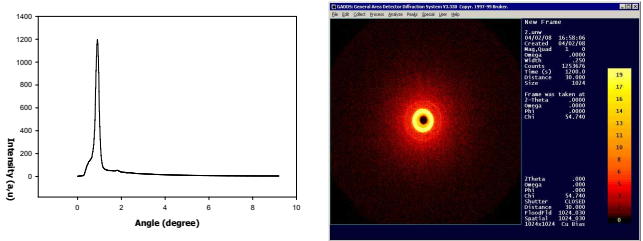
<표 1> SBA-15의 BET 비표면적, 세공부피, 세공크기



(a) 6hr

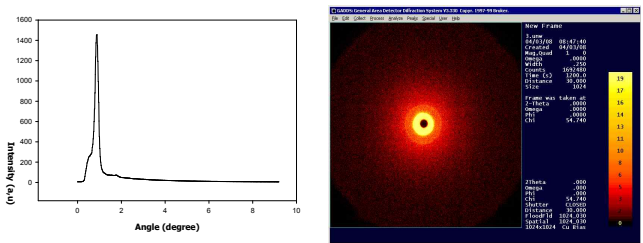
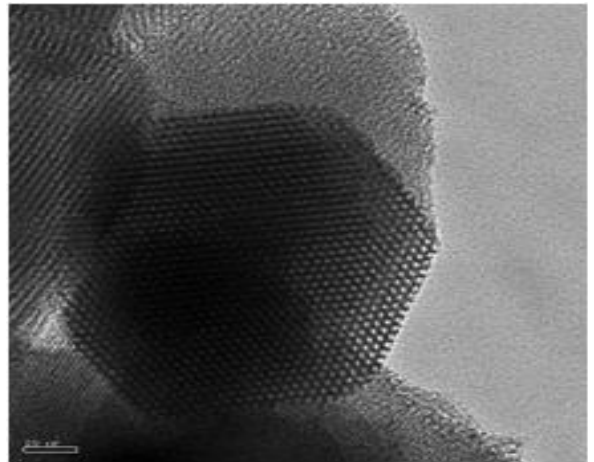


(f) 48hr

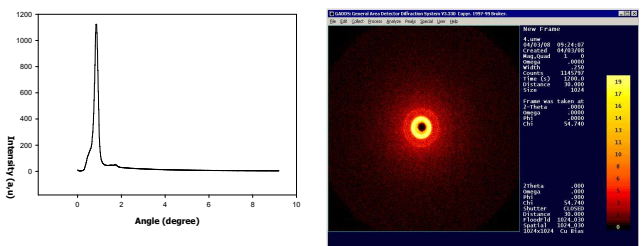


(b) 12hr

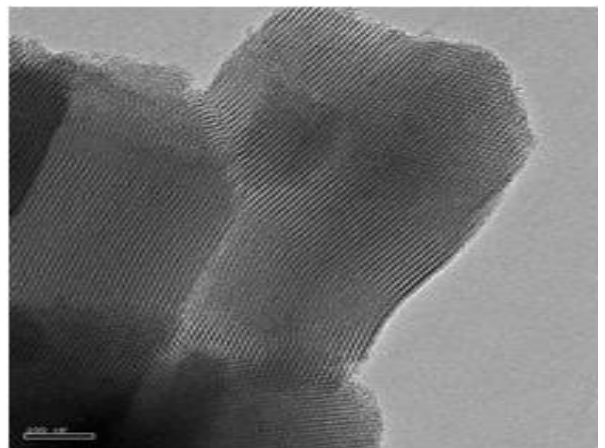
<그림 2> SBA-15의 XRD



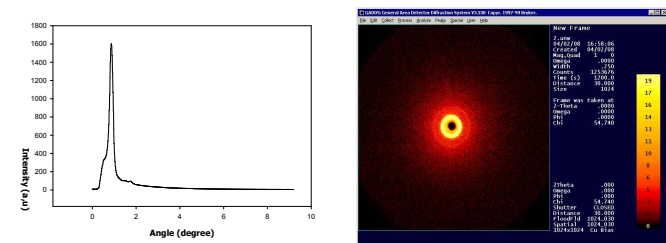
(c) 18hr



(d) 24hr



<그림 3> SBA-15의 TEM



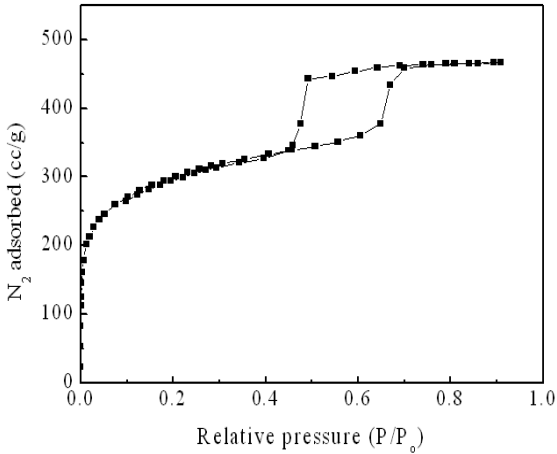
(e) 36hr

3. 결과

본 합성법으로 제조된 메조포러스 실리카는 X-선 회절 패턴, TEM, FT-IR, 질소흡착등온선 측정 결과 SBA-15 특성과 동일하게 나타났다.

연구 결과 합성시간, 온도에 따름 SBA-15의 특성을 표면적, 기공분포, XRD 회절분석, SEM, TEM의 결과를 이용하여 파악하였으며, 상온에서 쌀겨로부터 추출된 규소원을 이용하여 SBA-15의 합성이 가능함을 알 수 있었다.

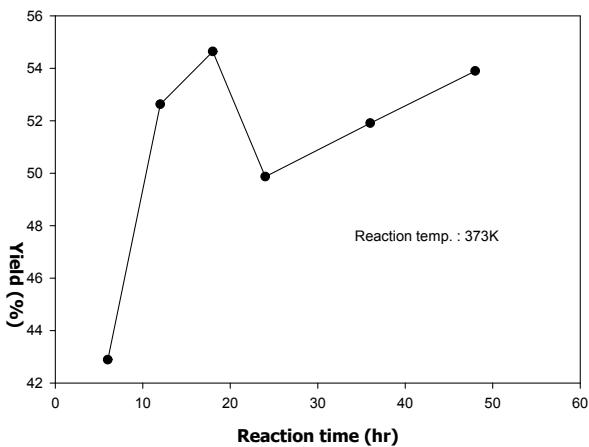
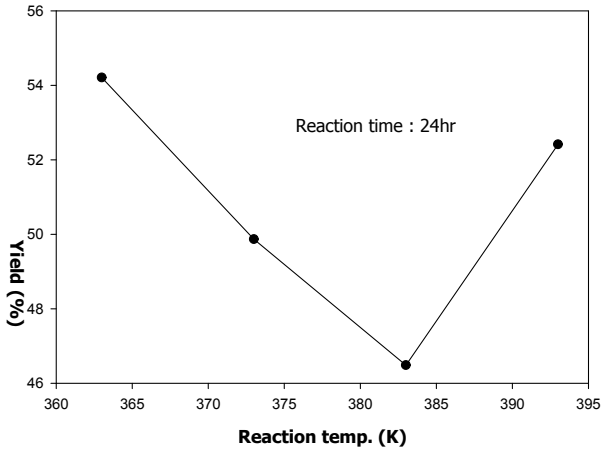
합성공정에서 제조된 실리카 물성에 가장 큰 영향을 나타내는 것은 반응온도, 시간이고 쌀겨회재의 규소 용출은 소성온도가 낮을수록 증가하며 규소원에 따라 각기 다른 특성을 나타냄을 합성된 메조포러스 실리카의 물리화학적 특성으로부터 알 수 있었다.



<그림 4> SBA-15의 등온선 질소 흡탈착 곡선

참고문헌

- [1] Preparation of Mesoporous and Spherical-shaped Silica Particles by Spray Pyrolysis.. Chul-Min Baek, Kyeong Youl Jung, Kyun Yo-ung Park, Seung Bin Park and Sung Baek Cho., Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 5, October, 2008, pp. 880-8
- [2] Corma, A., "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis," Chem. Rev., 97(6), 2373-2419(1997).
- [3] H. A. Zinnen, A. R. Oroskar, C.H. Chang, "Carbon Dioxide removal using aminated carbon molecular sieves", U.S. patent 4,810,266 (1989)
- [4] C. M. White et.al., "Capture and Separation Research in the Carbon Sequestration Science Focus Area, 5th international CO2 capture test network, NETL (2003)



<그림 5> 반응온도 및 반응시간에 따른 수율