

용매조성에 따른 나노다공성 실리카 입자의 크기 및 기공 구조 조절

윤석본, 정종현, 윤인호, 김창기, 최왕규, 문제권

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

sbyoon@kaeri.re.kr

1. 서론

다공성 실리카 물질들은 촉매, 분리 및 정제 공정, 흡착제 등과 같은 다양한 응용에 기인하여 여러 분야에서 많은 연구들이 보고되고 있다 [1]. 특히 규칙적인 기공 구조를 갖는 다양한 나노구조화된 실리카 물질들의 합성은 이들의 독특한 구조 및 특성 때문에 광범위하게 연구되고 있다. 또한, 기공 크기 및 구조와 모양의 조절은 다공성 실리카 물질의 합성에 있어서 가장 집중되고 있는 현안들 중의 하나로, 많은 합성법들이 다양한 기공 크기 및 구조와 모양을 갖는 다공성 실리카를 제조하기 위해 보고되고 있다. 기공 크기는 사용된 계면활성제의 알킬사슬 길이를 바꾸거나 기공 확장 물질을 계면활성제 용액에 첨가함으로써 쉽게 조절될 수 있지만, 기공 구조와 입자 크기 및 모양을 조절하는 것은 쉽지 않다. 단분산된 실리카 입자의 합성은 물, 알코올, 암모니아, 그리고 테트라알콕시실란 계를 도입하여 1968년 Stöber에 의해 처음으로 수행된 이래로 [2], 알킬 아민과 같은 계면활성제를 동일계에 더 첨가하여 Stöber법을 변형함으로써 단분산된 나노다공성 실리카 입자를 합성하기 위한 몇몇의 방법들이 보고되고 있지만 [3], 나노다공성 실리카의 기공 구조와 입자 크기 및 형태 제어 등은 여전히 중요한 현안 중의 하나이다. 본 연구에서는 물과 에탄올로 이루어진 다양한 용매조성에 따른 합성 나노다공성 실리카 입자의 크기 및 기공 구조 변화를 조사하였다.

2. 본론

2.1 나노다공성 실리카 입자의 합성

나노다공성 실리카 입자는 다음의 합성 절차에 따라 수행되었다. 반응용기에 증류수와 에탄올로 구성된 다양한 용매조성 (DI H₂O/EtOH = v/v)을 갖는 혼합용매에 NH₄OH (28-30 %, 0.6 ml)와

cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) (25 wt.%, 2.0 ml) 용액을 넣고 30 분 동안 교반하였다. 다음으로 tetraethylorthosilicate (TEOS) (98 %, 0.86 ml)을 교반 하에서 계면활성제 용액에 첨가한 후, 30 분 동안 더 교반해주었다. 반응혼합물은 70 °C로 설정해 놓은 반응 오븐에 넣고 12 시간 동안 유지시켰다. 합성된 나노다공성 실리카 입자는 원심분리한 후, 70 °C 건조 오븐에 넣고 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료들은 사용된 계면활성제를 제거하기 위해 550 °C에서 5 시간 동안 소성 처리해 주었다.

2.2 나노다공성 실리카 입자의 전자현미경 분석

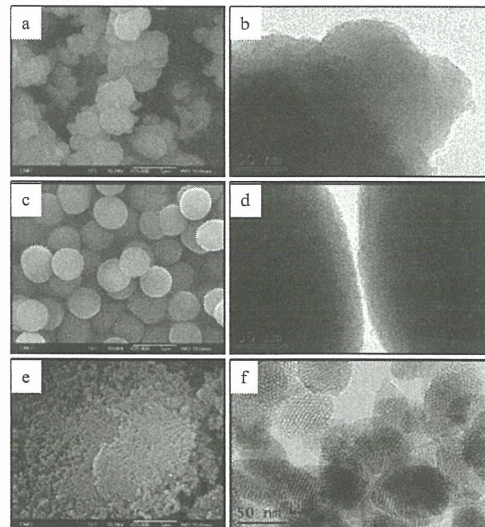


Fig. 1. Representative SEM and TEM images for the nanoporous silica particles synthesized with different ratio of the DI H₂O/EtOH (v/v): (a) and (b) 0/60, (c) and (d) 30/30, and (e) and (f) 60/0, respectively.

Fig. 1은 다양한 용매조성 하에서 합성된 나노다공성 실리카 입자의 대표적인 주사전자현미경 (SEM) 사진과 투과전자현미경 (TEM) 사진을 보여준다. 반응용매로 에탄올만을 사용하여 합성된

실리카는 모양이 매우 불규칙적이고 기공이 거의 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다 (Fig. 1a-b). 그러나 증류수와 에탄올을 같은 부피로 사용하여 합성한 경우 (Fig. 1c-d), 약 720 nm의 균일한 크기와 매우 발달된 기공 구조를 갖는 구형의 나노다공성 실리카 입자가 합성되었음을 확인하였다. 반면, 증류수만을 사용한 경우 (Fig. 1e-f), 합성된 나노다공성 실리카 입자는 약 50-100 nm 크기의 타원형 모양을 보여주었고, 증류수와 에탄올의 혼합용매를 사용한 경우와 마찬가지로 매우 발달된 규칙적인 기공 구조를 보였다.

2.3 나노다공성 실리카 입자의 구조적 특성 분석

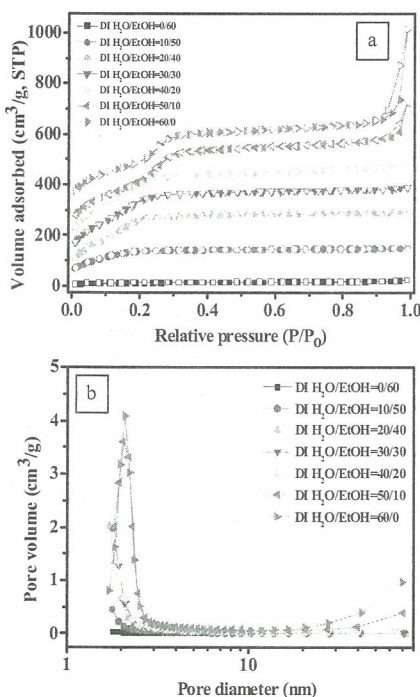


Fig. 2. (a) N₂ sorption isotherms and (b) their corresponding pore size distribution curves for the calcined samples synthesized in this works.

나노다공성 실리카 입자의 비표면적과 기공 부피 및 크기 등과 같은 구조적 특성을 알아보기 위해 BET 장비를 이용하여 질소 흡착/탈착을 통한 등온 곡선 (Fig. 2a) 및 기공 크기 분포 (Fig. 2b)를 측정하였다. 그 결과, 합성된 나노다공성 실리카 입자의

구조적 특성은 사용된 용매조성에 따라 큰 차이를 나타내었다. 반응용매로 에탄올만을 사용하여 합성된 실리카는 기공이 거의 형성되지 않았음을 보여주었고, 반응용매의 증류수 비율이 증가할수록 비표면적과 기공 부피가 증가함을 나타내었다. 또한, 증류수와 에탄올의 부피비가 10/50-40/20 일 때에는 2 nm 미만의 마이크로기공 크기를 보였고, 그 이상에서는 2 nm 이상의 메조기공 크기를 보였다. 합성된 나노다공성 실리카 입자는 439-1219 m²/g의 비표면적과 0.23-1.18 cm³/g의 기공 부피를 보였다.

3. 결론

본 연구에서는 나노다공성 실리카 입자의 합성에 있어서 증류수와 에탄올로 이루어진 다양한 용매조성에 따른 입자 크기 및 기공 구조 변화를 알아보았다. 나노다공성 실리카 입자는 증류수와 에탄올을 같은 부피로 사용할 때 구형의 균일한 크기로 합성되고, 증류수의 부피가 증가할수록 입자의 크기는 작아지고 발달된 기공 구조를 나타내었다. 또한, 반응용매로 증류수만을 사용한 경우, 나노다공성 실리카 입자는 매우 발달된 규칙적인 기공 구조를 보였다. 결과적으로, 반응용매의 조성을 달리함으로써 나노다공성 실리카 입자의 크기 및 기공 구조를 조절할 수 있었다. 합성된 나노다공성 실리카 입자는 원자력 시설에서 발생할 수 있는 방사성 오염물질의 제거를 위한 화학 젤 제염제나 foam 제염제의 안정화를 위한 새로운 소재로 활용될 수 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] Journal of the American Chemical Society, Vol. 129, p. 11022-11023, 2007.
- [2] Journal of Colloid Interface Science, Vol. 26, p. 62-69, 1968.
- [3] Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, p. 1758-1761, 2007.