

숙성조건 의한 메조포러스 SBA-15 실리카의 기공구조와 특성

김한호 · 박현 · 김정남[†]
강원대학교 신소재공학과

Characterization and Pore Structure of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica by Aging Condition

Han-Ho Kim, Hyun Park and Kyung-Nam Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok, Kangwon, 245-711, Korea

(2010년 2월 23일 접수 : 2010년 5월 13일 최종수정 : 2010년 5월 13일 채택)

Abstract The study was done to change the morphology and pore size of SBA-15 silica, and the characteristics of SBA-15 silica were investigated with TG-DSC, XRD, SEM, TEM and N₂ adsorption-desorption under changing aging conditions. SBA-15 silica having a 2D-hexagonal structure was synthesized and confirmed by SEM and TEM. The structure of mesoporous silica SBA-15 showed a pore having regularly formed hexagonal structure and a passage having a cylindrical shape. This result is in good agreement with the pore forming in XRD and cylindrical shape of the structure in N₂ adsorption-desorption isotherm. SBA-15 silica showed a large BET surface area of 603-698 m²/g, a pore volume of 0.673-0.926 cm³/g, a large pore diameter of 5.62-7.42 nm, and a thick pore wall of 3.31-4.37 nm. This result shows that as the aging temperature increases, the BET surface area, pore volume, and pore diameter increase but the pore wall thickness decreases. The BET surface areas in SM-2 and SM-3 are as large as 698 m²/g. However, SM-2 has a large surface area and forms a thick pore wall, when the aging temperature is 100°C and is synthesized into stable mesoporous SBA-15 silica.

Key words ordered mesoporous, silica, SBA-15, 2D-hexagonal, sol-gel.

1. 서 론

나노 다공성 물질은 IUPAC에 의해 기공이 2 nm이하 일 경우 마이크로포러스(microporous), 2~50 nm 일 경우 메조포러스(mesoporous), 50 nm 이상 일 경우 매크로포러스(macroporous)로 불리워 지고 있다.¹⁾ 과거에 대표적인 무기질 다공성 물질은 제올라이트로 기공의 크기가 1 nm이하 즉 분자 수준이어서 일명 분자체(molecular sieve)라고 불리며, 이것은 기공의 크기가 상대적으로 작고 세공의 인공적인 제어등이 곤란하다. 따라서 제올라이트의 특성을 갖으며 기공의 크기가 보다 크고 인공적으로 제어 가능한 물질의 합성이 필요 되어졌다.

그 결과 1992년 Mobil사의 연구진에 의하여 M41S군(M41S family)이라고 명명된 메조포러스 물질(mesoporous material), MCM-41과 MCM-48의 합성이 발표되었다.^{2,3)} 1998년에 Stucky교수 등에 의해 Triblock-co-polymer를 주형으로 하며, 이전의 메조포러스 물질보다 큰 내경을 갖는 다공성물질 SBA-15이 제조되었다.⁴⁾ SBA-15은 Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide)라는 고분자를 이용하여 2D-hexagonal의 형상을 갖으며,

실리카 벽의 두께가 6.4 nm까지 증가 되어 수열 안정성이 높은 다공성 물질이다. 이 주형 메커니즘은 실리케이트 첨가 이전 수용액 속의 계면 활성제가 구형, 막대형 마이셀과 단분자 사이에서 평형을 이루며 존재하다가 실리케이트 음이온이 첨가 되면서 Br⁻, OH⁻ 등이 이온교환 되고 시간이 지나면서 실리케이트 음이온 사이에서 중합 반응이 일어나 골격을 형성 한다고 하였다.^{4,5)} 그러나 위와 같이 꾸준히 연구가 증가하는 추세에서도 이전의 연구에서는 제조 조건등이 확립되지 않았으며, 메조포러스 물질의 형성시 불규칙적인 형태로 인하여 산업적으로도 그 응용에 어려움이 있는 실정이다. 현재 나노 다공성 물질들을 이용하여 촉매, 센서, 통신, 분리막, 흡착제 등의 다양한 연구가 증가하고 있는 추세이다.

본 연구에서는 MCM, SBA, KIT등의 여러 메조포러스 물질 중 수열 안정성이 가장 뛰어나 산업적인 측면에서 바로 응용 가능한 SBA-15을 합성하기 위한 숙성조건과 균일한 형태의 메조포러스 물질을 합성하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 합성방법

본 실험에서는 Pluronic P123(Triblock-co-polymer; poly

[†]Corresponding author
E-Mail : knkim@kangwon.ac.kr (K. -N. Kim)

(ethylene oxide)-b-poly (propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide), BASF, MW = 5800, EO₂₀PO₇₀EO₂₀), TEOS(98% Tetraethyl orthosilicate; C₈H₂₀O₄Si, Sigma-Aldrich, FW = 208.33)등을 사용하였다.

SBA-15 silica의 합성은 aging 온도와 시간을 변화시켜 시료를 제작하였으며 Fig. 1에 도식화 하였다. SBA-15를 합성하기 위하여 먼저 4 g의 P123을 2M의 HCl 120 g 과 30 ml의 증류수에서 완전히 용해시킨 후, 8.4 g의 TEOS를 강한 교반 하에서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물들은 38°C에서 20시간 동안 교반하여 졸을 얻었다. 그리고 70°C(SM-1), 100°C(SM-2), 130°C(SM-3) 각각의 aging 온도에서 24시간 동안 aging하였으며, 또한 100°C의 온도에서 12시간(SM-4), 24시간(SM-5), 32시간(SM-6)의 aging시간을 변화 시켰다. Aging이 끝난 시료는 membrane filter로 여과 후 물과 에탄올로 세척, 70°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조 후 로(furnace)에서 하소(calcination)를 위해 1°C/min로 550°C까지 승온한 후 5시간 동안 유지하여 계면활성제를 제거하였다.

2.2 특성분석

합성된 메조포러스 물질의 열적 거동을 관찰하기 위해 TG-DSC (STA409, Netzsch, Germany)를 사용하였으며, 분석 조건은 900°C까지 승온속도 5°C/min으로 분위기가

스는 고순도 O₂를 20 ml/min으로 하였다.

SBA-15의 합성과 기공 형성 여부를 위하여 X-ray diffraction pattern (XRD, D/Max-220, Rigaku, Japan)를 이용하여 scan speed 0.1°/min, target; CuKα1, Scan range; 0.5~4°, Acc. Vol. 30 kV, 20 mA로 monochrometer를 사용하여 조사하였다. 면간거리 dhkl는 Bragg's law ($n\lambda = 2d\sin\theta$)에 의해 계산되었으며 격자상수(a₀)는 (100)면을 주 피크로 하는 SBA-15 실리카의 $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ 에 의해 계산되었다.^{6,7)}

시료의 비표면적, 기공부피, 기공크기를 조사하기 위하여 질소 흡·탈착 분석을 실시하였다. 합성된 시료는 200°C에서 12시간 동안 degassing 작업 후 77K에서 질소 흡·탈착 분석기(ASAP 2020 Analyzer, Micromeritics, USA)을 이용하여 질소 흡·탈착 등온선을 측정하였다. 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)법을 사용하였다. 기공크기는 흡착등온선으로 부터, BJH (Barrett-Joyner-Halanda)법에 의해 측정되었으며, 기공부피는 상대압력 p/p₀ = 0.99에서의 흡착 가스량으로 부터 측정되었다. 또한 기공벽 두께(T_{wall})는 격자상수(α₀)와 기공직경(d_{pore})으로 부터 $T_{wall} = \alpha_0 - d_{pore}$ 에 의해 계산되었다.^{6,7)}

합성된 메조포러스 실리카 입자의 크기와 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-5410, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한 합성된 메조포러스 실리카의 내부 기공 형성 여부와 구조를 위하여 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석

메조포러스 실리카의 결정상 변화, 주형물질의 열적 거동 그리고 하소온도의 결정을 위하여 SM-2의 시료를 900°C 까지 열분석(thermal analysis) 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

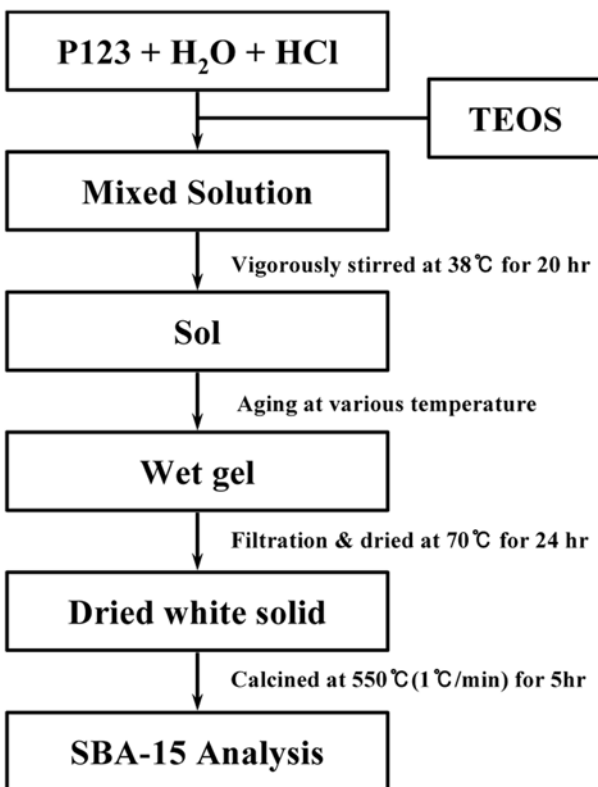


Fig. 1. Schematic diagram procedure of SBA-15 silica.

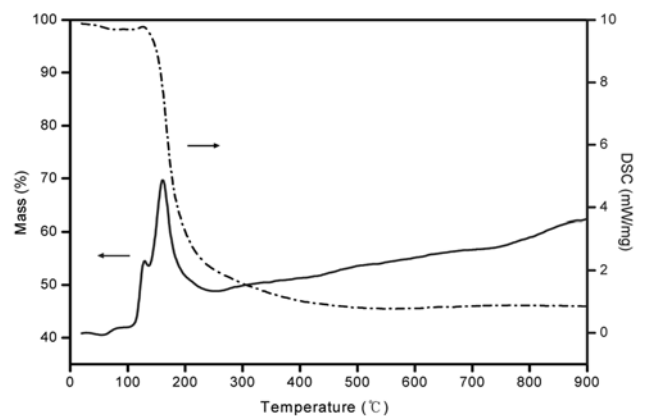


Fig. 2. TG-DSC curves of SM-2 sample drying at 40°C.

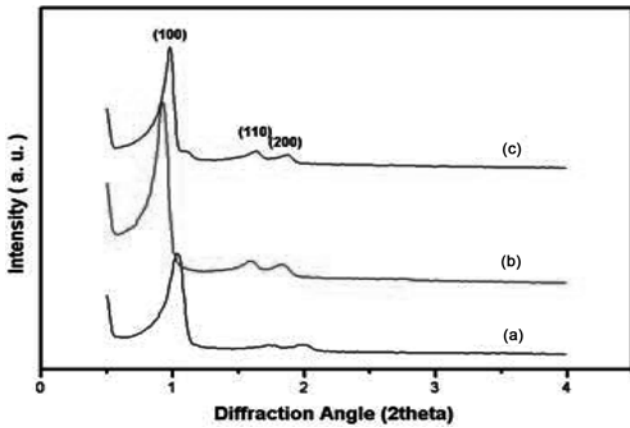


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) SM-1, (b) SM-2 and (c) SM-3 with aging temperature.

메조포러스 실리카의 결정상 변화를 나타내는 흡발열 피크는 나타나지 않았으나, 100°C~300°C 사이에서 매우 급격한 발열피크가 나타난다. 이는 분석시 주입되는 고순도 O₂에 의한 주형물질 P-123의 산화에 의한 것으로 알 수 있으며, 큰 기공 구조가 산소의 유입을 빠르게 하고 이에 의해 발생하는 산화물(CO₂ 와 H₂O)의 확산통로를 제공하여 급격한 무게 감소가 나타나는 것으로 생각된다.⁸⁾ 또한, 550°C이상에서 더 이상 무게 감소가 나타나지 않는 것으로 보아 주형물질 P-123가 제거 되었음을 알 수 있었다. 시료의 무게감소는 55%까지 진행되었다.

3.2 결정상

SBA-15 실리카의 합성과 기공 형성을 위하여 X-선 회절분석기를 이용하였으며 aging온도와 시간에 따른 결과를 Fig. 3, 4에 각각 나타내었다.

시편들은 잘 정렬된 hexagonal 메조포러스 구조(P6m)와 일치하는 (100), (110), (200)를 나타내었으며, 각각의 면간거리 d₁₀₀, d₁₁₀, d₂₀₀은 hexagonal 구조의 면간거리비 (1:√3:√4)는 8.6~9.3 nm, 5.0~5.3 nm, 4.3~4.8 nm로 계산되었다.^{4,9)}

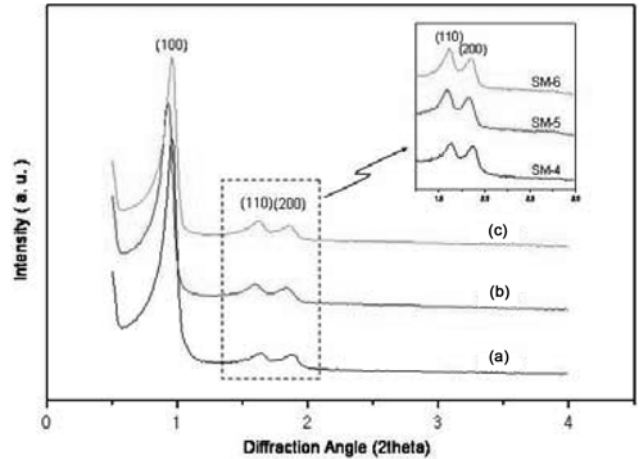


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) SM-4, (b) SM-5 and (c) SM-6 with aging time.

이것은 pore wall을 이루는 원자배열이 무질서하여 원자 배열의 규칙성에 따른 X-선 회절 패턴이 나타나지 않지만 pore의 규칙성으로 인해 2theta의 2~10° 영역에서 저각 회절패턴을 나타내는 메조포러스 물질의 특성으로 합성된 시료는 hexagonal 구조를 갖는 메조포러스 물질 SBA-15임을 나타내는 결과이다.^{4,9)}

또한 합성된 시료는 aging 온도의 변화에 따라 기공 크기가 다른 경향을 보이고 있으며, 이는 각 시료의 XRD pattern에서 주 피크에 해당하는 d₁₀₀값과 hexagonal 구조의 기공벽 두께를 위한 시료의 격자상수(α₀)는 α₀ = 2d₁₀₀/√3에 의해 알 수 있으며 d₁₀₀값과 격자상수(α₀)는 Table 1에 각각 나타내었다.^{4,6,7)}

3.3 N₂ 흡착-탈착

N₂ 흡·탈착 분석은 시료의 비표면적, 기공부피, 기공 크기를 측정하기 위하여 실시하였으며, aging 온도에 의한 시료의 N₂ 흡·탈착 등온선을 Fig. 5에 나타내었다.

모든 시료에서 상대압력의 증가와 함께 질소의 흡착량이 증가하다가 상대압력의 감소와 함께 탈착이 관찰되는 히스테리시스 상이 관찰되었다. 이는 IUPAC 분류에

Table 1. Physicochemical Properties of the SM-1, SM-2, SM-3, SM-4 and SM-6.

Sample	d ₁₀₀ (nm)	Lattice constant a ₀ (nm) ^a	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter B _{JH} (nm)	Pore wall thickness (nm) ^b
SM-1	8.65	9.99	603	0.673	5.62	4.37
SM-2	9.59	11.07	698	0.869	7.25	3.82
SM-3	9.29	10.73	698	0.926	7.42	3.31
SM-4	9.49	10.96	671	0.774	7.27	3.69
SM-6	9.39	10.83	678	0.875	7.32	3.51

a: Lattice constant a₀ = 2d₁₀₀/√3
 b: Pore wall thickness T_{wall} = α₀ - d_{pore}

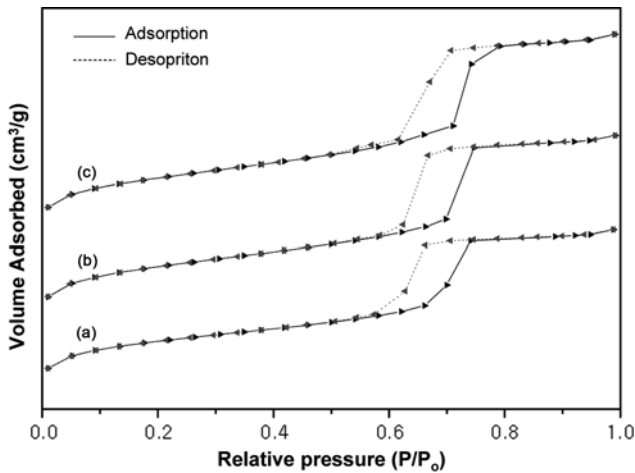


Fig. 5. N₂ adsorption-desorption isotherm plots of (a) SM-1, (b) SM-2 and (c) SM-3.

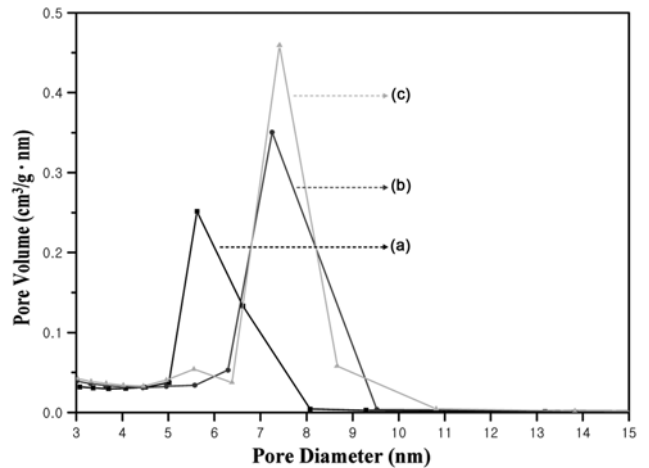


Fig. 6. Pore size distribution curves of (a) SM-1, (b) SM-2 and (c) SM-3.

따라 IV타입의 히스테리시스 곡선과 일치하는 N₂ 흡·탈착 등온선으로 SBA-15가 갖는 cylindrical-like pore 구조를 갖는다.¹⁰⁻¹²⁾

각 시료의 히스테리시스 곡선에서 나타나는 모세관 응축(Capillary condensation)영역은 명확히 관찰되었으며 온도의 증가에 따라 각각 상대압력(p/p₀) 영역에서 0.55~0.75, 0.6~0.75, 0.6~0.85로 점차 증가하는 추세를 보인다. 이것은 aging 온도가 상승함에 따라 기공크기가 증가하는 Fig. 6과 일치하며, 각 시료의 비표면적, 기공부피, 기공크기를 Table 1에 나타내었다.

각 시료들은 603~698 m²/g의 비교적 큰 BET surface areas, 0.673~0.926 cm³/g의 pore volume, 5.62~7.42 nm의 pore diameter이 측정되었다. Pore wall thickness는 T_{wall}=

$\alpha_0 \cdot d_{\text{pore}}$ 에 의해 3.31~4.37 nm로 알 수 있다.

상기 결과로 부터 시료의 비표면적, 기공부피, 기공크기는 aging 온도에 의존적으로 점차 증가하였으며 그와는 반대로 기공벽 두께는 감소하였다. 비표면적은 시료 SM-2와 SM-3에서 698 m²/g로 높게 나타났다. 또한 동일온도에서 aging시간의 증가와 함께 증가하는 것을 알 수 있다.

3.4 미세구조

온도변화에 따른 메조포러스 실리카 입자의 크기와 구조를 관찰하기 위하여 SEM, TEM을 이용하였으며 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다.

각 시료는 SBA-15의 2D-hexagonal 구조를 갖으며 선

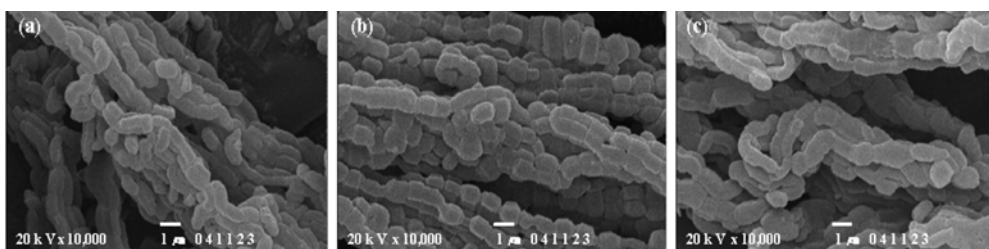


Fig. 7. SEM microstructure of samples heated at 550°C for 5hr; (a) SM-1, (b) SM-2 and (c) SM-3.

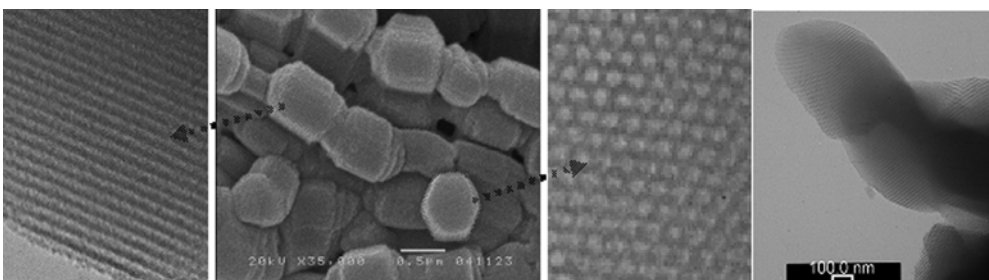


Fig. 8. SEM and TEM images of SM-2 sample heated at 550°C for 5hr.

형구조를 갖는다. Fig. 6의 (a)에서 SBA-15은 선형으로 구조가 잘 형성되지 않았음을 알 수 있었으며, Fig. 6(b)에서는 잘 정렬된 hexagonal 구조가 관찰되었다. Fig. 6(c)는 모두 hexagonal 구조를 형성하고 있으나 가늘어진 구조로 변화하였음을 확인할 수 있다. 이것은 감소된 기공벽 두께와 일치하며 130°C의 aging 조건은 SBA-15의 미세구조에 영향을 미칠것으로 생각한다. 이 결과로 100°C의 aging 온도에서 가장 잘 정렬된 hexagonal 구조를 갖는 것을 알 수 있다. N₂ adsorption-desorption 결과와 비교하면 70°C의 aging시 메조포러스 실리카의 응축반응이 충분하지 못하여 낮은 비표면적을 나타내며, 130°C의 합성조건은 급격히 작아진 기공벽 두께의 파괴로 인해 비표면적이 작은 것으로 생각된다.

메조포러스 실리카 SBA-15의 pore형성 여부와 구조를 확인하기 위하여 TEM의 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 규칙적으로 형성된 hexagonal 구조를 갖는 기공과 실린더형 통로가 관찰 되었다. 이것은 XRD의 기공형성 여부와 N₂ adsorption-desorption isotherm에서 실린더형 구조의 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 잘 정렬된 2D-hexagonal 메조포러스 실리카 SBA-15의 합성하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

합성된 메조포러스 실리카는 모두 2D-hexagonal 구조를 하였으며, 비교적 큰 비표면적 603~698 m²/g, 0.673~0.926 cm³/g의 기공 부피, 5.62~7.42 nm의 기공크기, 3.31~4.37 nm의 두꺼운 기공벽 두께를 나타내었다. SM-1, SM-2와 SM-3 시편은 계면활성제에 의해 모두 2D-hexagonal 구조를 형성하나, SM-1은 aging 온도가 70°C로 낮은 비

표면적이 나타나며, SM-3은 130°C의 aging 온도는 기공벽 두께를 얇게 하였다. 그러나 SM-2는 100°C의 aging 온도에서 높은 비표면적과 두꺼운 기공벽의 안정한 메조포러스 실리카 SBA-15를 합성 하였다.

참 고 문 헌

1. A. Corma, Chem. Rev., **97**(6), 2373 (1997).
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature, **359**, 710 (1992).
3. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **114**, 10834 (1992).
4. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., **120**, 6024(1998).
5. A. Firouzi, D. Kumar, LM. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, Science, **267**, 1138 (1995).
6. F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, J. Phy. Chem., B, **109**, 8723 (2005).
7. Z. Jin, X. Wang and X. Cui, Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspect., **316**, 27 (2008).
8. S. A. Bagshaw and I. J. Bruce, Micro & Meso. Mat., **109**, 199 (2007).
9. Q. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky, Chem. Mater., **8**, 1147 (1996).
10. K. Northcott, H. Kokusen, Y. Komatsu and G. Stevens, Separa. Sci. & Tech., **41**, 1829 (2006).
11. V. Escax, E. Delahaye, M. I. Clerc, P. Beaunier, M. D. Appay and Davidson., Micro. & Meso. Mat., **102**, 234 (2007).
12. Q. Wei, L. Liu, Z. R. Nie, H. Q. Chen, Y. L. Wang, Q. Y. Li and J. X. Zou, Micro & Meso. Mat., **101**, 381 (2007).