

계면활성제와 실리카 몰비의 조절에 따른 구형 MCM-48의 합성

이하영 · 박상원*

계명대학교 환경과학과
(2008년 1월 24일 접수; 2010년 4월 27일 수정; 2010년 5월 6일 채택)

A Synthesis of Spherical MCM-48 with the Molar Ratio of Surfactant and Silica

Ha Young Lee, Sang Won Park*

Department of environmental Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 24 January, 2008; revised 27 April, 2010; accepted 6 May, 2010)

Abstract

Mesoporous silica was prepared from hydrothermal synthesis using gel mixture of tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source and cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as a surfactant. In the optimum synthesis cause, molar ratio of template and silica changed. The surface and structure properties of mesoporous silica were determined by XRD, SEM, TEM and BET. Also, surface potential of mesoporous silica was measured using zeta potential. N_2 adsorption isotherm characteristics, including the specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_T), and average pore diameter (D_{BJH}), were determined by BET. As a result, S_{BET} of $100 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ was determined from the N_2 adsorption isotherm. Also, the average pore diameter was $2 \text{ nm} \sim 4 \text{ nm}$. Mesoporous silica's surface potential of minus charge was determined from zeta potential.

Key Words : Mesoporous silica, MCM-48, Zeta potential, Pb, Cd

1. 서론

기존의 분자체가 1.3 nm 이하의 기공직경(pore diameter)을 가지는데 비하여 메조포러스 분자체(mesoporous molecular sieve)는 2~10 nm이상의 큰 세공직경과 함께 그 제조상에서 선택적 조절이 가능하기 때문에 촉매 및 흡착분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다(Zhao 등, 1996).

1992년 Beck 등에 의해 MCM-41에 관한 첫 논문

이 발표된 이래 현재까지 MCM-41 및 MCM-48, SBA-1, KIT-1 등으로 명명된 다양한 구조의 메조포러스 분자체들이 발표되었는데(Schuth 등, 1998), 대부분 합성조건, 산의 영향, hybrid atom MCM-41, 메커니즘의 규명 등에 관심을 두고 있다(Tanev와 Pinnavaia, 1996; Laun 등, 1995; Firouzi 등, 1995; Sayari, 1996). MCM-48은 MCM-41의 일차원 통로 구조와는 다르게 오른 나선 방향으로 진행되는 통로와 왼 나선 방향으로 진행되는 통로가 서로 얽혀 각각 독립적으로 연결된 $1a3d$ 대칭성을 갖는 입방형의 삼차원 통로 구조로 이루어져 있다. 이와 같은 삼차원 통로 구조를 가짐으로써 일차원 통로 구조를 갖는 MCM-41에 비하여 MCM-48은 분자의 확산이 용이

*Corresponding Author : Sang Won Park, Department of environmental Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5212
E-mail: swpark@kmu.ac.kr

하고 세공 막힘 현상에 훨씬 적으리라 기대되어 촉매로의 이용이 MCM-41보다 유리하다(Corma, 1995; Hitz와 Prin, 1997). 이와 같은 구조적인 특성의 관점에서 메조포러스 분자체를 촉매나 촉매 담체로 이용하기 위해서는 MCM-41보다는 MCM-48이 보다 더 효과적인 것이라 예견되어 이것에 관한 합성 및 응용 연구가 일부 시도되고 있다. 그러나 현재까지는 메조포러스 분자체에 관련한 연구는 거의 대부분이 MCM-41에 치중되어있고 MCM-48에 관한 연구는 그다지 많지 않다.

메조포러스 실리카 물질은 높은 비표면적과 뛰어난 흡착 능력, 그리고 우수한 촉매적 특성을 가지고 있으며, 특히 기공크기를 적당한 계면활성제의 선택에 의하여 20 ~ 100 Å까지 조절이 가능하다. 또한 기존의 흡착제에 비하여 표면적이 5배 이상 크며 일정한 기공크기분포를 보인다는 면에서 효과적인 흡착제 개발에 적합하다(Beck 등, 1992; Brown 등, 1999).

이에 본 연구에서는 메조포러스 실리카의 지지체로 사용된 계면활성제와 실리카의 몰비를 조절하여 MCM-48을 합성하여 표면 성질과 구조적 특성을 알아보고, 흡착제로서의 응용성을 개척하기 위해 Zeta potential 측정을 통해 pH에 따른 용액론적 특성과 중금속의 농도가 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. MCM-48의 합성

합성에 사용된 계면활성제인 CTMABr(cetyltrimethylammonium bromide)을 적당량 물에 녹이면 친수성기가 바깥부분을 차지하고 소수성기가 물과의 접촉을 피하기 위해 안쪽을 향해 모여 있는 micelle rob을 형성하게 된다. 여기에 EtOH를 넣고, 40°C에서 한 시간 동안 교반한다. 그리고 여기에 NaOH를 첨가한 후 10분 동안 교반하고 실리카 원(silica source)인 TEOS(tetraethylorthosilicate)를 적당량 천천히 주입하여 한 시간 동안 교반 하여 반응시켰다. 이때 혼합물 내의 반응물의 몰 조성은 0.1 CTMABr : 0.9 TEOS : 0.23 NaOH : 100 H₂O : 50 EtOH 이었다. 반응 후 130°C에서 48시간 동안 수열 합성 시킨 후, 남아 있는 계면활성제의 제거를 위해 0.1M HCl/EtOH로 5회 이상 씻

어 내고 여과를 하였다. 그리고 난 뒤, 생성물을 70°C에서 24시간 건조시키고, 건조된 생성물을 550°C에서 3시간동안 소성시켜 MCM-48 입자를 얻었다.

본 실험에서는 계면활성제와 TEOS 몰비에 따라 MCM-48의 표면특성과 구조적 성질을 알아보기 위해 몰 비를 Table 1과 같이 변화시켜 실험하였다.

Table 1. Reaction mole ratio of surfactant and TEOS
(unit : molar ratio)

Sample	CTMABr	TEOS
MCM-48(a)	0.1	0.9
MCM-48(b)	0.2	0.8
MCM-48(c)	0.3	0.7
MCM-48(d)	0.4	0.6
MCM-48(e)	0.5	0.5

3. 결과 및 고찰

3.1. MCM-48의 특성분석

본 연구에서는 계면활성제와 실리카의 몰비에 따라 제조되어진 다양한 종류의 메조포러스 실리카의 표면 특성을 XRD를 이용하여 분석 하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 MCM-48(a) ~ MCM-48(e)에 대한 XRD의 패턴은 $2\theta = 10^\circ$ 미만에서 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이때 관찰되는 (211), (220)

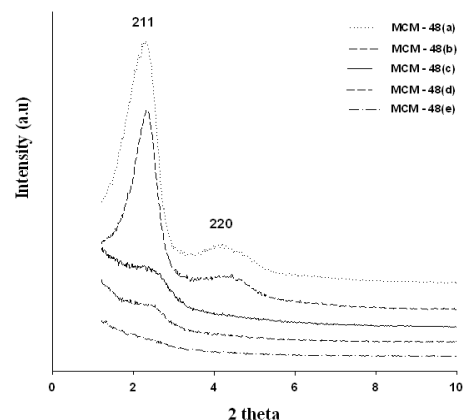


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mesoporous silicas.

등의 피크에서 제조된 물질이 Ia3d 대칭성으로 분류될 수 있는 MCM-48의 특징적인 피크들을 갖는 것을 볼 수 있다. 합성조건이 잘 부합되지 않을 경우, (c), (d), (e)와 같이 XRD 패턴은 먼저, (211) 면에 해당하는 피크의 세기가 약해지고 넓어지며, 잇따르는 (220)의 면에 해당하는 피크의 세기가 약해지거나 소멸된다. 이는 주로 기공벽의 두께에 관련된 현상으로 생각되며 계면활성제의 양이 많을 경우, micelle rob을 형성하는 농도가 증가하여 상대적으로 실리카의 양이 적어지게 되므로, 수열합성의 응축과정에서 실리카의 벽 두께가 얇아지게 되므로 기계적 강도에 영향을 주어 안정성이 떨어지게 됨을 알 수 있다. 또한 조건에 맞지 않는 반응 혼합물은 결정화가 되어도 규산염이 중합되어 생기는 벽 두께가 상대적으로 얇아져 소성

을 거치면서 메조포러스 영역의 기공구조의 수축이 심하게 일어나면서 그 질서가 파괴되기 때문이라고 사료된다.

합성된 메조포러스 실리카의 기공 구조를 살펴 보기 위해 N₂의 흡착량을 측정하여 비표면적(S_{BET})와 평균기공지름(D_{BH})을 구하였다. Fig. 2는 메조포러스 실리카의 흡·탈착 등은 곡선을 나타낸 것으로, 이 곡선은 IUPAC에서 정한 분류 형태중 전형적인 Type IV 형태를 이루고 있다. 일반적으로 Type IV 형태는 15~1000 Å의 세공 반경을 갖는 즉, 중간 세공을 가지고 있는 흡착제에서 나타난다. 따라서 합성된 메조포러스 실리카가 중간세공을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 평균기공지름과도 일치한다.(Table 2)

Fig. 2와 Fig. 3을 통하여 비표면적(S_{BET})과 평균기

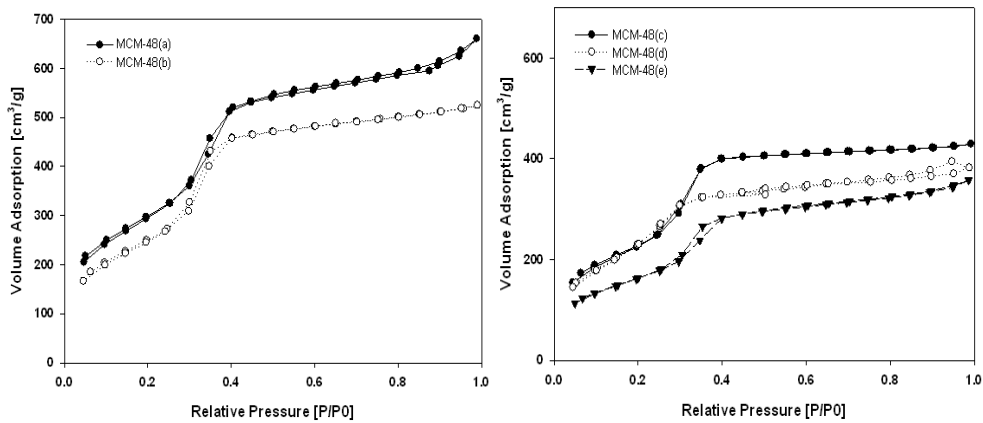


Fig. 2. Adsorption and desorption isotherms of N₂ on mesoporous silica.

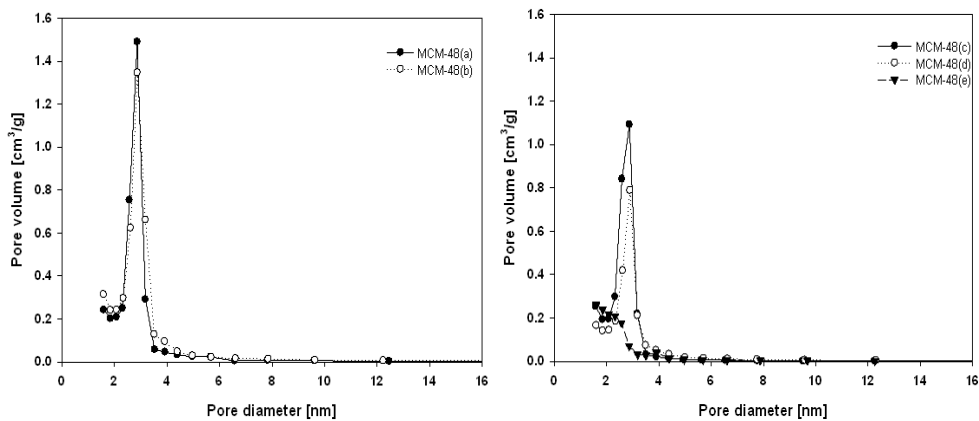


Fig. 3. Average pore diameter of mesoporous silica.

공지름(D_{BJH})을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 비표면적(S_{BET})은 일반적인 실리카에 비해 5배 정도 증가함을 알 수 있다.

Table 2. Specific surface area and average pore diameter of mesoporous silica

Mesoporous silica	Specific surface area S_{BET} (m^2/g)	Average pore diameter D_{BJH} (nm)
MCM-48(a)	1314.90	2.99
MCM-48(b)	1105.02	2.38
MCM-48(c)	474.44	2.89
MCM-48(d)	284.23	3.04
MCM-48(e)	107.18	3.67

Fig. 4와 Fig. 5는 제조한 메조포러스 실리카 MCM-48(a), MCM-48(b), MCM-48(c)와 MCM-48(d)의 표면을 SEM 분석을 수행하였다.

MCM-48(a)와 MCM-48(b)는 입자의 응집현상이 관찰되고 있으나 대부분의 입자는 각각 완전한 구형 입자 형태로 유지되고 있음을 확인 할 수 있었다. MCM-48(c)와 MCM-48(d)는 입자의 응집현상이 곳곳에서 확인되고 있으며 입자형태도 매우 불규칙한 형태를 나타내는 것을 알 수 있었다.

이런 결과로부터 MCM-48(a)와 MCM-48(b)의 조성 몰비로 제조된 메조포러스 실리카는 기존의 불규칙한 입자형태를 가진 MCM-48에 비해 상대적으로 좁은 입도 분포범위를 가지면서 입자 대부분이 구형

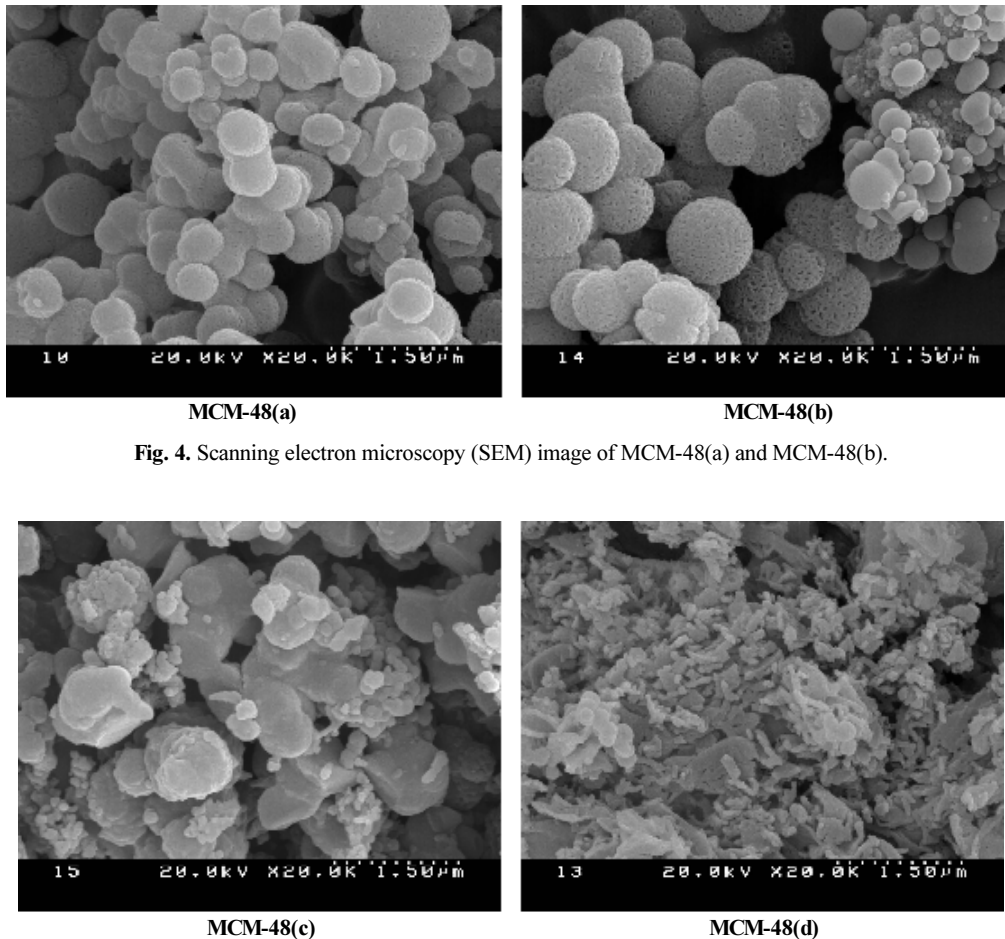


Fig. 4. Scanning electron microscopy (SEM) image of MCM-48(a) and MCM-48(b).

Fig. 5. Scanning electron microscopy (SEM) image of MCM-48(c) and MCM-48(d).

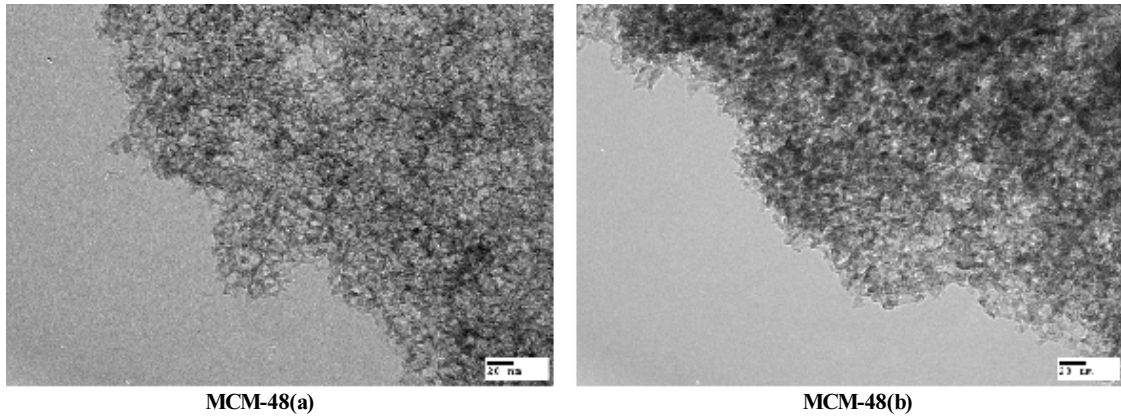


Fig. 6. Transmission electron microscopy (TEM) image of MCM-48(a) and MCM-48(b).

을 유지하는 상당히 균일한 메조포러스 실리카 입자 형태를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 이런 점은 기존의 메조포러스 실리카 입자의 불규칙적인 단점을 보완하여 흡착제에서 분자체의 역할과 촉매에서 지지체(support)로서의 기능을 보다 높이는 방향으로 옮겨갈 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

메조포러스 실리카의 투과 전자 현미경 사진은 기공의 구조 규칙성, 질서도를 직접적으로 밝히는데 유용할 뿐만 아니라 기공의 크기와 구조도 나타낸다.

Fig. 6은 MCM-48(a)와 MCM-48(b)의 기공의 모양과 기공 배열상태를 관찰하기 위한 TEM 분석으로 제조된 메조포러스 실리카는 기공이 비교적 규칙적인 배열상태를 가지고 있으며 메조기공의 크기를 가지는 것을 관찰할 수 있었다.

메조포러스 실리카를 합성 시 고온의 소성과정에서 균열이 생성되어 경계가 명확하지 않은 점을 발견하였지만, 기공의 크기가 나노미터 수준에서 비교적 균일하며, 그 배열도 마치 벌집을 보듯 일정한 것을 알 수 있었다.

3.2. Zeta potential

합성된 메조포러스 실리카를 이용해 대표적인 중금속 이온인 Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 에 대한 흡착력을 알아보기 위해 비표면적이 가장 큰 MCM-48(a)와 MCM-48(b)에 대한 흡착 전과 후의 zeta potential을 측정 하였다. Zeta potential은 전기장내에서 콜로이드 입자의 이동속도를 측정하는 것으로 크기의 변화에 따라 흡착 여부를

알 수 있다. 이온강도를 0.01M NaCl로 고정한 1 g/L의 메조포러스 실리카인 MCM-48(a), MCM-48(b)에 대하여, Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 의 농도를 각각 50 μ M와 100 μ M로 첨가하여 전 pH 영역에서 zeta potential의 변화를 측정 하였다.

Fig. 7는 MCM-48(a)에 대한 zeta potential 측정 결과이다. 그래프에서 보는 바와 같이 메조포러스 실리카는 pH에 대한 의존성이 크게 나타났다. 즉, pH의 변화에 따라 -17~-57 mV로 표면전위값이 크게 변화됨을 알 수 있고, 실리카 표면은 전 pH 영역에서 (-)전하 값을 띄고 있음을 알 수 있었다.

그리고 50 μ M의 Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 를 첨가하여 흡착시킨 후에는 그래프에서 보는 바와 같이 (-)전하 값이 감소되어 그래프가 기존 그래프 보다 위로 올라간 것을 볼 수 있었다. 표면전위 값이 변화한 것은 Pb^{2+} 이온과 Cd^{2+} 이온이 실리카의 표면에 흡착 증화된 것을 보여준다.

100 μ M Pb와 Cd를 첨가하였을 경우 Pb는 pH 5~7 사이에서 표면전위 값이 약 30 mV 이상 (-) 전위 값이 감소하였고, Cd는 pH 7~10 사이에서 표면전위 값이 약 25 mV이상 (-) 전위값이 감소되었음을 알 수 있었다. 이는 $PbOH^+$ 와 $CdOH^+$ 이온에 의한 흡착반응이 더욱 많이 일어났음을 보여 준다.

Fig. 8의 MCM-48(b)도 같은 경향을 보여주는 것을 알 수 있다.

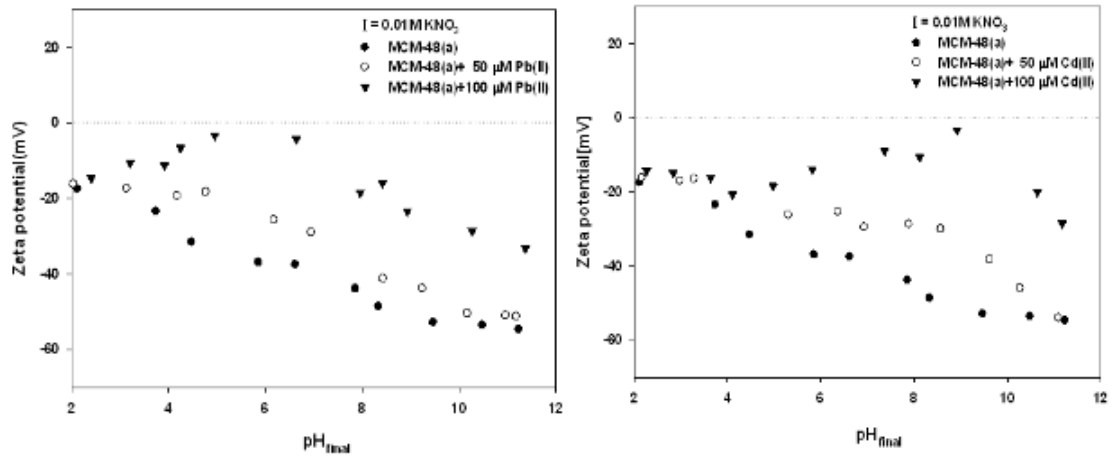


Fig. 7. Effect of Pb(II) and Cd(II) on zeta potential of MCM-48(a) as a function of pH.

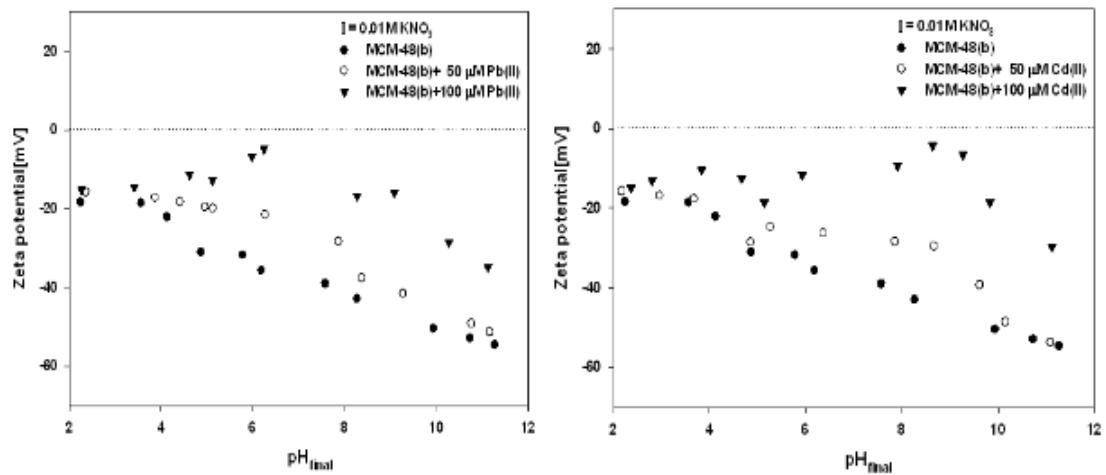


Fig. 8. Effect of Pb(II) and Cd(II) on zeta potential of MCM-48(b) as a function of pH.

4. 결론

본 연구에서는 계면활성제와 실리카의 몰비를 조절하여 다양한 메조포러스 실리카를 제조하여 표면특성과 구조적 성질을 알아보았으며, 메조포러스 실리카의 중금속에 대한 흡착능을 알아보기 위하여 대표 중금속 물질인 Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 를 메조포러스 실리카의 주입량과 pH 변화에 따른 흡착특성 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실험을 통하여 계면활성제와 실리카 몰비의 조절로 얻어진 메조포러스 실리카의 BET 특성분석으로

계면활성제와 실리카의 합성 몰비의 영향을 알 수 있었다. 계면활성제의 양이 많을 경우, micelle rob을 형성하는 농도가 증가하여 상대적으로 실리카의 양이 적어지게 되므로, 수열합성의 응축과정에서 실리카의 벽 두께가 얇아지게 되므로 기계적 강도에 영향을 주어 안정성이 떨어지게 됨을 알 수 있다.

- 2) 메조포러스 실리카의 X-선 분말 회절 분석을 통해 합성조건이 잘 부합되는 경우 관찰되는 (211), (220) 등의 1a3d 대칭성으로 분류될 수 있는 MCM-48의 특징적인 피크들을 볼 수 있다. 그러나 합

- 성조건이 잘 부합되지 않을 경우, XRD 패턴은 먼저, (211) 면에 해당하는 피크의 세기가 약해지고 넓어지며, 잇따르는 (220)의 면에 해당하는 피크의 세기가 약해지거나 소멸됨을 알 수 있었다.
- 3) SEM과 BET분석을 통하여 기존 메조포러스 실리카 보다 완전한 구형의 균일한 입자분포를 보여 본 연구에서 제조된 메조포러스 실리카가 흡착제에서 분자체의 역할과 촉매에서 지지체로서의 역할을 수행하기에 상당한 유용성을 가질 수 있음을 알 수 있었다.
- 4) 메조포러스 실리카는 환경 오염물질 중 중금속 대표물질인 Pb와 Cd 이온이 표면에 중화흡착 된 것을 zeta potential의 전하값의 변화를 통해 알 수 있었고, 이를 통해 친환경적인 소재로 발전할 가능성을 보였으며, 중금속 흡착의 가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Lenowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olsen, D. H., Sheppard E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., 1992, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843.
- Brown, J., Menciaer L., Pinavaia, T. J., 1999, Selective adsorption of Hg^{2+} by thiol-functionalized nanoporous silica, *Chem. Commun.*, 1, 69-70.
- Corma, A., Martinez, A., Martines-Soria, V., Monton, J. B., 1995, Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst, *J. Catal.*, 153, 25-31.
- Firouzi, A. D., Kumar, D., Bull, L. M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S. A., Zasadzinski, J. A., Glinka, C., Nicol, J., Margolese, D., Stucky, G. D., Chmelka, B. F., 1995, Cooperative organization of inorganic- surfactant and biomimetic assemblies, *Science*, 267, 1138-1143.
- Hitz, S., Prin, R. S., 1997, Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts, *J. Catal.*, 168, 194-206.
- Luan, Z., Cheng, C. F., Zhou, W., Klinowski, J., 1995, Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum, *J. Phys. Chem.*, 99, 1018-1024.
- Sayari, A., 1996, Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 102, 1-46.
- Schuth, S., Janicke, M., Schuth, F., 1998, Modeling x-ray patterns and TEM Images of MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22, 485-493.
- Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J., 1996, Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A Comparison of Physical Properties, *Chem. Mater.*, 8, 2068-2079.
- Zhao, X. S., Lu, G. Q., Graeme, Miller J., 1996, Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2075-2090.