

비이온성 계면활성제 수용액에서 Na_2SiO_3 와 H_2SiF_6 의 반응을 통한 메조포러스 실리카의 제조

김진영 · 권오윤[†]

전남대학교 화공생명공학과
(2017년 11월 20일 접수, 2017년 12월 1일 심사, 2017년 12월 4일 채택)

Preparation of Mesoporous Molecular Sieve by the Reaction of Na_2SiO_3 and H_2SiF_6 in the Presence of an Aqueous Nonionic Surfactant Solution

Jin-Yeong Kim and Oh-Yun Kwon[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University,
50, Daehak-ro, Yeosu-si, Jeonnam-do 59626 Korea
(Received November 20, 2017; Revised December 1, 2017; Accepted December 4, 2017)

초 록

비이온성 계면활성제 수용액 중에서 Na_2SiO_3 와 H_2SiF_6 의 빠른 반응을 통하여 메조포러스 분자체를 제조하였다. 침전은 수초 이내에 형성되었으며, 시료의 XRD분석은 d-spacing이 3.1-5.8 nm인 잘 발달된 피크를 나타내어 메조포러스 분자체임을 확인할 수 있었다. 비표면적은 비이온 계면활성제에 따라 290-1,018 m^2/g 의 큰 값을 나타내었으며, 기공분포는 2.5-3.1 nm의 일정한 값을 보여주었다. SEM을 통해 관찰한 입자의 모양은 크기가 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 로 균일하고 잘 분리된 구형이었으며, TEM은 기공의 형태가 일정크기의 벌레구멍 모양임을 보여주었다.

Abstract

Mesoporous molecular sieves were prepared by the reaction of Na_2SiO_3 and H_2SiF_6 using nonionic micelle templates in an aqueous solution. Well-crystalline mesoporous molecular sieves were obtained after several seconds at atmospheric conditions. Powder samples exhibited d-spacing of 3.8-5.1 nm with the sharpness of the d_{001} peak, showing well-crystalline mesoporous molecular sieves, pore size distributions of 2.5-3.1 nm and large specific surface areas of 290-1,018 m^2/g , depending on types of surfactants. SEM images of samples showed well-divided spherical particles with a uniform size of $\sim 0.5 \mu\text{m}$ and TEM images demonstrated uniform pores with a worm hole shape.

Keywords: nonionic surfactant, mesoporous material, sodium silicate, fluorosilicic acid

1. 서 론

나노기공 물질은 마이크로포러스 물질과 메조포러스 물질을 통칭하며, 넓은 표면적 때문에 이온 교환제, 흡착제, 촉매담체로 응용되어 왔다. 특히 마이크로포러스를 대표하는 제올라이트는 1 nm 이하의 분자 수준의 일정한 기공크기를 갖고 있어 분자체(molecular sieve)라고도 불리며, 알루미늄 실리케이트로 구성된 3차원 골격구조와 알루미늄이 갖는 산 특성과 이온 교환 능력 때문에 다양하게 응용되어 왔다 [1]. 그러나 촉매담체 및 흡착제로서 제올라이트의 뛰어난 특성에도 불구하고 기공 크기의 한계로 인하여 큰 분자의 기공 내 도입이 어려워 중질유의 크랙킹(cracking)과 같은 석유화학의 고부가가치화를 위

한 촉매로서 응용이 어려웠다.

1992년 Mobil사 연구진에 의하여 MCM41의 합성[2]은 제올라이트의 기공크기로 인한 적용범위 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되어 나노기공물질 연구의 큰 전환점이 되었다. 이후 상기 물질의 합성 메커니즘을 응용하여 더욱 다양한 구조의 메조포러스 물질이 합성되어 촉매담체 및 흡착제로서의 이용뿐만 아니라 나노화학분야 연구의 기폭제가 되었다[3-8]. 이들 MCM-41 관련물질의 합성은 계면활성제 미셀주형을 기반으로 하며, 특히 미셀의 구조와 형태는 계면활성제 종류와 분자구조, 농도, 첨가물에 따라 달라지므로 다양한 크기와 형태를 갖는 메조포러스 물질의 합성이 가능하였다[9-12]. 특히 양이온 계면활성제 미셀주형에 의해 합성된 메조포러스 물질은 기공구조가 매우 규칙적이고 크기가 균일하여 촉매담체로써 응용이 크게 기대되었지만, 기공 벽의 두께가 얇아서 수열조건 혹은 700 °C 이상의 고온 조건에서 구조적 불안정성으로 인하여 폭넓은 응용이 어려웠다.

이러한 문제를 해결함에 있어 비이온성 계면활성제 미셀주형의 이용은 하나의 대안이 될 수 있다. 비이온계면활성제는 친수성그룹이 사슬길이가 긴 에틸렌 옥사이드로 이루어져 있어서 금속 수산화물이

[†] Corresponding Author: Chonnam National University,
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 50, Daehak-ro,
Yeosu-si, Jeonnam-do 59626 Korea
Tel: +82-61-659-7295 e-mail: oykwon@chonnam.ac.kr

Table 1. Molar Ratio of Reactant Solution

시료	Surfactant	Na ₂ SiO ₃	H ₂ SiF ₆	H ₂ O
PEL15	1.0	7.81	1.71	494.49
PEC20	1.0	9.38	2.06	883.82
PEN12	1.0	9.38	2.06	877.48

온과 이온-쌍극자 상호작용을 할 수 있다[13]. 이러한 수화된 에틸렌 옥사이드 숲 사이에서 안정화된 금속 수산화물 이온들이 축합반응에 의해 고체화될 경우 기공 벽은 에틸렌 옥사이드 사슬길이의 약 2배로 두꺼워지리라 예상할 수 있다. 또한 미셀주형을 하소시키면 알킬사슬이 존재하던 코어부분은 메조포러스, 에틸렌 옥사이드 사슬부분은 마이크로포러스를 형성하여 비표면적이 크게 확장될 뿐만 아니라 두꺼운 기공 벽으로 인하여 열안정성이 크게 향상될 것으로 예상된다. 이러한 예상에도 불구하고 비이온성 계면활성제를 이용한 메조포러스 분자체의 합성 및 응용연구는 매우 빈약한 실정이다[12-14].

일반적으로 메조포러스 실리카합성에 있어 실리카원료로 이용되는 silica gel 혹은 TEOS (tetraethylorthosilicate)는 고 순도의 실리카를 얻을 수 있는 장점이 있는 반면, 긴 반응시간과 가격이 비싸고 비수용액 조건에서 합성됨으로 인한 폐액처리 등의 문제로 인하여 규산나트륨 [15] 혹은 불화규소산[14,16]을 전구체로 이용하는 방법이 보고된 바 있다.

본 연구는 비이온성 계면활성제수용액에서 Na₂SiO₃과 H₂SiF₆의 반응을 통해 메조포러스 실리카를 합성함으로써 두 물질을 동시에 이용가능성을 조사하고자 하였다. 특히 계면활성제 존재 하에서 암모니아에 의한 H₂SiF₆의 SiO₂로의 축합반응은 수초 이내에 완결되며[14,16,17], 이것은 OH와 마찬가지로 F가 갖는 광물화 촉진 작용에 기인하는 것으로 해석하였다. 이러한 F⁻이온의 효과는 암모니아 대신 Na₂SiO₃로 교체하여도 동일하리라 예상할 수 있다. 불화규소산은 다양한 종류의 금속산화물 혹은 유기금속화합물을 쉽게 녹일 수 있으므로 기공 벽을 구성하는 실리카 골격에 다양한 금속을 효과적으로 치환할 수 있으며, 인산비료공정의 부산물로 얻을 수 있으므로 매우 경제적이다. 또한 수초 이내에 완결되는 빠른 반응은 연속공정이 가능한 장점이 있다. 합성된 메조포러스 실리카는 비표면적과 열안정성이 뛰어나므로 고온축매의 지지체로서 이용이 크게 기대된다.

2. 실험

2.1. 원료물질

실리카원료로서 Na₂SiO₃ (Sodium Silicate, 38%, Kanto Chemical, Co.)을 이용하였으며, 침전제로써 인산비료 공정의 부산물로 생성되는 H₂SiF₆ (Namhae Chemical, 25 wt%)을 이용하였다. 미셀주형으로써 음이온 계면활성제, polyoxyethylene (15) lauryl ether (PEL15), polyoxyethylene (12) nonylphenol ether (PEN12), 그리고 polyoxyethylene (20) cetyl ether (PEC20)는 각각 Aldrich (USA) 시약을 이용하였다.

2.2. 메조포러스 실리카의 합성

저장용액으로써 Na₂SiO₃ (10 wt%), 계면활성제(3.0 wt%), H₂SiF₆ (6.0 wt%)용액을 각각 준비하였다. Table 1과 같이 반응물의 몰 비가 계면활성제 : Na₂SiO₃ : H₂SiF₆ : H₂O = 1 : 7.8-9.4 : 1.7-2.1 : 494.5-883.8가 되도록 각각의 저장용액을 적정부피로 취하여 혼합하였으며, 합성절차는 Figure 1에 diagram으로 요약해서 나타내었다. 먼

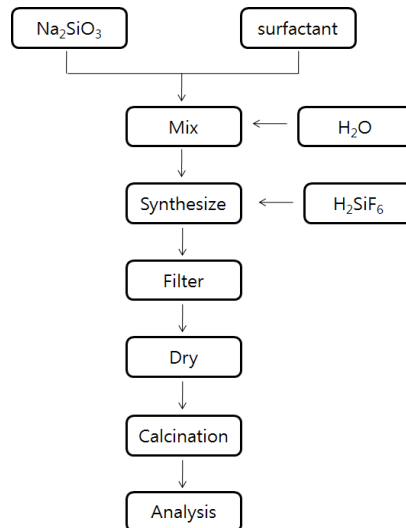


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of mesoporous silica.

저 Na₂SiO₃ 용액에 각각의 계면활성제용액을 가하고 잘 혼합한 후, 50 °C 항온 반응기에서 400 rpm으로 0.5 h 동안 교반하였으며, 이때 pH는 11이었다. 이 혼합용액에 50 °C로 항온된 H₂SiF₆ 용액을 각각 동량씩 한꺼번에 첨가하였다. 반응은 5 s 이내에 백색침전이 생성되면서 급격하게 일어났으며, 용액의 pH는 6.0~7.0이었다. 침전용액을 여과 후 건조기에서 60 °C로 건조하였다. 건조된 시료들을 furnace에서 600 °C로 2 h 동안 공기분위기에서 소성하였다. 소성과정에서 계면활성제 주형이 연소, 제거됨으로써 기공크기가 일정한 메조포러스 분자체가 만들어진다.

2.3. 시료의 분석

합성된 시료의 기공구조를 알아보기 위해 X-ray powder diffractometer (Rigaku)를 이용하여 CuK α , 35 kV, 15 mA, Ni-filter조건인 광원으로 2 θ = 1.5~10° 범위에서 0.05° 간격으로 주사속도 1 °/min로 분석하였다. 또한 SEM (scanning electron microscope, JSM6700F, JEOL Co., Japan)를 통해 입자크기 및 모양을 관찰하였다. 시료의 비표면적은 자동흡착장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 액체 질소 온도(77 K)에서 질소가스 흡/탈착 자료로부터 구하였다. 모든 시료는 분석하기 전 300 °C에서 4 h 이상 탈기시켰다. TEM (transmission electron microscope, JEM-200 CX, JEOL Co., Japan)을 이용하여 기공 구조를 관찰하였다. 소량의 시료를 에탄올에 넣고 초음파로 충분히 분산시킨 후, 탄소로 코팅된 구리 그리드에 침적시켜 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

비이온성 계면활성제수용액에서 Na₂SiO₃과 H₂SiF₆의 반응은 수초 이내에 완결된다. 이것은 계면활성제용액에서 암모니아에 의한 H₂SiF₆의 SiO₂로의 축합반응이 수초 이내에 완결되는 현상[14,16,17]과 유사한 F⁻의 광물화 촉진 작용에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. Silva와 Pastore는 F⁻이온 존재 하에서 메조포러스 실리카의 기공구조가 더욱 규칙적으로 변화될 수 있음을 보고하였다[18].

Figure 2는 Table 1의 실험조건을 통해 얻은 침전물을 여과 건조하고 Furnace에서 소성한 시료에 대한 XRD 분석결과이다. 모든 시료는 d-spacing 값이 3.8~5.1 nm에 준하는 잘 발달된 피크를 보여줌으로써

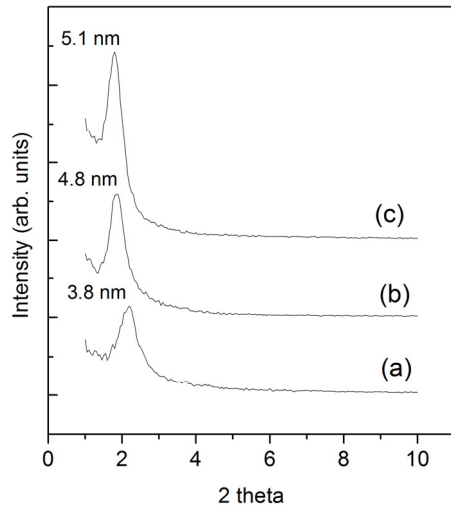


Figure 2. X-ray diffraction patterns of (a) MSPEL15, (b) MSPEC20 and (c) MSPEN12.

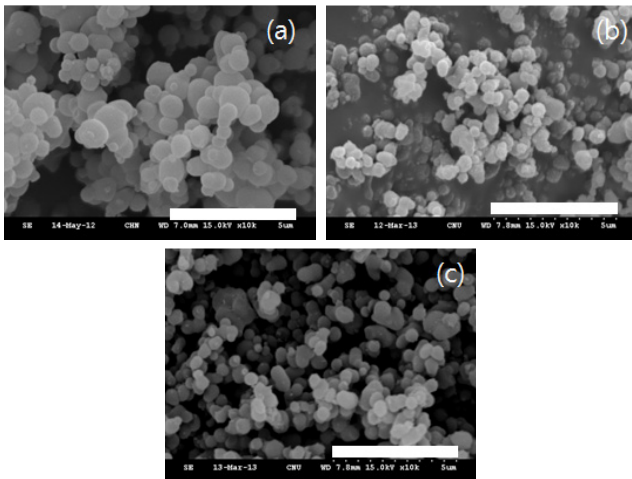


Figure 3. SEM images of (a) MSPEL15, (b) MSPEC20 and (c) MSPEN12.

비이온성 계면활성제 미셀이 주형의 역할을 함으로써 질서정연하고 균일한 크기의 기공을 형성하였음을 보여준다. 그러나 전체적으로 피크의 강도가 낮고, 피크의 반 높이가 폭이 넓은 것으로 보아 결정성은 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. 특히 피크의 강도가 낮은 것은 기공과 기공 벽의 구분이 명확하지 않기 때문으로 생각된다.

Na_2SiO_3 용액의 성질에 따르면, pH 7 이하에서는 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 가 지배적이지만 pH 9 이상에서는 $(\text{OH})_3\text{SiO}_2^-$ 와 $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^{2-}$ 같은 음이온 종으로 바뀌어 가수 축합반응을 거쳐 입자로 성장하게 된다[19]. 이때 비이온 계면활성제가 존재하면 pH 7 이하에서도 에틸렌옥사이드사슬의 산소원자와 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 실란올 그룹이 수소결합을 형성하여 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 과 같은 음이온의 생성을 촉진시켜 SiO_2 침전을 유도할 수 있다. Kwon 등의 보고[14,16,17]에 따르면 양이온 혹은 비이온성 계면활성제 수용액에서 SiF_6^{2-} 이온은 pH 3-4의 산성용액에서도 수초 이내의 짧은 시간에 급격히 SiO_2 로 침전된다. 이는 SiF_6^{2-} 이온 역시 pH 7 이하에서 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 를 생성하고 에틸렌옥사이드사슬과 수소결합에 의한 SiO_2 축합반응에 따른 결과로 볼 수 있지만, F이온의 존재로 인한 특별한 영향을 배제할 수 없다.

Table 2. Physical Properties of MSPEN12, MSPEC20 and MSPEL15

Sample No	d_{100} (nm)	BET surface area (m^2/g)	BJH Pore diameter (nm)
			adsorption
MSPEN12	4.8	1,018	2.5
MSPEC20	5.1	772	2.9
MSPEL15	3.8	290	3.08

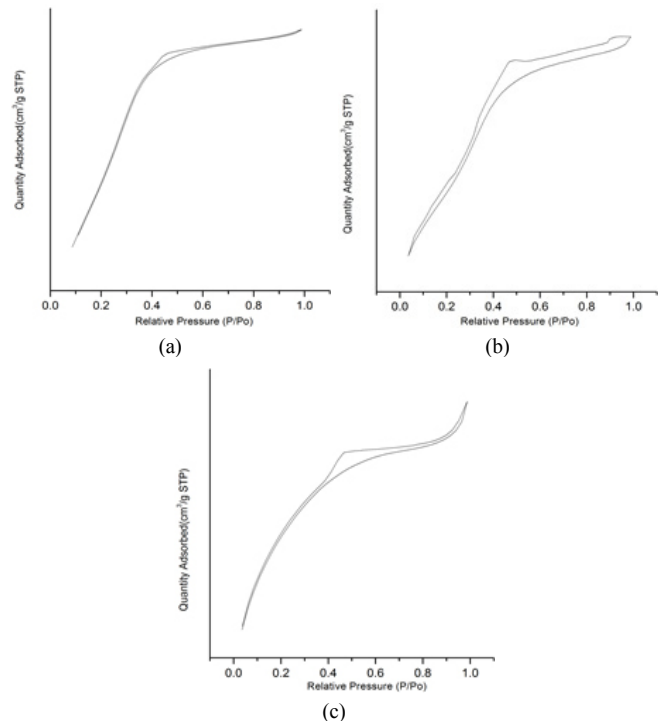


Figure 4. Nitrogen adsorption isotherms on (a) MSPEL15, (b) MSPEC20 and (c) MSPEN12.

특히 비이온계면활성제는 친수성그룹이 긴 에틸렌옥사이드사슬로 이루어져 있어서 미셀표면이 에틸렌옥사이드사슬의 숲을 이루고 그 사슬사이에 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 가 수소결합에 의해 안정화되면서 SiO_2 의 생성을 촉진한다고 볼 때, SiO_2 로 이루어진 기공 벽은 에틸렌 옥사이드 사슬 길이의 약 2배로 두꺼워지리라 예상할 수 있다.

Figure 3은 합성된 메조포러스 실리카의 SEM사진을 보여준다. 계면활성제 종류에 관계없이 전체적으로 잘 분리된 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 의 일정한 크기의 구형입자를 나타낸다. 이것은 5 s 이내의 빠른 반응으로 인해 나타난 결과로 볼 수 있다. 일반적으로 침전생성 반응속도가 느리면 생성된 시드를 중심으로 입자가 성장하는 반면, 속도가 빠르면 초기에 결정시드의 생성 수가 압도적으로 많아져서 큰 입자로 성장이 멈추어 입자의 크기가 균일한 보다 작은 입자를 형성한다고 볼 수 있다.

Figure 4는 메조포러스 실리카의 N_2 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸다. MSPEN12와 MSPEC20의 경우 상대압력 0.4-0.5 부근에서 메조기공 채움 현상에 따른 전형적인 가파른 증가를 보여준다. BET식으로 부터 구한 비표면적은 Table 2에 나타내었으며, MSPEL15, MSPEC20 그리고 MSPEN15에 대해서 각각 290, 772 그리고 1,018 m^2/g 의 큰 차이를 보여준다. MSPEL15의 비표면적이 상대적으로 크게 낮은 것은 겹침이 메조포러스 구조의 속된 실리카 미립구일 가능성이 매우 높다.

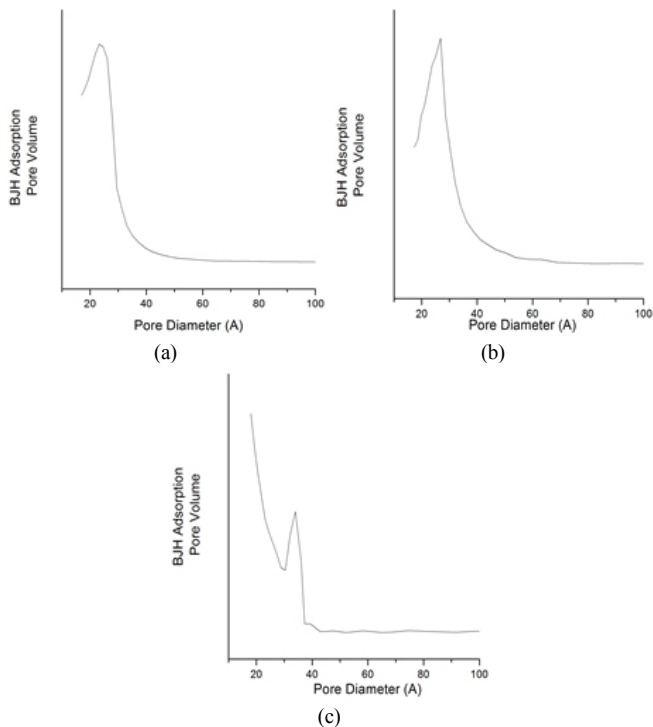


Figure 5. BJH adsorption isotherms of (a) MSPEL15, (b) MSPEC20 and (c) MSPEN12.

지금까지 실험에서 비슷한 조성비에도 불구하고 메조포러스 실리카와 속빈 실리카 미립구가 번갈아 생성되어 반응물의 조성에 아주 민감한 의존성을 나타내었으며, 그 전환 메커니즘을 규명하기 위해 보다 정밀한 후속연구를 진행 중에 있다.

Figure 5는 BJH 기공크기 분포곡선을 나타낸다. 모든 시료의 기공 크기가 2.5-3.1 nm의 비슷한 값을 나타내며, 이것은 3가지 계면활성제의 알킬사슬 탄소수가 13-16개쯤씩 크게 차이가 나지 않기 때문이다.

Figure 6는 SiMSPEN12에 대한 TEM 사진으로써 마치 벌레구멍과 같은 나노사이즈의 기공이 사방으로 열린 구조이며, 비이온계면활성제 미셀주형으로부터 얻은 메조포러스 실리카의 전형적인 기공특성 [13]을 잘 보여준다. 특히 두껍고 견고하게 보이는 기공 벽은 비이온성 계면활성제의 에틸렌 옥사이드 사슬의 특성에 기인한다고 볼 수 있다. 이는 Na₂SiO₃과 H₂SiF₆의 반응에서 생성된 Si(OH)₄, (OH)₃SiO₂⁻와 (OH)₂SiO₂²⁻같은 실리카 단량체들이 미셀표면에 길게 노출된 에틸렌 옥사이드 사슬과 사슬을 가교하는 수소결합에 의해 미셀과 미셀 사이의 보다 넓은 영역에 배치되고, 연이은 축합반응으로 두꺼운 SiO₂ 골격을 형성한 결과로 볼 수 있다. 하소과정에서 에틸렌 옥사이드 사슬이 제거된 빈공간은 미세 기공을 형성한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

비이온계면활성제를 미셀주형으로 Na₂SiO₃와 H₂SiF₆의 빠른 반응을 통하여 메조포러스 실리카를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응물의 몰 비를 계면활성제 : Na₂SiO₃ : H₂SiF₆ : H₂O = 1 : 7.8-9.4 : 1.7-2.1 : 494.5-883.8 범위로 했을 때, 잘 분리되고 균일한 크기의 구형 입자를 얻을 수 있었다.

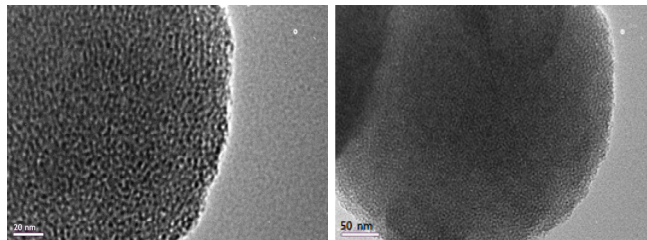


Figure 6. Transmission electron microscopy images of MSPEN12.

2. 메조포러스 실리카의 XRD 분석은 d-spacing이 3.1-5.8 nm인 잘 발달된 피크를 나타내어 메조포러스 분자채임을 확인할 수 있었다.

3. 비표면적은 비이온 계면활성제에 따라 290-1,018 m²/g의 큰 값의 차이를 나타내었지만, 기공분포는 2.5-3.1 nm의 비슷한 값을 보여주었다.

4. SEM을 통해 관찰한 입자의 모양은 크기가 ~0.5 μm로 균일하고 잘 분리된 구형이었으며, TEM은 기공의 형태가 일정크기의 벌레구멍 모양임을 보여주었다.

이러한 결과들은 비이온계면활성제 미셀주형을 기반으로 한 Na₂SiO₃와 H₂SiF₆의 빠른 반응을 통하여 물리화학적 성질과 구조적 특성이 우수한 메조포러스 실리카를 합성할 수 있음을 확인해 주었다.

References

1. Y. Kang, W. Shan, J. Wu, Y. Zhang, X. Wang, W. Yang, and Y. Tang, Uniform nanozeolite microspheres with large secondary pore architecture, *Chem. Mater.*, **18**, 1861-1866 (2006).
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710-712 (1992).
3. J. S. Beak, J. C. Vartuli, W. J. Roth, and M. E. Leonowicz, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. S. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, and S. E. Schramm, Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves, *Chem. Mater.*, **6**, 1816-1821 (1994).
5. Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, Mesostructure design with gemini surfactants: Supercage formation in a three-dimensional hexagonal array, *Science*, **268**, 1324-1327 (1995).
6. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, **279**, 548-552 (1998).
7. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, A neutral templating route to mesoporous molecular sieves, *Science*, **267**, 865-867 (1995).
8. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and C. H. Shin, Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17718-17721 (1996).
9. S. Inagaki, S. Ogata, Y. Goto, and Y. Fukushima, Mesoporous materials derived from layered silicates and the adsorption properties, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 65-76 (1998).
10. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, *Nature*, **412**, 169-172 (2001).

11. J. Lee, K. Sohn, and T. Hyeon, Fabrication of novel mesocellular carbon foams with uniform ultralarge mesopores, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5146-5147 (2001).
12. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, A neutral templating route to mesoporous molecular sieves, *Science*, **267**, 865-867 (1995).
13. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants, *Science*, **269**, 1242-1244 (1995).
14. O. Y. Kwon, S. W. Kim, and S. W. Choi, Synthesis of mesoporous molecular sieves: Hydrolysis of H_2SiF_6 by a nonionic polyethyleneoxide surfactant template, *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 255-259 (1999).
15. Z. Luan, H. He, W. Zhou, and J. Klinowski, Transformation of lamellar silicate into the mesoporous molecular sieve MCM-41, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 979-983 (1998).
16. S. Y. Jeong, J. K. Suh, J. M. Lee, and O. Y. Kwon, Preparation of silica-based mesoporous materials from fluorosilicon compound: Gelation of HSiF in ammonia surfactant solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 156-161 (1997).
17. O. Y. Kwon, S. Y. Jeong, J. K. Suh, S. W. Choi, and J. M. Lee, Synthesis of mesoporous molecular sieves from fluorosilicon compound (H_2SiF_6), *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 663-665 (1997).
18. F. H. P. Silva and H. O. Pastore, The syntheses of mesoporous molecular sieves in fluoride medium, *Soc., J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 833-834 (1996).
19. R. K. Iller, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, 192-193, Wiley-Interscience, NY, USA (1979).