

고분자의 첨가에 따른 SBA-15형 메조 동공 실리카의 특성 변화

주지봉, 박종철, 이유진, 이종협
서울대학교 응용화학부

Modification of the SBA-15 Type Mesoporous Silica by the Addition of Polymer

Ji Bong Joo, Jong Chul Park, Youjin Lee and Jongheop Yi
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

MCM-41의 제조 이후로 메조 동공 실리카는 넓은 비표면적과 매우 균일한 기공 크기 분포를 갖는 특성 때문에 다양한 분야에서의 응용 가능성에 대하여 많은 연구들이 이루어져 왔다[1-3]. MCM-41 이후에도 HMS, SBA-15, MSU 등과 같은 여러 형태의 메조 동공 실리카의 합성에 대한 연구 결과들이 발표되었으며, 기공의 크기나 구조 등의 특성을 변화시키기 위한 노력들이 시도되었다. MCM-41이나 HMS와 같은 경우에는 팽윤제(swelling agent)로 TMB(Trimethylbenzene)를 첨가함으로써 기공 크기를 증가시킬 수 있다는 것이 보고되었으며[4], SBA-15의 경우에도 TMB를 첨가하거나 제조 후에 추가적인 열처리를 함으로써 특성을 변화시키고자 하는 시도들이 있었다[5]. 본 연구에서는 다른 메조 동공 실리카에 비하여 수열 안정성이 뛰어난 것으로 알려진 SBA-15의 특성을 변화시키고자 고분자 물질을 첨가제로 사용하였으며, 제조된 메조 동공 실리카에 대하여 질소 흡착, 저각 X선 산란 분석, 투과 전자 현미경, 입도 분석 등의 분석을 통하여 그 특성 변화를 알아보았다.

이론 및 실험

메조 동공 실리카의 경우 양쪽성 물질인 계면활성제를 구조 유도체로 사용하여 제조하는 것이 일반적이다. MCM-41이나 HMS의 경우에는 CTABr(Cetyltrimethylammonium bromide)이나 HDA(Hexadecylamine)를 사용하는 데 반하여 SBA-15의 경우에는 소수성인 PPO(Poly(propylene oxide)) 그룹과 친수성인 PEO(Poly(ethylene oxide)) 그룹으로 이루어진 삼원 공중합체인 Pluronic 123이라는 고분자를 사용한다. 이러한 구조 유도체의 차이는 TMB와 같은 팽윤제의 효과에 있어서도 다른 특성을 보이는데 MCM-41의 경우 TMB의 양의 증가에 따라서 기공 크기의 증가가 이루어지는 반면에 SBA-15의 경우에는 일정량 이상의 TMB가 첨가되는 경우에는 제조되는 메조 동공 실리카의 구조에 변화를 가져오게 된다[6-7]. 본 연구에서는 SBA-15의 육각 벌집 모양의 기공 구조를 유지하면서 특성을 변화시키기 위하여 고분자를 이용하고자 하였으며, Pluronic 123이 PEO와 PPO를 블록으로 한 공중합체인 점을 고려하여 각각 PEO와 PPO 고분자를 첨가제로 사용해보고자 하였다.

SBA-15 형태의 메조 동공 실리카의 합성을 위하여 64.6 ml의 증류수와 10.4 ml의 35 wt. % HCl 용액을 섞어 산성 용액을 준비한 다음 구조 유도체인 Pluronic 123(P123, EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, BASF Co.) 2.0 g을 첨가하였다. 여기에, 실리카의 전구체로 TEOS(Tetraethoxyorthosilicate, Aldrich Co.)를 4.6 ml 첨가하고 35°C에서 24시간 동안 교반하여 준 다음 용액의 온도를 100°C로 높이고 나서 다시 24시간 동안 교반하면서 숙성하는 과정을 거쳤다. 제조된 SBA-15 분말을 여과하여 걸러낸 다음에는 대기 중에서의 건조와 진공에서의 건조 과정을 거치고 450°C에서 3시간 동안 소성함으로써 구조 유도체로 사용된 Pluronic 123을 제거한 SBA-15을 제조하였다. 고분자가 첨가된 경우의 제조에 있어서는 앞서의 경우와 같은 과정을 거치면서 제조하였으며 Pluronic 123

의 첨가 전 단계에서 PPO나 PEO를 첨가하여 주었다. 사용된 PPO의 평균 분자량은 3,500 이었으며 PEO는 평균 분자량이 900인 것을 사용하였고, 제조 용액에서의 Pluronic 123과 첨가된 고분자의 비율은 1:4가 되도록 하였다. 질소 흡착 실험은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010 질소 흡착기를 사용하였으며, 저각 X선 산란 분석은 Bruker Co.의 GADDS, 투과 전자 현미경은 JEOL Co.의 JEM-200CX, 입도 크기의 분석에는 Malvern Inst.사의 Mastersizer /E 모델을 사용하였다.

결과 및 토론

고분자를 첨가하지 않은 경우인 SBA-15과 PEO, PPO가 각각 첨가된 경우인 PEO-SBA-15, PPO-SBA-15에 대하여 각각의 기공 특성을 Figure 1에 나타내었다. 흡착 등온선의 형태와 이력현상에 있어서는 PEO나 PPO의 첨가에 의한 변화는 크게 나타나지 않았다. 다만, PPO를 첨가한 경우에서 나타나는 이력곡선의 크기 증가는 기공 크기의 분포에서 확인할 수 있듯이 5.25 nm에서 6.14 nm로 약간의 기공 크기의 증가를 가져왔다. 이러한 영향은 소수성인 PPO 분자가 Pluronic 123이 형성하는 마이셀의 내부로 들어감으로써 어느 정도 팽윤제의 역할을 했기 때문으로 생각된다.

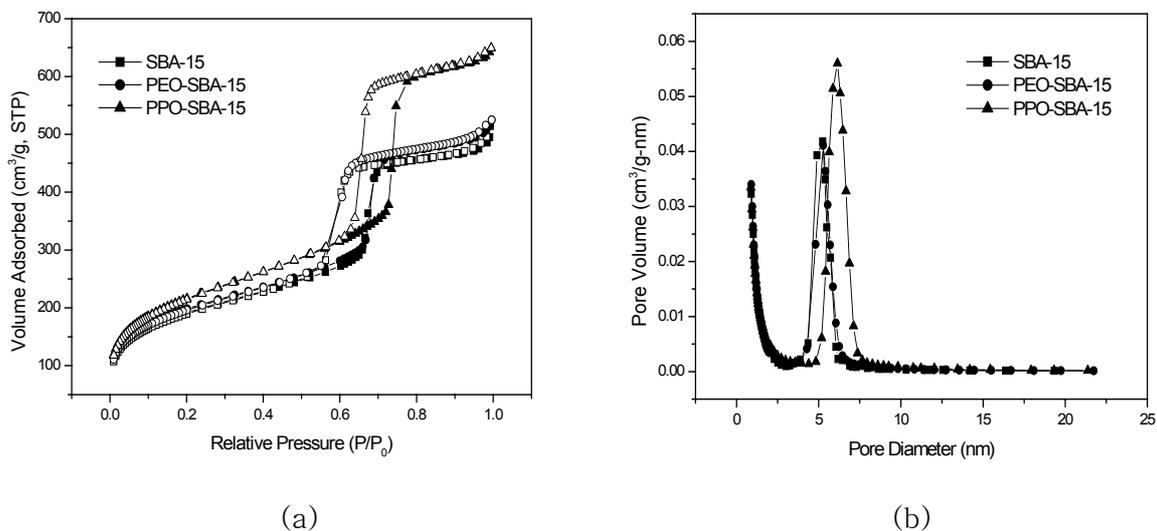


Figure 1. Isotherms (a) and pore size distributions (b) of the SBA-15, PEO-SBA-15 and PPO-SBA-15

Table 1에는 각 물질의 비표면적, 기공 부피, 기공 크기와 벽 두께를 나타내었는데 PEO의 첨가에 의해서는 Figure 1에서 볼 수 있듯이 별다른 변화가 나타나지 않았다. 그러나, PPO의 첨가에 의해서는 모든 특성들이 증가하는 경향을 나타내었으며 특히, 기공의 부피는 PPO를 첨가하지 않은 경우에 비하여 26% 까지 증가하였다. 이러한 특성 변화는 PEO가 친수성인데 반하여 PPO는 소수성이기 때문에 Pluronic 123과 실리카 전구체인 TEOS가 상호 작용하여 메조 동공 실리카를 만드는 과정에 있어서 PPO가 보다 큰 영향을 주었던 것으로 생각된다.

각 메조 동공 실리카의 기공 구조를 알아보기 위하여 저각 X선 산란 분석을 하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 세 가지 물질 모두 육각 벌집 모양의 기공 구조가 갖는 특징적인 패턴을 보였으며 세 개의 피크의 위치와 피크의 세기는 조금씩 변화하였지만 그 비는 일정하게 1:√3:2로 나타나, 제조된 물질의 기공 구조가 PEO나 PPO의 첨가에 의하여 변형되지 않았음을 알 수 있었다.

Table 1. Pore properties and the wall thicknesses of the samples

Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Peak Pore Diameter (nm)	Wall Thickness (nm)
SBA-15	686	0.796	5.25	5.16
PEO-SBA-15	709	0.812	5.28	5.13
PPO-SBA-15	773	1.004	6.14	5.19

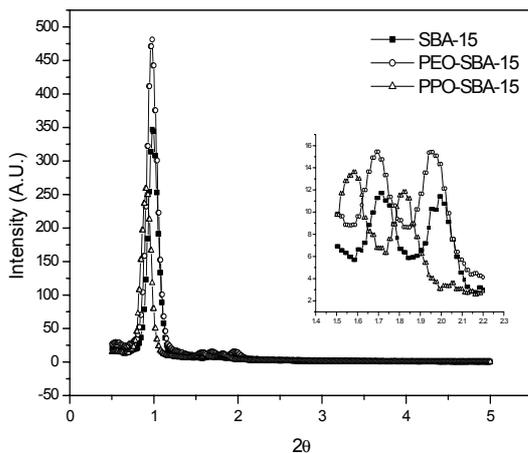


Figure 2. Small-Angle X-Ray Scattering patterns of the samples

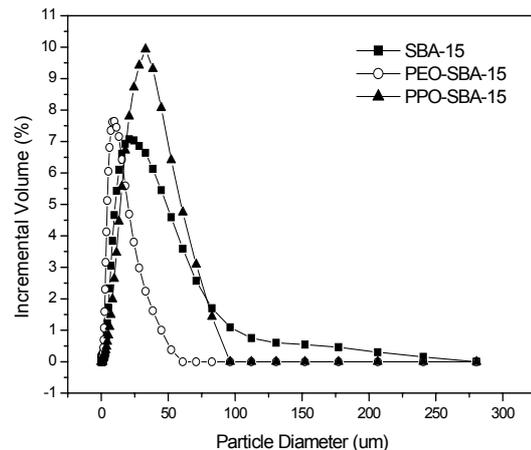


Figure 3. Particle size distributions of the samples

앞서의 결과를 종합하여 볼 때, PEO나 PPO와 같은 고분자를 첨가제로 사용한 경우에 제조되는 메조 동공 실리카의 기공 구조에 있어서는 변화가 없는 것으로 나타났다. 고분자의 첨가에 의한 영향을 보다 자세하게 알아보기 위하여 제조된 메조 동공 실리카의 입자 크기 분포를 분석하여 보았으며 그 결과를 위의 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 고분자의 첨가는 제조되는 입자의 크기에 많은 영향을 주는 것으로 나타났으며, PEO와 PPO의 영향은 서로 반대되는 결과를 나타내었다. 고분자가 첨가되지 않은 경우에는 제조된 SBA-15의 경우에는 20.9 μm에서 피크를 갖는데 비하여 PEO가 첨가된 경우에는 입자의 크기가 작아져서 9.7 μm에서 피크를 나타내었으며, PPO의 첨가에 의해서는 반대로 입자의 크기가 증가하여 33.1 μm에서 피크를 갖는 것으로 나타났다. 이와 같은 입자 크기의 변화는 투과 전자 현미경에 의해서도 관찰되었는데 다음의 Figure 4의 (d), (e), (f)에서 보는 바와 같이 200,000배 확대한 경우에 볼 수 있는 기공의 구조에는 차이가 없는 것을 알 수 있지만, 5,000배의 저배율로 확대한 경우인 같은 Figure 4의 (a), (b), (c)에서는 입자 크기에 있어서의 차이를 확연하게 볼 수 있다. 따라서, PEO와 PPO는 Pluronic 123이 형성하는 마이셀의 크기에는 큰 영향을 주지 않지만 이러한 마이셀이 막대 형태를 이루어 육각 벌집 모양의 구조를 만들어가는 과정에 있어서 영향을 주는 것으로 생각된다. 즉, PEO와 PPO는 마이셀 막대의 길이 방향으로의 성장에 영향을 주기 때문에 생성되는 메조 동공 실리카의 입자 크기를 감소시키거나 증가시키는 것으로 보인다. 보다 정확한 메커니즘의 규명을 위해서는 제조 조건에서 Pluronic 123이 형성하는 마이셀의 구조에 대한 분석과 더불어 고분자가 첨가되었을 때 일어나는 변화에 대하여 광산란 분석기 등을 이용한 추가적인 분석이 필요할 것으로 생각된다.

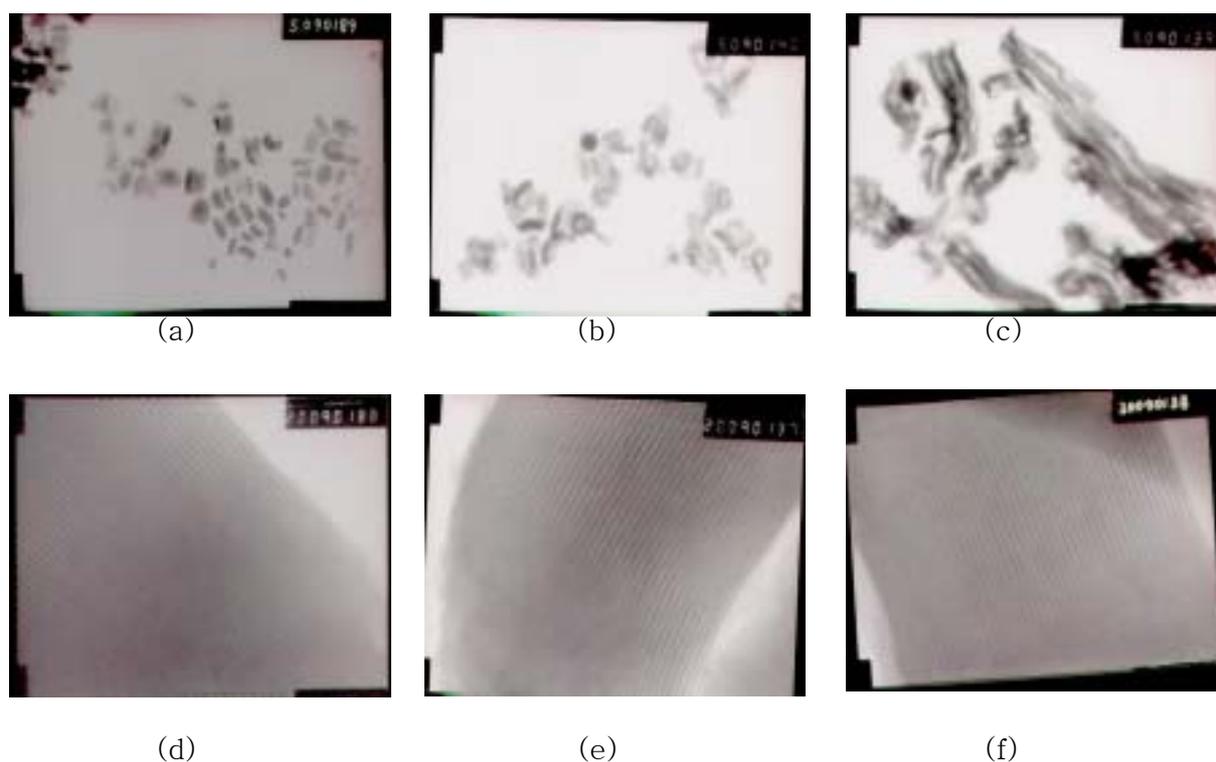


Figure 4. TEM images of the samples. 5,000 times magnification of (a) SBA-15; (b) PEO-SBA-15; (c) PPO-SBA-15 and 200,000 times magnification of (d) SBA-15; (e) PEO-SBA-15 and (f) PPO-SBA-15

결론

메조 동공 실리카인 SBA-15의 제조에 있어서 고분자인 PEO와 PPO의 첨가에 의한 영향을 알아보았다. PEO와 PPO의 첨가는 TMB의 첨가에서와는 달리 기공 구조에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며 PPO는 기공의 크기, 기공 부피, 비표면적을 증가시키지만, 이러한 고분자 첨가제의 가장 큰 영향은 최종적으로 생성되는 메조 동공 실리카의 입자 크기 분포에 대한 영향으로 나타났다. PEO의 첨가는 입자 크기를 감소시켰으며 반대로 PPO의 첨가는 입자의 크기를 증가시키는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. Renzo and F. Fajula, *Catalysis Today*, **68**, 191, 2001.
2. Y. Cho, J. Park, W. Lee and J. Yi, *Catalysis Letters*, in press, 2001.
3. Y. Cho, J. Park, B. Choi, J. Moon and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **133**, 559, 2001.
4. H. Karge and J. Weitkamp, *Molecular Sieves: Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1998.
5. Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi and Y. Ohtsuka, *Catalysis Today*, **68**, 3, 2001.
6. Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi and Y. Ohtsuka, *Catalysis Today*, **68**, 3, 2001.
7. J. Lettow, Y. Han, p. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. Stucky and J. Ying, *Langmuir*, **16**, 8291, 2000.