

Tetraethoxy silane의 가수분해에 의한 실리카겔의 제조

김수진, 한요한, 이정호, 김형록, 전종열*
한국화학연구원
(jjyok@kriect.re.kr*)

Preparation of silica gel by the hydrolysis of tetraethoxy silane

Su Jin Kim, Yo Han Han, Jung Ho Lee, Hyung rok Kim, Jong Yeol Jeon*
Division of Advanced Chemical Technology, KRICT
(jjyok@kriect.re.kr*)

서론

최근 산업이 발전하면서 다양한 형태의 실리카겔의 개발이 요구되고 있다. 다공성 흑연에 실리카겔이 담지된 실리카겔/흑연 흡착제는 그 예의 하나로, 실리카겔/흑연은 흡착 냉각시스템의 흡착제로 사용하기 위해 개발되고 있다. H₂O를 냉매로 사용하는 저온폐열 구동 흡착식 냉각식 시스템에서는 일반적으로 실리카겔을 흡착제로 사용하는데, 실리카겔 입자의 열전도도가 나빠 성능계수가 매우 낮기 때문에 열전도도를 향상시킬 목적으로 실리카겔을 다공성 흑연에 담지하려는 것이다.

다공성물질에 실리카겔이 담지된 흡착제를 용이하게 제조하기 위해서는 가급적 농도가 높은 실리카 전구체 용액을 사용할 필요가 있다. 실리카 전구체 용액의 농도가 낮으면 실리카 전구체 용액의 함침, gellation, 수세 및 건조 단계로 이어지는 복잡한 실리카겔 담지 과정을 그 만큼 여러 번 반복해야 하기 때문이다. 이러한 측면에서 실리카겔 제조시에 일반적으로 사용되는 sodium silicate용액은 농도를 20 wt% 이상 높게 사용할 수 없어 담지된 실리카겔 흡착제의 제조용으로는 좋은 전구체가 아니다. 또한 sodium silicate용액은 그 상이 매우 불안정해 20 wt% 이상의 농도로 사용할 때에는 근본적으로 물성이 균일한 gel을 얻을 수가 없다.

본 연구에서는 흡착성과 열전도도가 우수한 실리카겔/흑연 흡착제를 개발하기 위한 일환으로 안정한 화합물로서 고농도로 사용할 수 있는 tetraethoxy silane(TEOS)으로부터 실리카겔을 제조하는 방법에 대해 조사했다. 특히 H₂O 흡착성능이 기존의 실리카겔과 비교하여 크게 떨어지지 않으면서 최대한 높일 수 있는 TEOS 농도가 어떠한 범위인지를 파악하기 위해 반응물의 농도를 변화시키며 제조된 실리카겔의 단위무게당 H₂O 흡착량, 즉 함수율을 조사하였다.

실험

1. 실리카겔 제조

1.1 시약

TEOS는 순도 98%의 Aldrich 사 제품, 반응촉매로는 농도 36%의 HCl을 각각 이용했다.

1.2 제조

정해진 몰비에 따라 TEOS와 ETOH을 정량하여 비이커에 넣고, 이와 별도로 계산된 양의 증류수에 HCl을 넣어 교반한 후 이 용액을 TEOS, ETOH 혼합액에 넣어 30분 정도 상온에서 교반하였다. 교반 후 폴리프로필렌 용기에 옮겨 부어 마개를 덮은 후 60°C의 오븐에서 2일 동안 gellation 및 숙성시켰다. 얻어진 gel을 적당한 크기로 분쇄하고 증류수로 5회 세정한 후 60°C에서 건조하여 실리카겔 입자를 얻었다.

2. 실리카겔 특성화

2.1 BET 비표면적 및 세공크기 분포

Micrometrics사의 ASAP 2400(N₂) 장비를 이용, 제조된 실리카겔의 BET 비표면적과 세공크기분포를 측정했다.

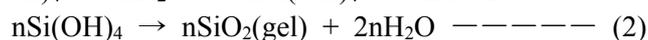
2.2 흡수율(Absorption Capacity, %)

제조된 실리카겔 샘플을 200°C에서 2시간 동안 전처리하여 수분을 제거한 다음 KS M 1805 방법에 따라 습도조절용 황산 수용액이 들어있는 25°C의 desiccator내에서 48시간 동안 넣어 증가된 무게를 측정하여 흡수율을 얻었다. 편의상 상대습도 50%에서의 흡수율을 비교하기 위해 desiccator 내의 습도는 황산수용액의 농도를 조절하여 50%로 유지했다.

실험결과

1. ETOH 및 H₂O 농도의 영향

실리카겔은 아래와 같이 TEOS의 가수분해 및 이로부터 생성된 silicic acid의 축중합 반응을 거쳐 얻어진다.



본 연구는 먼저 TEOS와 HCl의 농도를 고정하고 반응물인 H₂O와 반응 중간 생성물인 ETOH의 농도를 변화시키며 제조된 실리카겔의 흡수율을 조사했다. 그림 1 (a) 및 (b)는 이의 결과를 나타낸 것으로, ETOH의 몰수를 0에서 2로 증가시켰을 때 흡수율이 크게 감소되었고, 이후 ETOH의 몰수를 더 증가시켰을 때에는 흡수율이 크게 변하지 않았다.

ETOH는 반응의 생성물로서 식 (1)의 정반응, 즉 가수분해 반응을 지연시킨다. BET 비표면적과 세공크기분포를 조사한 결과, ETOH 몰수 0 및 4에서 제조된 실리카겔의 BET 비표면적은 각각 664.2 및 599.7m²/g이었다. 가수분해 반응을 억제하는 ETOH의 농도가 증가하면 실리카겔의 BET 비표면적이 감소되어 흡수율이 낮아지는 것임을 알 수 있다.

그림 1 (b)에서 보듯이 TEOS와 HCl의 몰수를 고정하고 반응물인 H₂O의 몰수를 2에서 16으로 증가시켰을 때 제조된 실리카겔의 흡수율은 H₂O의 몰수가 증가함에 따라 증가하다 12에서 최대값을 보인 후 감소되었다. 실리카겔의 표면물성 조사 결과 흡수율은 실리카겔의 BET 비표면적에 비례하는 경향을 보였다. 특히 H₂O의 몰수 12에서의 흡수율은 31.6%로 나타나 종래 sodium silicate 용액을 전구체로 사용하여 제조한 실리카겔의 최대 흡수율 32%(상대습도 50%)와 비슷하였고, H₂O의 몰수 4-16 범위에서 29% 이상의 높은 흡수율을 나타냈다.

TEOS 1몰에 H₂O을 4몰 비율로 넣어 반응시킬 때 반응물 중에 포함되어 있는 TEOS의 무게 농도는 약 74wt%이다. 실리카겔 제조 시 sodium silicate 용액을 전구체로 사용할 경우 sodium silicate의 농도를 20wt%이상 할 수 없는 것에 반해 TEOS를 전구체로 사용할 경우에는 전구체의 농도를 74wt%로 높게 하면서도 함수율이 큰 실리카겔을 얻을 수 있었다. 그러므로 TEOS는 다공성 물질에 담지된 실리카겔 흡착제를 제조할 시에 실리카겔 전구체로서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 보여졌다.

2. 산축매 농도의 영향

실리카 입자의 등전위점은 pH 약 1.7 부근이다. 그러므로 실리카겔 전구체 용액의 pH가 1.7보다 클수록 gel이 생성되는 시간은 점차 길어진다. TEOS와 H₂O의 몰수를 각각 1 및 12로 고정하고 축매 HCl의 몰수를 0.01에서 0.1로 증가시켰을 때 함수율은 25%에서 33%로 꾸준히 증가했다. 조사된 HCl 농도범위에서는 HCl의 농도가 높아 gel이 천천히 생성될수록 미세기공이 잘 발달되어 함수율이 커지는 것으로 나타났다.

결론

가수분해 및 축중합 단계를 거치는 TEOS로부터 실리카겔을 제조하는 반응을 조사한 결과 반응물 중에 ETOH 농도의 증가는 실리카겔의 함수율에 악영향을 미치고, 반응물인 H₂O은 H₂O/TEOS 몰비가 12일때 실리카겔의 함수율이 최대값을 보여 최적농도가 존재함을 알 수 있었다. 그리고 축매 HCl의 농도가 증가하여 반응물의 pH가 낮을수록 제조된 실리카겔의 함수율은 증가하였다.

TEOS를 전구체로 사용하는 실리카겔의 제조반응의 큰 특징은 TEOS 농도를 74wt%까지 높게 유지 할 수 있다는 점이다. 따라서 TEOS는 다공성 물질에 담지된 실리카겔 흡착제를 제조할 때에 실리카겔 전구체로서 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

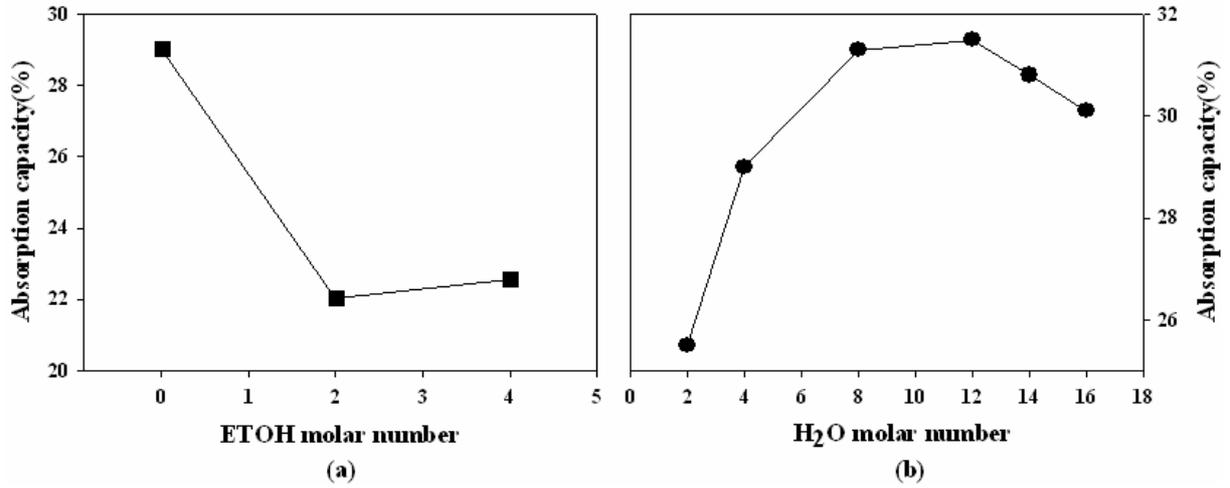


그림 1. (a) 에탄올(TEOS 1mole, H₂O 4mole, HCl 0.05mole) 및 (b) H₂O (TEOS 1mole, ETOH 0mole, HCl 0.05mole)농도의 변화에 따른 제조된 실리카겔의 흡수율(%)

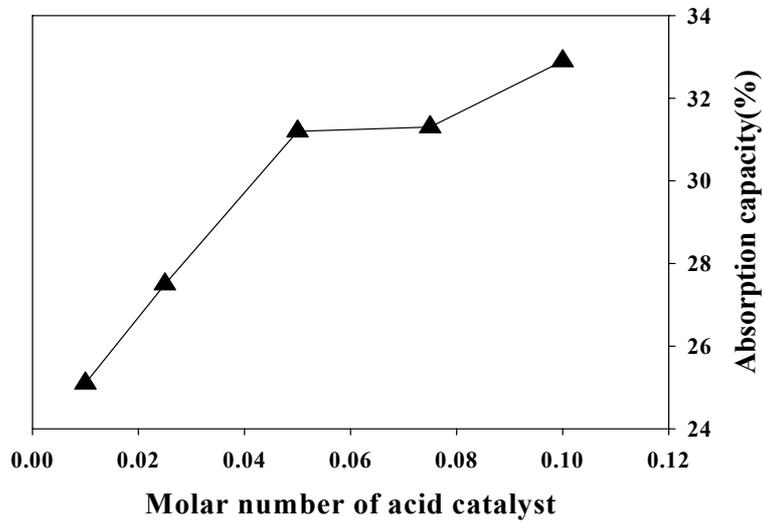


그림 2. HCl 농도변화에 따른 제조된 실리카겔의 흡수율 (TEOS 1mole, ETOH 0mole, H₂O 12mole)