

《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 21, No. 4, August 1983, pp. 293-210
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Alcohol 과 Silane 으로 處理한 Silica 의 表面特性 (Ⅱ)

金 淙 澤 · 朴 斗 善

慶北大學校 工科大学 工業化學科

(1983 년 3 월 21 일 접수)

Surface Characteristics of Silica Treated with Alcohols and Silanes (Ⅱ)

Jong-Taik Kim and Doo-Seon Park

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu 635, Korea*

(Received March 21, 1983)

要 約

실리카를 실란誘導體 및 알코올로 處理하여 吸着特性을 調査하였다.

Shapiro 와 Kolthoff 가 提案한 실리카의 表面處理程度를 決定하는 方法으로 메틸레드 吸着을 施行한 結果, 메틸알콜 또는 디클로르메틸실란으로 處理된 실리카가 處理效果가 대체로 좋았고, 트리메틸 클로르실란, 디메틸클로르실란, 트리클로르메틸실란 등 龍大한 알킬기를 지닌 실란으로 處理된 경우는 效果가 좋지 않음을 나타내었다. 處理溫度에 따른 效果는 모든 경우에 250~300°C 에서 가장 좋음을 알 수 있었다.

處理된 실리카의 암모니아 및 프로판에 對한 吸着等溫線은 Brunauer 의 5 型式中 第Ⅱ型을 잘 滿足하였으며 吸着量은 表面의 히드록실基의 量에 比例하였다.

吸着量은 메틸알콜로 處理된 것이 가장 많았고, 트리클로르메틸실란으로 處理한 것이 가장 적었다. 첫번째 吸着層을 形成하는 吸着熱은 암모니아 吸着의 경우 6~7 Kcal/mol 이었다.

Abstract

The adsorption properties of silicas treated with silane derivatives or alcohols have been investigated.

According to methylred adsorption method proposed by Shapiro and Kolthoff to determine the extent of modification of silica surface, methylalcohol or dichloromethyl silane treated silica

was found most effectively modified. But the silicas treated by silanes which have bulky alkyl groups such as trimethylchloro silane, trichloroethyl silane, dimethyldichloro silane and ethylalcohol turned out to be less effective.

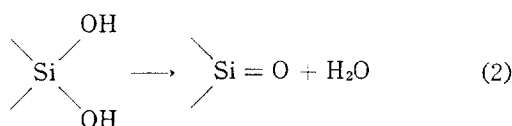
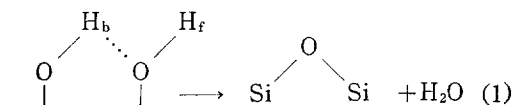
The adsorption isotherms for ammonia gas adsorbed on the modified silicas gave a better fit to type II isotherms among the Brunauer's five types of adsorption isotherms. And adsorption capacities were proportional to the amounts of the surface hydroxyl groups, it was found that methylalcohol treated silica had remarkable adsorption capacity, and trichloroethyl silane treated silica exhibited less capacity. The heats of adsorption for the first first layer(Q_1) of the modified silicas for ammonia adsorption were 6~7 kcal/mol.

I. 序 論

실리카는 큰 比表面積(200~600 m²/g)을 지니고 있으며 吸着劑 또는 觸媒로서 매우 重要하다. 실리카의 表面特性은 주로 表面의 OH 數와 形態, 그리고 細孔에 起因한다. 따라서 表面의 OH 를 다른 物質로 置換시킴으로써 表面特性을 變化시킬 수 있다.

van Roosmalen 과 Mol¹⁾은 실리카表面을 IR 로 研究한 結果, 4 가지 다른 形態의 OH 가 있음을 確認하였다. 即, isolated single OH: 3749 cm⁻¹, vicinal("free", 및 "bound"): 3720 및 3500~3700 cm⁻¹, geminal OH: 3742 cm⁻¹ 등이다.

未處理된 실리카는 親水性이며, 水分의 吸着은 주로 水素結合을 形成하고 있는 OH group 위에 일어난다.²⁾ 실리카에 吸着된 小量의 水分은 실리카의 吸着性質에 큰 影響을 미친다.³⁾ 실리카를 眞空加熱하면 表面에 物理적으로 吸着된 물은 脫離되며 OH groups 들은 Siloxane 結合을



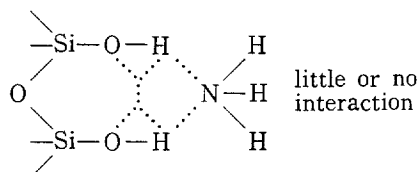
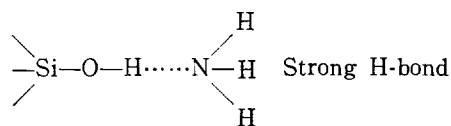
形成하며 물의 形態로 式(1)~(2)와 같이 된다.⁴⁾

OH group 이 除去되는 順序는 (1) 物理적으로 吸着된 물; (2) "bound" silanols; (3) "free" silanols 이다. 그러나 isolated single OH 는 800°C 의 高溫에서도 完全히 除去되지 않는다.

M.L. Hair 와 W. Hertl⁵⁾은 水分을 除外한 hexane, benzene, acetone, pyridine, ammonia, triethylamine 등은 表面에 水素結合을 하고 있는 OH 나 OH 가 없는 것보다는 free OH group 을 지니고 있는 表面에 훨씬 더 吸着이 잘 일어난을 確認하였다.

실리카의 表面處理程度를 確認하는 方法으로는 Shapiro 와 Kolthoff⁶⁾가 提案한 methylred 吸着法이 使用되었다.

실리카의 表面 위에 ammonia 의 吸着은 다음과 같은 形態로 일어나는 것으로 알려져 있다.⁵⁾



本 研究에서는 실리카를 실란誘導體 또는 알코올로 處理하여 表面處理程度를 methylred 를 吸着시켜 決定하고, ammonia 에 대한 吸着性 및 吸着第一層을 形成하는데 필요한 吸着熱을 求하고 BET 常數를 求하였다.

II. 實 驗

(1) 試 藥

使用된 실리카는 比表面積이 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$; 密度가 $2 \sim 3 \text{ g/cm}^3$, pH 가 $3.5 \sim 4.2$ 인 Cabosil 이었다. 실란誘導體는 dichloromethyl silane(DCMS; $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), dimethyldichloro silane(DMDCS; $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$), trimethylchloro silane(TMCS; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), trichloroethyl silane(TCES; $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$)로서 日本 東京化成工業社의 試藥一級이었다. Methylalcohol 과 ethylalcohol 은 日本 純正化學株式會社의 試藥一級을 使用하였다. Methylred(MR)는 日本 片山化學株式會社의 試藥特級이었다.

(2) 실리카의 表面處理

실리카試料는 BET 系에 依해 450°C , 10^{-4} torr 에서 4 時間 동안 活性化한 後, 一定한 溫度 (100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 300°C)下에서 실란誘導體 또는 alcohol 을 各各 注入시켜 2 時間 동안 反應시켰다. 處理에 使用한 장치는 Fig. 1 과 같다.

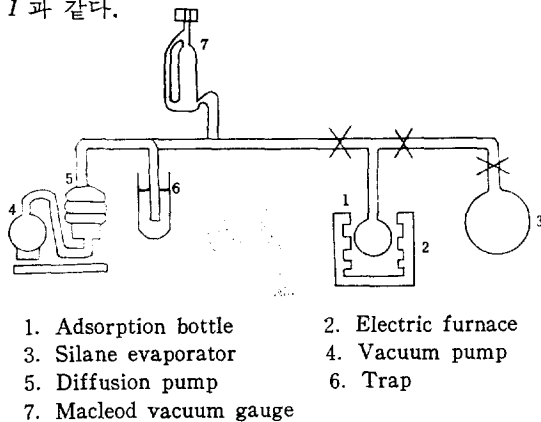
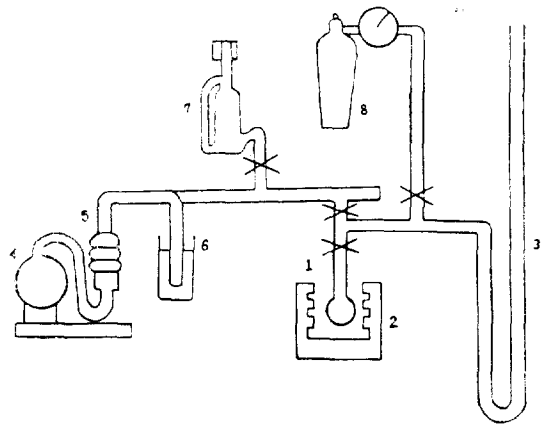


Fig. 1. Silane-silica treating apparatus.

(3) Ammonia 의 吸着

容積을 아는 吸着瓶에 試料를 秤量하여 넣고 450°C , 10^{-4} torr 에서 4 시간 동안 活性化 後, 室溫에서 ammonia 氣體로 吸着壓力을 0 에서 1 氣壓까지 變化시켜 가면서 吸着이 일어나게 하



- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. Adsorption bottle | 2. Electric furnace |
| 3. Micro gas buret | 4. Vacuum pump |
| 5. Diffusion pump | 6. Trap |
| 7. Macleod vacuum gauge | 8. Gas(adsorbate) |

Fig. 2. Modified B.E.T. adsorption apparatus.

였다. 吸着量은 micro gas cylinder 로 부피 및 壓力의 變化를 읽어 試料單位 g 당 mmol 로 나타내었다. 吸着에 使用한 裝置는 Fig. 2 와 같다.

(4) Methylred 의 吸着

物理的으로 吸着된 水分을 除去하기 위하여 試料를 120°C 에서 24 時間 동안 加熱한 後, 正確히 秤量하여 20 ml 의 0.003 M (807 mg, dye/liter) methylred 溶液內에서 25°C 에서 4 時間 동안 吸着시켰다. 溶媒로는 실리카表面에 染料와 溶媒가 競爭的으로 吸着되는 것을 피하기 위하여 非極性溶媒인 無水벤젠을 使用하였다.⁷⁾ 平衡吸着은 2 時間 以內에 到達되었으며 平衡濃度는 400 mg/liter 이었다. 吸着量은 Shimadzu Spectronic 20 A 分光光度計로 475 nm 에서 既知濃度の 溶液으로 檢量線을 얻어 吸着된 試料의 濃度減小로부터 吸着量을 求하였다.

III. 結果 및 考察

(1) Methylred 吸着

處理溫度에 對한 methylred 의 吸着量을 Fig. 3 에 나타내었다.

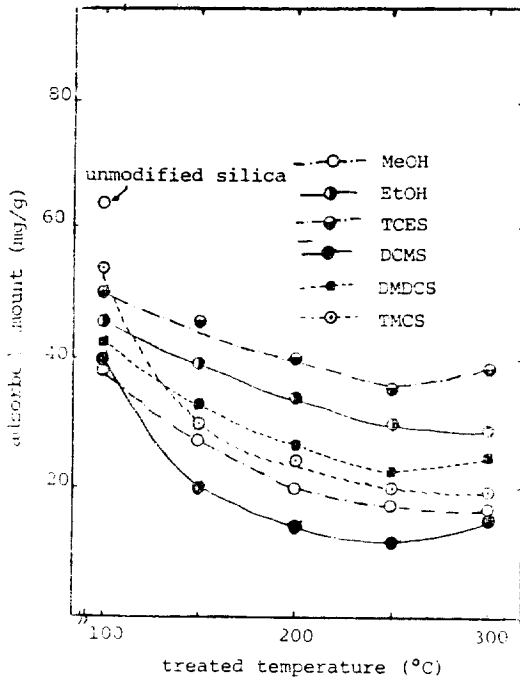


Fig. 3. Methylred adsorption capacities of modified silicas vs. treating temperature.

Methylred 흡착 결과로부터 DCMS로 처리한 실리카가 가장 처리효과가 좋았고 다음이 MeOH이었으며 EtOH와 DMDCS로 처리한 것은 비슷한 값을 나타내었다. TCES의 경우는 처리효과가 가장 좋지 않음을 보여주었다. 모든 경우에 처리온도에 따른 효과는 250~300°C에서 좋은 결과를 보여주었다. 특히 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 와 같은 bulky한 알킬기를 지닌 TMCS의 경우는 100°C에서는 효과가 좋지 않았으나, 150°C 이

상에서 좋은 결과를 나타내었다. Alexander⁹⁾는 실리카를 TCMS로 처리할 경우 표면은 다음과 같은 유기우산을 형성한다고 밝혔다.



따라서 TMCS로 처리한 실리카가 100°C 이하에서는 처리가 거의 되지 않았음을 알 수 있었으며 150°C 이상에서 좋은 효과를 나타내는 것은 표면에 OH가 적기 때문인 것이 아니라染料分子가 bulky한 알킬기에妨害를 받아 표면의 OH에 도달할 수 없기 때문인 것으로 생각된다.

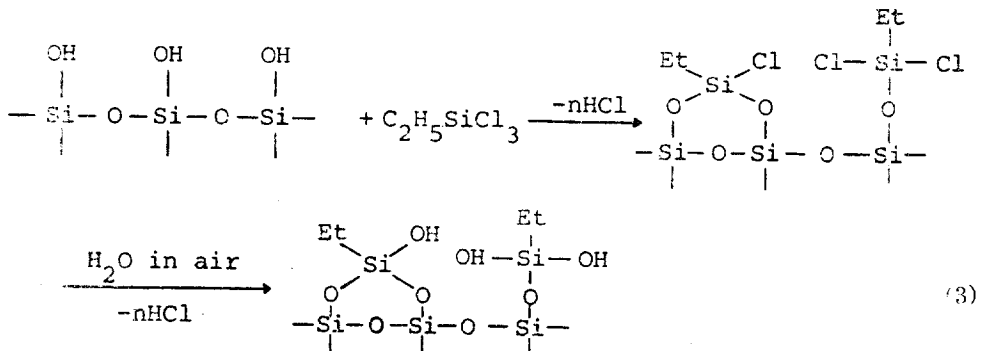
TCES로 처리한 실리카의 경우染料의 흡착량이 많은 것으로 보아 처리가 잘 안된 것으로 생각되는데 이것은 단순히 표면처리효과가 적기 때문만 아니라 식(3)과 같이 $-\text{Si}$ 에 붙어 있는 Cl 원자가 공기중의 수분과 반응하여 새로운 OH기가 생겨나기⁹⁾ 때문이기도 한 것으로 생각된다.

以上的 결과로부터 Methylred의 흡착량은 실리카표면에 남아있는 OH기의 수에比例함을 알 수 있다. 다시 말해서 흡착량은 표면처리程度에反比例함을 알 수 있다.

실리카표면의 OH기와 실란誘導體 및 알코올과의反應은 식(4)~(8)과 같이進行되는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

여기서 R은 CH_3- , 또는 C_2H_5- , 또는 $-\text{H}$ 이다.

실리카표면의 methylred 흡착에 있어서 표면



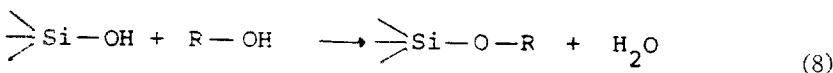
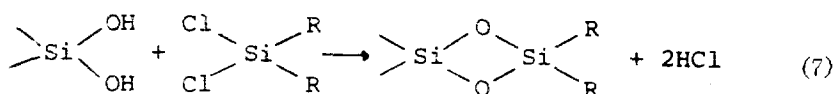
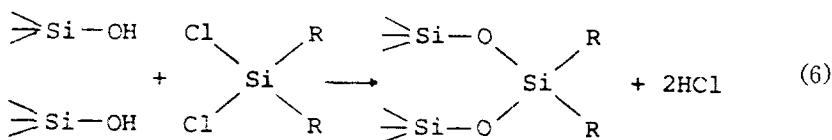
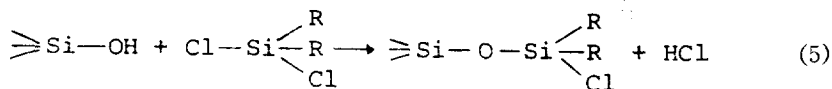
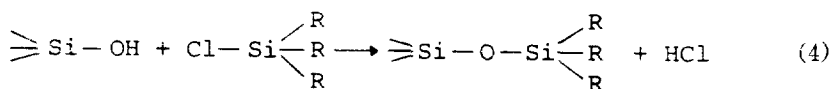


Table 1. Specific hydroxylated surface area(Ash) of the modified silicas treated with silane compounds or alcohols. (m²/g)

t	m	unmodified silica; 166m ² /g				
		MeOH	EtOH	DCMS	DMDCS	TMCS
100°C		99	119	104	110	140
150°C		71	101	52	84	78
200°C		52	88	36	70	62
250°C		45	78	31	58	52
300°C		44	75	39	65	49

의 OH 는 染料를 吸着하는 反面 ester group 은 染料를 吸着하지 않는다. 따라서 處理된 실리카 는 未處理된 실리카보다 染料 吸着을 적게 하며 이러한 OH group 으로 덮여 있는 面積(Ash: specific hydroxylated surface area)을 染料 吸着으로 計算해 낼 수 있다. 試料의 Ash 는 다음 의 式(9)로부터 求하였다.

$$\text{Ash(m}^2\text{/g)} = \frac{\text{MR 吸着量}}{269.31} \times 116 \times 10^{-20} \times 6.023 \times 10^{23} \quad (9)$$

269.31 은 methylred 의 分子量, 116×10^{-20} 은 methylred 한 分子가 차지하는 面積이 1.16 (m μ)² 으로 算出한 面積係數이다. 處理하지 않은 실리카의 Ash 는 약 166 m²/g 이며 處理된 실리카의 Ash 를 Table 1 에 나타내었다.

(2) Ammonia 의 吸着

處理한 실리카와 未處理한 실리카의 ammonia 吸着等溫線이 Fig. 4~5 에 나타나 있다. 그들은 Brunauer 의 吸着等溫線 5 가지 型式中 第II 型을 잘 滿足하고 있다.

處理된 실리카의 ammonia 에 對한 吸着量은 몇 가지의 例外를 除外하고는 대체로 未處理된 실리카의 경우보다 적게 나타났다. MeOH 또는 DCMS 로 處理한 실리카는 未處理한 실리카의 경우와 거의 비슷한 값을 나타내었는데, 그것은 MeOH 나 DCMS 로 處理한 表面 C-H 또는 OH 는 "silica" OH 와 유사한 것으로 생각된다. 왜냐하면 그들은 methylred 의 吸着結果로부터 적은 양의 OH 기가 있었음에도不拘하고 많은

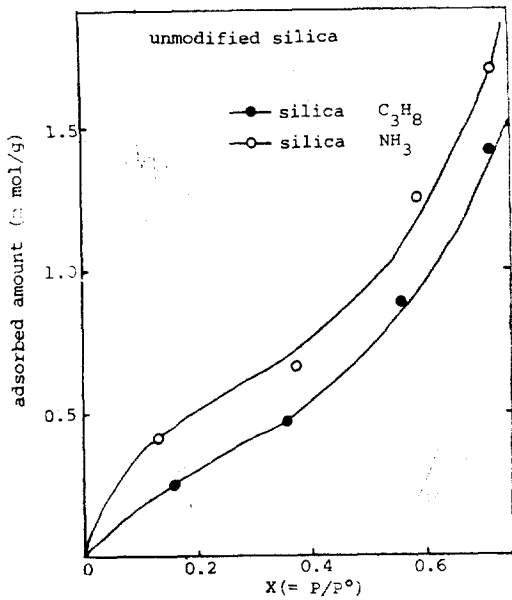


Fig. 4. Adsorption isotherms of the unmodified silica for ammonia and propane gas.

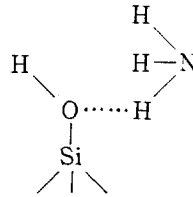
ammonia 吸着량을 나타내었기 때문이다. C_2H_5- , $-Si(CH_3)_3$ 와 같은 bulky 한 알킬기를 지닌 化合物로 處理된 실리카는 吸着에 妨害를 받는 것으로 看做된다.

Methylred, 水分, ammonia 等の 吸着結果로

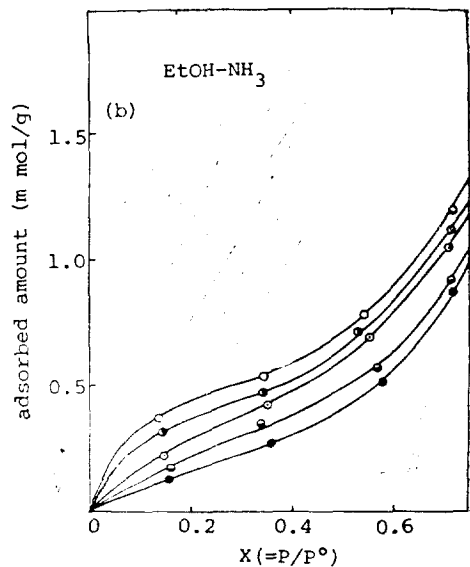
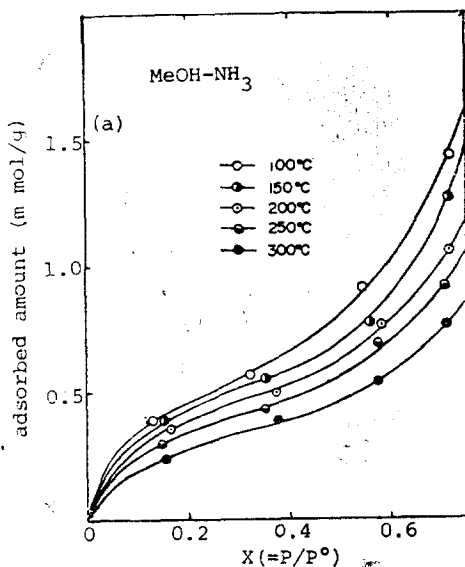
부터 TCES 로 處理한 실리카의 表面에 있는 OH 기는 대부분 水素結合된 OH 이거나 geminal OH 인 것으로 看做된다. 왜냐하면 그것은 methylred 吸着량이 کم에도 不拘하고 적은량의 ammonia 吸着량을 나타내고 있기 때문이다.

Hair 와 Hertl¹¹⁾은 自由롭게 振動하는 OH group 은 表面의 가장 강한 吸着자리가 되며 이러한 "free" OH group 은 炭化水素吸着質과는 1:1로 作用한다는 것을 確認하였으며, 非炭化水素 吸着質이 free single OH 일 때엔 1:1로, geminal 일 때엔 1:2로 作用한다고 밝혔다. 또 서로 水素結合하고 있는 OH group 들은 lone-pair 電子와 炭化水素 吸着質과는 微弱하게 作用한다고 하였다.

Cant 와 Little¹²⁾은 "free OH group"은 ammonia 分子와 다음과 같이 水素結合을 하는 것으로 提案하였다.



Folman 과 Yates¹³⁾은 $NH \cdots O$ 와 같은 水素結



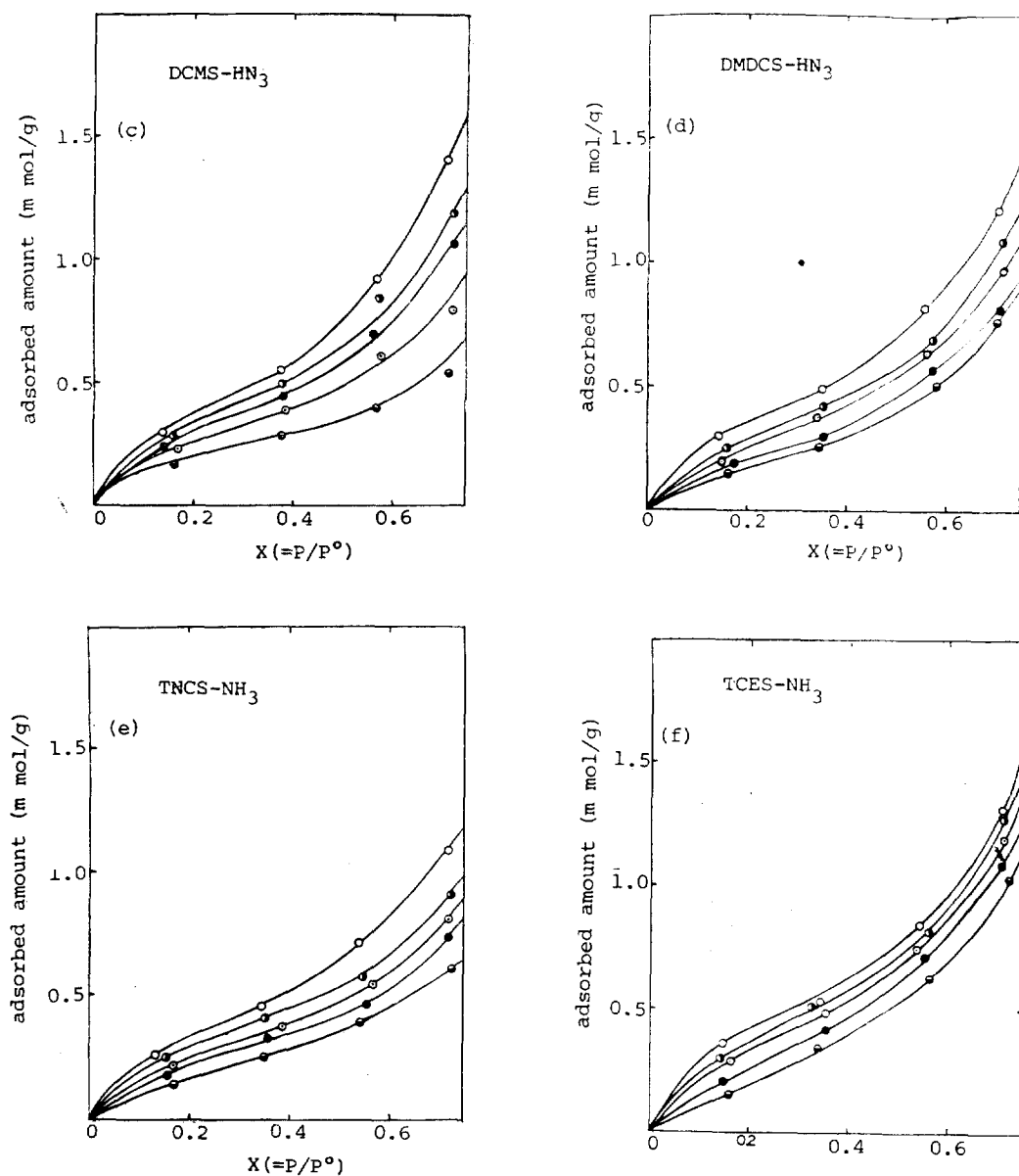


Fig. 5. Adsorption isotherms of ammonia gas on the modified silicas.

(a) MeOH; (b) EtOH; (c) DCMS; (d) DMDCS;
(e) TMCS; (f) TCES.

습의 程度는 無視할 만한 것으로 看做하였다.

吸着파라미터 (V_m, C)를 BET 式으로부터 求하였다.

$$X/V(1-X) = 1/CV_m + (C-1)X/CV_m$$

BET equation

V_m 은 monolayer point에서의 吸着量 (mmol/g)이고, $x = P/P^\circ$ 이며 常數 C 는 다음 式으로 表示된다.

$$C = e^{(Q_1 - Q_v)/RT}$$

Q_1 은 first layer에 對한 吸着熱이며 Q_v 는 그

Table 2. Adsorption parameters (C, Vm) and Q1 of ammonia gas adsorbed on the modified silicas.

Q1(Kcal/mol) · Vm(mmol/g)

m p t	MEOH			EtOH			DCMS			DMDCS			TMCS			TCES		
	C	Vm	Q1	C	Vm	Q1	C	Vm	Q1	C	Vm	Q1	C	Vm	Q1	C	Vm	Q1
100°C	51.34	0.41	7.1	27.46	0.37	6.7	8.63	0.43	6.0	11.76	0.39	6.2	10.46	0.33	6.2	17.46	0.41	6.4
150°C	50.17	0.37	7.0	19.27	0.36	6.0	12.25	0.36	6.3	9.04	0.33	6.0	7.86	0.27	5.9	11.59	0.40	6.2
200°C	46.03	0.33	7.0	8.42	0.33	6.0	30.66	0.18	6.8	6.24	0.27	5.8	4.12	0.24	5.6	9.57	0.37	6.1
250°C	44.78	0.28	7.0	5.59	0.29	5.8	40.85	0.25	6.9	4.23	0.26	5.6	4.07	0.17	5.6	4.23	0.33	5.6
300°C	26.12	0.12	6.7	3.36	0.27	5.5	14.65	0.31	6.3	8.85	0.31	6.0	4.86	0.21	5.5	5.12	0.36	5.7

다음에 생기는 모든 층에 對한 吸着熱로서 液體 吸着質의 蒸發熱과 같다.

298.15°K에서 ammonia의 蒸發熱은 約 4.7 kcal/mol이다. 吸着파라미터 (Vm, C)와 Q1을 Table 2에 나타내었다.

Ammonia에 對한 Q1은 6~7 kcal/mol이었으며 알콜로 處理된 실리카가 Silane 化合物로 處理된 것보다 反應效果가 큰 것으로 나타났으며, silane 化合物의 反應성은 monomethyl>dimethyl>trimethyl의 順이었다. TCES로 處理한 것과 DMDCS로 處理한 것은 비슷한 것으로 나타났다. 이러한 結果들은 lateral 效果和 立體障 碍 때문인 것으로 생각된다.

IV. 結 論

실리카의 表面處理 結果, MeOH와 DCMS로 處理한 경우가 가장 좋은 效果를 보여주었으며 TCES가 가장 좋지 않았다.

모든 경우에서 處理溫度에 따른 效果는 250°~300°C에서 가장 좋았다.

Ammonia의 吸着量은 表面의 OH의 量에 比例하였다.

處理한 실리카의 ammonia에 對한 첫번째 吸着層을 形成하는 吸着熱은 5.5~7 kcal/mol로 나타났다.

V. 參 考 文 獻

1. A.J. van Roosmalen and J.C. Mol, *J. Phys. Chem.*, **83**(1979), 2485.
2. M.L. Hair., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y., 1967.
3. M.L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **73**(1969), 4269.
4. A.J. van Roosmalen and J.C. Mol, *J. Phys. Chem.*, **82**(1978), 2748.
5. M.L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **72**(1968), 4676.
6. I. Shapiro and I.M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**(1950), 776.
7. G. Grave and R. Koppen, *Z. anorg. Chem.*, **228**(1936), 49.
8. G.B. Alexander "Silica and me" Doubleday and Co. Inc. (1967), 63.
9. 岩橋 槇夫, 表面, **20**(1982), 13.
10. M.L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **73**(1969), 2372.
11. N.W. Cant and L.H. Little, *Can. J. Chem.*, **42**(1964), 802.
12. M. Folman and D.J.C. Yates, *Proc. Roy. Soc.*, **A246**(1958), 32.