

## Silane 처리에 의한 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 수열 및 기계적 안정성 증진

정권희\* · 김종호 · 서 곤†

\*호남석유화학(주)  
전남대학교 공업화학과  
(1997년 5월 28일 접수, 1997년 10월 8일 채택)

## Improvement of Hydrothermal and Mechanical Stabilities of MCM-41 and KIT-1 Mesoporous Material by Silane Modification

Kweon-Hee Jung\*, Jong-Ho Kim and Gon Seo†

\*Honam Petrochemical Co. LTD., Yeochon, Chullanamdo 555-200, Korea  
Dept. of Chemical Technology and Research Institute for Catalysis, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received 28 May 1997; accepted 8 October 1997)

### 요 약

MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 실란 처리로 인한 수열 및 기계적 안정성 증진 효과를 수열 및 압축 처리 후 X-선 회절 패턴과 질소 흡착등온선으로 조사하였다. KIT-1 메조포러스 물질은 MCM-41 메조포러스 물질에 비해 수열 안정성이 우수한 반면, 기계적 안정성은 MCM-41 메조포러스 물질이 더 우수하였다. 실란 처리로 수열 및 기계적 안정성은 뚜렷이 증진되었으며, 실란이 히드록실기와 반응하여 주변이 실리카로 침적되므로 물의 접촉을 차단하고 균열 발생을 지연시켜서 안정성이 증진되는 것으로 설명되었다.

**Abstract**—The improvements in hydrothermal and mechanical stabilities of MCM-41 and KIT-1 mesoporous materials were examined from X-ray diffraction patterns and N<sub>2</sub> adsorption isotherms after hydrothermal and compression treatments. KIT-1 mesoporous material shows better hydrothermal stability than MCM-41 mesoporous material, while mechanical stability is better for MCM-41 mesoporous material. The hydrothermal and mechanical stabilities of mesoporous materials are remarkably improved by silane modification. Silane reacts with surface hydroxyl group, resulted in the improvement of the stabilities due to inhibition from water attack and crack initiation.

**Key words:** Mesoporous Materials, MCM-41, KIT-1, Silane Modification, Hydrothermal and Mechanical Stabilities

### 1. 서 론

Mobil사[1]가 발표한 MCM-41 메조포러스 물질에는 직경이 20-100Å인 규칙적인 세공이 발달되어 있다. 제올라이트에 비해 세공이 커서 큰 분자의 반응이나 물질 전달 제한이 큰 반응에서 MCM-41 메조포러스 물질은 촉매 지지체로서 활용 가능성이 높다. 이러한 기대에도 불구하고 MCM-41 메조포러스 물질은 수열 및 기계적 안정성이 낮아 촉매로서 이용에 제약이 많다[2, 3]. 극성 물질에 의한 구조의 파괴나 성형을 위한 기계적 처리에 대한 안정성도 공업 촉매로 적용하는데 반드시 요구되는 성질이다. 상온에서 수증기에 노출되어도 구조가 쉽게 부서지기 때문에 촉매로서의 이용은 MCM-41 메조포러스 물질의 구조 안정성 증진에 따라 그 가능성이 결정된다[4].

류 등[5]은 세공이 불규칙하게 배열된 KIT-1 메조포러스 물질의 합성을 발표하였다. KIT-1 메조포러스 물질은 MCM-41 메조포러스 물질에 비해 수열 안정성이 우수하다고 보고되었으나[5] 장기간 처리에

다른 변형이나 기계적 안정성에 대해서는 자세히 알려지지 않았다.

MCM-41이나 KIT-1 메조포러스 물질의 표면에는 히드록실기가 많아서, 이들이 가수 분해되면서 구조가 부서질 가능성이 많다[6]. 또 안정적인 배위 상태를 이루지 못한 표면 결합이 기계적 응력에 의해 쉽게 변형될 수 있다[3]. 따라서 메조포러스 물질의 안정성을 증진시키려면 히드록실기나 표면 결합을 안정화시켜야 한다. 반응성이 강한 실란으로 표면을 처리하여 히드록실기나 결합과 반응시켜 표면의 친수성을 감소시키기도 한다.

이 연구에서는 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 수열 및 기계적 안정성을 비교하고, 실란 처리로 인한 수열 및 기계적 안정성 증진 효과를 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 합성

MCM-41 메조포러스 물질은 수산화나트륨(93 %, Duksan), 콜로이드 실리카(Ludox HS 40, Du Pont; 39.5 wt%  $\text{SiO}_2$ , 0.4 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 60.1 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), hexadecyltrimethylammonium chloride(HTACl; 25 wt%, Aldrich)로 문헌[7]에 제시된 방법에 따라 합성하였다. 겔 혼합물 조성은 4  $\text{SiO}_2$ :1 HTACl:1  $\text{Na}_2\text{O}$ :0.15  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ :350  $\text{H}_2\text{O}$ 이며 98 °C에서 하루 동안 결정화시켰다. 30 wt% 초산을 천천히 주입하여 pH를 11.0으로 조절하였다. pH 조절 후 다시 98 °C에서 하루 동안 결정화하는 과정을 2회 더 반복하였다. 여과 세척한 시료를 질소 분위기에서 550 °C까지 10시간에 걸쳐 승온 가열하고, 산소를 흘려주면서 4시간 동안 소성하였다.

KIT-1 메조포러스 물질은 ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt(EDTA, 98 %, Aldrich)가 첨가된 4  $\text{SiO}_2$ :1 HTACl:4 Na<sub>2</sub> EDTA:1  $\text{Na}_2\text{O}$ :0.15  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ :350  $\text{H}_2\text{O}$  조성의 겔 혼합물을 MCM-41 메조포러스 물질의 합성법과 같은 절차로 합성[5]하였다. pH는 10.2로 3회 조절하였다.

## 2-2. 실란 처리

MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질을 석영관에 넣고 300 °C에서 2시간 동안 10 ml/min 속도로 질소를 흘려주면서 배기하였다. Chlorotrimethylsilane(CTMS; 98 %, Aldrich)를 질소 가류 중에 포화시켜 10시간 동안 처리하였다. 이어 질소만을 흘려 보낸 후 500 °C로 승온하여 4시간 동안 소성 후 증가한 질량으로부터 실란 처리로 인한 실리카 침적량은 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질에서 각각 1.2 %와 1.0 %였다. 실란 처리 시료는 실리카 침적량을 팔호에 넣어 Si(1.2)/MCM-41과 Si(1.0)/KIT-1으로 나타내었다.

## 2-3. 수열 및 기계적 안정성 조사

80 °C, 상대습도 85 % 조건의 항온 항습기에서 1, 2 및 3일 동안 넣어 두어 수열 안정성을 비교하였다. 기계적 안정성은 내경이 13 mm 인 튜브에 시료를 넣고 26 MPa 압력에서 15, 30 및 60분 동안 압축하여 부서지는 정도로 비교하였다. 처리한 시료는 98 °C에서 하루 동안 건조하여 구조 등 특성을 조사하였다.

## 2-4. 시료의 특성 조사

결정구조는  $\text{CuK}\alpha$ , monochromator, 40 kV, 20 mA 조건에서 얻은 X-선 회절 패턴(X-ray powder diffractometer, Rigaku, D/MAX-1200)으로 조사하였다. 이와 함께 액체 질소 온도에서 부피 흡착량 측정 장치로 얻은 질소 흡착 등온선으로부터 세공 크기와 구조에 대해 검토하였다.

실란 처리에 따른 히드록실기 변화 여부는 온도가 조절되는 고체 셀이 부착된 FT-IR spectrometer(Mattson, ATI)를 사용하여 분해능이  $4\text{ cm}^{-1}$  조건에서  $4,000\text{--}2,500\text{ cm}^{-1}$  범위의 적외선 스펙트럼을 얻었다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 수열 및 기계적 안정성

상대습도가 85 %이고 80 °C인 조건에서 수열 처리한 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 X-선 회절 패턴을 Fig. 1에 보였다. MCM-41 메조포러스 물질의 (100) 피크( $2\theta=2.2^\circ$ )는 1일 처리 후에는 거의 관찰되지 않을 만큼 낮아졌다. 이에 비해 KIT-1 메조포러스 물질의 (100) 피크( $2\theta=2.0^\circ$ )는 수열 처리로 작아지긴 했어도 3일 처리 후에도 상당히 남아 있었다. MCM-41 메조포러스 물질이 KIT-1에 비해 수열 안정성이 낮은 점은 질소 흡착 등온선에서도 확인할 수 있었다. Fig. 2에 보인 수열 처리 전 흡착 등온선은 MCM-41이나 KIT-1 메조포러스 물질에서 거의 일치하며,  $P/P_0=0.35$  부근에서 메조 세공이 있음을 보여준다. 그러나 3일 동안 수열 처리 후에는 MCM-41

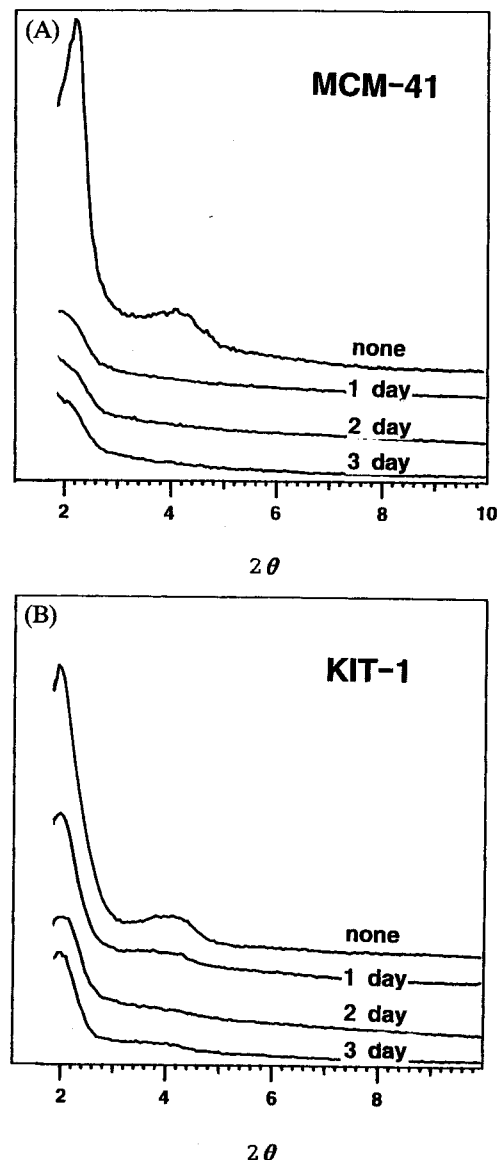


Fig. 1. XRD patterns of MCM-41(A) and KIT-1(B) mesoporous materials after hydrothermal treatment at 85 °C and 80 % of relative humidity.

메조포러스 물질에서는 흡착량이 크게 줄고, 메조 세공을 보여주는 흡착량 증가 부분이 나타나지 않았다. KIT-1 메조포러스 물질에서는 흡착량이 줄긴 하지만 MCM-41보다 감소 정도가 적고, 3일 동안 수열 처리 후에도 메조 세공이 남아 있었다. MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질은 수열 처리로 구조가 부서지나, MCM-41에 비하면 KIT-1 메조포러스 물질은 수열 안정성이 문헌에 보고된 것과 같이 매우 높았다[5].

26 MPa에서 압축 시간에 따른 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 X-선 회절 패턴 변화를 Fig. 3에 보였다. 압축 시간이 길어질수록 두 메조포러스 물질의 (100) 피크가 줄어들으나 KIT-1 메조포러스 물질에서 상대적으로 많이 줄어들었다. MCM-41 메조포러스 물질에서는 60분 압축 처리 후에도 (100) 피크 모양이 뚜렷하다. 반면, KIT-1 메조포러스 물질에서는 15분 압축 처리 후에 (100) 피크 봉우리가 뚜렷하지 않았다. 압축 처리 후에 구조가 부서지는 것은 질소 흡착 등온선에서도 관찰되었다(Fig. 4). 60분간 압축된 KIT-1 메조포러스 물질의 질소 흡착 등온선에서는 메조 세공을 나타내는  $P/P_0=0.35$

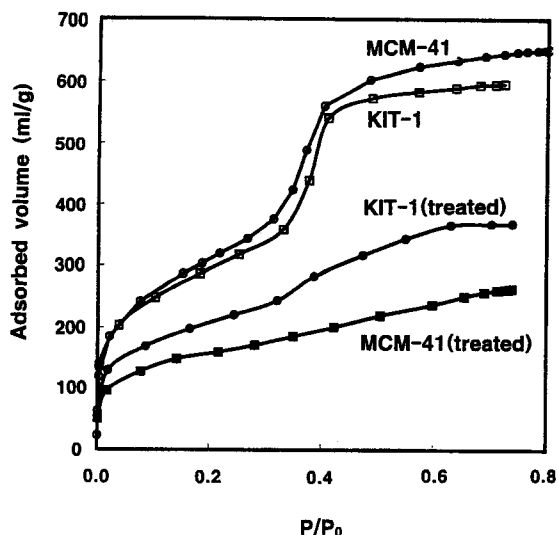


Fig. 2.  $N_2$  adsorption isotherms of MCM-41(A) and KIT-1(B) mesoporous materials before and after hydrothermal treatment for 3 days at 85 °C and 80 % of relative humidity.

부근의 흡착량 증가가 아주 적었다. MCM-41 메조포러스 물질에서도 질소 흡착량이 압축 처리로 줄어들긴 하지만, KIT-1 메조포러스 물질에 비하면 훨씬 적다. 26 MPa의 압축 처리로 메조포러스 물질의 구조가 부서지며, KIT-1 메조포러스 물질에서 더 심하게 부서져 기계적 안정성이 낮았다.

Fig. 5에는 실란 처리된 Si(1.2)/MCM-41과 Si(1.0)/KIT-1시료의 수열 처리 후 X-선 회절 패턴을 보였다. 3일 동안 수열 처리된 후에도 (100) 피크가 조금밖에 줄어들지 않아, 실란 처리로 수열 안정성이 현저히 증가되는 것을 알 수 있었다. 수열 안정성이 우수한 KIT-1 메조포러스 물질은 실란 처리로 수열 안정성이 더욱 좋아져 Si(1.0)/KIT-1 시료에서는 X-선 회절 패턴이 거의 달라지지 않았다.

실란 처리로 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질의 기계적 안정성도 증진되었다. Fig. 6에 보인 실란 처리된 시료의 X-선 회절 패턴에서 Si(1.2)/MCM-41시료의 (100) 피크는 거의 달라지지 않았다. 기계

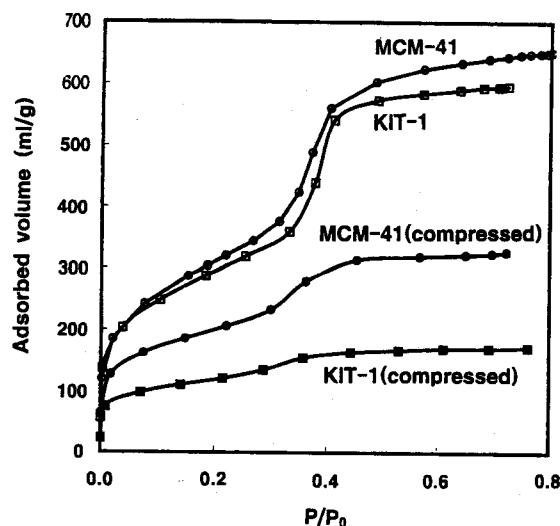


Fig. 4.  $N_2$  adsorption isotherms of MCM-41(A) and KIT-1(B) mesoporous materials after compression for 60 min under 26 MPa.

적 안정성이 약했던 KIT-1도 실란 처리로 60분 압축 후에도 (100) 피크가 관찰될 만큼 기계적 안정성이 증진되었다.

MCM-41과 KIT-1 및 실란 처리한 Si(1.2)/MCM-41과 Si(1.0)/KIT-1시료를 400 °C,  $1 \times 10^{-5}$  Torr에서 1시간 동안 배기한 후 얻은 적외선 스펙트럼을 Fig. 7에 보였다. 실란 처리하지 않은 MCM-41과 KIT-1 메조포러스 물질에서는  $3,740 \text{ cm}^{-1}$ 에서 뾰족한 밴드가 나타나지만, 실란 처리하면 이 밴드는 거의 사라진다.  $-3,640 \text{ cm}^{-1}$  및  $-3,670 \text{ cm}^{-1}$ 의 두 밴드는 실란 처리 후에도 여전히 남아 있다.

$3,740 \text{ cm}^{-1}$  밴드는 고립된 terminal 히드록실기에 의한 것이다.  $3,500$ – $3,650 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 메조포러스 물질의 표면에 있는 여러 형태의 히드록실기에 의한 것[8]이나 밴드가 애매해서 정확하게 구조와 연관짓기는 어려웠다.  $2,965 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 날카로운 밴드와  $2,920 \text{ cm}^{-1}$ 에서 약한 밴드는 실란 처리로 표면에 붙어 있는 trimethylsilyl기에 의한 것이다.

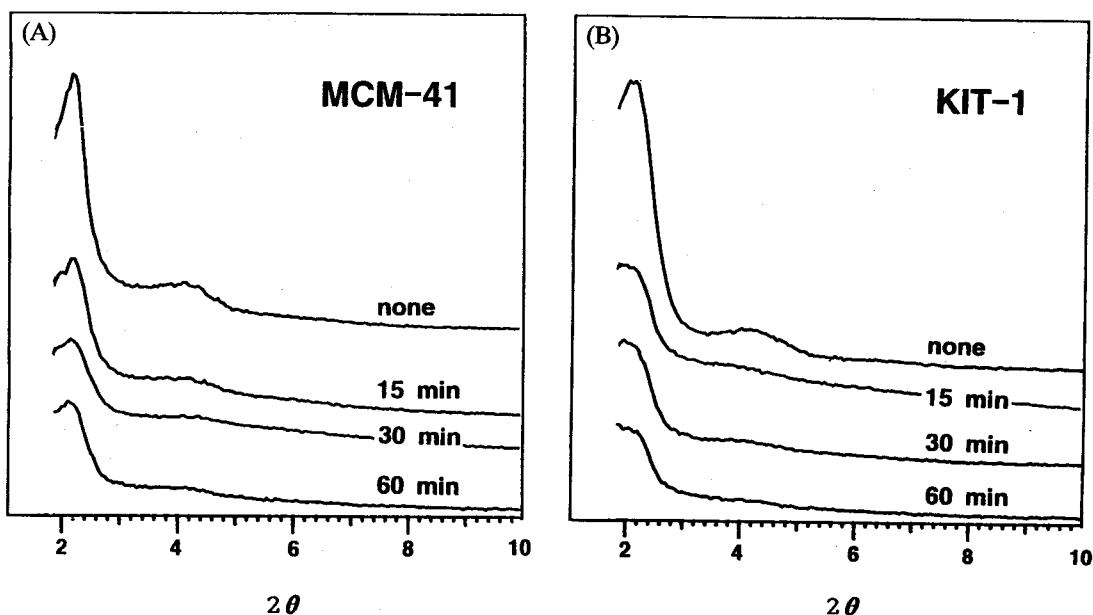


Fig. 3. XRD patterns of MCM-41(A) and KIT-1(B) mesoporous materials after compression under 26 MPa.

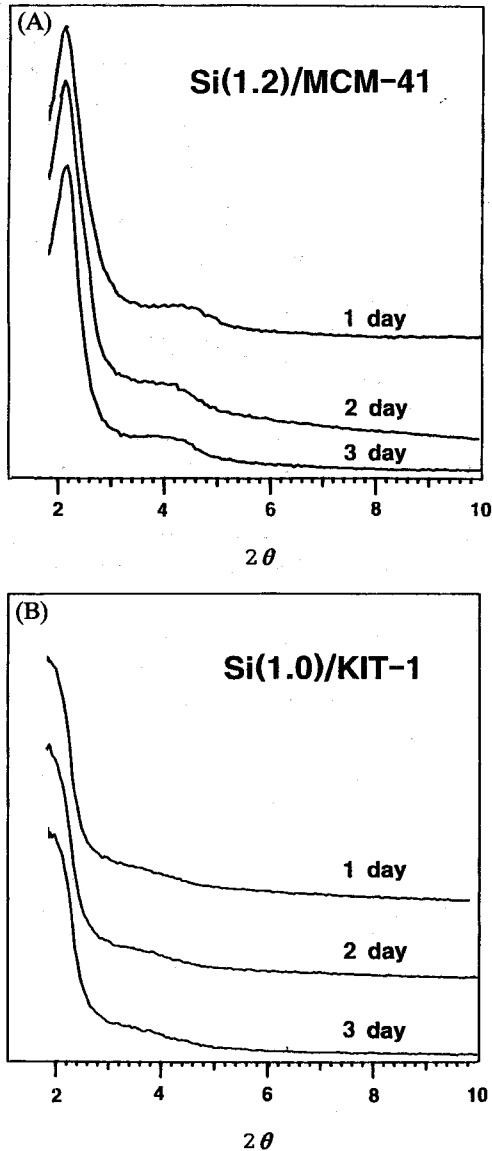


Fig. 5. XRD patterns of Si(1.2)/MCM-41(A) and Si(1.0)/KIT-1(B) after hydrothermal treatment at 85 °C and 80 % of relative humidity.

### 3-2. 실란 처리 효과

메조포러스 물질의 세공 표면은 완벽한 정사면체 구조의 실리카로 이루어지지 못하여 고립된 히드록실기가 남고 또 불완전하게 배워진 결합도 많은 것으로 추정된다. 세공 크기가 커서 거의 판형 상태의 실리카 구조라는 점에서 치밀한 구조로 이루어진 제올라이트에 비해 수열 및 기계적 안정성은 낮은 것으로 생각된다. MCM-41 메조포러스 물질처럼 세공이 규칙적으로 배열되면 표면의 불규칙성이 증대되어 수열 안정성이 아주 약하다. 반면 KIT-1 메조포러스 물질처럼 세공이 불규칙하게 휘어져 있으면 내부 응력이 완화되도록 결합 각도가 조절되어 수열 안정성이 높다.

기계적 안정성은 MCM-41 메조포러스 물질에서 상대적으로 우수하였다. MCM-41 메조포러스 물질에서는 세공이 규칙적으로 되어 있어 서로 접촉되는 면이 넓어 단위 면적당 가해지는 힘이 작아진다. 반면 KIT-1 메조포러스 물질은 세공이 서로 꼬여져 있으므로 세공끼리 접촉되는 면이 적어서 단위 면적당 가해지는 힘이 상대적으로 많기 때문에 기계적 안정성이 상대적으로 약하다.

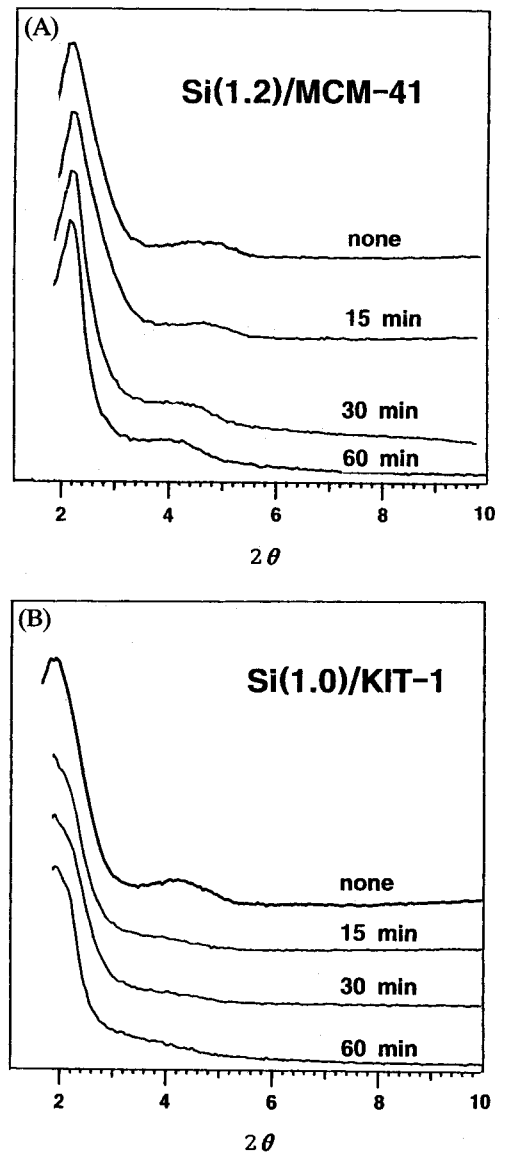


Fig. 6. XRD patterns of Si(1.2)/MCM-41(A) and Si(1.0)/KIT-1(B) after compression under 26 MPa.

실란 처리하면 Fig. 7에서 보듯이 히드록실기가 전반적으로 크게 감소한다. 물과 반응할 수 있는 히드록실기가 실란에 의해 차폐되므로 수열 안정성이 증진된다. 구조의 파열은 표면의 균열이나 결합에서 시작된다고 볼 때, 실란 처리에 의한 구조 안정성 증진도 반응성이 강한 실란이 표면의 불완전한 배위점이나 히드록실기를 차폐하는데 따른 효과로 이해할 수 있다. 또는 실란이 표면의 불완전하게 배워진 자리에 채워지는 효과도 생각할 수 있으나, 이를 뒷받침하는 근거는 아직 얻지 못했다.

## 4. 결 론

MCM-41 메조포러스 물질의 수열 안정성은 KIT-1 메조포러스 물질에 비해 약하다. 반면 MCM-41 메조포러스 물질의 기계적 안정성은 상대적으로 강하다. 이러한 차이는 세공의 배열 방법에 따른 응력에 의한 것으로 설명될 수 있었다.

실란은 메조포러스 물질 표면의 히드록실기 및 배위 상태가 불안정한 결합과 반응하여 수열 및 기계적 안정성을 증진시킨다. 1% 정

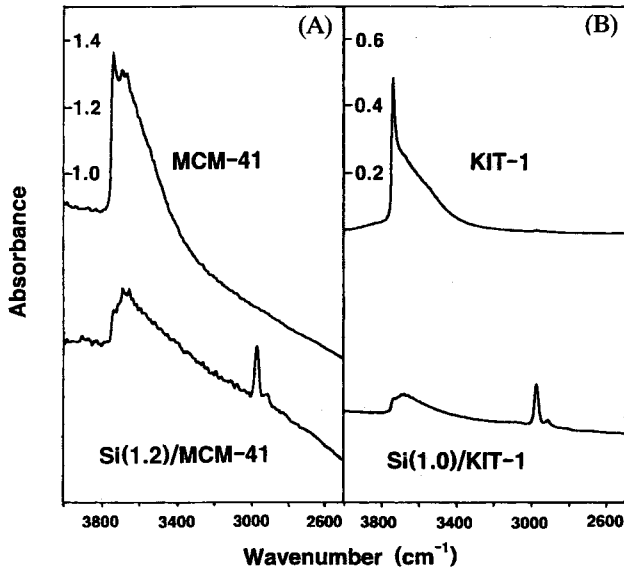


Fig. 7. IR spectra of MCM-41(A) and KIT-1(B) mesoporous material evacuated at 400 °C for 30 min. upper; non-treated and lower; silicated.

도의 실리카 침적으로도 메조포러스 물질의 안정성은 현저히 증진되었으며, 증진 효과는 MCM-41 메조포러스 물질에서 더 뚜렷하였다.

## 감 사

이 연구는 촉매기술연구센터의 지원으로 수행되었습니다. 지원해주신 센터에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S.: *Nature*, **359**, 710(1992).
2. Corma, A., Grande, M. S., Gonzalez-Alfaro, V. and Orchilles, A. V.: *J. Catal.*, **159**, 375(1996).
3. Gusev, V. Y., Feng, X., Bu, Z., Haller, G. L. and O'Brien, J. A.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 1985(1996).
4. Anne, G., Anis, B. and Thomas, J. P.: *Nature*, **374**, 529(1995).
5. Ryoo, R., Kim, J. M., Ko, C. H. and Shin, C. H.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 17718(1996).
6. Chen, C., Burkeh, S. L., Li, H. and Davis, M. E.: *Micro. Mater.*, **2**, 27(1993).
7. Kim, J. M., Kwak, J. H., Jun, S. A. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742(1995).
8. Chen, J., Li, Q., Xu, R. and Xiao, F.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2694(1995).