

Fe-MCM-41의 제조, 물성조사 및 촉매적 응용 연구

윤상순 · 최정식 · 최형진* · 안희승†

인하대학교 공과대학 화학공학과, *고분자공학과
402-701 인천시 남구 용현동 253
(2004년 9월 22일 접수, 2004년 12월 10일 채택)

Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of Fe-MCM-41

Sang Soon Yoon, Jung Sik Choi, Hyeong Jin Choi* and Wha Seung Ahn†

School of Chemical Engineering, *School of Polymer Engineering,
Inha University, 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 22 September 2004; accepted 10 December 2004)

요 약

실리카계 메조 물질인 MCM-41의 합성시 Fe^{3+} 염을 합성 기질에 직접 도입하여 구조 내의 Si를 Fe로 일부 치환시킨 Fe-MCM-41(4 mol% Fe)을 합성하였다. XRD, N_2 흡착법, TEM 등으로 합성한 메조 세공 물질의 구조적 특성을 조사하였으며, UV-Vis 및 FT-IR 등의 분광분석을 통하여 철의 상태를 확인하였다. 촉매적 활성 연구를 위하여 과산화수소를 산화제로 이용한 phenol hydroxylation을 수행하였으며, 물을 용매로 반응 온도 50 °C, phenol:H₂O₂=1:1 조건에서 ca. 60%의 전환율을 얻었다. 또한, 구조 중 Fe 활성점을 이용한 탄소 나노 튜브의 성장 가능성을 확인하기 위하여, 아세틸렌가스를 탄소원으로 사용한 thermal-CVD 반응을 이용하였으며, 다중벽 탄소 나노 튜브를 제조할 수 있었다.

Abstract – A Fe-containing mesoporous silica (Fe-MCM-41) in which part of Si in the framework was replaced by Fe(Si-O-Fe) has been successfully prepared using Fe^{3+} salt by a direct synthesis route. Physical properties of the material were characterized by XRD, N_2 adsorption, SEM/TEM, UV-vis and FT-IR spectroscopies. Fe-MCM-41 exhibited high catalytic activity in phenol hydroxylation using H_2O_2 as oxidant, giving phenol conversion of ca. 60% at 50 °C [phenol : H_2O_2 = 1:1, water solvent]. Fe-MCM-41 was also applied to the growth of CNTs, utilizing a thermal-CVD reactor using acetylene gas, which demonstrated that multi-wall CNTs could be prepared efficiently using the Fe-MCM-41 catalyst.

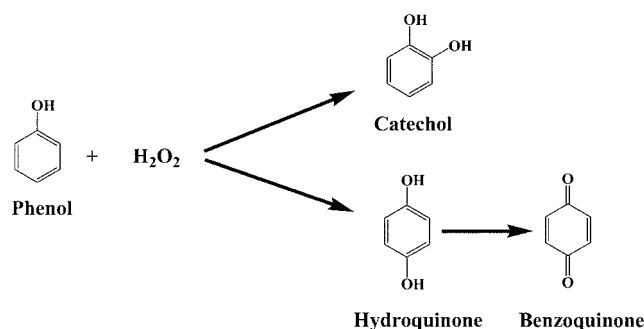
Key words: Mesoporous Silica, Fe-MCM-41, Phenol Hydroxylation, CVD, Carbon Nanotube

1. 서 론

M41S군으로 알려진 새로운 형태의 메조 세공 물질인 MCM-41(hexagonal), -48(cubic) 등은 규칙적인 세공경, 높은 열적 안정성, 넓은 표면적 그리고 방향족 유기 분자들에 대한 흡착능 등으로 인해서 많은 관심이 집중되고 있다[1-4]. 가장 잘 알려진 육각형 배열의 메조 세공을 갖는 MCM-41은 규칙적인 메조 세공 구조와 Al 도입으로 발생하는 약산점을 이용하여, 큰 유기분자의 정밀화학 반응에 유용하며, 이원기능 촉매 담체로도 성능이 우수한 것으로 보고되었다[5]. 한편, 삼차원적 기공이 입방 구조를 이루고 있는 MCM-48은 제올라이트 A와 유사한 구조를 갖으며 서로 독립적인 두 개의 기공 구조를 지니는 특징이 있어 반응물/생성물에 대한 확산저항이 적으나, 합성이 비교적 어렵다고 알려져 있다. 이와 같이 양이온 계면 활성제를 주형물로 이용하고 염기분위기에서 실리카를 기본으로 합

성되는 M41S군 뿐 아니라, 공중합체(block copolymer)를 주형물질로 이용한 SBA계[6], 중성 조건에서 합성되는 MSU계[7], 미리 제조된 실리카를 합성틀로 이용한 메조 탄소 물질인 CMK[8, 9]계 등 다양한 세공 구조를 지니는 메조 물질의 합성 연구 결과가 발표된 바 있다. 이와 같은 메조 세공 물질이 지니는 넓은 표면적과 큰 세공 부피는 촉매적 활성점인 전이금속을 구조 내로 포함하거나 세공 내외로의 분산도를 높이는데 유리하며, 물질 이동을 원활하게 함으로 확산 저항을 최소화할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 특성들로 인하여 실리카 지지체 구조 내에 산화/환원의 촉매적 활성을 지니고 있는 Ti, Co 및 Fe 등의 전이 금속을 도입시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[10-13]. 또한, 최근에는 나노 크기의 금속이나 금속 산화물 입자를 메조 세공 물질 내에서 형성시켜 촉매로 응용하는 연구가 활발히 수행되고 있으며, 메조 실리카 세공 내부에 형성시킨 Co 입자를 환형 유기 화합물을 생성하는 Pauson-Khand 반응에 적용한 경우 수율 97% 이상에 달하는 우수한 결과를 나타내기도 하였다[14].

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whasahn@inha.ac.kr



Scheme 1. Products of phenol hydroxylation reaction.

철을 포함한 분자체 촉매들의 물질은 H₂O₂, N₂O 등의 산화제를 이용한 방향족 화합물의 산화 반응의 촉매로 응용되며, 실용화가 진행 중에 있다[15-17]. Scheme 1에 표시한 바와 같이, 페놀의 수산화 반응[18-20]으로 생성되는 카테콜, 히드로퀴논 등은 염료 및 의약품 등의 합성 전구체로 사용될 뿐만 아니라 고분자 중합 방지제 및 산화 방지제로서도 응용되는 산업적으로 중요한 물질이다. 회수가 용이한 불균일계 촉매와 부산물이 발생하지 않는 과산화수소를 산화제로 이용하여 제조하므로, 이러한 수산화 반응은 친환경적인 정밀 화학반응이라 할 수 있다[21]. 또한, 최근에는 Fe가 함유된 촉매를 탄소 나노 튜브의 합성에 적용하는 연구도 일부 보고되고 있다[22-24]. 탄소 나노 튜브는 그 구조에 따라 다양한 전기 및 기계적 특성을 보이기 때문에 전방 방출 디스플레이, 2차 전지와 연료전지, 극미세 전자소자 및 소자화 시스템, STM/AFM의 팁, 고출력 전기화학 축전기 등의 다양한 분야의 응용이 가능한 것으로 제시되고 있다[25-27]. 규칙적 세공 구조 내에서 형성된 탄소 나노 튜브는 균일한 크기 및 방향성을 갖게 되므로 실용적 응용에 대한 기대가 높다[28]. 따라서 Si-O-Fe의 결합을 이루며 메조 구조의 실리카 골격 내에 철 원자가 포함되어 있는 상태의 물질을 이용한다면 높은 분산도의 철이 규칙적 메조 세공 내에 분포되어 있는 특성으로 인하여, 균일 입자 직경의 탄소 나노 튜브를 합성할 수 있으리라 생각할 수 있다.

본 연구에서는 메조 세공 물질의 합성 과정에서 철을 기질내로 직접적인 방법으로 도입시켜 철 함유 메조 물질(Fe-MCM-41)을 제조하였다. 물성 분석을 통하여 메조 세공 물질의 구조와 형태, 철의 상태 등을 조사하였으며 액상 산화 반응 촉매로서의 특성을 조사하고자 phenol hydroxylation 반응을 수행하였다. 또한, catalytic thermal-CVD 반응기를 이용하여 탄소 나노 튜브의 성장을 위한 합성 촉매로서의 응용 가능성에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 합성

CTMABr(cetyltrimethyl ammonium bromide, Aldrich)을 구조 배향제로 사용하였고, iron(III) nitrate, fumed silica, sodium hydroxide를 반응기질로 사용하여, Yuan 등[29]의 방법을 참고로 Fe-MCM-41을 합성하였다.

실리카 원으로는 colloidal silica(Ludox HS-40, 40 wt.%, Dupont)와 fumed silica(Cab-O-Sil M5, Cabot)를, 철 원으로는 iron(III) nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O, 98%, Aldrich)를 각각 사용하였다. 철의 함량이 4 mol%를 유지하도록 합성 기질의 물비는 SiO₂:CTMABr:NaOH:Fe(NO₃)₃=

1:0.2:0.5:0.04로 유지하였고, 염기 분위기에서 실리카 및 계면활성제를 용해시킨 후, 철 염을 가하고 150 °C에서 7일 동안의 수열 합성 과정을 수행하였다. 이후 상온까지 냉각 후 증류수로 수차례 세척하여 pH 9를 유지시킨 다음 24시간 동안 상온 건조하였다. 계면활성제를 제거하기 위하여 550 °C에서 5시간 동안 산소 분위기에서 소성하여 Fe-MCM-41을 합성하였다.

2-2. 촉매의 물성 분석

합성한 Fe-MCM-41의 X선 회절 분석은 X-ray diffractometer(Phillips, PW 1,700, Target: CuKα, Filter:Ni)를 이용하여 수행하였다. 표면적 및 평균 세공경 측정은 전처리 과정(1.4 Pa. 이하의 압력, 100°C에서 1시간, 300°C에서 3시간)을 거친 후 Micromeritics ASAP 2,000 automatic analyzer를 사용한 질소 흡착법을 이용하였다. BET 분석으로 시료의 표면적을 측정하였고 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)법으로 세공 크기 분포를 조사하였다. 메조 물질 내에서 철의 결합 상태를 확인하기 위해 UV-Vis 분광학 분석을 수행하였으며 Varian Cary-3E double beam spectrometer로 탈수시킨 SiO₂를 표준물질로 하여 200-800 nm 범위에서 흡광도를 측정하였다. FT-IR spectrum(Bomem MB104)은 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 500-1,400 cm⁻¹ 범위에서 투과도를 측정하였다. 또한, 세공 및 촉매의 형태 등을 확인하기 위해 TEM(Phillips, CM 200), SEM(Hitachi S-4200, S-4300)을 사용하였고 철의 함량 분석을 위해 SEM/EDS(Kevex/Hitachi S-4200) 장비를 이용하였다.

2-3. 페놀 수산화 반응

과산화수소를 산화제로 phenol hydroxylation 반응을 수행하였다. 반응기는 환류 냉각기를 장착한 Chemstation PPS-2510(EYELA, CCA-1100)을 사용하였으며, 마그네틱 바를 이용하여 동일한 rpm을 유지하며 교반하였다. 반응물의 물비가 1:1을 유지하도록 5 mmol phenol(Aldrich, 99+%)과 5 mmol H₂O₂(Junsei, 35 wt.%)을 가하였으며 30 mg의 촉매와 H₂O를 용매로 50 °C에서 3시간 동안 반응하였다. 반응 생성물들은 반응 시간대 별로 샘플링하여 불꽃이온화 검출기(FID)와 내경이 0.23 mm, 길이가 30 m인 DB-WAX(Agilent Tech.) 칼럼이 장착된 가스 크로마토그래프(HP 5890)를 사용하여 분석하였다.

2-4. 탄소 나노 튜브의 합성

지름이 4 cm인 석영관이 장착된 가열로를 이용한 catalytic thermal-CVD 방법으로 탄소 나노 튜브 합성을 수행하였다. Fe-MCM-41 0.1 g을 석영 용기에 올리고 관형 가열로의 중앙부에 위치시킨다. Ar 분위기에서 550°C로 승온시킨 후 Ar 90, H₂ 10 sccm을 주입하여 1시간 가량 환원시킨다. 탄소원의 분해를 위해 다시 700°C로 가열한 후 Ar:H₂:탄화수소=8:1:1로 주입하여 10분간 탄소 나노 튜브를 합성하였다. 탄소 원으로는 아세틸렌 가스(C₂H₂)를 사용하였고, 합성한 탄소 나노 튜브는 SEM, TEM 등으로 물성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Fe-MCM-41의 물성 분석

직접 합성법으로 제조한 Fe-MCM-41의 XRD 분석 결과 및 질소 흡착 등온선을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)의 XRD 패턴에서는

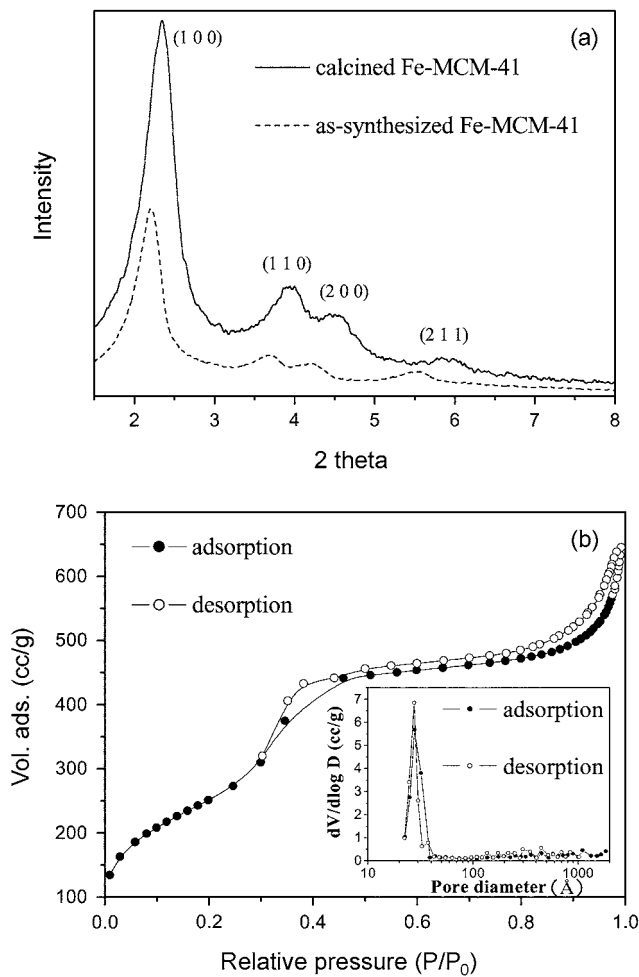


Fig. 1. XRD patterns(a) and N_2 adsorption plot(b) of Fe-MCM-41.

2-7°에서 나타나는 고품위 MCM-41의 육각형 세공 구조를 나타내는 특성 피크들을 관찰할 수 있었다. (100)면뿐 만 아니라(110), (200), (211) 면을 나타내는 2 theta 값에서도 구조 특성 피크를 확인할 수 있었으며, 이러한 분석 결과로부터 Fe^{3+} 의 철 원소를 부분적으로 함유하고 있으면서도 전체적인 메조 세공 구조를 높은 수준으로 유지함을 알 수 있다. 550 °C의 소성 과정 후 내부의 계면활성제를 제거 하면 보다 선명한 MCM-41 특성 피크의 형태를 관찰할 수 있었다. Fig. 1(b)에는 질소 흡착법에 의한 흡착 등온선을 나타내었다. 합성한 물질은 메조 물질의 특성을 나타내는 IV 형태의 흡착 곡선을 보였으며 세공 분포도에 의한 평균 세공경의 크기는 27-30 Å, BET 표면적 920 m^2/g 그리고 BJH 방법으로 세공 부피를 계산한 결과 1.07 cm^3/g 의 값을 나타내었다. 이러한 값들은 메조 세공 구조가 잘 발달되어 있으며 각각의 세공 배열이 매우 규칙적인 고품위 MCM-41의 특성에 해당한다[2].

합성한 Fe-MCM-41의 실질적인 세공 형태를 확인하기 위하여 TEM 분석을 수행하였으며 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성한 물질은 Fig. 2(a)와 같이 세공의 모양이나 배열이 매우 규칙적임을 알 수 있다. 세 지점을 취한 SEM-EDS 평균 정량 분석 결과 ca. 4 mol % Fe를 함유하고 있었으며, Fig. 2(b)의 고배율 TEM 이미지에서도 철은 입자 상태로는 발견되지 않아 벽 구조 내에 원자 단위로 분산되어 있음을 예측할 수 있었다. 또한, 이는 합성시 도입한 철의 양과 일치

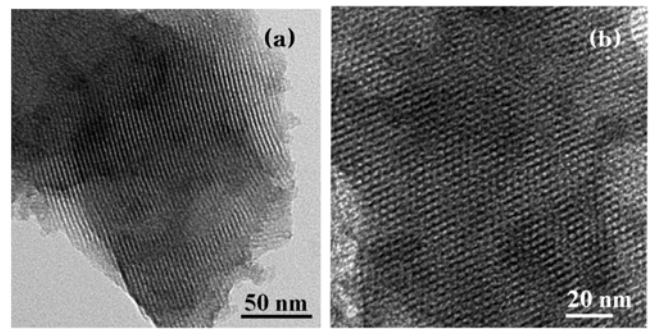


Fig. 2. Low(a) and high(b) resolution TEM images of Fe-MCM-41.

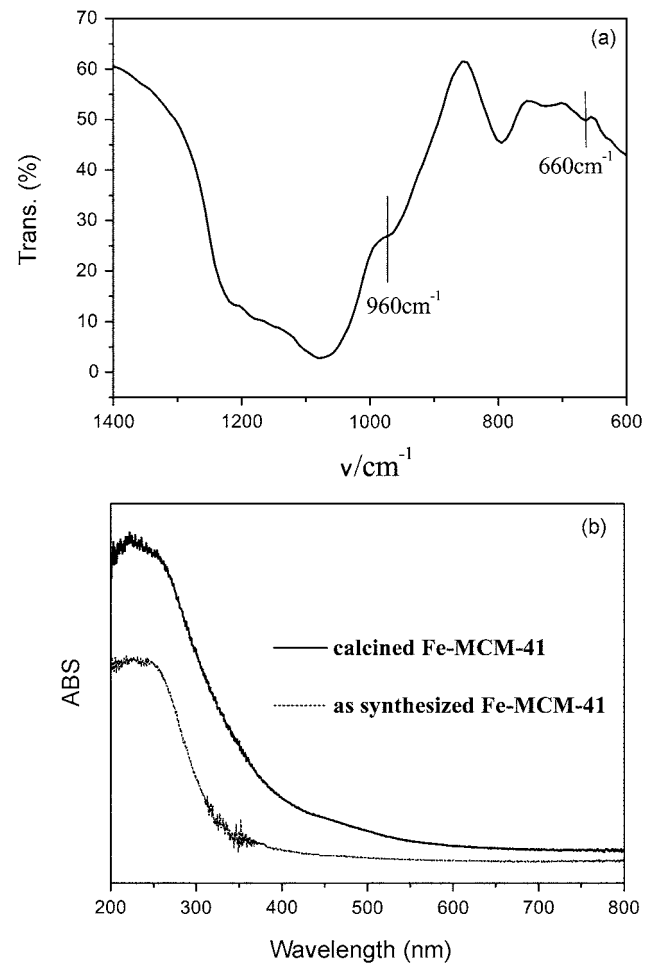


Fig. 3. FT-IR(a) and UV-Vis(b) spectra of Fe-MCM-41.

하므로 전량에 가까운 철이 구조 내에 도입되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3(a)는 합성한 Fe-MCM-41의 FT-IR 분석을 나타내고 있다. 실리카 내에서 전이금속과의 결합을 나타내는 660 cm^{-1} 와 960 cm^{-1} 에서 흡수 스펙트럼을 관찰할 수 있었으며 이로써 내에서 Si-O-M (M=Fe) 형태를 지니고 있다는 사실을 알 수 있었다[29]. Fig. 3(b)는 UV-Vis 분석 결과로서 열처리를 하지 않은 소성 전의 물질은 350 nm 이하에서 흡수 밴드를 나타냈으며 소성 처리한 물질은 400 nm 이하에서 흡수 스펙트럼을 보였다. 이러한 사실은 두 물질 모두 철의 상태가 FeO, Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 등의 형태로 완전 산화된 산화

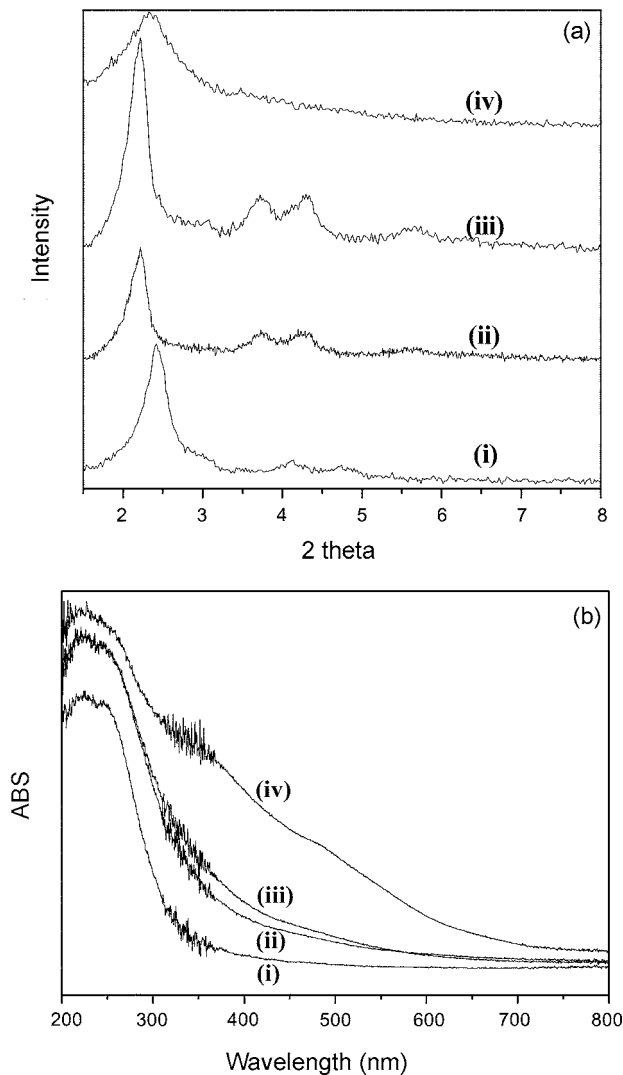


Fig. 4. XRD patterns(a) and UV-Vis spectrum(b) of calcined Fe-MCM-41 at various temperatures. (i) solvent extracted with EtOH at 35 °C, (ii) calcined at 450 °C, (iii) calcined at 650 °C, (iv) calcined at 850 °C.

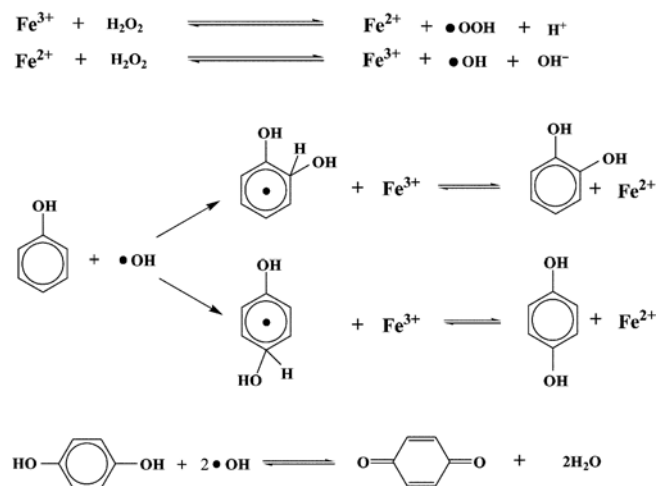
물 입자를 형성하지 않고 구조 내에 안정하게 위치하고 있음을 보여주고 있다[18]. 그러나 소성 전의 물질보다 소성 과정을 거친 물질의 흡수 파장이 장파장 쪽으로 이동했다는 사실은 소성 과정에서 가해지는 열에 의하여 일부의 Fe^{3+} 가 산소와 결합하여 FeO_x 상태로 전환되었을 가능성을 내포하고 있다. 이에 대하여 합성한 물질을 다양한 온도 조건에서 열처리하여 철의 상태를 조사하기 위한 추가 실험을 수행하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

열처리를 하지 않고 에탄올 상에서 계면활성제만을 추출하여 제거한 시료와 다양한 온도에서의 소성한 Fe-MCM-41의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 4(a)에 비교 정리하였다. 추출(i) 및 450, 650 °C 소성(ii, iii)을 거친 Fe-MCM-41은 선명한 메조 구조의 주 특성 피크와 3° 이상의 고각에서 나타나는 long range order 피크들을 모두 볼 수 있었으나 850 °C 소성 물질(iv)은 육각형구조에서 나타나는 고각의 피크가 보이지 않았을 뿐만 아니라 메조 구조의 주 피크 또한 크기와 형태가 변형되었음을 관찰하였다. 따라서 850 °C에서 소성한

Fe-MCM-41 시료의 경우 메조 실리카의 구조적 붕괴가 진행되었다는 사실을 알 수 있었다. 한편, 동일한 열처리에 따른 시료들의 UV-Vis 분광 분석 결과를 Fig. 4(b)에 각각 나타내었다. 추출과정을 거친 Fe-MCM-41(i)은 Fig. 3(b)의 as-synthesized Fe-MCM-41과 비교하여 거의 위치 변화가 없는 흡수 밴드를 보였으나, 450 °C(ii), 650 °C(iii)에서 소성한 물질은 이들에 비하여 100 nm 정도 장파장의 흡수 밴드를 나타내었다. 850 °C(iv)에서 소성한 물질은 700 nm 이하 대부분의 파장을 흡수하였다. 따라서, 650 °C 이하에서 계면활성제를 제거하는 경우에는 일부 철의 위치 및 산화 상태에 영향을 주며 850 °C와 같은 가혹한 열처리 조건에서는 실리카 구조내의 철이 구조 밖으로 빠져나와 상당량 산화물 형태의 철 입자를 형성하는 것으로 생각되었다. 이상의 분석 자료를 바탕으로, 합성한 Fe-MCM-41은 4%의 철을 함유하고 있으면서도 메조 구조를 확실히 유지하고 있었고, 벽 구조 내에서 Si-O-Fe의 형태를 취하고 있으며 또한 650 °C 이하의 소성 조건에서 메조 구조의 안정성을 유지하고 있다고 평가되었다.

3-2. Phenol hydroxylation 반응 특성

합성한 물질의 촉매 활성을 확인하기 위하여 과산화수소를 산화제로 이용한 phenol hydroxylation 반응을 수행하였다. 철이 활성점으로 작용하는 phenol 수산화 반응은 Scheme 2에 표시한 바와 같이 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 전환에 의해 과산화수소가 분해되어 라디칼을 생성한 후 페놀을 공격하여 카테콜과 히드록퀴논으로 반응이 진행되는 것으로 해석할 수 있다. Fe-MCM-41의 경우도 이와 대동소이한 반응 메커니즘을 따르리라 예상할 수 있다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 50, 60 그리고 70 °C에서 실험한 결과, phenol 전환율의 큰 차이는 볼 수 없었으나 고온 조건으로 갈수록 반응 초기 라디칼 생성 시간의 감소로 전체 반응 종결 시간이 줄어드는 사실을 관찰하였다. GC 분석에 의하여 카테콜과 히드록퀴논 및 부산물로 타르가 생성된 것을 확인할 수 있었고 CAT:HQ의 비는 약 2:1로 나타났다. 페놀:과산화수소=1:1의 몰비 조건에서 ca. 60%의 phenol 전환율을 얻을 수 있었으며, 철의 상태에 따른 반응성을 조사하기 위하여 소성 온도를 달리한 각각의 시료로 반응 실험을 하였다. Fig. 5(b)를 살펴보면 650 °C에서 소성한 물질은 표준 소성 온도인 550 °C에서 처



Scheme 2. Phenol hydroxylation reaction mechanism using $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox pair[20].

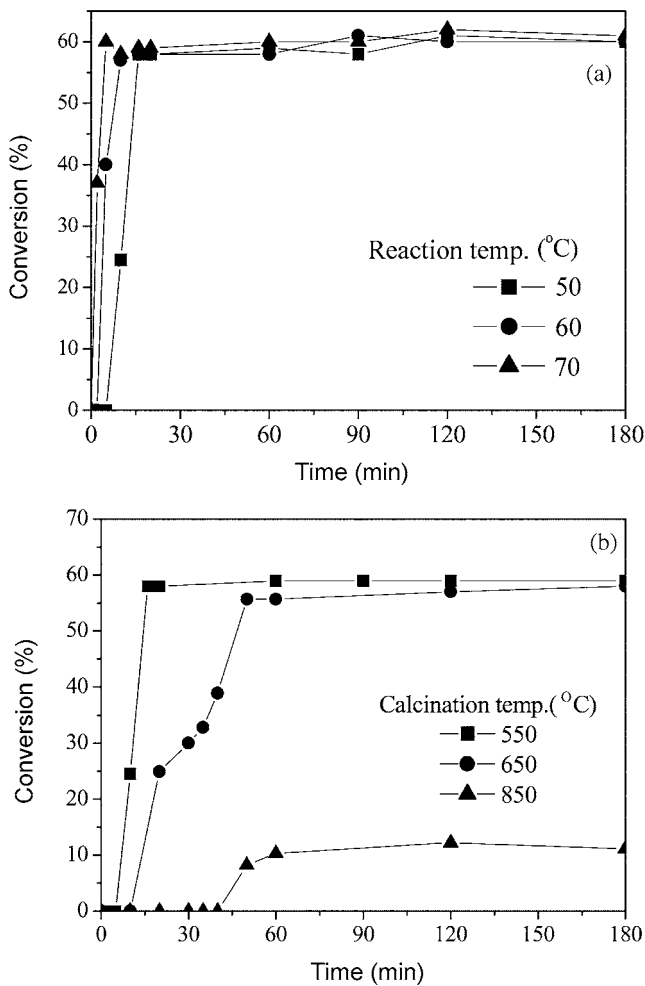


Fig. 5. Phenol conversion at different reaction temperature (a) and by Fe-MCM-41 calcined at different temperatures (b). Reaction conditions: water as a solvent, reaction temperature at 50 °C, phenol:H₂O₂=1:1 (mol ratio), reaction time for 3h, catalyst 30 mg.

리한 Fe-MCM-41과 거의 유사한 반응성을 보였으나 650 °C에서 소성한 물질에서는 550 °C 소성 물질보다 긴 induction period를 관찰할 수 있었다. 그러나 850 °C의 혹독한 고온 조건에서 계면활성제를 제거한 물질은 ca. 12% 정도로 매우 낮은 phenol 전환율을 나타내었는데 이 결과는 앞에서 언급한 XRD 및 UV-Vis 분광 분석의 결과로 예상한 바와 같이 메조 세공 구조뿐 만 아니라 철의 결합 상태 또한 변화하였음을 뒷받침해주고 있다. 고온 소성 처리에 의하여 Fe-MCM-41 내부의 계면활성제만이 제거된 것 아니라, 실리카 벽에 포함되어 있던 철 원자들이 구조의 붕괴로 인하여 산소와 결합하면서 철 산화물 입자를 형성한 것으로 예측할 수 있다. 이러한 결과들로 미루어 보아 고온으로 열처리한 시료의 경우 큰 입자의 산화물을 형성하여 촉매 활성을 잃은 것으로 판단할 수 있다.

한편, 위 반응 결과를 티타늄 함유 제올라이트인 TS-1 촉매에 의한 페놀 수산화 반응과 비교할 때, Fe-MCM-41을 이용한 페놀 수산화 반응은 라디칼의 공격적인 반응에 의하여 타르 물질을 생성시키고 과산화수소의 효율이 상대적으로 낮은 문제가 있으나, 낮은 온도에서도 반응이 진행되고 빠른 시간 안에 반응이 종결된다는 이점을 지니고 있었고, 철함유 제올라이트 Fe-silicalite 1(Fe-S-1)과

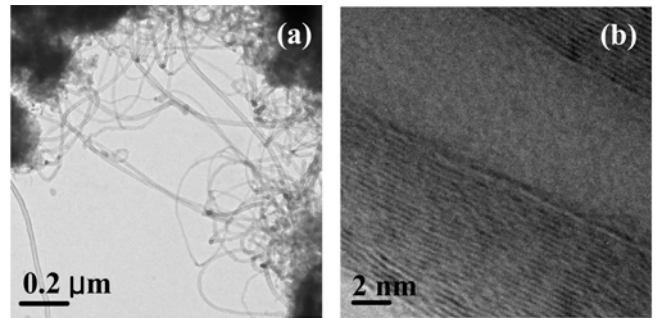


Fig. 6. Low(a) and high (b) resolution TEM images of CNTs using Fe-MCM-41 catalyst.

Fe-MCM-41과 유사한 62%의 페놀 전환율을 나타냈으나, 동일 조건에서 induction period 가 약 60분으로 Fe-MCM-41보다 6배 정도 길게 소요되었다.

3-3. 탄소 나노 튜브의 합성

석영관 반응기를 이용한 catalytic thermal-CVD 방법으로 탄소 나노 튜브를 합성하였으며, 합성한 나노 튜브의 TEM 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에서와 같이 Fe-MCM-41의 외부 표면에 다량의 탄소 나노 튜브가 형성되어 있는 모습을 관찰할 수 있다. 이는 세공 내부뿐 만 아니라 외벽에 함유되어 있는 철의 촉매 작용에 의한 것임을 알 수 있다. 튜브의 형태와 직경으로 미루어 볼 때 합성한 탄소 나노 튜브는 다중벽 튜브임을 알 수 있고 이를 확인하기 위해 벽의 모습을 확대하여 Fig. 6(b)의 고배율 TEM 분석으로 확인하였다. 튜브 벽을 이루는 탄소의 구조는 미세한 그래핀 면이 여러 층을 형성하고 있는 모습을 관찰할 수 있으며 평균적인 튜브의 내경은 대략 8 nm, 측정된 벽의 두께는 10 nm 정도를 지니고 있었다. 또한, 튜브의 길이 면에서도 수 마이크로 이상의 탄소 나노 튜브도 관찰할 수 있었다. 일반적으로 전이 금속 촉매를 이용한 탄소 나노 튜브의 성장 메커니즘은 탄소원자가 성장하는 튜브 끝에 붙어 있는 금속 촉매에 용해되어 밀로 이동하여 나노 튜브가 성장한다는 팁 성장 방식과 증기상에서 분해된 탄소성분이 촉매와 탄소 나노 튜브 사이로 직접 투입되어 튜브가 성장하면서 촉매 입자는 그대로 남아 있고 튜브의 길이를 증가시킨다는 기부 성장 방법이 있다[30, 31]. 탄소 나노 튜브 성장 과정 해석의 차이점은 있으나 두 이론 모두 촉매의 크기는 나노 튜브가 촉매 입자 위에서 성장 가능할 만큼 작게 분포되어 있어야 한다는 것을 가정하고 있다. 본 실험에서 탄소 나노 튜브를 합성하기 위하여 사용한 온도는 700 °C로서, 철 원자가 모두 메조 세공 벽 구조 내에 안정하게 위치하기는 어려울 것으로 예상된다. 그러나 철 원자가 구조에서 빠져나와 서로 결합하여 입자가 커진다 하더라도 지지체인 실리카 담체 위에 미세한 크기로 분산되어 나노 튜브가 성장할 수 있는 촉매로서 작용할 수 있음을 알 수 있다. 메조 구조 내에 담지 되어 있는 철에 의한 탄소 나노 튜브의 합성 가능성을 검증할 수 있었다.

4. 결 론

구조 내의 Si를 Fe로 일부 치환시킨 Fe-MCM-41(4 mol.% Fe)을 합성하였다. 철 전구체로는 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 사용하였고 XRD에

의하여 순수한 Si-MCM-41과 유사한 메조 세공을 갖고 있음을 확인하였다. N₂ 흡착법을 이용하여 세공경의 크기(27-30 Å), 표면적(920 m²/g) 및 세공 부피(1.07 cm³/g) 등을 측정하였고, TEM에 의해 잘 발달된 세공 구조를 확인할 수 있었다. 또한, UV-Vis 및 FT-IR 등의 분광 분석을 통하여 구조 내 Si-O-Fe 결합을 이루는 철의 상태를 확인하였다. 치환된 철에 대한 구조적 안정성을 확인하기 위하여 450 °C부터 850 °C까지 소성 온도를 변화시켰으며 이에 따른 메조 구조의 특성을 조사한 결과, 850 °C 이상에서는 구조내의 철이 산화물 형태로 전환되어 메조 구조가 붕괴되는 결과를 얻을 수 있었다. 과산화수소를 이용한 phenol hydroxylation 반응에서는 온도 변화에 의한 induction period 변화를 관찰할 수 있었고 메조 구조와 철의 상태가 반응성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 아세틸렌 가스를 탄소원으로 사용한 thermal-CVD 반응기를 이용하여 철 활성점에 대한 탄소 나노 튜브의 성장 가능성을 확인하였으며, 다량의 다중벽 나노 튜브를 합성할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2003년 한국과학재단의 특정기초연구사업 연구비에 의하여 지원되었으며(R01-2003-000-10382-0) 지원에 감사드립니다. 또한, 탄소 나노 튜브 자료 분석에 도움을 주신 포항공대 이관홍 교수 연구실에도 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. C., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 710-712(1992).
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(27), 10834-10843(1992).
- Kang, T. G., Kim, J. H., Seo, G. and Park, H. C., "Hydrothermal Stabilities and Adsorption Properties of Titania Loaded on MCM-41 and KIT-1 Mesoporous Materials," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(3), 364-368(1998).
- Pei-Shing, E. D., "Zeolite Catalysis for a better Environment," *Catal. Today*, **26**(1), 3-11(1995).
- Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V. and Monton, J. B., "Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Noble Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst," *J. Catal.*, **153**, 25-31(1995).
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, **279**(23), 548-552(1998).
- Bagshaw, S. A., Prouzet, E. and Pinnavaia, T. J., "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants," *Science*, **269**, 1242-1245(1995).
- Lee, J. W., Yoon, S. H., Hyeon, T. H., Oh, S. M. and Kim, K. B., "Synthesis of a New Mesoporous Carbon and Its Application to Electrochemical Double-layer Capacitors," *Chem. Commun.*, (21), 2177-2178(1999).
- Ryoo, R., Joo, S. H. and Jun, S. A., "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation," *J. Phys. Chem. B*, **103**(27), 7743-7746(1999).
- Han, Y., Xiao, F. S., Wu, S., Sun, Y., Meng, X., Li, D. and Lin, S., "A Novel Method for Incorporation of Heteroatoms into the Framework of Ordered Mesoporous Silica Materials Synthesized in Strong Acidic Media," *J. Phys. Chem. B*, **105**(33), 7963-7966 (2001).
- Bharat, L. N., Johnson, O. and Sridhar, K., "Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions," *Chem. Mater.*, **13**(2), 552-557(2001).
- Suvanto, S., Hukkamaki, J., Pakkanen, T. T. and Pakkanen, T. A., "High-Cobalt-Loaded MCM-41 via the Gas-Phase Method," *Langmuir*, **16**(9), 4109-4115(2000).
- Samanta, S., Giri, S., Sastry, P. U., Mal, N. K., Manna, A. and Bhaumik, A., "Synthesis and Characterization of Iron-Rich Highly Ordered Mesoporous Fe-MCM-41," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(3), 3012-3018(2003).
- Kim, S. W., Son, S. U., Lee, S. S., Hyeon, T. W. and Chung, Y. K., "Colloidal Cobalt Nanoparticles: a Highly Active and Reusable Pauson-Khand Catalyst," *Chem. Commun.*, (21), 2212-2213 (2001).
- Xiao, F. S., Sun, J., Meng, X., Yu, X., Yuan, H., Jiang, D., Qui, S. and Xu, R., "A Novel Catalyst of Copper Hydroxyphosphate with High Activity in Wet Oxidation of Aromatics," *Appl. Catal. A: General*, **207**(1-2), 267-271(2001).
- Sun, J., Meng, X., Shi, Y., Wang, R., Feng, S., Jiang, D., Xu, R. and Xiao, F. S., "A Novel Catalyst of Cu-Bi-V-O Complex in Phenol Hydroxylation with Hydrogen Peroxide," *J. Catal.*, **193**(2), 199-206(2000).
- Ribera, A., Arends, I. W. C. E., de Vries, S., Perez-Ramirez, J. and Sheldon, R. A., "Preparation, Characterization, and Performance of FeZSM-5 for the Selective Oxidation of Benzene to Phenol with N₂O," *J. Catal.*, **195**(2), 287-297(2000).
- Han, Y., Meng, X., Guan, H., Yu, Y., Zhao, L., Xu, X., Yang, X., Wu, S., Li, N. and Xiao, F. S., "Stable Iron-incorporated Mesoporous Silica Materials (MFS-9) Prepared in Strong Acidic Media," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **57**(2), 191-198(2003).
- Wang, D., Liu, Z., Liu, F., Ai, X., Zhang, X., Cao, Y., Yu, J., Wu, T., Bai, Y., Li, T. and Tang, X., "Fe₂O₃/macroporous Resin Nanocomposites: Some Novel Highly Efficient Catalysts for Hydroxylation of Phenol with H₂O₂," *Appl. Catal. A: General*, **174**(1-2), 25-32(1998).
- Liu, C., Shan, Y., Yang, X., Ye, X. and Wu, Y., "Iron(II)-8-quinolinol/MCM-41-catalyzed Phenol Hydroxylation and Reaction Mechanism," *J. Catal.*, **168**(1), 35-41(1997).
- Kim, W. J. and Ahn, W. S., "Synthesis of Ti Containing Molecular Sieves using a Diethoxysiloxane-ethyltitanate Polymer," *Catal. Lett.*, **94**(3-4), 187-191(2004).
- Zhang, R. Y., Amlani, I., Baker, J., Tresek, J., Tsui, R. K. and Fejes, P., "Chemical Vapor Deposition of Single-Walled Carbon Nanotubes using Ultrathin Ni/Al Film as Catalyst," *Nano Lett. (Communication)*, **3**(6), 731-735(2003).
- Lim, S. Y., Ciuparu, D., Pak, C. H., Dobek, F., Chen, Y., Harding, D., Pfefferle, L. and Haller, G., "Synthesis and Characterization of Highly Ordered Co-MCM-41 of Production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)," *J. Phys. Chem. B*,

- 107(40), 11048-11056(2003).
24. Duxiao, J., Nongyue, H., Yuanying, Z., Chunxiang, X., Chunwei, Y. and Zuhong, L., "Catalytic Growth of Carbon Nanotubes from the Internal Surface of Fe-loading Mesoporous Molecular Sieve Materials," *Mater. Chem. Phys.*, **69**(1-3), 246-251(2001).
25. Iijima, S., "Helical Microtubes of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-58(1991).
26. Soh, H. T., Quate, C. F., Morpurgo, A. F., Marcus, C. M., Kong, J. and Dai, H., "Integrated Nanotube Circuits: Controlled Growth and Ohmic Contacting of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(5), 627-629(1999).
27. Mo, Y. H., Park, K. S., Park, S. H. and Nahm K. S., "Growth of Carbon Nanotubes using Ni Catalysts in RTCVD Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 683-690(2000).
28. Li, W. Z., Xie, S. S., Qian, L. X., Chang, B. H., Zou, B. S., Zhou, W. Y., Zhao, R. A. and Wang, G., "Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes," *Science*, **274**(5293), 1701-1703 (1996).
29. Yuan, Z. Y., Liu, S. Q., Chen, T. H., Wang, J. Z. and Li, H. X., "Synthesis of Iron-containing MCM-41," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (9), 973-974(1995).
30. Laurent, C., Flahaut, E., Peigney, A. and Rousset, A., "Metal Nanoparticles for the Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes," *New J. Chem.*, **22**(11), 1229-1237(1998).
31. Terrones, M., Hsu, W. K., Kroto, H. W. and Walton D. R. M., "Nanotubes: A Revolution in Materials Science and Electronics," *Top. Curr. Chem.*, **199**, 189-234(1999).