

MCM-41형태의 알루미늄노실리케이트의 합성특성

이성희, 이동규, 박수길
충북대학교 공업화학과

Synthesis and characterization of MCM-41 type aluminosilicates

Lee Sung Hee, Lee Dong Kyu, and Park Soo Gil
Chungbuk National Univ.

Abstract

A sample procedure has been described to room temperature synthesis, mesoporous aluminosilicate materials with strong surface acidity by using a cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide(CTABr) as the template agent. All samples were characterized by X-ray diffraction(XRD) and nitrogen adsorption. The crystallinity and surface area of MCM-41 type aluminosilicates decrease with decreasing of Si/Al ratio. The influence of the aluminum contents of MCM-41 on the coordination of Al and on the acidity is studied by ^{27}Al MAS NMR and temperature programmed desorption of ammonia(TPD). It was shown that the incorporation of Al atoms into the framework causes increasing of acid site surface. And then Al atoms in the framework were incorporated tetrahedrally in structure, which gave a rise to cationic sites in the framework.

Key Words : MCM-41, aluminosilicates, framework, TPD.

1. 서론

다공성 물질은 기공의 크기에 따라서 micro, meso, macropore로 분류하는데 이들 크기는 각각 20Å 이하, 20~500Å, 그리고 500Å 이상을 갖는다 [1~3]. 일반적으로 microporous 물질들은 균일한 크기의 채널과 규칙적인 배열을 갖고 있으며, 그 대표적인 예가 알루미늄노실리케이트계열의 제올라이트이다. 이들 물질이 갖는 기공 크기의 제한으로 인하여 화학공정에서의 응용 범위는 실제로 매우 제한적이다. 그러나 1992년 모빌사의 R&D그룹 연구자들에 의하여 M41S라 불리우는 새로운 메조기공형태의 규칙적인 분자체합성이 보고되었다. M41S물질은 결정성의 규칙적인 기공구조와 높은 비표면적, 그리고 우수한 흡착능력을 지니고 있다. 그러나 이러한 M41S물질은 수열안정성을 낮고, 이온교환능력이 부족하며 동시에 표면특성이 무정형 실리카와 유사하다. 그리고 일반적으로 약100~150°C사이의 수열합성으로 합성된다[1~3].

따라서 본 연구에서는 제올라이트와 유사한 특

성을 갖는 MCM-41형태의 알루미늄노실리케이트의 합성을 기존의 수열합성법 대신 상온반응을 통해서도 합성이 가능함을 확인하고자 한다. 또한, 서로 다른 알루미늄원료 및 Si/Al의 변화에 따른 알루미늄노실리케이트의 구조적 특성변화를 확인하고자 하였으며, 알루미늄의 첨가에 따른 표면 산점의 생성 및 산세기 그리고 산량의 변화에 대해서 연구하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에서는 MCM-41 형태의 알루미늄노실리케이트를 알킬체인을 갖는 탄소수가 16인 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide (CTABr)를 주형으로 이용하여 합성하였으며, 알루미늄노실리케이트의 합성은 문헌에 이미 보고된 순수 MCM-41의 합성을 기초하여 실험하였다.[4,5]

알루미늄을 첨가한 알루미늄노실리케이트의 합성은 알루미늄의 원료로 aluminum iso-propoxide(이하 AIP, Aldrich, 98%)와 sodium aluminate(이하

SA, Junsei Chem., NaAlO_2 :65~71%)를 사용하였다.

먼저 *n*-cetyltrimethylammonium bromide (이하 CTABr, Samchun pure chemical, 99%) 2.4g을 120g의 비이온수에 넣고 용액이 충분히 용해될 때까지 교반 하였다. 촉매로서는 암모니아수를 첨가한 후 AIP를 2-propanol에 녹인 후 일정량의 tetraethylorthosilicate(이하 TEOS, Aldrich, 98.0%)와 혼합한 뒤 10ml를 가하여 충분히 교반하였다. 합성원료를 모두 투입한 후 교반을 24시간 동안 서서히 진행한 후 이온수를 이용하여 수차례 세척한 뒤 여과한 후 얻은 샘플을 대기 중에서 서서히 건조하였고, 건조된 각각의 샘플은 3°C/min으로 550°C까지 승온 하여 3시간 동안 전기로에서 소성 하였다. 이러한 과정으로 얻어진 알루미늄 실리케이트 샘플의 물 조성은 1M TEOS : xAIP : 0.15M CTABr : 1.7M NH_4OH : 148M H_2O 이다.

표 1. Preparation Condition of the Sample.

Sample	Si Source	Al Source	Si/Al Ratio	Aging (hr)	Reac. Temp.
AI-01			9		
AI-02	TEOS	AIP	50	24	RT
AI-03			100		
AI-04			150		
SA-01			6		
SA-02	SS	SA	16	24	RT
SA-03			50		
SA-04			130		

TEOS : tetraethoxysilane, SS : sodium silicate,
SA : sodium aluminate, AIP : aluminum isopropoxide,
RT : room temperature, HT : hydrothermal.

TEOS대신 sodium silicate를 사용한 합성에서는 먼저 용해도가 낮은 sodium aluminate powder를 NaOH에 용해시킨 후 50g의 비이온수와 함께 1.82g의 CTABr을 넣고 3.8g의 sodium silicate solution(이하 SS, Shinyo pure Chem, SiO_2 :35~38%, Na_2O : 17.5%)을 첨가하여 완전히 용해될 때까지 격렬하게 교반한 뒤 1M의 HCl을 이용하여 고분자의 실리케이트 원료를 저분자물로 만들기 위해서 pH 8.5로 적정하였다. 적정 후 교반시간은 TEOS를 이용한 합성과 동일하게 24시간 동안 교반하였다. 숙성 후 공정은 TEOS/AIP를 이용한 합성방법의 순서와 동일한 방법으로 준비하였다. 물 조성은 1M SiO_2 : x Al_2O_3 : 0.47M Na_2O : 0.216M CTABr : 120M H_2O 으로 조합되어 있다. 합성된 알

루미늄 실리케이트의 모든 샘플은 Table 1에 구분하였다.

실험을 통하여 합성된 알루미늄 실리케이트의 합성유무와 결정구조 그리고 Al첨가량에 따른 구조의 변화를 확인하기 위해서 XRD(Model TRP300 RC, Rigaku Co.)와 비표면적 및 평균기공크기를 확인하기 위해서 질소흡착법(Quantachrome, Autosorb- I)을 이용하였다. Al 첨가에 따른 골격 구조의 변화확인을 위해서는 고체 ^{27}Al MAS NMR Spectrometer(600MHz Varian, Unity INOVA600)을 이용하였고 표면의 특성을 확인하기 위해서는 TPD(temperature program desorption)를 이용하여 973K까지 온도를 승온하여 암모니아 탈착정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1의 XRD 패턴은 2θ 가 모두 저각인 10° 미만에서 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 MCM-41분자체의 고유특성피크인 (100), (110), 그리고 (200)피크임을 확인하였다[2,3].

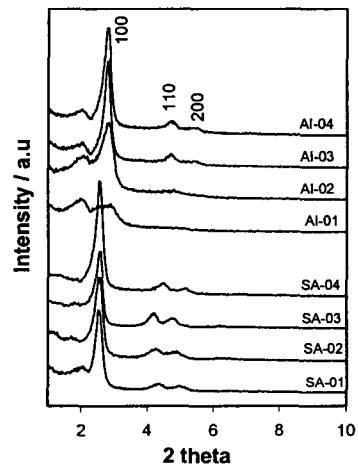


그림 1. XRD patterns of aluminosilicates.

Fig. 1 Al원료로는 AIP와 sodium aluminate을 첨가하여 Si/Al의 비율을 각각 변화하여 알루미늄 실리케이트의 합성한 XRD 결과이다. 메조기공의 육방정계 구조의 고유피크인 (100), (110) 그리고 (200)피크를 관찰할 수 있으며 메조기공 피크들의 관찰로 Al이 골격의 구조에 도입된 후에도 규칙적인 메조기공 구조가 붕괴되지 않았음을 확인하

였다. 그러나 Al의 첨가량이 증가할 수 록 피크의 세기가 감소하며 피크의 폭도 넓어지는 경향을 보이며 특히 (110)와 (200)면의 감소가 나타났다. 이러한 결과는 Al첨가량의 증가로 메조기공 구조의 변화가 발생함을 확인하였으며 더불어 Table 2.에 나타낸 BET결과로도 Al첨가량의 증가 따라서 비표면적도 변화함을 확인할 수 있었다.

표 2. Physical Properties of the Aluminosilicates.

Sample	Si/Al	BET Surface	Avg. Pore
	ratio	Area(m ² /g)	diam. (Å)
AI-01	9	985.5	13.710
AI-02	50	985.9	13.980
AI-03	100	1044.0	13.260
AI-04	150	997.0	14.200
SA-01	6	1024.0	11.220
SA-02	16	1404.0	10.600
SA-03	50	1647.0	10.220
SA-04	130	1660.0	10.240

Fig.2와 Fig.3는 알루미늄노실리케이트의 고체 상태 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼결과이다. 모든 스펙트럼은 55ppm과 0ppm에서 명확한 두 피크를 나타내는데 55ppm부근에서 나타나는 피크는 알루미늄노실리케이트의 사면체골격구조(T_d-Al, AlO₄)를 나타내고 0ppm의 부근에서 나타나는 피크는 알루미늄노실리케이트의 팔면체골격구조(O_h-Al, AlO₆)를 나타낸다[6~8].

이러한 결과는 이전에 많은 연구가 행해진 제올라이트 분석의 결과 확인된 것으로 NMR스펙트럼이 나타내는 55ppm의 T_d-Al는 골격내부에 포함된 것으로 알루미늄노실리케이트 제올라이트물질에서 확인되는 피크이다[9]. 반면에 0ppm의 O_h-Al의 구조는 골격외부에 구조를 형성하는데 이는 유기주형을 제거하기 위해서 소성하는 동안 진행된 결과이다[6~9]. 또한 Fig. 3에서 명확히 관찰되는 0ppm과 55ppm사이의 피크 역시 이전의 제올라이트 합성에서 이미 관찰되어진 것으로 잔여 Al이 골격외부에 형성된 결과로 사면체와 팔면체 사이의 구조를 나타내는 피크로서 내부에 골격을 형성하지 못한 결과를 의미한다.[8,10].

결과적으로 Fig. 2와 Fig. 3에서는 알루미늄 첨가량이 증가하거나 Si/Al 비가 감소할 수 록 T_d-Al 구조가 성장하고 O_h-Al의 구조가 감소함을 나타낸

다. 그리고 알루미늄 원료로 AIP를 이용한 합성보다 sodium silicate를 이용한 알루미늄노실리케이트의 합성에서 T_d-Al가 더 우수하게 나타남이 확인되었다.

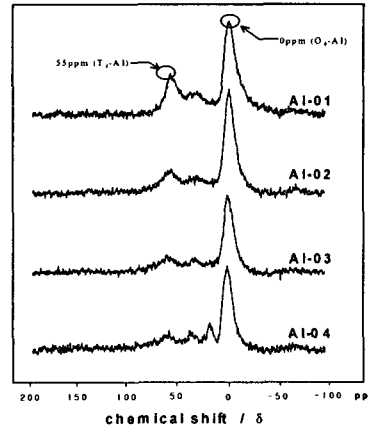


Fig. 2 ²⁷Al MAS NMR spectra of aluminosilicates of different Si/Al ratio(TEOS/AIP).

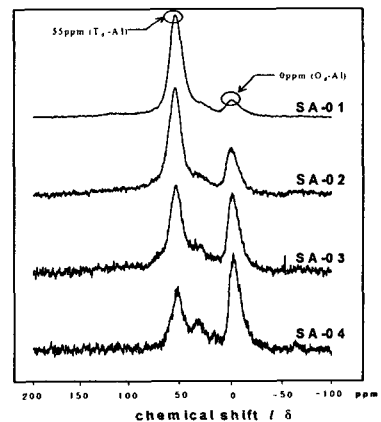


Fig. 3 ²⁷Al MAS NMR spectra of aluminosilicates of different Si/Al ratio(SS/SA).

Fig. 4은 메조기공 알루미늄노실리케이트의 암모니아가스에 대한 TPD실험의 결과이다. 염기성 기체인 암모니아가스가 고체산이 산점에 흡착되는 원리를 이용하여 무게변화가 없을 때까지 샘플에 흡착시킨 뒤 온도를 973K까지 서서히 증가시켜 온도 변화에 따른 암모니아탈착정도를 측정하였다. 알루미늄노실리케이트의 몇몇 샘플을 TPD측정 결과 sodium aluminate를 Al원료로 이용한 합성에서 보다 우수한 산세기와 산점을 확인하였다.

350°C미만의 낮은 범위에서 암모니아 탈착곡선이 나타나는데 이것은 표면에 약한 산점이 존재함을 의미한다. NMR스펙트럼의 결과에서 Al의 함량이 증가할 수록 구조의 붕괴가 발생하는 반면 사면체(T_d -Al)구조를 갖는 골격이 증가함을 확인하였는데 이것으로 골격내에 포함된 Al이 우수한 표면 산특성을 나타냄을 TPD결과를 통해서 확인하였다.

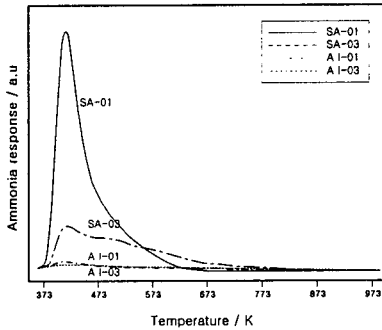


Fig. 4 TPD profiles of aluminosilicates.

4. 결론

1. 알루미늄이 첨가된 알루미늄노시리케이트의 XRD 결과로 Si/Al비가 감소함에 따라서 메조기공 구조의 붕괴가 발생하며 비표면적도 감소하는 경향을 나타내었다.
2. Si/Al비의 변화에 따른 골격구조를 NMR을 이용하여 확인한 결과 알루미늄첨가량의 증가할 수록 tetrahedral 골격구조를 나타내는 55ppm의 피크가 성장하며 반대로 비골격인 octahedral 골격구조를 나타내는 0ppm의 피크는 감소함을 나타내었다.
3. Al원료의 첨가 및 종류에 따른 표면산특성을 TPD를 이용하여 확인한 결과 Al증가에 따라 산세기가 증가하였으며 Al원료로 SA를 이용한 샘플에서 더 우수한 표면 산특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck, *Nature* 359 (1992).
- [2] U. Ciesla, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27(1999).
- [3] G. Oye, J. Sjoblom, M. Stocker, *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90(2001).

- [4] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Rresne von Hohenesche, M. Grun, K.K. Unger, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (2001).
- [5] A.C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet, L. Huve, *Micropor. Mater.* 10 (1997).
- [6] D. Zhao, C. Nie, Y. Zhou, S. Xia, L. Huang, Q. Li, *Catal. Today* 68(2001).
- [7] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Micropor. Mater.* 9 (1997).
- [8] H. Kosslick, G. Lisichke, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal. A* 184 (1999).
- [9] A. Matsumoto, H. Chen, K. Tautsumi, M. Grun, K. Unger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999)
- [10] L.Y. Chen, Z. Ping, G.K. Chuah, S. Jaenicke, G. Simon, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999).