

초기 pH가 제올라이트성 ETS-계열의 결정화반응에 미치는 영향

김 화 중 · 김 윤 상

건국대학교 공과대학 화학·생물공학부
(1997년 8월 4일 접수, 1997년 11월 24일 채택)

The Effects of Initial pH on the Crystallization of Zeolitic ETS-Series

Wha Jung Kim and Youn Sang Kim

School of Chemical and Biological Engineering, Kon Kuk University, Seoul 133-701, Korea
(Received August 4, 1997, Accepted November 24, 1997)

요 약 : 새로운 미세공구조를 갖는 제올라이트성 물질인 ETS-4와 ETS-10의 합성에 pH가 미치는 영향을 조사한 결과, pH가 10.4인 경우 세공의 크기가 약 8Å인 ETS-10가 합성되는 반면 pH가 증가하면서 두 종류가 동시에 합성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 pH가 11.5인 경우에는 순수한 ETS-4만이 합성되는 것을 알 수 있었다. Morphology를 보면 ETS-10의 경우 정점이 잘린 두 개의 피라미드를 겹쳐놓은 형상에서 pH가 증가함에 따라 순수한 ETS-4의 경우 판상형의 결정체들이 형성되는 것을 알 수 있었다.

Abstract : The effects of initial pH on the synthesis of new microporous zeolitic materials, ETS-4 and ETS-10 were investigated with the initial pH from 10.4 to 11.5. The results showed that initial pH significantly affects the type of ETS-series materials to be crystallized ; that is, pure ETS-10 at 10.4 of pH, mixture of ETS-10 and ETS-4 at intermediate pH, and pure ETS-4 at 11.5 of pH. Micrographs show that the morphology of final solid product changes from the shape contacting the bottom sides of two truncated pyramids to the plane-like shape as initial pH increases.

1. 서 론

최근에 6배위 상태의 원자를 함유한 제올라이트 형태의 세공구조를 갖는 titanium silicate 물질이 많은 관심을 끌면서 이들 물질의 합성 및 구조의 특성분석에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이들 물질 가운데 특히 가장 관심의 대상이 되는 물질이 ETS-10인데 이 물질의 구조는 Ti-팔면체와 Si-사면체가 산소를 사이에 두고 연결되면서 12-membered ring을 형성하고 있다[1, 2].

지난 10여년 동안 제올라이트 합성연구는 새로운 골격구조를 갖는 물질의 합성보다는 오히려 이미 알려진 골격구조 내에 있는 사면체 배위점에 Si이나 Al 이외의 다른 원소들로 치환하여 골격구조내의 전하의 특성을 변화시키고자하는 방향으로 연구의 초점이 맞추어져 왔다. 대표적인 예로 Si⁴⁺를 P⁵⁺로 치환한 Aluminophosphate sieve인 AlPO₄계열[3]과 다른 금속으로 치환된 SAPO's와 MeAPO's[4] 계열을 들 수 있다. 그러나, 많은 SAPO's 및 MeAPO's 계열의 물질이 보고되었지만 현재까지는 상업적으로 이용하기에는 많은 제한이 따르고 있다. 또한 이미 알려진 제올라이트 골격내에 다른 원소를 첨가하고자

하는 연구도 진행되었다. 예를 들면 기존의 ZSM-5골격에 소량의 붕소나 철을 첨가하는 연구 논문[5, 6]들이 보고된 바 있다. 그러나 이들 물질들은 일반적인 촉매반응온도로 가열되는 경우, 사면체 골격으로부터 이탈되어 세공내로 이동하는 단점이 있다. 이와 같이 Si이나 Al 이외의 다른 원소를 첨가하는 것이 어려운 이유는 큰 양이온들은 Al³⁺나 Si⁴⁺와는 달리 산소와 사면체보다는 팔면체 형태로 배위하고자 하는 경향이 크기 때문이다.

기존의 알루미늄실리케이트 제올라이트 합성과 비슷한 조건 하에서 Ti를 함유한 분자체가 1967년 Young[7, 8]에 의하여 최초로 합성되었는데 티타늄 제올라이트로 명명되었다. 그러나 X-ray 분석 결과 분자체로 이용되기에는 너무 상이 조밀하다는 것이 보고된 바 있다[9-11]. 그밖에도 Ti를 함유한 분자체 합성연구 논문이 약간 발표되었지만 실제로 상당량의 titanium을 함유한 분자체의 합성은 Kuznicki[12, 13]에 의하여 처음으로 보고 되었다. 이 분자체는 ETS-4와 ETS-10으로 각각 명명되었는데 기공의 크기가 약 4Å 및 8Å이다. ETS-4는 열적으로 매우 불안정하고 흡착특성이 좋지 않으나 ETS-10은 12-membered ring 혹은 그 이상의 큰 기공을 가지고 있으며

550°C 이상에서 안정한 특성을 보였다. 이와 구조적으로 유사한 물질인 alkaline titaniumsilicate, 일명 "zorite"[14]가 시베리아의 tundra 지방에서 발견된 바 있다.

Kuznicki가 Ti의 원료로서 $TiCl_3$ 와 결정종을 사용하여 ETS-4를 합성한 이래 대부분의 합성에 있어서 결정종이나 유기 템플레이트를 사용하였고, Valtchev[15]와 Mintova[16]는 템플레이트로서 TMACI(tetramethyl ammonium chloride)을 사용하여 ETS-10을 합성하였다. Tapan은 $TiCl_4$ 를 사용하여 200°C에서 300 rpm으로 교반시키면서 14~16시간의 반응을 통하여 기공의 막힘이 없는 거의 순수한 ETS-10을 합성한 바 있다[17].

ETS-4와 ETS-10은 극성기체와 비극성기체에 대하여 빠르고 가역적인 흡착능력을 지니고 있고 낮은 압력에서 빠른 흡착과 포화상태에서 완전히 채워지는 Langmuir type의 흡착특성을 보인다[18]. 특히, 관심을 끌고 있는 것은 팔면체로 배위하고 있는 Ti에 의하여 활성점을 띠는 ETS-10은 납, 카드뮴, 아연, 크롬, 비소, 수은과 같은 중금속을 흡착시키는 능력이 기존의 어떤물질보다 우수한 것으로 알려져 있는데 특히, 갈슘이나 마그네슘과 같은 competing ion의 존재하에서도 기존의 흡착제에 비하여 뛰어난 능력을 보인다[18]. 또다른 흥미로운 용도는 CFC를 사용하지 않는 air conditioning system의 제조에 있어서 ETS-10이 건조제로 사용된다는 점이다[19, 20].

본 연구의 목적은 alkaline titanium silicate gel을 이용한 수열반응을 통해서 합성되는 ETS-4, ETS-10, 또한 ETS-4를 전구체로 하는 nenadkevichite등의 ETS 계열의 물질합성시 초기 용액의 pH가 상변화 및 최종 생성물에 미치는 영향을 규명하는데 있다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 반응물은 다음과 같다. 실리카원료로 sodium silicate 용액(Aldrich), 티타늄원료로 titanium trichloride 용액(Aldrich), 알카리원료로는 98% sodium hydroxide pellet (Junsei Chem. Co.)과 칼륨원료로는 98% potassium fluoride 분말(BDH Laboratory)을 사용하였다. 또한, pH조절에 사용된 산은 35% hydrochloric acid(Junsei Chem. Co.)를 이용하여 본 실험실에서 제조한 1M HCl용액을 사용하였다. 실험에 사용된 물 조성은 티타늄을 기준으로 1 TiO_2 :5.7 SiO_2 :4.4 Na_2O :1.9 KF:200 H_2O 를 기본조성으로 하였다. 또한 물은 순수 제조기 (Young In Sci. Co. Ltd., AQ312C)로부터 제조한 탈이온수를 사용하였고, pH조절에 사용된 양을 제외하고 H_2O/TiO_2 의 물비를 약 200 정도로 하여 반응을 수행하였다. 반응은 15ml-morey type 테플론 용기가 내장된 고압반응기를 사용하여 교반없이 200°C에서 72시간 동안 convection oven에서 수열반응을 통해 진행되었다.

2.1. 실험절차

2개의 비이커를 이용하여 sodium silicate 용액과 증류수를 비이커 I에 넣어 혼합하고, 비이커 II에는 sodium hydroxide pellet과 증류수를 넣어 혼합하였다. 균일한 용액이 될 때까지 각각의 비이커를 잘 혼합한 후 두 비이커의 용액을 함께 섞어

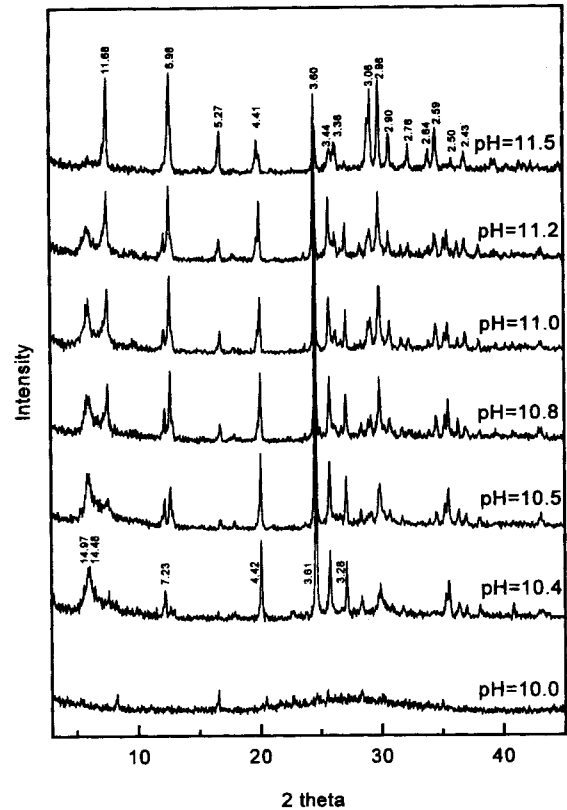


Fig. 1. XRD patterns of ETS-series solid products.

충분히 교반한 후 Titanium trichloride 용액을 증류수와 함께 적가하면서 교반을 수행하였다. 완전히 균일한 용액이 될 때까지 교반한 후 potassium fluoride 분말을 증류수에 용해시켜서 첨가하였다. 얻어진 균일상 용액을 여러개의 비이커에 동일한 양으로 나누어 옮긴후 1M HCl용액을 첨가하여 용액의 pH를 11.5에서 10.0까지 조절한 후 반응을 수행하였다.

2.2. 분석

생성물의 확인과 결정화도 계산을 위하여 $CuK_{\alpha 1}$ 을 이용한 X-선 회절분석(Rigaku Model D/Max III)이 사용되었다. 생성물의 morphology는 SEM(shimazu alpha 25A)을 이용하여 확인하였으며 골격구조 내의 Si-O 및 Ti-O의 거동은 FT-IR (Jasco FT-IR-300E)을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

ETS-계열 물질의 합성시 초기용액의 pH가 최종생성물에 미치는 영향을 규명하기 위하여 앞의 실험절에서 언급한 실험절차에 따라 ETS-4 및 ETS-10을 합성하였다.

반응용액의 초기 pH를 10.0에서 11.5까지 조절한 7개군의 반응물들로부터 얻어진 ETS-계열의 최종생성물에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 볼수 있는 바와 같이, 초기용액의 pH가 감소함에 따라 피이크의 세기가 점차 감소하여 사라지는 피이크와 새로운 피이크가 나타나면서 점차 증가하는 피이크가 있음을 뚜렷이 볼수 있다.

Table 1. Characteristic d-values of ETS-4 and ETS-10

Significant d-spacing(Å)		
ETS-4		ETS-10
11.7	2.98	14.97
6.98	2.90	14.48
5.27	2.76	7.28
4.46	2.64	4.42
3.60	2.59	3.61
3.44	2.50	3.28
3.38	2.43	
3.06		

Kuznicki[12]가 보고한 ETS-4와 ETS-10의 XRD 특성 피크들에 대한 d 값을 table 1에 요약하였다. Table 1의 d값들을 Fig. 1의 XRD 패턴상에 나타나는 각 피크들의 d값들과 비교하여 보면 초기 용액의 pH에 따라 생성물의 형태가 달라지는 것을 알 수 있다. 즉, 초기 pH가 10.4인 경우, 순수한 ETS-10만이 생성되는 것을 보여주고 있으며, pH가 증가할수록 ETS-4가 동시에 생성되는 것을 알 수 있다. 그러나 pH가 계속 증가하는 경우, 점차적으로 ETS-10의 특성 피크들은 사라지고 pH가 11.5가 되면 순수한 ETS-4만이 생성되는 것을 알 수 있다. 그러나 pH가 10.0인 경우에는 XRD 패턴에서는 피크가 뚜렷하게 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 pH가 10.0인 경우에는 거의 결정화 반응이 일어나지 않고 거의 무정형의 겔상으로 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4의 (a)를 보면 ETS-10의 결정이 드물게 존재하는 것을 알 수 있다.

pH가 낮을 수록 세공의 크기가 큰 ETS-10의 생성이 원활해지는 것은 polymeric 실리카가 OH에 의하여 용해되면서 치환되어 실리케이트를 형성할 때 치환되는 정도가 낮아 실리카 사슬의 길이가 증가하기 때문으로 사료된다. 반면에 용액의 pH가 높은 경우에는 OH에 의한 치환이 원활해져 반응성이 큰 monomeric 실리케이트 특히, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 형성이 원활해지면서 이에 따른 응축반응이 잘 일어나 SiO_2 에 의한 ring이 작게 형성되기 때문으로 사료된다.

따라서 ETS-계열의 합성시에는 초기용액의 pH가 생성되는 최종생성물에 미치는 영향이 매우 크므로 pH 값의 조절이 반드시 선행되어야 한다. 이를 보다 명확히 보기 위하여 얻어진 시료들에 대하여 table 1에 요약한 ETS-4와 ETS-10의 d-값을 근거로, 얻어진 시료들에 대한 특성 피크들의 면적을 구하여 순수한 ETS-4와 ETS-10의 특성 피크들의 면적으로 나누어 결정화도를 계산하여 Fig. 2에 도시하였다. 이미 설명한 바와 같이 pH가 증가함에 따라 ETS-10에서 ETS-4로 전이되는 것을 알 수 있다.

초기 용액의 pH를 달리하여 합성한 시료들에 대한 FT-IR 스펙트럼을 $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 측정하여 Fig. 3에 보여주고 있다. ETS-4의 구조는 Si-O와 Ti-O 형태의 원자배열, 즉 8-membered ring의 SiO_4 정사면체와 TiO_5 피라미드 및 팔면체 배위의 TiO_6 dimer로 구성되어 있다. 이와 마찬가지로 ETS-10은 5-membered ring의 SiO_4 정사면체와 팔면체 배위의 TiO_6 dimer로 이루어져 있으며 TiO_6 dimer 사슬이 직각으

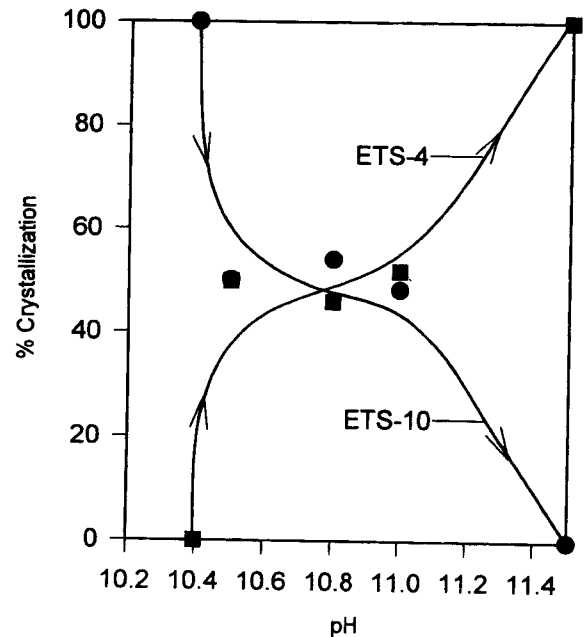


Fig. 2. % Crystallization curve of ETS-4 and ETS-10 with pH.

로 서로 교차하면서 12 membered ring의 main pore를 이루고 있는 점이 ETS-4와 다르다[21].

고진동 영역의 SiO_4 정사면체의 Si-O의 신축진동은 ETS-4의 경우 985 cm^{-1} 영역에서, ETS-10의 경우 1025 cm^{-1} 영역에서 나타나는데 이는 Fig. 3에서 명확하게 보여주고 있다. 즉, pH가 10.4인 경우 ETS-10의 Si-O 신축진동에 해당하는 특성 밴드가 1025 cm^{-1} 에서 나타나고, pH가 증가하면서 Si-O 신축진동의 특성밴드가 985 cm^{-1} 부근에 shoulder 형태로 나타나면서 pH가 11.5인 경우에는 완전히 985 cm^{-1} 에서만 특성밴드를 보여주고 있다. 그러나 pH가 10.4에서 11.5 사이에서는 두 개의 특성밴드를 보여줘 ETS-10과 ETS-4가 동시에 생성되는 것을 알 수 있는데 이미 언급한 XRD 분석과 일치하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Si-O 신축진동의 특성밴드의 차이는 ETS-4와 ETS-10의 구조적 차이에 기인한다. 즉, IR 진동스펙트럼은 ETS-4의 경우, SiO_4 정사면체로 구성된 8-membered ring, TiO_6 dimer 및 TiO_5 피라미드에 기인한다. 반면에, ETS-10의 경우에는 main pore를 구성하는 12-membered ring 주위의 SiO_4 정사면체로 구성된 5-membered ring과 서로 직각으로 교차하는 두 개의 TiO_6 팔면체에 기인한다. 따라서 8-membered ring의 진동에 기인하는 ETS-4는 5-membered ring의 진동에 의한 ETS-10보다 낮은 에너지에서 Si-O 신축진동이 일어날 수 있기 때문이다.

또한 400 cm^{-1} 에서 800 cm^{-1} 의 mid frequency 영역에서 나타나고 있는 피크들은 Ti-O와 Si-O의 신축 및 굽힘진동에 의한 특성밴드들이다. 특이할 만한 것은 ETS-4(pH 11.5)의 경우 429 cm^{-1} 에서 나타나고 있는 피라미드형태의 O-Ti-O 굽힘진동과 655 cm^{-1} 에서 나타나고 있는 팔면체 배위의 O-Ti-O 및 Ti-O-Ti 굽힘진동으로 ETS-4의 경우에만 나타나는 특성밴드

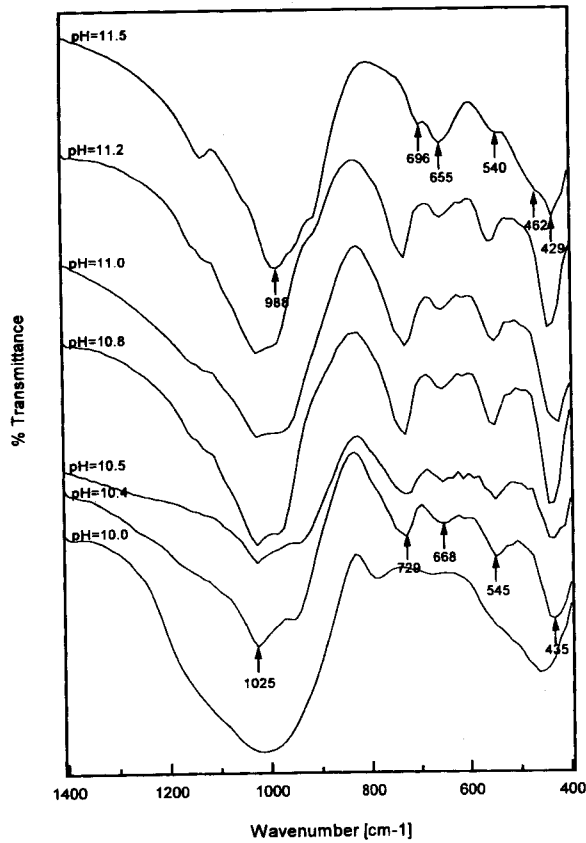


Fig. 3. FT-IR spectra for ETS-series solid products obtained from various pH systems.

Table 2. Summary of FT-IR Spectra for ETS-4 and ETS-10 Obtained from Various pH Systems

Characteristic band	ETS-4	ETS-10
	Characteristic band(cm ⁻¹)	
Si-O stretching	988	1025
O-Si-O bending	429	435
Ti-O stretching	696	668, 729
Pyramidal O-Ti-O bending	429	
O-Ti-O bending	462, 540	435, 545
Ti-O-Ti bending	655	
Octahedral O-Ti-O bending	655	

이다. 이와 같이 pH에 따라 ETS-4와 ETS-10에 대한 스펙트럼의 특징도 서로 상이하게 나타나는 것을 알 수 있는데 본 연구에서 얻은 시료들에 대한 FT-IR 스펙트럼 결과는 이미 보고된 논문[21]의 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다.

이상에서 설명한 ETS-4와 ETS-10의 FT-IR 스펙트럼 밴드를 table 2에 요약하였다.

한편, 이들의 morphology를 보여주는 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. pH가 10인 경우에는 거의 결정이 형성되지 않은 무정형의 상태를 보여주고 있다. 그러나 XRD 패턴상 전형적인 ETS-10인 것으로 확인된 Fig. 4(b)를 보면 모든 결정들의 모양이 정점이 잘린 피라미드 두 개를 합쳐놓은 듯한 형태를

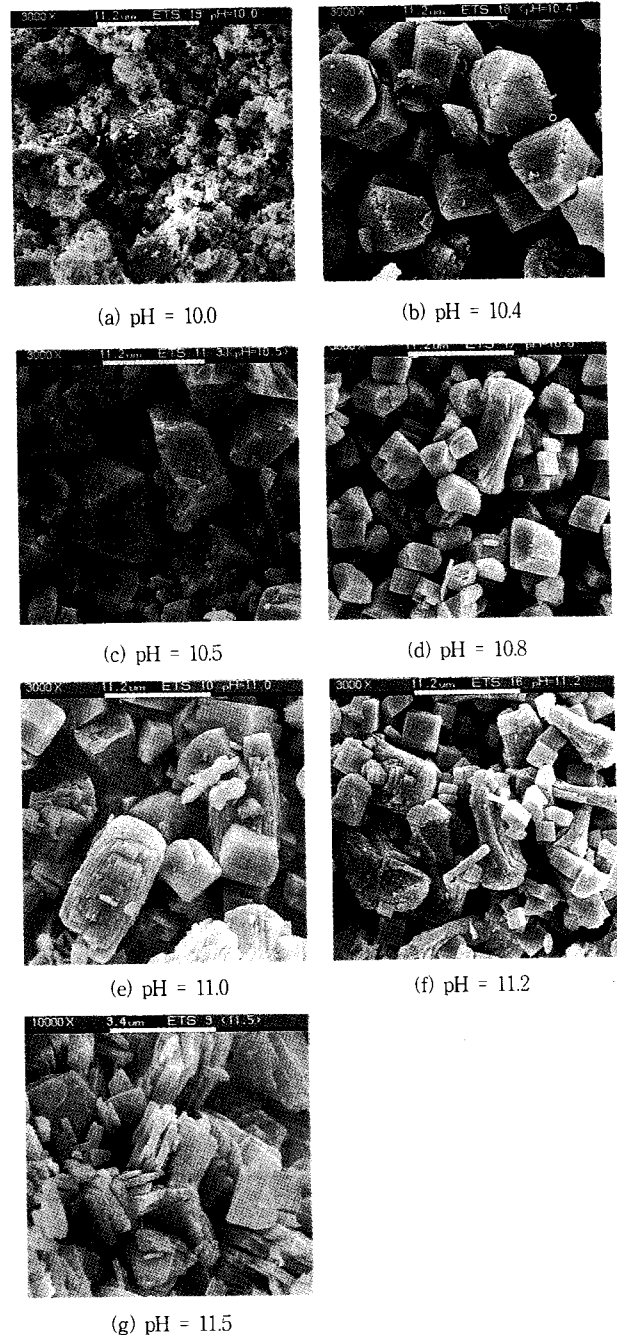


Fig. 4. SEM of ETS series solid products obtained from the solution with different initial pHs.

보여주고 있다. 그러나 pH가 증가할수록 판상 모양의 결정들을 겹쳐 놓은 듯한 ETS-4가 부분적으로 존재하는 것을 알 수 있고, pH가 11.5인 용액으로부터 얻어진 시료에 해당하는 Fig. 4(g)를 보면 Fig. 4(b)의 ETS-10과는 완전히 다른 판상 모양의 ETS-4만이 존재하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다. 새로

운 미세공 결정물질인 ETS-계열은 초기 반응용액의 pH에 따라 최종 생성물의 형태가 결정되는 것을 알 수 있었다. pH가 10.4보다 작은 경우에는 결정화 반응이 거의 일어나지 않고 ETS-10 결정들이 부분적으로 생성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 pH를 증가시키는 경우 10.4 및 10.5 부근에서는 거의 순수한, 정점이 잘린 피라미드를 두 개 겹쳐 놓은 것과 같은 형태의 ETS-10만이 생성되고 pH를 11.5로 증가시킨 경우에는 ETS-4만이 생성되는 것을 알 수 있었다. ETS-4의 경우에는 morphology가 판상형의 결정형태를 보여주고 있는 것을 알 수 있었다. 한편, pH 10.4에서 11.5 사이에서는 두 물질이 공존하는 것으로 보아 초기 반응용액의 pH가 이들 물질의 합성에 있어서 매우 중요한 역할을 하는 것으로 해석된다.

참 고 문 헌

1. M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lindin, *Nature*, **367**, 347(1994).
2. M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O. Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lidin, *Philos. Mag. B*, **71**, 813(1995).
3. E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, and S. T. Wilson, *New Development of Zeolite Science and Technology*, Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward(ed), 103-112 (1986).
4. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092(1984).
5. B. Notari, G. Perego, and M. Tarramasso, *Proc. Fifth Intl. Conf. on Zeol.*, Rees, L.V.C.(ed.), 40-48(1980).
6. R. Szostak, and T. L. Thomas, *J. Catal.*, **100**, 555(1986).
7. D. A. Young, *US Patent* 3,329,480(1967).
8. D. A. Young, *US Patent* 3,329,481(1967).
9. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
10. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Wiley, New York, 293(1982).
11. G. Bellussi, F. Buonomo, C. Curmo, A. Esposito, G. Perego, and M. Tarramasso, *New Development of Zeolite Science and Technology*, Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward(ed.), 129-136(1986).
12. S. M. Kuznicki, *US Pat.*, 4,853,202(1989).
13. S. M. Kuznicki, and A. K. Thrush, *Eur Patent*, 0405978A1 (1990).
14. A. N. Mer'kov, I. V. Bussen, E. A. Goika, E. A. Kul'chitskaya, Y. P. Menshikov, and A. P. Nedorezova, *Zap. Vses. Mineralog. Obsch.*, **102**, 54(1973).
15. V. Valtchev and S. Mintova, *Zeolites*, **14**, 697(1994).
16. V. P. Valtchev, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 261, (1994).
17. K. D. Tapan, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1105(1996).
18. S. M. Kuznicki, *US Patent*, 4,994,191(1991).
19. R. J., Davis, Z., Liu, J. E., Tabora, W. S., Wieland, *Catal. Lett.*, **34**, 45(1995).
20. Xiaolin Yang and Patrick W. Blosser, *Zeolite*, **17**, 237-243 (1996).
21. B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova, and L. Konstantinov, *Zeolites*, **16**, 22(1996).