

## 바나듐이 들어있는 Mesoporous V-*AIMCM-48* 분자체의 합성 및 분광학적 특성 조사

백건호<sup>†</sup> · 유종성\* · 박승건 · 이철위\*\* · 원태진

창원대학교 화학과  
641-773 경남 창원시 사림동 9  
\*한남대학교 화학과  
306-791 대전시 대덕구 오정동 133  
\*\*한국화학연구원 신화학연구단  
305-600 대전시 유성구 장동 100  
(2006년 6월 16일 접수, 2006년 7월 25일 채택)

## Synthesis and Spectroscopic Characterization of Vanadium-Incorporated V-*AIMCM-48* Mesoporous Material

Gernho Back<sup>†</sup>, Jong-Sung Yu\*, Sung-Kun Park, Chul Wee Lee\*\* and Taejin Won

Department of Chemistry, Changwon National University, 9, Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

\*Department of Chemistry, Hannam University, 133, Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-791, Korea

\*\*Advanced Chemical Technology Division, KRICT, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 16 June 2006; accepted 25 July 2006)

### 요 약

$V_2O_5$ 와 *AIMCM-48*을 고체상에서 반응시킨 후 소성하면 메조포러스 물질 내에서 V(V) 화학종이 아주 약하게 나타난다. 그러나 환원 과정을 거치면 EPR로 조사할 수 있는 바나딜  $VO^{2+}$  화학종이 생성된다.  $VO^{2+}$ -*AIMCM-48*에 들어 있는 바나듐의 화학적 환경을 XRD, EDX, UV-Vis, EPR,  $^{29}Si$  and  $^{27}Al$  and  $^{51}V$  NMR로 조사하였다. 탈수하거나 CO로 환원하면 바나듐은 *MCM-48*에 유사 사면체형  $VO^{2+}$  바나딜 이온 상태로 존재하며 물이 배워지면 찌그러진 팔면체 구조로 바뀐다.

**Abstract** – A solid-state reaction of  $V_2O_5$  with *AIMCM-48* followed by calcination generated very weak paramagnetic  $VO^{2+}$  species in the mesoporous material. Dehydration and subsequent reduction with CO result in the formation of vanadyl  $VO^{2+}$  species that can be characterized by EPR. The chemical environment of vanadium centers in  $VO^{2+}$ -*AIMCM-48* was investigated by XRD, EDX, DR-UV-Vis, EPR,  $^{29}Si$  and  $^{27}Al$  and  $^{51}V$  NMR. Vanadium species in *MCM-48* are existed as pseudotetrahedral  $VO^{2+}$  state when they were dehydrated or reduced with CO. The coordination of water on vanadyl ions transformed their structure to distorted octahedral.

Key words: *MCM-48*, Vanadyl, EPR, NMR

### 1. 서 론

분자체에 들어있는 전이 금속의 촉매 성질은 금속 이온의 위치와 성질 및 반응물의 흡착 배위 구조에 따라 크게 달라진다[1]. Back 등[2]은 Mn-*APSO-34* 내의 Mn에 배워진 물 분자 수는 외부 골격에 결합되어 있는 MnH-*SAPO-34*와 다르다고 보고하였다. 또 분자체 골격에 떨어져 들어있는 사면체 구조의 바나듐은 styrene과 methyl pyruvate의 산화 반응에 촉매작용이 있다[3].

제올라이트는 구멍이 너무 작아서( $\leq 13$  Å) 다공성 촉매 재료로

광범위하게 사용하는데 제한이 많다[4]. 이에 비해 실리카겔은 세공이 매우 커서 큰 분자의 반응에 촉매로 사용할 수 있지만 세공 크기 분포가 매우 넓고 불규칙하다. 그러나 육각형 구조의 *MCM-41S*와 입방형 구조의 *MCM-48* 분자체의 세공은 20~100 Å 범위에서 아주 균일하다. *MCM-41S*의 합성과 촉매로써 이용은 광범위하게 연구되었으나, *MCM-48*은 아직도 완벽한 합성방법이 알려져 있지 않다[5]. *MCM-48*은 구멍이 삼차원적으로 연결되어 있어 1차원적 구멍이 발달되어 있는 *MCM-41*보다 촉매로서 장점이 많다. 즉 *MCM-48*에는 삼차원적으로 구멍이 연결되어 있어 반응물이나 생성물이 빨리 확산되어 구멍이 쉽게 막히지 않는다[4]. *MCM-48*의 골격을 이룬 Si의 일부를 Al 치환하면 산점이 생성된다[5]. *MCM-48*

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ghback@changwon.ac.kr

의 SiO<sub>2</sub> 일부를 (AlO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>로 치환한 AIMCM-48의 골격에는 음하전 이 있어 이를 중화하는 양이온이 필요하므로, 이 자리에 금속 이온을 치환하는 방법으로 바나듐을 골격 내에 도입할 수 있다[9].

이 논문에서는 입방형 메조포러스 물질인 AIMCM-48을 합성하여 바나듐 양이온을 도입하였다. 바나듐 양이온을 도입하여 순수한 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48을 합성하고, AIMCM-48에 들어 있는 바나듐 양이온의 분광학적 성질을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

2차 증류수, 시판되는 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(CTAB, Aldrich) 및 Br<sub>7</sub>30(Aldrich), Ludox HS40(Du Pont), Sodium aluminate(Junsei Chemical), Catapal alumina(Vista Chemical Company) 등을 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. AIMCM-48의 합성

실리카 원료로 콜로이드형 실리카 Ludox HS-40을 계면 활성제로는 CTAB와 Br<sub>7</sub>30을 사용하여 문헌에 보고된 방법[6]에 따라 실리카로만 이루어진 MCM-48 분자체를 합성하였다. 문헌에 보고된 방법[7, 10]을 약간 수정하여 실리카 MCM-48의 골격에 알루미늄을 도입하여 AIMCM-48을 만들었다. 100 ml teflon 비커에 sodium aluminate 67.5 mg를 이차 증류수 25 ml에 녹인 용액을 넣고 합성한 실리카 MCM-48 0.5 g을 넣은 후 실온에서 24시간 동안 저어 주었다. 원심 분리 후에 상층액은 버리고 침전물에 증류수 25 ml를 가하여 세척하였다. 이러한 원심 분리 방법으로 증류수를 이용하여 여러 번 씻은 후 353 K의 공기 중에서 건조하였다. 질소 기체를 흘리면서 천천히 온도를 올려 고형물을 소성하였다. 823 K에서 10시간 동안 산소를 흘리면서 소성하여 CTAB 주형물질을 제거하였다. 소성한 AIMCM-48 분자체에 공기 중의 물이 흡착되지 않도록 673 K까지 냉각한 후 바로 건조기에 보관하였다.

### 2-3. V-AIMCM-48의 합성

V(IV) 이온이 외부 골격에 들어 있는 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich)와 합성한 AIMCM-48을 고체상에서 반응시키는 방법으로 제조하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.005 g와 AIMCM-48 0.245 g을 막자 시발에 넣고 균일한 가루가 될 때까지 약 30분간 막자로 갈아주었다. 이 혼합물은 펠렛 성형기에 넣고 10분 동안 2.5 ton의 힘을 가하여 지름이 10 mm, 두께가 4 mm인 펠렛을 만들었다. 펠렛을 곱게 갈아서 석영 보트에 담아 823 K의 전기로(국제 싸이언)에서 10시간 동안 산소를 흘리면서 가열한 후 실온까지 천천히 식혔다. 고체상 반응이 진행되어 시료의 색이 오렌지 색에서 회색으로 바뀌었다.

### 2-4. VO<sup>2+</sup>-SAPO-5의 합성

바나듐의 배위 구조를 비교하기 위해 V(IV) 이온이 외부 골격에 들어있는 VO<sup>2+</sup>-SAPO-5를 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Aldrich)와 H-SAPO-5로 만들었다. VO<sup>2+</sup>-MCM-48의 제조 때와 같이 Back 등[14]이 보고한 고체상 반응방법으로 제조하였다.

### 2-5. 시료 처리 및 분광학적 측정

AIMCM-48의 결정 구조를 Cu-K $\alpha$  X-선을 사용하여 X선 회절 분

석기(Phillip사 모델 PW1840)로 X-선 회절패턴을 그렸다. 40 kV와 40 mA의 조건에서 선회절 반사각(2 $\theta$ )의 범위는 1.5~10°이고 주사 속도는 0.025°/s인 조건에서 기록하였다. 시료의 원소별 조성은 energy dispersive X-ray analyzer(Oxford)로 시료에서 방출되는 원소의 X-ray 세기를 측정하여 계산하였다.

고체상 NMR 스펙트럼은 400 MHz solid state NMR(Bruker, 모델 DSX 한국기초과학연구원 연구원 대구분소)로 그렸다. <sup>27</sup>Al MAS 스펙트럼은 회전속도는 13 kHz, 90° 펄스, 지연 시간은 0.5 s 조건에서 5 mm 짜리 회전자를 사용하여 기록하였다. <sup>51</sup>V MAS 스펙트럼은 13 kHz로 회전시키면서 지연 시간은 1 s 이고, 공명 주파수는 104 MHz인 조건에서 기록하였다. <sup>51</sup>V의 기준 물질로 NaVO<sub>3</sub>(Aldrich)를 사용하였다.

외경은 3 mm이고 내경은 2 mm인 suprasil quartz tube에 시료를 채워 300 MHz 분광기(Jeol 모델 JES-FA)로 298 K와 77 K에서 EPR 스펙트럼을 기록하였다. 자기장은 gauss meter(Varian 모델 E-500)로 보정하였다. Microwave의 주파수는 주파수 측정기(Hewlett-Packard HP 5342A)로 측정하였다.

수화된 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48의 시료는 295 K에서 10<sup>-4</sup> Torr의 진공으로 15 h 동안 처리하였다. 소성 수화된 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48에서 바나듐의 산화 상태를 조사하기 위하여 EPR 스펙트럼을 그렸다. 수화된 시료를 295 K에서 673 K까지 온도를 높이며 가열한 후 건조한 산소 기체로 5 h 동안 산화 처리하였다. 이렇게 처리한 시료를 1분 동안 진공 처리하여 산소 기체를 제거하고, 873 K까지 온도를 높여 탈수한 후 295 K까지 식혀 진공을 유지한 상태로 밀봉하여 EPR 스펙트럼을 기록하였다. 미리 산소 기체로 처리한 시료는 673 K에서 1 min 동안 진공으로 뽑아 산소 기체를 제거하고 673 K에서 8 h 동안 1기압의 CO(Aldrich) 기체와 반응시켜 환원한 후 실온으로 식혀 진공 밀봉하였다.

Diffuse reflectance UV-Vis 스펙트럼은 60 mm 적분구가 부착된 분광기(Varian 모델 Cary 1C)로 그렸다. Suprasil window가 부착된 quartz cell에 분말 시료를 채워 흡광도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 합성 및 원소 함량 분석

합성한 MCM-48의 회절 패턴을 Fig. 1에 보였다. MCM-48에서는 2 $\theta$  = 2.1°인 곳에서 아주 큰 피크가 나타났다. 합성한 AIMCM-48과 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48에서도 비슷한 자리에서 회절 피크가 나타나 메조세공이 생성되었음을 보여준다. 선회절 반사각(2 $\theta$ )이 2~6°인 범위에서 X-선 회절 피크는 약하지만 8개로 분리되었다. 이 결과는 MCM-48에서 보고된 결과[12, 15]와 잘 일치하여 MCM-48이 합성되었다고 판단하였다. Xu 등[12]은 합성 겔에 알루미늄을 많이 첨가하면 구조가 약해져서 피크를 제대로 확인할 수 없음을 보고하였다. 알루미늄 도입으로 AIMCM-48의 피크도 조금 약해졌다. 바나듐이나 알루미늄을 도입하여 소성한 시료에서는 X-선 회절 피크가 낮은 각도로 이동한다. 소성하는 동안 실리콘이 서로 축합되어 MCM-48의 세공이 커짐을 보고하였다[12]. 이 논문에서도 같은 결과를 얻었다(Fig. 1).

합성한 AIMCM-48의 원소별 화학 조성은 EDX 방법으로 결정하였으며, Si/Al 비는 16이었다.

### 3-2. MAS NMR 분석

Fig. 2에 보인 <sup>27</sup>Al MAS NMR 스펙트럼에서는 정사면체와 정팔

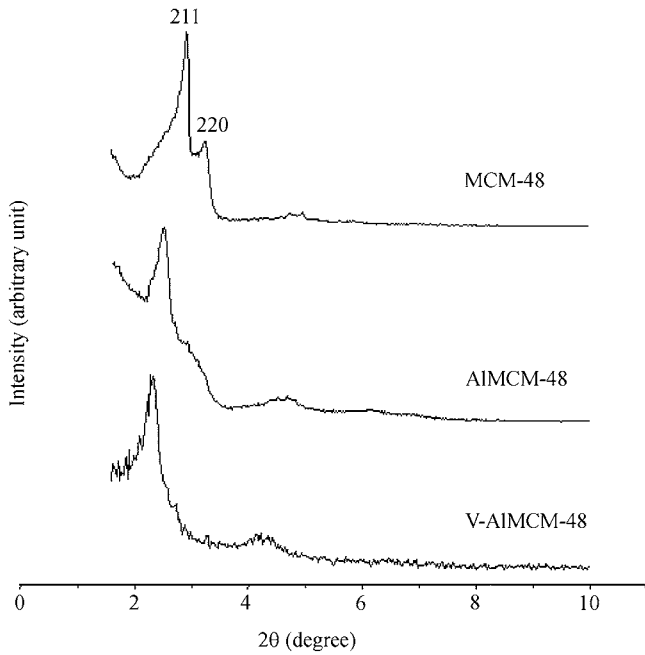


Fig. 1. XRD patterns of MCM-48, AIMCM-48 and V-AIMCM-48.

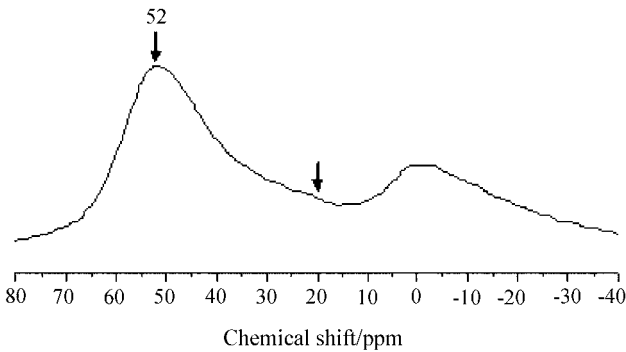


Fig. 2. MAS <sup>27</sup>Al NMR spectrum for calcined AIMCM-48 sample with Si/Al(16) followed by hydration.

면체 배위 상태의 알루미늄에 기인한 피크가 나타났다. 정사면체 피크로부터 알루미늄이 메조포러스 물질의 골격에 치환되었음을 확인할 수 있다. 0 ppm에서 나타난 알루미늄 피크는 정팔면체 배위 구조를 가진 알루미늄에서 나타난다. 873 K에서 소성할 때 정사면체 배위 구조의 골격을 이룬 알루미늄 일부가 골격에서 빠져나와 정팔

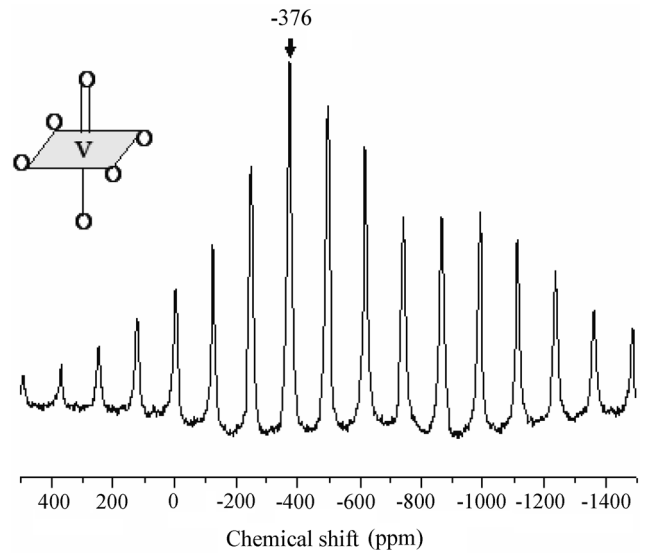


Fig. 3. <sup>51</sup>V MAS NMR spectrum calcined VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48 followed by hydration.

면체 상태로 배위 상태가 달라졌다. Ryoo 등[11]도 Si/Al = 15인 메조포러스 물질에서 유사한 현상을 관찰하였다. 약 20 ppm 근방에서 나타나는 아주 약한 shoulder는 오배위(penta-coordinate) 구조의 알루미늄에서 나타난다고 생각한다.

<sup>51</sup>V NMR 스펙트럼에서는 팔면체와 사면체 배위 구조의 바나듐을 잘 구별할 수 있다(Table 1). Fig. 3에는 완전히 수화된 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48의 <sup>51</sup>V MAS NMR 스펙트럼을 보였다. MCM-48 메조포러스 물질의 실리콘 원자를 치환한 바나듐에서는 350 ppm에서 피크가 한 개 나타난다. 화학적 이동이 350 ppm인 바나듐 피크는 찌그러진 팔면체 구조에 기인한다[8]. 수화된 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48에서도 V의 NMR 피크는 370 ppm에서도 한 개로 나타났다. 따라서 VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48에 들어 있는 바나듐은 찌그러진 팔면체 구조로 배위되어 있다고 추정할 수 있다.

수분에 노출되면 바나듐의 배위 구조가 달라진다. 즉 바나듐은 찌그러진 팔면체 리간드 장에 들어 있는 화학종의 특성을 갖는다. Zhang과 Pinnavaia[3]는 VAIMCM-48의 바나듐이 완전히 수화되면 변형된 팔면체 배위 구조로 존재한다. <sup>51</sup>V NMR MAS 스펙트럼에서는 VOCl<sub>3</sub> 기준 물질에 대해 530 ppm에서 흡수 피크가 한 개 나타난다.

Fig. 4는 calcined/hydrated VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48의 <sup>29</sup>Si MAS NMR 스펙트럼이다. MCM-48 내 Si(OSi)<sub>4</sub>의 Q<sub>4</sub>의 chemical shift는 TMS

Table 1. <sup>51</sup>V NMR parameters of various V(V) containing materials<sup>a</sup>

Compound	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	Coordination	Ref.
1 NaVO <sub>3</sub>	-360	-530	-840	distorted tetrahedral	8
2 NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	-370	-530	-830		8
0.05 molar V/SiO <sub>2</sub> (hydrated)	-250	-330	-1200		8
3 0.005 molar V/SiO <sub>2</sub>	-350	non detected.	non detected.	distorted octahedral	8
4 V/MCM-48/0.10 (hydrated)	-350	-350	-1200		8
5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-280	-280	-1250		8
6 VO <sup>2+</sup> -AIMCM-48 (hydrated)	-370	-370	-1250		tw

<sup>a</sup>d values in ppm expressed relative to VOCl<sub>3</sub>; tw; this work.

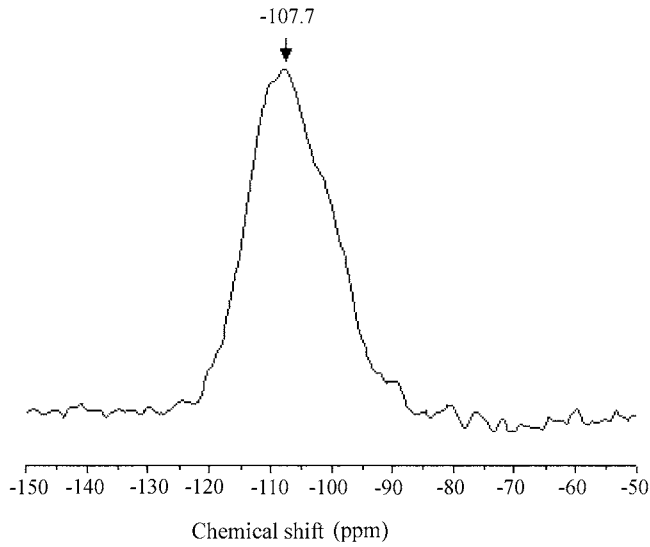


Fig. 4. <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum of calcined VO<sup>2+</sup>-MCM-48 followed by hydration.

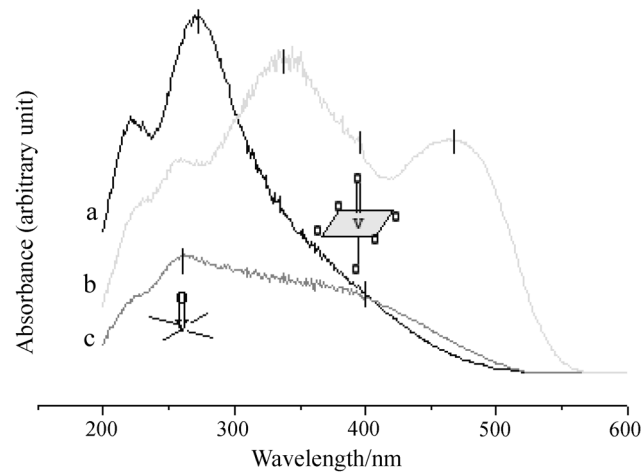


Fig. 5. Diffuse reflectance UV-VIS spectra of (a) VO<sup>2+</sup>-SAPO-5, (b) reference, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) VO<sup>2+</sup>-AlMCM-48.

를 외부 기준 물질로 하였을 때 -109 ppm에서 나타난다[13]. VO<sup>2+</sup>-AlMCM-48의 <sup>29</sup>Si MAS NMR 스펙트럼에서 Q<sub>4</sub> 피크가 -108 ppm에서 나타나 골격을 이루고 있음을 보여준다.

3-3. UV-Vis 분석

VO<sup>2+</sup>-AlMCM-48에 들어 있는 바나듐의 배위 구조를 알기 위하여 UV-Vis 영역의 DR 스펙트럼을 그렸다. Fig. 5에 스펙트럼을 보이고 바나듐의 배위 상태와 UV-Vis 흡수 봉우리 사이의 관계는 Table 2에 정리하였다. 탈수된 실리카 표면에 유사 사면체 화학종(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, Ti<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>)이 흡착되어 O<sub>3/2</sub> V=O 상태가 되면 330 nm 이하에서 폭이 넓은 CT 전이(O→M)가 관찰된다[8]. VO<sup>2+</sup>-SAPO-5와 VO<sup>2+</sup>-AlMCM-48에서는 모두 270 nm 흡수 띠가 나타나며, 이 흡수 띠는 π(b<sub>1</sub>) → b<sub>2</sub>(xy) 전이의 lower charge transfer에 해당한다. 410 nm에서도 이 흡수 띠가 나타난다. Morey 등[8]은 수화된 V/MCM/0.10

Table 2. UV-Vis patterns of various V(V) containing materials

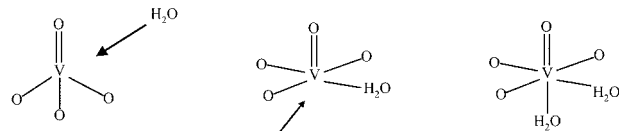
Compounds	Symmetry	O→M(CT) transition (nm)	Ref
K <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> , Ti <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Isolated distorted tetrahedral, VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	π(t <sub>1</sub> )→d(e), 330	8
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	polymeric distorted tetrahedral O <sub>2/2</sub> VO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	π(t <sub>2</sub> )→d(e), 260 π(t <sub>1</sub> )→d(e), 330	8 8
V/SiO <sub>2</sub> (hydrated)	distorted octahedral	450 (broad)	8
V/MCM-48/0.10 (hydrated)	distorted octahedral	440 (broad) π(e)→b <sub>2</sub> (xy), 402 π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 322 π(b <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 260	8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a</sup> (hydrated)	distorted octahedral	π(e)→b <sub>2</sub> (xy), 402 π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 322	8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b</sup>	distorted octahedral	460 (broad) 400 π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy) π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 330	tw
VO <sup>2+</sup> -MCM-48 (hydrated)	distorted octahedral	π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 400 π(b <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 270	tw
VO <sup>2+</sup> -SAPO-5 (hydrated)	distorted octahedral	π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 270 π(a <sub>1</sub> )→b <sub>2</sub> (xy), 400	tw

<sup>a</sup>reference V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diluted in BaSO<sub>4</sub> sample

<sup>b</sup>reference V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

tw; this work

시료에서 π(e) → b<sub>2</sub>(xy) 흡수 띠가 400 nm에서 나타나는데, 이는 찌그러진 팔면체 배위 구조인 O<sub>3/2</sub> V=O 화학종의 흡수 띠를 보고하였다. Morey는 물이 바나듐 금속 원자에 직접 배위하면 O<sub>3/2</sub> V=O가 배위수가 더 높은 화학종으로 바뀐다고 제안하였다. 이 실험 결과는 이 제안과 일치하며 바나듐은 두 분자의 물이 결합된 찌그러진 팔면체 팔면체 구조로 배위되어 있다고 생각한다.



Pseudotetrahedral (280nm) Square-pyramidal (400nm) Octahedral (400nm)

VO<sup>2+</sup>-AlMCM-48 시료들을 탈수하거나 환원하면 이들의 EPR 스펙트럼이 달라진다. 탈수 후, CO로 환원 처리한 후 충분히 수화하여 77 K에서 그린 바나듐(핵스핀<sup>51</sup>V I<sub>n</sub> = 7/2, 천연 존재비 99.8%)의 EPR 스펙트럼을 Fig. 6에 보였다. V(V) 이온은 extra-framework 자리에 위치한다. 소성한 후 수화된 시료에서는 바나듐이 거의 모두 V(V) 화학종으로 존재하여 EPR 신호(Fig. 6(c))가 매우 약하다. 873 K에서 탈수하면 V(V) 화학종이 환원되어 VO<sup>2+</sup>(한 개의 짝짓지 않은

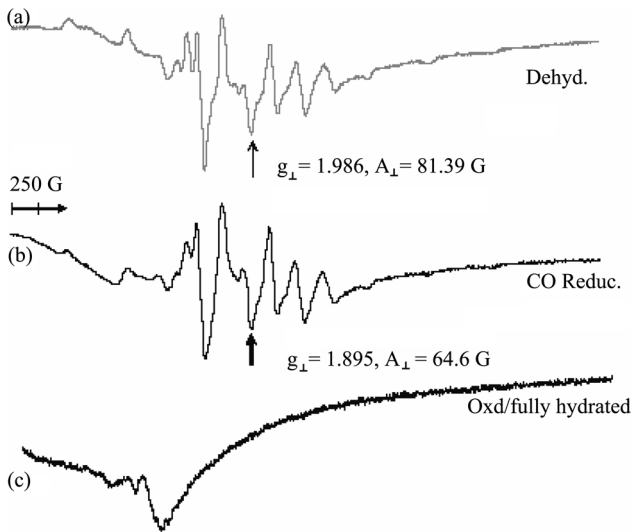


Fig. 6. EPR spectra at 77 K of (a) VO<sup>2+</sup>-AIMCM-48 after O<sub>2</sub> oxidation at 673 K for 5 h follow by dehydration at 873 K for 18 h, (b) after CO treatment at 673 K for 8 h of previously oxidized sample, and (c) after fully hydrated.

Table 3. EPR parameters of various vanadium species

Treatment	Ref	Species	$g_{  }$	$A_{  }^a$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}^a$
Photoreduction	4	VO <sup>2+</sup> in VAIMCM-48	1.92	195	2.00	65
Dehydrated	tw	VO <sup>2+</sup> in VO <sup>2+</sup> AIMCM-48	1.947	184	1.99	81
CO reduced	tw	VO <sup>2+</sup> in VO <sup>2+</sup> AIMCM-48	1.909	201	1.99	65
Dehydrated	1	VO <sup>2+</sup> in VAPO-5	1.908	189		

<sup>a</sup>Unit = Gauss, tw; this work

전자) 화학종이 되며, 이 화학종에서 8개의 선으로 된 두 개의 대칭 세트로 해석할 수 있는 스펙트럼이 나타난다(Fig. 6(a)). 문헌에 보고된 바나듐 화학종 VO<sup>2+</sup>의 EPR 관련 계수나 상수 값을 Table 3에 수록하였다. 탈수된 상태에서 얻은 스핀 hamiltonian parameter는  $g_{||}=1.947$ ,  $A_{||}=184.4$  G,  $g_{\perp}=1.986$ ,  $A_{\perp}=81.39$  G이다. 시료를 1기압의 CO로 673 K에서 8시간 동안 환원하면 상태가 달라져서 spin Hamiltonian parameter 값은  $g_{||}=1.909$ ,  $A_{||}=201.1$  G와  $g_{\perp}=1.985$ ,  $A_{||}=64.6$  G이다. 이들 g 값과 초미세 결합 상수의 값은 분자체에 들어 있는 사각 피라미드 배위 구조의 바나듐 VO<sup>2+</sup> 착물의 공통적인 특성이다. Chang 등[4]은 VMCM-48의 VO<sup>2+</sup> 화학종의 spin Hamiltonian 값은  $g_{||}=1.92$ ,  $A_{||}=195$  G와  $g_{\perp}=2.00$ ,  $A_{||}=65$  G 값이라고 보고하여 이 논문의 결과와 아주 비슷하다.

#### 4. 결 론

입방형 MCM-48 메조포러스 물질의 골격에 알루미늄이 사면체 배위 구조로 치환되는 현상은 <sup>27</sup>Al MAS NMR 스펙트럼과 XRD 회절 패턴으로부터 확인할 수 있었다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 AIMCM-48의 고체상 반응으로는 EPR로 확인할 수 있는 상자성 바나듐 이온 VO<sup>2+</sup>가 생성되지 않았다. 그러나 탈수하거나 CO로 환원하면 EPR로 탐지할 수 있는 상자성 화학종 VO<sup>2+</sup>가 생성되었다.  $g_{||}=1.909$  값을 갖는 바나듐 이온은 EPR, DR UV-Vis, 및 <sup>51</sup>V MAS NMR의

조사 결과로부터 유사 사면체 배위 구조를 갖는다고 추론되었으며, 물 분자가 두 개 배위되면 찌그러진 팔면체로 배위 구조가 달라진다.

#### 감 사

이 논문은 2006년도 창원대학교와 산자부 핵심기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며, 지원에 감사합니다.

#### 참고문헌

- Prakash, A. M. and Kevan, L., "Location and Adsorbate Interactions of Vanadium in VAPO-5 Molecular Sieves Studied by Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Spectroscopies," *J. Phys. Chem. B*, **103**(12), 2214-2222(1999).
- Back, G., Kim, Y., Cho, Y.-S., Lee Y.-I. and Lee, C. W., "Comparative Evaluation of Mn(II) Framework Substitution in MnAPSO-34 and Mn-Impregnated SAPO-34 Molecular Sieves Studied by Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Spectroscopy," *J. Kor. Mag. Res. Soc.*, **6**(1), 20-37 (2002).
- Zhang, W. and Pinnavaia, T. J., "Transition Metal Substituted Derivatives of Cubic MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves," *Catal. Lett.*, **38**, 261-265(1996).
- Chang, Z., Krishina, R. M., Xu, J., Koodali, R. and Kevan, L., "Photooxidation of Alkylphenothiazines in SiMCM-48, AIMCM-48 and VMCM-48 Mesoporous Molecular Sieves," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1699-1704(2001).
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 710-712 (1992).
- Yoon, S. B., Kim, J. Y. and Yu, J.-S., "Synthesis of Highly Ordered Nanoporous Carbon Molecular Sieves from Silylated MCM-48 Using Divinylbenzene as Precursor," *Chem. Commun.*, 559-560 (2001).
- Xu, W., Andin, M., Zakia S. and Akins, D. L., "Aggregation of Thionine within AIMCM-48," *J. Phys. Chem. B*, **108**(18), 5588-5593(2004).
- Morey, M., Davidson, A., Eckert, H. and Stucky, G., "Pseudotetrahedral O<sub>3/2</sub> V=O Centers Immobilized on the Walls of a Mesoporous, Cubic MCM-48 Support: Preparation, Characterization, and Reactivity toward Water as Investigated by <sup>51</sup>V NMR and UV-vis Spectroscopies," *Chem. Mater.*, **8**(2), 486-492 (1996).
- Hartmann, M., Racouchot, S. and Bichof, C., "Characterization of Copper and Zinc Containing MCM-41 and MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves by Temperature Programmed Reduction and Carbon Monoxide Adsorption," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 309-320(1999).
- Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W. and Kevan, L., "Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves," *Chem. Mater.*, **11**(6), 1621-1627(1999).
- Ryoo, R., Joo, S. H. and Kim, J. M., "Energetically Favored Formation of MCM-48 from Cationic-Neutral Surfactant Mixtures," *J. Phys. Chem. B*, **103**(35), 7435-7440(1999).

12. Xu, J., Luan, Z., Martin, H. and Kevan, L., "Synthesis and Characterization of Mn-Containing Cubic Mesoporous MCM-48 and AlMCM-48 Molecular Sieve;" *Chem. Mater.*, **11**(10), 2928-2936(1999).
13. Xu, J., Luan, Z., He, H., Zhou, W. and Kevan, L., "A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve;" *Chem. Mater.*, **10**(11), 3690-3698(1998).
14. Back, G., Park, S.-G. and Lee, C. W., "The Study on Location and Adsorbate Interaction for Vanadium Species in VO<sup>2+</sup>-SAPO-5 by Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Spectroscopies;" *J. Kor. Mag. Res. Soc.*, **9**(2), 138-154(2005).
15. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Lenowicz, M. E., Kresgo, 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).