

## 계면활성제 타입의 구조유도체를 이용해 합성된 위계다공성 MFI 제올라이트의 산 세기 특성에 관한 연구

조강희<sup>1</sup> · 김정철<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>인하대학교 화학공학과

<sup>2</sup>한밭대학교 화학생명공학과

(2024년 05월 06일 접수, 2024년 06월 06일 수정, 2024년 06월 06일 채택)

## Investigation of Acid Strength of Hierarchically Structured MFI Zeolites Synthesized by Surfactant-type Structure-directing Agents

Kanghee Cho<sup>1</sup>, Jeong-Chul Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon, Republic of Korea

(Received May 06, 2024, Revised June 06, 2024; Accepted June 06, 2024)

**요약:** 본 연구에서는, 계면활성제 구조유도체를 이용해 합성된 제올라이트에 존재하는 산점의 세기 특성을 분석하였다. 이를 위해, 4급 암모늄 분자가 존재하는 계면활성제를 기공 구조 유도체로 이용하여 미세기공과 메조기공이 동시에 존재하는 제올라이트를 합성하였다. 이 때, 계면활성제의 암모늄 부분은 MFI 제올라이트 미세기공 골격을 유도하고, 동시에 거대 마이셀을 생성하여, 추후 소성과정을 통해 메조기공 구조체를 형성한다. 이 제올라이트에 크기가 다른 탐침분자인 피리딘과 2,6-다이테르티부틸피리딘을 각각 흡착시키고 승온 탈착법을 거치며 푸리에 변환 적외선 분광기를 이용하여 분석하였다. 그 결과, 제올라이트의 미세기공 내부뿐 아니라 메조기공 외부 표면에 강한 산점이 형성되어 있음을 확인하였다. 제올라이트 외부 표면에 강한 산세기의 활성점이 형성된 것은 계면활성제 구조유도체에 의해 형성된 위계다공성 구조적 특성에 기인한다. 본 연구 결과를 통해, 제올라이트의 표면 산 특성을 다양한 촉매화학 반응에 응용할 수 있을 것으로 기대한다.

**Abstract:** This study analyzes the acid properties of zeolites synthesized through the use of surfactant-based structure-directing agents. To achieve this, zeolites possessing both micropores and mesopores were synthesized using surfactants containing multiple quaternary ammonium molecules. Those surfactants form mesoscale micelles to be mesopores after calcination, while the ammonium moieties direct zeolitic microporous structure. These hierarchical zeolites were then subjected to adsorption of different probe molecules, pyridine, and 2,6-di-tert-butylpyridine, followed by thermal desorption and analysis using FT-IR spectroscopy. The results reveal that unlike conventional zeolites consisting solely of micropores, the hierarchical zeolites exhibit strong acidity not only within the micropores but also on the external surface of the mesopores. This observation suggests the formation of strong acid sites attributed to the hierarchical porous structure induced by surfactant-type structure-directing agents. Consequently, these findings imply potential applications in various catalytic chemical reactions leveraging the surface acidity of zeolites.

**Keywords:** Surfactant-type structure-directing agent, Zeolite, Hierarchical, Acidity, FT-IR

<sup>†</sup> Corresponding author: Jeong-Chul Kim (jeongchul@hanbat.ac.kr)

## 1. 서론

제올라이트는 1 nm 이하의 미세기공을 무수히 가지는 결정성 다공성 물질이다[1]. 제올라이트에는 골격을 이루는 실리카 결정 내부에 일부 존재하는 알루미늄 원자로 인하여 브론스테드 및 루이스 산점이 존재한다[2]. 제올라이트 내부의 산점은 황산에 비해 정도로 강한 산도를 가지고 있어 화학반응을 일으키는 활성점으로 작용할 수 있다[3]. 더불어, 제올라이트는 미세기공 구조로 인한 형상 선택성, 손쉬운 재생능력 등의 특성을 가지고 있어 현재 석유화학, 오일 정제 공정 및 정밀 화학 합성 분야에서 촉매 물질로 두루 사용되고 있다[4].

촉매로 사용되는 제올라이트는 일반적으로 마이크로미터 크기의 결정체 형태로 수열합성 조건에서 합성된다[5]. 합성된 제올라이트 물질 내부의 미세기공은 그 크기가 분자가 겨우 통과할 정도로 매우 작아 분자의 이동 및 확산에 종종 어려움을 겪는다[6]. 이러한 분자 확산 제한은 제올라이트 물질을 화학반응에 촉매로 활용 시 결정 바깥쪽 영역 일부만을 기능하게 한다. 또한, 작은 결정 크기에도 불구하고 제올라이트 결정의 외부 표면은 내부 미세기공에 의한 표면적에 비해 무시할 수 있을 정도로 좁다. 그로 인해, 미세기공보다 큰 분자는 제올라이트 촉매의 미세기공 내부에 존재하는 활성점에 접근이 불가능하여 화학반응이 일어나지 않는다는 문제를 가지고 있다. 그래서, 현재까지 알려진 제올라이트 종류 중 보통의 미세기공 크기에 비해 다소 큰 미세기공을 가지는 제올라이트가 큰 분자를 이용한 화학반응의 촉매로 선택되기도 하지만, 여전히 제한적인 사용성을 가지고 있다[7]. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 기공의 크기가 2 nm에서 50 nm에 달하는 메조기공을 가진 메조다공성 물질을 촉매로 사용하기도 한다[8]. 메조다공성 물질의 메조기공은 주요 촉매화학반응에 사용되는 거대 분자에 비해서 충분한 넓은 크기를 가지고 있어 분자의 확산 및 접근성 측면에서 크게 이점을 가진다. 하지만, 메조다공성 물질의 비정질 결정구조는 골격 내 산성 활성점을 형성시키지 못하여 화학반응에서의 촉매 활용성을 저하시킨다. 이러한 이유로, 촉매 물질 내부에 미세기공과 메조기공이 함께 형성된 위계다공성 구조를 가지면서 이와 동시에 결정성 골격 구조에 인한 산성 활성점이 포함된 첨단 촉매물질 개발의 필요성이 대두되었다.

최근, 결정성 제올라이트 물질 내부에 미세기공과 메조기공을 동시에 형성시키는 새로운 합성법에 관한 연구결과가 발표되었다[9,10]. 발표된 결과에 따르면, 제올라이트 합성 조성에 4급 암모늄기가 여러 개 존재하는 체인 형태의 계면활성제 분자를 첨가하면 해당 분자가 제올라이트 기공 구조 유도체로 작용한다[11]. 이 합성법을 이용하면, 계면활성제의 분자 구조, 사용하는 합성 원료의 종류와 조

성에 따라 다양한 결정성 미세기공 구조(예를 들어, MFI, beta, MTW 등)와 메조기공 구조(예를 들어, 나노시트, 나노스펀지, 무정형 등)를 동시에 가지는 제올라이트의 합성이 가능하다[12]. 이렇게 합성된 제올라이트 물질은 메탄올 전환을 통한 탄화수소 생성 반응, 프리델-크래프트 알킬화 및 아실화 반응, 페크만 축합 반응, 크래킹 반응 통한 납사 전환 반응에서 뛰어난 촉매 반응성, 생성물 선택성, 그리고 촉매수명을 보였다[13-17]. 이러한 결과는 촉매로 사용된 제올라이트에 대한 다양한 물질 특성 분석을 통하여 제올라이트 결정 내부의 위계다공성 구조로 인한 활발한 분자 확산 효과에 기인하는 것으로 제안되었다[18]. 또한, 촉매에 대한 정량적 산점 분석 방법(예를 들어, 암모니아 승온탈착법, 탐침분자를 이용한 푸리에 변환 적외선 분광법 및 고체 핵자기 공명 분광법 등)을 통하여 제올라이트에 형성된 다량의 산점이 화학반응에서 활성점으로 작용될 수 있다고 보고되었다[17,19,20]. 하지만, 정성적 산점 분석 방법을 통한 제올라이트 산점의 산성도에 관한 정보는 제한적으로 알려져 있어 추가적인 분석이 요구되고 있다.

본 연구에서는, 계면활성제 형태의 구조유도체를 이용하여 위계다공성 MFI 제올라이트를 합성하고 이 물질에 형성된 산점의 산성도를 분석하였다. 구체적으로 크기가 다른 탐침분자인 피리딘과 2,6-다이테르부틸피리딘을 각각 제올라이트에 흡착시킨 후 승온 탈착법을 수행하며 푸리에 변환 적외선 분광 분석을 실시하였다. 그 결과, 위계다공성 MFI 제올라이트의 미세기공 내부에 강한 산성도를 가지는 산점이 형성되어 있음을 확인하였다. 또한, 위계다공성 제올라이트의 메조기공 외부 표면에도 강한 산점이 측정되었다. 이러한 결과를 결정 내부에 미세기공만을 가지고 일반적인 제올라이트의 산점 분석 결과와 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 위계다공성 MFI 제올라이트의 합성

위계다공성 제올라이트는 계면활성제 형태의  $[C_{18}H_{37}-N(CH_3)_2-C_6H_{12}-N(CH_3)_2-C_6H_{13}]Br_2$  (" $C_{18-6-6}$ "로 표기) 분자를 제올라이트 기공구조 유도체로 사용하고 수열합성 방법을 이용하여 합성하였다[21]. 제올라이트 합성에 사용한 4급 암모늄이 포함된 계면활성제  $C_{18-6-6}$  분자는 아민 분자의 알킬레이션 반응을 통해 실험실에서 합성 및 정제하였고 1H 고체 핵자기 공명 분광 분석으로 순도를 검증하였다. 첫 번째로 적당량의 황산알루미늄( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , 98%)을 증류수에 녹여 준비하였다. 이 용액을 계면활성제  $C_{18-6-6}$  분자와 수산화소듐의 수용액에 드롭방식으로 첨가하고 1시간 동안 상온에서 교반하였다. 그리고 나서, 물 유리( $SiO_2=29$  wt%,  $Si/Na=1.75$ ) 수용액을 준비하여 같은 방

법으로 첨가하였다. 333K에서 2시간 동안 교반한 후에, 상용 MFI 제올라이트(CBV 8014, Si/Al=40)를 전체 실리카 소스의 5 wt%에 해당하는 양만큼 제올라이트 결정 성장의 시드로 작용할 수 있도록 첨가하였다. 최종 합성 조성은 몰 비율로 7.5 C<sub>18-6-6</sub>/ 5000 H<sub>2</sub>O/ 30 Na<sub>2</sub>O/ 100 SiO<sub>2</sub>/ 21 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 이때 n=1, 2, 혹은 4만큼 사용되었다. 합성 켈은 333K에서 6시간 추가 교반한 후에 테플론-라인드 오토클레이브 형태의 수열합성 장치를 이용하여 150°C 2.5일 동안 가열되었다. 합성과정을 통해 결정화된 고체 생성물은 필터, 증류수를 이용한 세척 및 373K에서 12시간 이상 건조 과정을 거쳐 회수하였다. 회수된 제올라이트 시료는 823K, 공기 분위기에서 소성하여 계면활성제 형태의 기공구조 유도체를 제거하였다. 소성한 제올라이트를 1 M 질산암모늄 수용액을 이용하여 암모늄 양이온으로 이온교환을 실시한 후, 823K에서 다시 공기 소성하여 암모늄 양이온을 수소 양이온으로 전환하였다.

## 2.2. 미세다공성 MFI 제올라이트의 합성

미세다공성 제올라이트는 수산화테트라프로필암모늄 (TPAOH, 10 wt%) 분자를 구조유도체로 이용하는 합성법을 이용하여 준비하였다[21]. 황산알루미늄과 TPAOH 분자를 물에 녹인 후, 테트라에틸 규산염 광물을 추가하여 교반하였다. 합성 조성은 30 TPAOH/ 6000 H<sub>2</sub>O/ 100 SiO<sub>2</sub>/ 3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 이때 n=1, 2, 혹은 4만큼 사용되었다. 이 혼합물을 수열합성장치를 이용하여 443K 3일간 가열하였다. 제올라이트 생성물을 2.1절의 위계다공성 제올라이트와 같이 필터, 세척, 건조 과정을 거쳐 수득하고 수소 양이온이 존재하도록 하였다.

## 2.3. 제올라이트 시료의 물성 분석

제올라이트 시료의 결정성 분석을 위하여 분말 X-선 회절 패턴은 Cu K $\alpha$  방사선(30 kV, 40 mA)을 사용하여 Rigaku Multiflex 회절기로 측정하였다. 질소 흡착 등온선은 Micromeritics Tristar II 장비를 사용하여 액체 아르곤 온도(87K)에서 측정하였다. Si/Al 비율은 PerkinElmer사의 OPTIMA 4300 DV 장비를 사용하여 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광법을 통해 결정하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 금속 코팅 없이 1 kV(감속 전압: 3.0 kV)에서 작동하는 Verios SEM 현미경으로 촬영하였다. 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 작동 전압이 300 kV인 Titan ETEM G2 현미경을 이용하여 측정하였다.

## 2.4. FT-IR을 이용한 산점 분석

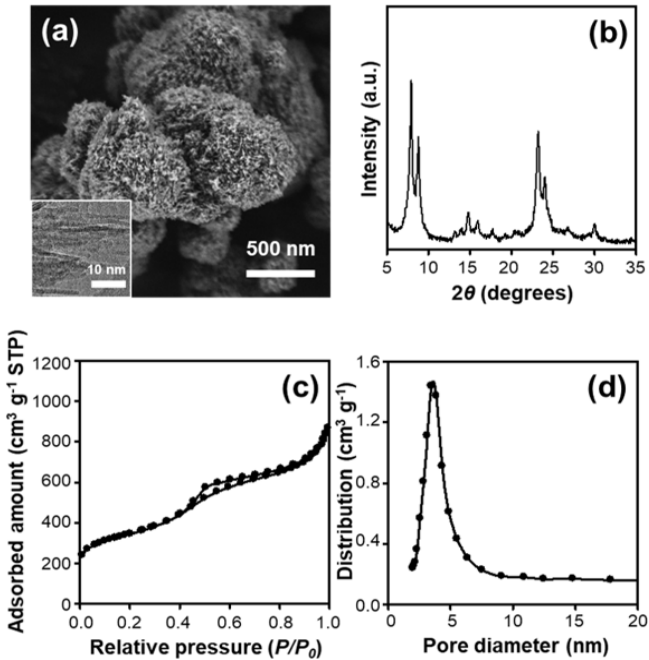
제올라이트 시료에 피리딘 분자를 흡착시켜 브론스테드 및 루이스 산점의 농도를 푸리에 변환 적외선 분광계(JASCO FTIR-6100)를 이용하여 측정하였다[15]. 푸리에 변환 적외선 분광 분석 측정 전, 제올라이트 시료를 자체-

지지형 웨이퍼 형태의 펠렛으로 준비하였다. 이 펠렛을 실험실에서 제작한 유리초자 셀에 넣어 673K에서 4시간 동안 진공조건에서 탈가스화하였다. 셀 내부 온도를 423K까지 냉각한 후, 피리딘 분자를 탈가스된 펠렛 시료에 30분 동안 노출시켜 흡착시켰다. 그런 다음, 펠렛 시료를 423K부터 723K까지 50K씩 승온시키며 각 온도에서 1시간 동안 진공조건에서 탈착시키며 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼을 측정하였다. 브론스테드 및 루이스 산점의 농도는 1454 cm<sup>-1</sup>에서의 적분 면적(루이스 산성 부위) 및 1545 cm<sup>-1</sup>에서의 적분 면적(브론스테드 산성 부위)을 계산하여 평가하였다. 브론스테드 및 루이스 산성 부위의 적분 면적 계산에는 흡수 계수  $\epsilon(B)=1.67 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ 와  $\epsilon(L)=2.22 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ 를 각각 사용하였다[22]. 이에 더하여, 제올라이트 시료에 2,6-다이테르트부틸피리딘 분자를 흡착시켜 산점의 위치에 따른 산성도를 측정하였다. 2,6다이테르트부틸피리딘 분자의 흡착 및 탈착은 모두 423K에서 실시하였다.

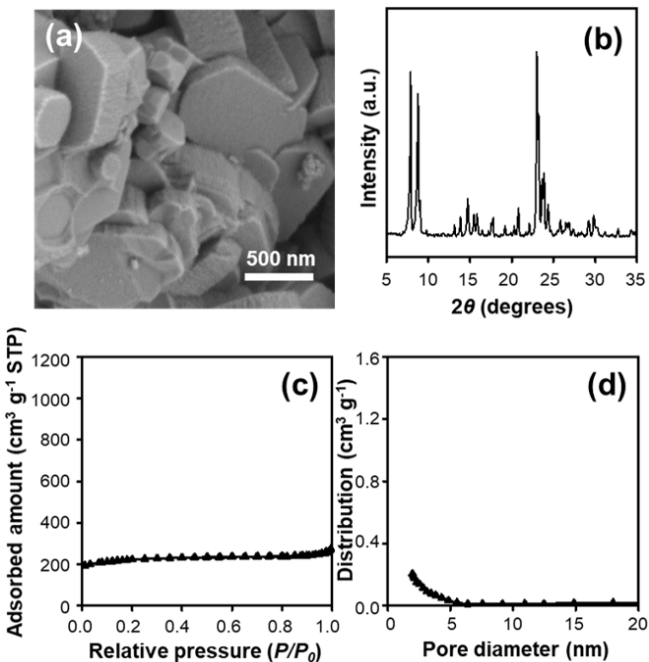
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 계면활성제 구조유도체를 이용해 합성한 제올라이트의 물질 특성

Fig. 1은 계면활성제 C<sub>18-6-6</sub>분자를 구조유도체로 이용하여 합성한 제올라이트의 대표적인 주사 전자 현미경 이미지, 투과 전자 현미경 이미지, X-선 회절 패턴, 질소흡착 결과를 보여준다. 전자 현미경 분석 결과에 따르면, 합성된 제올라이트는 전체적인 결정의 모양이 스폰지와 유사한 나노형상을 보인다. 이러한 제올라이트 나노스폰지의 개별 골격은 판상형의 시드로 구성되어 있다. 제올라이트 나노시트는 결정 *b*-축을 따라 매우 균일한 2.5 nm 크기의 두께를 가지며, 병렬 형태로 배열되어 있다. 각각의 나노시트 제올라이트 입자는 주변과 서로 지지하며 결정성 기둥을 형성하여 3차원적인 네트워크 구조를 이루고 있다. X-선 회절 패턴 분석을 통해 나노형상 제올라이트는 결정성 MFI제올라이트 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 나노 결정성 제올라이트는  $2\theta = 5^\circ$  이상의 고각 영역에서 MFI 제올라이트 구조에 해당하는 특징적인 브래그 반사를 나타내었다. 전자현미경 및 X-선 회절 분석을 통해, 제올라이트 시료에는 나노미터 크기의 시트 형태 제올라이트를 제외한 비정질 입자, 마이크로미터 크기의 거대 제올라이트 입자 혹은 기타 불순물 형성되지 않았음을 검증하였다. 질소흡착 분석 결과, 제올라이트에 미세기공과 더불어 4 nm 크기의 매우 균일 메조기공이 존재하고 있었다. 이렇게 미세기공과 메조기공이 동시에 존재하는 제올라이트 시료는 위계다공성 제올라이트라 불린다. 이러한 위계다공성 구조로 인해, 나노시트 제올라이트는 넓은 비표면적(550 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)과 큰 기공 부피(0.61 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)를 가지고 있다. 이러한 분석 결과는 계면활성제를 제올라이트 기공 구



**Figure 1.** Hierarchical MFI zeolite synthesized using  $C_{18-6-6}$  surfactant as a zeolite-structure directing agent: (a) SEM and TEM images, (b) XRD pattern, (c)  $N_2$  sorption isotherm, and (e) BJH pore size distribution corresponding to the adsorption branch.



**Figure 2.** Microporous MFI zeolite synthesized using TPAOH: (a) SEM image, (b) XRD pattern, (c)  $N_2$  sorption isotherm, and (e) BJH pore size distribution corresponding to the adsorption branch.

조 유도체로 이용하는 합성법에 의해 보고된 MFI 제올라이트의 물질 특성과 일치하였다[12].

계면활성제 타입의 구조유도체를 이용해 준비된 위계 다공성 제올라이트와는 다르게, 일반적으로 기공 구조 유도체로 사용되는 TPAOH 분자를 이용하는 수열 합성법에 의해 얻어진 MFI 제올라이트는 거대 결정 형상을 나타내었다(Fig. 2). 이러한 제올라이트 거대 입자는 각각의 면이 매끄럽게 형성되어 있으며, 결정의 크기가 약 500 nm에서 1  $\mu\text{m}$ 에 달하였다. 마이크로미터 크기의 결정 형태로 인해, 제올라이트는 기공 구조가 오직 미세기공으로만 구성되어 있다. 이 미세다공성 MFI 제올라이트는 앞서 살펴본 위계 다공성 MFI제올라이트에 비해 매우 좁은 외부 표면적 ( $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )과 기공 부피( $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )를 가지고 있다.

### 3.2. 계면활성제에 의해 합성된 위계다공성 제올라이트의 산성도 특성

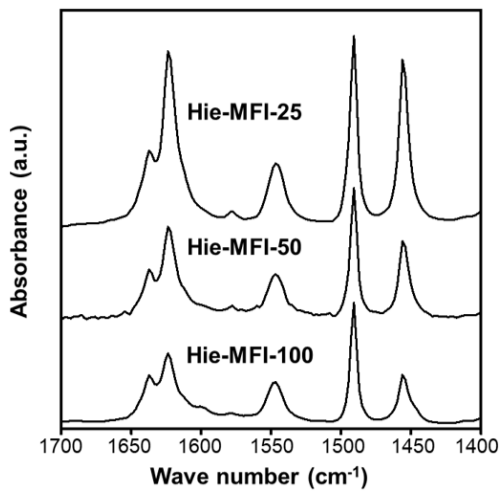
위계다공성 MFI제올라이트 시료의 산성 특성을 분석하기 위하여 알루미늄 함량이 다른 3가지 시료를 준비하였다. 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광법을 통해, 준비된 제올라이트 시료의 Si/Al 비율은 25, 50, 100으로 측정되었다. 각 시료를 Hie-MFI-25, Hie-MFI-50, Hie-MFI-100이라 명명하였다. 이렇게 준비된 3가지 위계다공성 MFI제올라이트 시료의 산성도를 푸리에 변환 적외선 분광 분석을 이용하여 측정하였다. 푸리에 변환 적외선 분광 분석전에, MFI제올라이트 시료에 탐침물질로 두 종류의 피리딘 분자를 흡착시켰다. 운동지름이 0.5 nm인 피리딘 분자는 MFI 제올라이트 시료의 미세기공(10개의 링,  $0.51 \times 0.55$  and  $0.53 \times 0.55 \text{ nm}$ ) 입구를 손쉽게 통과하여 시료 내·외부에 존재하는 모든 산점에 화학적으로 흡착할 수 있다[23]. 운동지름이 0.8 nm인 2,6-다이테르티부틸피리딘 분자는 크기가 거대하여 MFI 제올라이트 시료의 미세기공 입구를 통과할 수 없어 시료 외부 표면에만 존재하는 산점에 선택적으로 흡착된다[24].

Fig. 3은 피리딘 분자를 흡착시킨 후 423K에서 탈착시킨 제올라이트 시료의 적외선 분광 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼 내  $1455 \text{ cm}^{-1}$  과  $1545 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 각각 피리딘 분자와 제올라이트 사이의 상호작용에 의한 루이스 산점과 브론스테드 산점에 해당한다[23]. 위계다공성 제올라이트 시료의 브론스테드와 루이스 산점의 양은 Hie-MFI-25 ( $0.240 \text{ mmol g}^{-1}$ ) > Hie-MFI-50 ( $0.155$ ) > Hie-MFI-100 ( $0.118$ )의 순서대로 많이 분포하는 것으로 측정되었다. 이러한 결과는 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광법을 통해 확인한 제올라이트 시료 내 알루미늄 함량 경향성과 일치한다. 문헌에 따르면, 제올라이트 실리카 결정 구조내에 4면체 형태로 결합되어 위치하고 있는 알루미늄은 산성도를 가지는 활성점으로 작용한다[3]. Fig. 4는 미세다공성 제올라이트 시료들의 적외선 분광 스펙트럼을 보여준다.

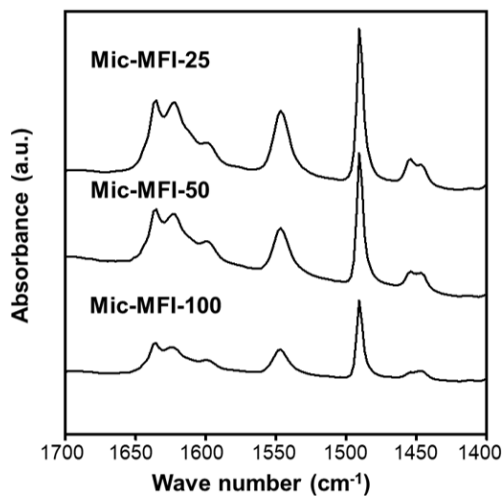
분석에 사용된 각 시료를 Mic-MFI-25, Mic-MFI-50, Mic-MFI-100이라 명명하였다. 미세다공성 제올라이트 역시 위계다공성 제올라이트와 같이 알루미늄 함량이 증가함에 따라서 총 산점의 개수가 증가하였다. 하지만, 두 시료의 루이스 산점과 브론스테드 산점의 비율은 큰 차이를 보인다. Fig. 5에 두 시료의 산 종류 비율 차이를 표시하였다. 위계다공성 시료의 경우, 루이스 산점과 브론스테드 산점의 비율이 0.5~1.1 사이로 계산되어 제올라이트 결정 내에 두 산점이 비슷한 비율로 존재함을 알 수 있다. 반면, 미세다공성 시료는 루이스 산점과 브론스테드 산점의 비율이 0.13~0.16 사이로 측정되어 제올라이트 결정 내에 대부분

브론스테드 산점이 존재함을 확인할 수 있었다.

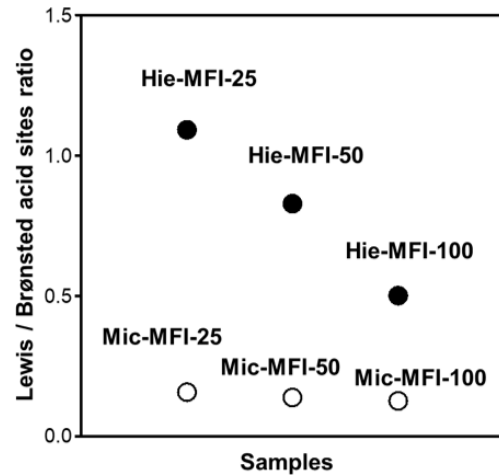
제올라이트 산점의 산 세기를 알아보기 위하여, 앞서 피리딘 분자를 흡착시킨 시료를 승온탈착법을 거치며 푸리에 변환 적외선 분광 분석을 추가적으로 실시하였다. Figs. 5와 6에는 각각 위계다공성 제올라이트와 미세다공성 제올라이트의 피리딘 분자 흡착 후 탈착 온도를 423~723K까지



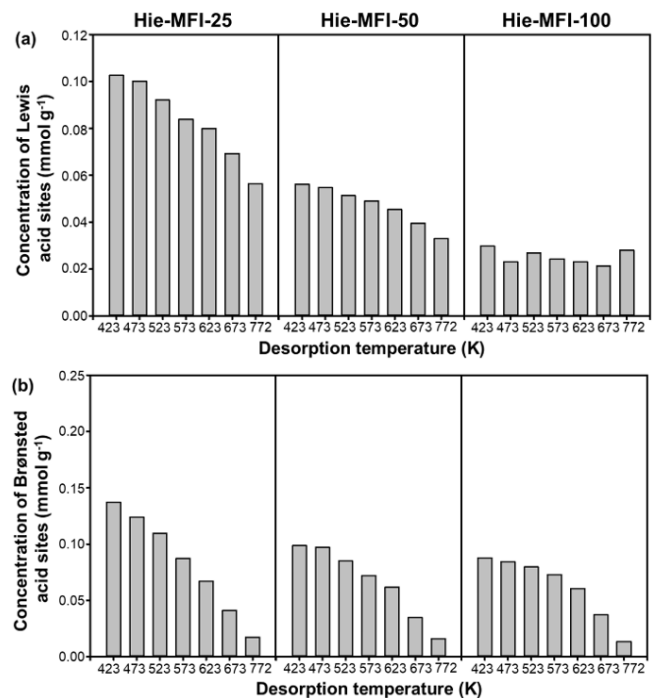
**Figure 3.** Pyridine FT-IR spectra of Hierarchical MFI zeolites with different Al contents (Si/Al=25~100) after 1 h desorption at 423K.



**Figure 4.** Pyridine FT-IR spectra of Microporous MFI zeolites with different Al contents (Si/Al=25~100) after 1 h desorption at 423K.



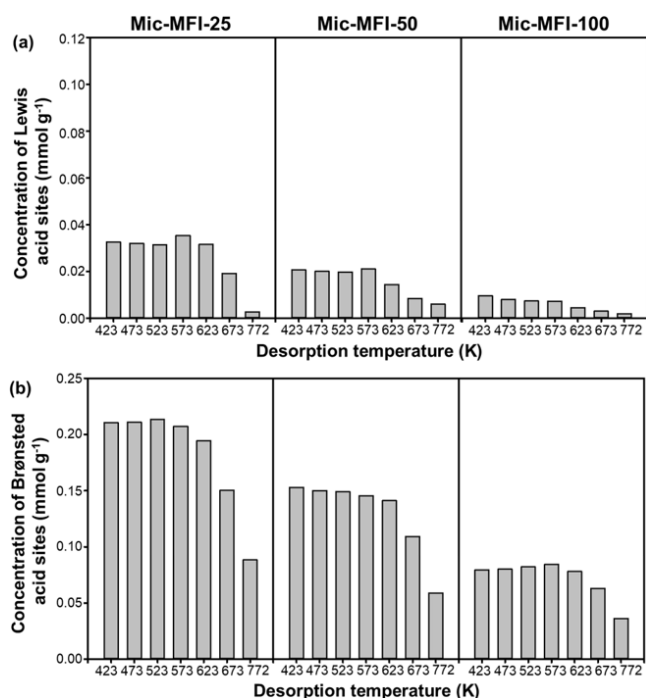
**Figure 5.** Lewis/Brønsted acid sites ratios of Hierarchical and Microporous MFI zeolite samples derived from the FT-IR spectra.



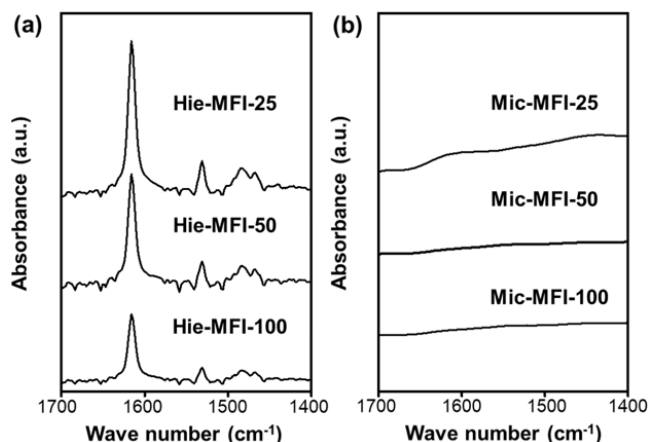
**Figure 6.** Concentrations of (a) Lewis and (b) Brønsted acid sites of Hierarchical MFI zeolites samples as a function of pyridine desorption temperature.

바꿀 때의 루이스 산점과 브론스테드 산점의 변화를 그래프로 표시하였다. 각 시료의 루이스 산점과 브론스테드 산점은 각각의 적외선 분광 분석 스펙트럼 측정 결과를 계산한 결과이다. 그래프에 따르면, 두 시료 모두 공통적으로 탈착 온도가 증가함에 따라서 루이스 산점과 브론스테드 산점의 양이 줄어드는 모습을 보인다. 그 중, 423K와 673K에서 두 제올라이트 시료의 루이스 산점과 브론스테드 산점의 변화량을 살펴보았다. 승온 탈착 실험에도 불구하고, 위계다공성 제올라이트 시료는 루이스 산점은 약 68~71%, 브론스테드 산점은 약 30~42%가 측정되었다. 반면, 미세다공성 제올라이트 시료는 루이스 산점은 31~59%, 브론스테드 산점은 71~79%가 검출되었다. 위계다공성 제올라이트 시료는 미세다공성 제올라이트에 비하여 상대적으로 강한 세기의 루이스 산점이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한, 브론스테드 산점의 경우에도 미세다공성 제올라이트에 비해서는 적지만, 약 0.035~0.041 mmol g<sup>-1</sup>의 양에 해당하는 강한 산성도를 가지는 활성점을 가지고 있음을 확인하였다. 문헌에 따르면 계면활성제 타입의 제올라이트 기공 구조 유도체를 사용하여 합성한 MFI제올라이트 촉매에 존재하는 강한 브론스테드 산점은 데칼린 분자의 크래킹 반응을 촉진할 수 있다고 한다[17].

Fig. 7에는 제올라이트 산점 특성 분석을 위한 탐침 분자로 2,6-다이티르부틸피리딘 분자를 423K에서 흡착시키고



**Figure 7.** Concentrations of (a) Lewis and (b) Brønsted acid sites of Microporous MFI zeolites samples as a function of pyridine desorption temperature.



**Figure 8.** 2,6-di-tert-butyl-pyridine FT-IR spectra of (a) Hierarchical and (b) Microporous MFI zeolites with different Al contents (Si/Al=25~100) after 1 h desorption at 423K.

같은 온도에서 탈착시킨 후 측정된 적외선 분광 스펙트럼을 보여준다. 3가지 위계다공성 제올라이트 시료 모두에는 브론스테드 산점에 해당하는 1545 cm<sup>-1</sup> 피크가 분명하게 검출되었다. 그 양은 각각 0.020(Hie-MFI-100), 0.040(Hie-MFI-25), 0.045(Hie-MFI-25)이다. 반면, 미세다공성 제올라이트에서는 브론스테드 산점에 해당하는 피크가 전혀 검출되지 않았다. 이를 통해, 미세다공성 제올라이트와는 다르게, 위계다공성 제올라이트에는 결정 외부 표면에 상당량의 브론스테드 산점이 존재하는 것을 탐침 분자를 이용한 푸리에 변환 적외선 분광 분석을 통해 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 위계다공성 제올라이트의 질소흡착 분석을 통해 확인한 넓은 메조기공 부피와 표면적 결과에 기인한다.

## 4. 결론

본 연구에서는 계면활성제 형태의 [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]Br<sub>2</sub> 분자를 제올라이트 기공 구조 유도체로 활용하여 합성한 위계다공성 제올라이트의 산점 특성(농도, 위치, 세기)을 분석하였다. 탐침분자를 이용한 푸리에 변환 적외선 분광 분석법을 이용하여, 위계다공성 제올라이트에는 강한 루이스 산점과 브론스테드 산점이 미세기공 내부와 메조기공 표면에 존재하고 있음을 확인하였다. 본 연구를 통해 확인한, 위계다공성 제올라이트의 강한 산성 활성점을 각종 석유화학 분야의 거대분자 전환 반응에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

## References

1. A. Corma, *J. Catal.*, **216**, 298 (2003).

2. H. Xu, P. Wu, *Natl. Sci. Rev.*, **9**, nwac045 (2022).
3. A. Palčić, V. Valtchev, *Appl. Catal. A Gen.*, **606**, 117795 (2020).
4. Y. Li, J. Yu, *Nat. Rev. Mater.*, **6**, 1156 (2021).
5. C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003) 663-702.
6. Y. Li, H. Wang, M. Dong, J. Li, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, *RSC Adv.*, **5**, 66301 (2015).
7. Z.R. Gao, H. Yu, F.-J. Chen, A. Mayoral, Z. Niu, Z. Niu, X. Li, H. Deng, C. Márquez-Álvarez, H. He, S. Xu, Y. Zhou, J. Xu, H. Xu, W. Fan, S.R.G. Balestra, C. Ma, J. Hao, J. Li, P. Wu, J. Yu, M.A. *Nature*, **628**, 99 (2024).
8. R. Ryoo, *Nature*, **575**, 40 (2019).
9. M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
10. K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R.J. Messinger, B.F. Chmelka, R. Ryoo, *Science*, **333**, 328 (2011).
11. W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **23**, 5131 (2011).
12. K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **166**, 3 (2013).
13. J.-C. Kim, K. Cho, R. Ryoo, *Appl. Catal. A Gen.*, **470**, 420 (2014).
14. J.-C. Kim, K. Cho, S. Lee, R. Ryoo, *Catal. Today*, **243**, 103 (2015).
15. J.-C. Kim, R. Ryoo, M.V. Opanasenko, M.V. Shamzhy, J. Čejka, *ACS Catal.*, **5**, 2596 (2015).
16. W. Kim, J.-C. Kim, S. Lee, J. Kim, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **305**, 110353 (2020).
17. Y. Seo, K. Cho, Y. Jung, R. Ryoo, *ACS Catal.*, **3**, 713 (2013).
18. J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.*, **269**, 219 (2010).
19. W. Kim, R. Ryoo, *Catal. Letters*, **144**, 1164 (2014).
20. Y. Kim, J.-C. Kim, C. Jo, T.W. Kim, C.U. Kim, S.Y. Jeong, H.J. Chae, *Microporous Mesoporous Mater.*, **222**, 1 (2016).
21. J.-C. Kim, S. Lee, K. Cho, K. Na, C. Lee, R. Ryoo, *ACS Catal.*, **4**, 3919 (2014).
22. C.A. Emeis, *J. Catal.*, **141**, 347 (1993).
23. V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrlin, P. Bazin, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, *J. Catal.*, **385**, 52 (2020).
24. J. Mart, A. Corma, V. Forn, L. Forni, F. M, *J. Catal.*, **458**, 451 (1998).