

MCM-41 분자체의 합성에 초기 pH가 미치는 영향

김 화 중 · 유 재 철

건국대학교 공과대학 공업화학과
(1997년 2월 3일 접수, 1997년 4월 24일 채택)

The Effect of Initial pH on the Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve, MCM-41

Wha-Jung Kim and Jae-Churl Yoo

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering., Kon Kuk University, Seoul 133-701, Korea

(Received February 3, 1997, Accepted April 24, 1997)

요 약 : Mesoporous 분자체인 MCM-41의 합성시, 수열 반응 전에 실시되는 반응용액의 초기 pH 조절이 MCM-41의 합성 및 특성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 반응중간에 추가적인 pH의 조절없이, 초기 반응용액에 대한 1회의 pH 조절을 통하여 30Å에서 40Å에 이르는 기공 크기 및 1000 m²/g 이상의 높은 비표면적을 갖는 MCM-41 분자체를 합성할 수 있었다. 그 결과, pH 조절은 실리카원으로 사용되는 polymeric Na⁺-silicate로부터 반응성이 높은 monomeric Na⁺-silicate를 원활하게 공급되도록 하여 우수한 열적 안정성을 나타내며 hexagonal 구조가 발달된 MCM-41의 형성에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract : A mesoporous molecular sieve, MCM-41, was synthesized and the effect of various initial pH of reaction mixtures on the synthesis and physical properties of MCM-41 was investigated. Adjustment of initial pH for reaction mixtures was made before starting hydrothermal reaction rather than during the reaction. Highly crystalline MCM-41 which shows pore diameters of 30Å to 40Å and specific surface areas greater than 1000 m²/g has been successfully prepared through a single adjustment of initial pH. Results also suggest that the initial pH adjustment has a significant effect on the formation of MCM-41 with a long-range ordered hexagonal array and an excellent thermal stability. Finally, it is speculated that the adjustment of initial pH might accelerate the dissolution of stable polymeric sodium silicate to highly reactive monomeric sodium silicate resulting in well-ordered MCM-41.

1. 서 론

다공성 물질은 기공직경에 의하여 micropore, mesopore, macropore의 세 부류로 분류할 수 있으며 이들이 나타내는 기공의 크기는 각각 $\leq 20\text{\AA}$, $20\sim 500\text{\AA}$, 그리고 $\geq 500\text{\AA}$ 에 해당된다[1]. 일반적으로 전형적인 microporous 물질들은 균일한 크기의 채널과 규칙적인 배열을 갖고 있으며, 그 대표적인 예로써 aluminosilicate 계열의 제올라이트를 들 수 있다. 이들 microporous 물질들은 지금까지 다양한 석유 화학 분야의 촉매공정 및 분해공정, 이온교환공정, 흡착 등[2-5]에서 매우 유용하

게 사용되고 있으나, 이 물질들이 가지고 있는 작은 기공으로 인하여 화학 공정에서의 응용 범위는 실제로 매우 제한되고 있는 실정이다. 따라서 많은 촉매 연구자들은 이러한 한계를 극복하고자 많은 노력을 하고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이러한 노력의 결과로 AlPO₄-8 (MCM-37)[6-7], VPI-5[8-9] 및 cloverite[10]와 같이 8Å에서 14Å의 기공 크기를 갖는 물질들의 합성에 성공한 바 있다. 또한 중다공성에 가까운 14Å의 크기를 갖는 cacoxenite[11-12]와 같은 천연의 페로알루미노 포스페이트의 구조도 확인된 바 있다. 중다공성 물질에 속하는 물질로는 실리카, 전이 알루미늄,

pillared clay 및 실리케이트와 같은 변형된 층상구조를 갖는 물질들을 들 수 있지만, 이 물질들의 구조는 무정형 또는 paracrystalline이므로 기공들이 불규칙 배열을 하고 있는 단점을 지니고 있다[13-15]. 1980년대 중반부터 미국 Mobil Oil Corp.에 의하여 MCM-1 분자체와 MCM-22와 같은 중다공성 분자체에 대한 연구가 시작되었으나, 중다공성 물질에 대한 실질적인 관심을 모으기 시작한 것은 1992년 M41S라고 불리는 새로운 계열의 분자체가 발견되면서 부터이다[16-17]. M41S 물질들은 높은 비표면적과 뛰어난 흡착 능력, 그리고 우수한 촉매적 특성을 갖는 물질이다. 한편, 중다공성에 해당하는 기공 크기를 가지고 있음에도 불구하고 마치 벌집 모양과 같은 매우 균일하고도 규칙적인 배열을 이루고 있으며, 이들의 기공 크기는 적당한 계면 활성제의 선택에 의하여 20Å에서 100Å까지 조절이 가능하다는 점이 매우 괄목할만한 특징으로 알려져 있다[18-20]. 결과적으로 이 물질들의 기공의 크기는 제올라이트와 같은 microporous 물질과 amorphous alumino-silicates와 같은 macroporous 물질 사이에 해당된다.

M41S 계열의 물질로는 hexagonal 기공 구조를 갖는 MCM-41과 cubic 구조의 MCM-48, 그리고 층상 구조의 MCM-50 이외에도 lamellar나 cubic octamer와 같은 것들이 있다[17, 21-23]. 이 물질들은 6개 이상의 알킬사슬 길이를 갖는 alkyltrimethylammonium 계면 활성제의 존재하에서 수열 반응을 통하여 합성되며, 기존의 제올라이트가 결정 성장의 개념인데 반하여 이 물질의 합성 경로는 liquid crystal templating(LCT) mechanism을 따르고 있다[24-25]. 지금까지 제안된 MCM-41의 생성 메카니즘에서 가장 대표적인 두 경로는 Mobil Co.와 Monnier에 의해서 제시되고 있다[16-17, 26].

그러나 MCM-41 물질은 낮은 수열 안정성, 낮은 이온 교환 능력, 반응물의 pH에 민감한 합성 경로 등의 단점으로 인하여 실질적인 응용에는 상당한 제한을 받고 있다. 따라서 이러한 단점을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며 MCM-41 분자체의 합성시 구조적 향상을 위하여 산을 이용하여 인위적으로 반응물에 대한 pH를 조절한 논문이 발표된 바 있다[27]. 최근에는 반응 중간에 아세트산을 이용하여 반응물에 대한 반복적인 pH 조절 과정을 통하여, 반응물질과 MCM-41이 생성되는 mesophase 사이의 평형을 인위적으로 조절함으로써, 구조적으로 안정성이 향상된 MCM-41 물질과 이른바 KIT라는 disordered 형태의 물질의 합성에 관한 논문이 발표된 바 있다[28-29]. 그러나, 이 논문에서 제시하고 있는 반응물에 대한 pH 조절은 수열반응 중간에 반응을

멈추고 실온까지 다시 냉각한 후, 반복하여 pH 조절을 실시하여야 하는 방법으로 제시되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 반응 중간의 pH 조절 과정없이, 수열반응 개시전에 1 M의 황산을 이용하여 pH를 조절하고 이를 통한 우수한 촉매적 특성과 흡착 능력을 갖는 MCM-41의 합성을 시도하였다. 그리고 LCT mechanism을 따르는 이 물질의 합성 경로에서, 초기 반응물의 pH가 MCM-41의 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 합성한 Si-MCM-41 분자체와 Al-MCM-41 분자체는 hexadecyltrimethylammonium chloride(HTACl)과 myristyltrimethylammonium bromide(MTABr)과 같은 양이온 계면활성제를 이용하여, 교반없이 100 °C에서 각각 48시간과 24시간 동안의 수열 반응을 통하여 합성하였다.

2.1. 시 약

본 실험에서 사용된 반응물의 실리카원으로는 sodium silicate 용액을 사용하였다. Sodium silicate 용액은 98%의 sodium hydroxide pellet(Junsei Chem. Co.)과 Ludox HS-40(Dupont Chem. Co.)을 혼합한 후에 360 K에서 150분 동안 강한 교반을 통하여 제조하였다. 양이온 계면활성제로는 hexadecyltrimethyl-ammonium chloride(HTACl, 25 wt%, Aldrich)와 myristyltrimethylammonium bromide(MTABr, 99 wt%, Aldrich)의 두 종류를 사용하였으며, Al-MCM-41의 합성시 사용된 알루미늄원으로는 sodium aluminate(Junsei Chem. Co.)를 사용하였다. 반응물의 적절한 알칼리 분위기 조성을 위하여 28% 암모니아 용액(Junsei Chem. Co.)이 사용되었으며, 수열반응 전에 실시되는 최종 반응물의 pH 조절을 위하여 1 M의 황산을 제조하여 사용하였다. 그리고, 물은 순수 제조기(Young In Sci. Co. Ltd., AQ312C)로부터 제조한 순수를 사용하였다.

2.2. 실험 절차

2.1절에서 언급한 시약을 이용하여 합성한 Si-MCM-41 분자체와 Al-MCM-41 분자체에 대한 실험 절차는 다음과 같다.

2.2.1. Si-MCM-41

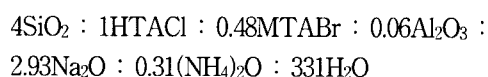
두 개의 비이커를 사용하여 반응용액을 제조하였다. 먼저 비이커 I에 HTACl 용액과 암모니아 용액을 취하

여 약 10분간 격렬하게 교반하였다. 동시에 비이커 II에는 sodium silicate 용액과 물을 첨가하여 역시 격렬하게 교반하였다. 각각의 용액이 균일상의 용액이 될 때까지 충분히 교반한 후, 비이커 II의 용액을 비이커 I의 용액에 혼합한 후 물을 첨가하고 다시 약 60분간 격렬하게 교반을 실시한 후 용액을 네개의 균으로 나누었다. 이와 같이 제조된 네개균의 반응물에 대한 초기 pH는 일정량의 1 M 황산용액을 첨가하여 각각 11.1, 11.0, 10.5 및 10.0으로 조절한 후, 15ml-morey type teflon 용기에 담아 교반없이 100 °C에서 48시간 동안 convection oven에서 수열반응을 수행하였다. 반응이 진행되는 과정에서의 추가적인 pH 조절은 실시하지 않았다. 반응을 마친 후에는 순수를 이용하여 충분히 세척을 한 후 여과를 실시하였다. 이렇게 하여 얻어진 고체 생성물을 데시게이터에서 건조시켜 최종 생성물을 얻었다. 본 실험에서 Si-MCM-41의 합성을 위하여 사용된 조성식은 다음과 같다.



2.2.2. Al-MCM-41 (Si/Al=68)

2.2.1.절에서 언급한 Si-MCM-41 반응물의 제조 방법과 마찬가지로 두 개의 비이커를 사용하였으며, 먼저 비이커 I에 HTACl 용액, MTABr 용액 및 암모니아 용액을 취하여 약 10분간 격렬히 교반시켰다. 동시에 비이커 II에는 sodium silicate 용액과 물을 첨가하여 역시 격렬하게 교반을 실시하였다. 균일상의 용액이 얻어진 후, 두 용액을 혼합한 후 물을 첨가하고 다시 충분한 교반을 실시하였다. 교반 후에 sodium aluminate 용액을 첨가시키고 다시 교반을 한 후, 용액을 네개의 균으로 나누었다. 이와 같이 제조된 네개균의 반응물에 대한 초기 pH는 일정량의 1 M 황산용액을 첨가하여 각각 11.0, 10.5, 10.0 및 9.5로 조절한 후 15 ml-morey type teflon 용기에 담아 교반없이 100 °C에서 24시간 동안 convection oven에서 수열반응을 수행하였다. 반응이 진행되는 과정에서의 추가적인 pH 조절은 실시하지 않았다. 이후의 절차는 Si-MCM-41과 동일한 절차를 따라 실시하였으며 본 실험에서 Al-MCM-41 분자체의 합성을 위하여 사용된 조성식은 다음과 같다.



2.3. 분석

본 실험을 통하여 합성된 Si-MCM-41 분자체와 Al-

MCM-41 분자체의 상규명을 위하여 X-선 회절분석(Rigaku model D/Max-III-a)을 실시하였다. 합성된 분자체에 대한 흡착 등온선과 비표면적, 평균 기공 크기 및 기공 부피를 측정하기 위하여 77 K에서 질소흡착을 이용한 BET 분석(Micrometrics ASAP 2000)을 실시하였다. 이때 시료속에 포함되어 있는 수분과 불순물을 제거하기 위하여 623 K에서 5시간 동안의 탈기과정을 거친 후에 분석을 실시하였다. 또한, Si-MCM-41 분자체에 대한 기공의 구조와 형태를 확인하기 위하여 TEM 분석(JEM 2000-EX(Jeol))을 실시하였다.

합성된 Si- 및 Al-MCM-41 분자체의 격자 속에 존재하는 실리콘 및 알루미늄 원자들의 화학적 구조를 규명하기 위하여 solid state NMR 분석(Bruker AM 300 FT-NMR)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 Si-MCM-41 및 Al-MCM-41 분자체의 합성시 반응물의 초기 pH가 MCM-41 분자체의 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 앞의 실험절에서 언급한 실험절차에 의하여 최종 생성물인 고체 Si-MCM-41 및 Al-MCM-41 분자체를 합성하였다.

3.1. Si-MCM-41

반응 용액의 초기 pH(11.1, 11.0, 10.5 및 10.0)가 다른 네 개균의 반응물들로 부터 얻어진 Si-MCM-41 분자체의 최종 생성물에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 as-synthesized- 시료와 소성 처리한 시료에서 모두 동일하게 MCM-41 분자체의 특성 피이크인 (100), (110), (200) 및 (210)의 4개 피이크를 2°, 3-4.5°, 5-6° 부근에서 뚜렷하게 확인할 수 있었다.

소성한 시료를 소성하지 않은 시료의 XRD 패턴과 비교하여 볼 때 격자 축소에 따른 d-값의 감소를 확인할 수 있다. 소성에 따른 d-값의 감소 현상은 느슨하게 벽을 이루고 있는 이웃한 silanol기들의 축중합에 기인한다. 그러나 기공의 크기가 줄어드는 반면, XRD상에서의 MCM-41 분자체의 특성 피이크인 (100), (110), (200) 및 (210)의 4개 피이크의 강도와 해상도(resolution)는 더욱 잘 발달함을 보여주고 있다. 이것은 이미 앞에서도 언급한 바와 같이 소성 과정에 의한 축중합 반응과 유기템플레이트인 계면활성제의 제거로 인하여 기공의 구조가 더욱 균일하고 치밀한 hexagonal 형태를 갖추게 된 데 기인한다.

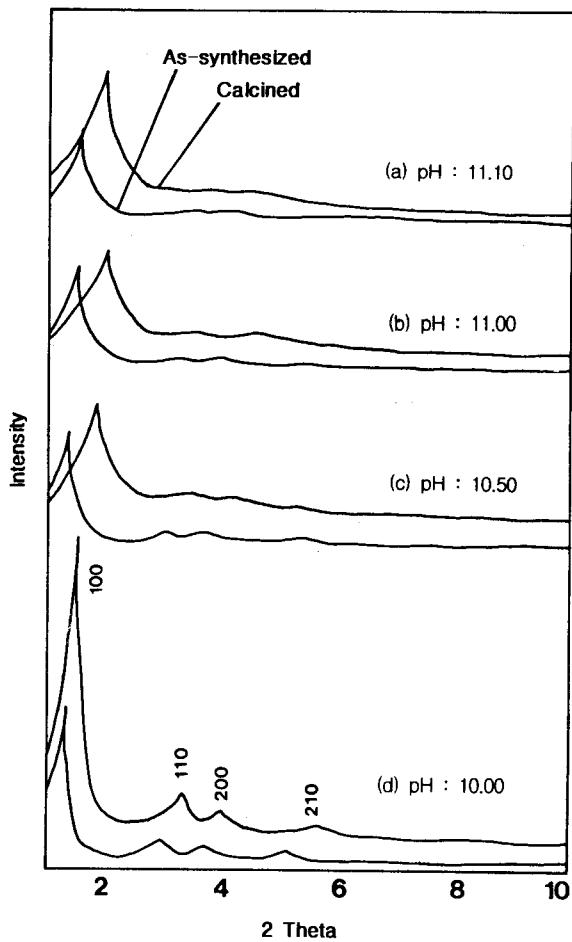


Fig. 1. XRD patterns of the as-synthesized and calcined Si-MCM-41 samples from the reaction mixtures with different initial pHs.

또한, MCM-41 분자체의 hexagonal 구조의 발달 정도를 나타내는 (110), (200) 및 (210)의 피이크도 현저히 발달하는 것을 확인할 수 있었다. Schmidt et al.[30]에 의하면 순수한 Si-MCM-41의 경우에는 알루미늄을 함유한 Al-MCM-41에 비하여 구조의 long range ordering 또는 hexagonal array가 잘 발달되지 않는다고 보고한 바 있다. 이에 반하여 초기 반응용액의 pH를 조절하는 경우에는 pH 값에 따라 순수한 Si-MCM-41의 경우에도 Fig. 1에서 보여주고 있는 바와 같이 구조가 매우 발달한 MCM-41을 합성할 수 있다는 것을 알 수 있다.

한편, Fig. 2의 (a)와 (b)에서 보여주는 바와 같이 XRD 분석을 통하여 얻어진 (100) 피이크의 강도와 기공의 중심과 이웃하고 있는 기공의 중심까지의 길이를 나타내는 d-값 및 피이크의 강도는 반응물의 초기 pH가 감소할수록 더욱 명확하게 증가하는 현상을 보여주고 있다. Fig. 2의 (c)에서 보여주고 있는 바와 같이 소성에

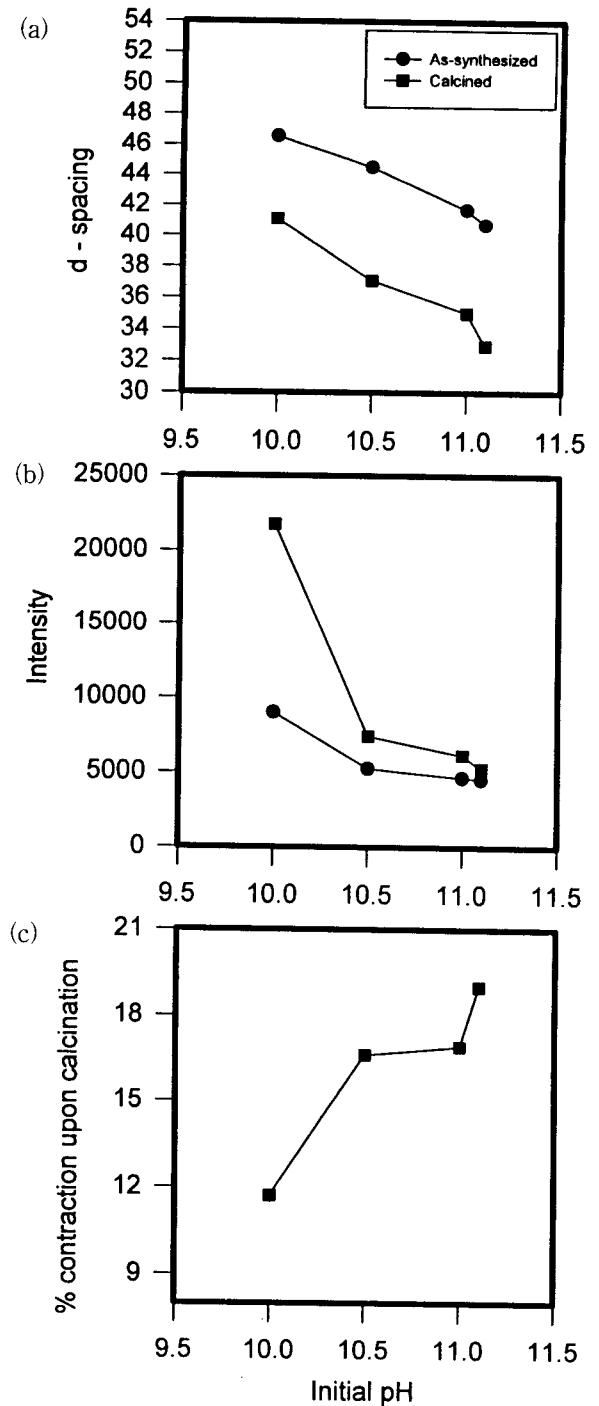


Fig. 2. Variations of important factors of Si-MCM-41 with different initial pHs.

따른 격자의 축소 백분율은 초기 pH 값이 감소할수록 축소율이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 열적 안정성은 초기 pH 값이 낮을수록 향상됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 초기 반응물의 pH가 낮을수록 용액내에 존재하는 양이온 계면활성제 미셀 주위에서 일어나는 실리케이트 음이온들의 축합-중합 반응이 더욱 활발하

계 일어나는 방향으로 평형을 이동시키는 것으로 관찰된다. 일반적으로 MCM-41의 합성시 계면활성제의 농도는 매우 중요한 인자로 작용한다. 다시 말하면 미셀 구조를 형성하기 위한 제 1 임계미셀농도(CMC1 : critical micelle concentration)를 넘어 제 2 임계미셀농도(CMC2)에 이르면 미셀 rod를 형성하게 되고, 미셀 rod의 농도가 일정수준 이상이 될때 hexagonal array를 형성하게 된다.

즉, Na^+ -silicate와 양이온 계면활성제 사이에서 일어나는 양이온 교환 과정을 통하여 hexagonal 구조를 이루고 있는 미셀 rod 주위에 실리케이트 음이온들이 벽을 형성하게 된다. 이 과정이 일정 수준 진행된 후에는 실리케이트 음이온이 고갈되므로 hexagonal array가 계속 확장되기 위하여 실리케이트 음이온이 얼마나 유기적으로 공급되는가에 달려있다. 그러나 실리케이트 원으로 사용된 polymeric sodium silicate는 반응성이 매우 낮기 때문에, 반응성이 높은 monomeric sodium silicate로 용해시키기 위하여 강알칼리 분위기가 필수적이다. 그러나 평형에 도달한 상태에서는 더이상의 OH^- 가 용해에 참여할 수 없으므로 인위적으로 OH^- 를 생성할 수 있도록 평형을 조절해야 한다. 따라서, OH^- 를 유기적으로 공급하기 위해 인위적으로 산을 첨가하여 양이온 교환 과정에서 생성된 NaOH 의 해리를 촉진하는 방향으로 평형을 이동시켜야 한다. 즉, 산을 첨가함에 따라 $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{O}^+(\text{산}) \rightarrow 3\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 의 과정을 거쳐 해리되게 된다. 이와 같은 일련의 과정을 확인하기 위하여 반응물을 60분 동안 교반한 후 1M의 황산용액을 일정량 첨가하여 pH를 10으로 교정한 후 약 6시간 동안 상온에서 pH의 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 pH가 10.36까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 용액중에 존재하고 있는 NaOH 의 해리에 기인하는 것으로 사료된다. 이 과정에서 해리된 OH^- 는 다시 반응성이 약한 미반응의 polymeric Na^+ -silicate를 공격하여 반응성이 높은 monomeric sodium silicate로 용해시켜 주게 된다. 따라서, 반응성이 높은 이러한 monomeric sodium silicate와 양이온 계면활성제 사이에서는 원활한 이온교환 과정이 계속적으로 일어나게 된다. 이러한 현상을 보다 명확하게 알기 위하여 MCM-41의 합성시 sodium silicate를 실리카원으로 사용하는 경우에 예상되는 각 단계별 반응을 Fig. 4에 도시하였다.

이와 같이 예측되는 가역 순환과정에서 반응물의 초기 pH 조절에 의한 hexagonal array 형태의 long range ordering의 발달을 이룰 수 있는 기본적 조건으로는 생

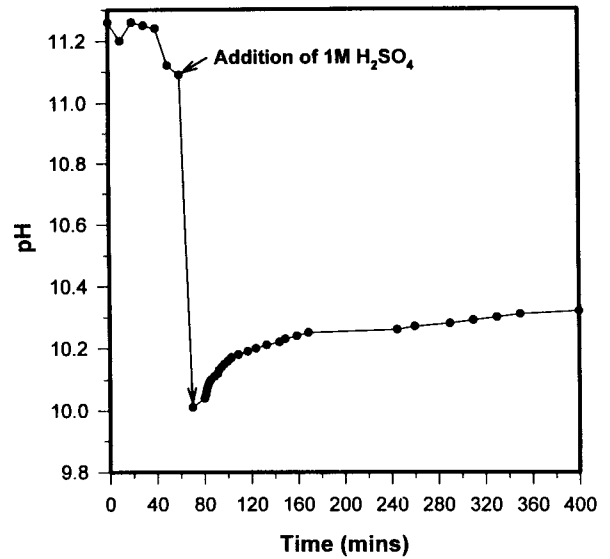


Fig. 3. Variation in pH with time upon the addition of 1M H_2SO_4 .

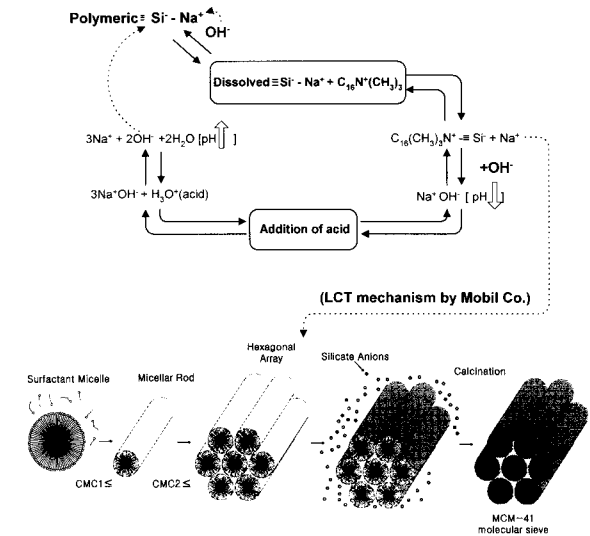


Fig. 4. Schematic diagram of proposed reaction path to the formation of MCM-41 upon pH adjustment.

성된 미셀들이 하나의 rod를 형성하기 위해 필연적으로 요구되는 CMC1 및 미셀 rod들이 hexagonal 형태로 배열되기 위해 요구되는 CMC2를 유지하기 위한 계면활성제의 농도를 들 수 있다.

얻어진 시료들에 대한 BET 흡착 등온선들을 Fig. 5에 보여주고 있는데 초기 pH 값에 관계없이 중다공성체의 특징인 hysteresis를 보여주고 있다. 그림에서 보여주고

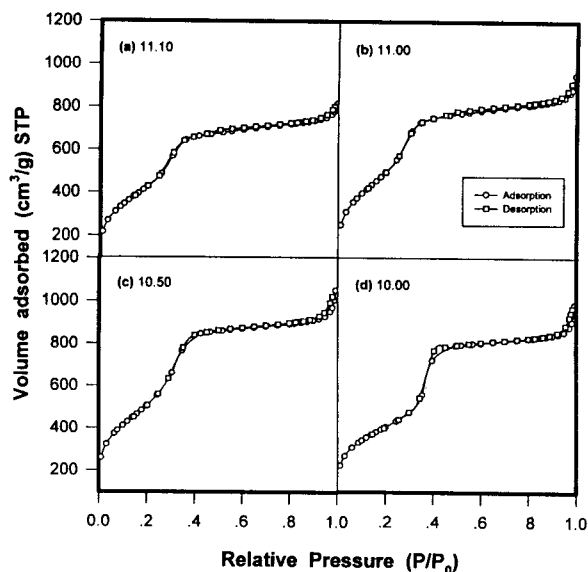


Fig. 5. BET isotherms of Si-MCM-41 obtained from the reaction mixtures with various initial pHs.

있는 바와 같이 시료들의 흡착능은 약 800 cm³/g에서 900 cm³/g에 이르며, p/p₀ = 0.35 부근에서 보이는 흡착량의 급격한 증가 (sharp knee)는 mesopore들에 의한 모세관 응축에 기인한다. 그러나, 모세관 응축에 의한 흡착량의 증가 정도는 초기 pH가 감소할수록 좁은 범위의 상대압력에서 더욱 날카로와짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 기공의 크기분포가 좁아지는데 기인한다. 즉, 초기 pH가 낮을 수록 흡착능의 증가와 더불어 기공의 크기분포도 좁아지는 사실을 알 수 있다. Table 1에는 시료들의 초기 pH에 따른 BET 표면적, 평균 기공직경 및 기공부피를 나타내었다. Table 1에서 나타내고 있는 바와 같이 초기 pH가 10.0인 경우를 제외하고는 pH가 감소할수록 비표면적 및 총 기공부피가 증가함을 알 수 있다. 반면에 평균기공의 직경은 pH가 감소할수록 일정하게 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, BET 표면적의 경우 pH가 10.0인 경우를 제외하고는 이미 보고된 값들 보다 상당히 큰 반면, 평균 기공의 직경은 pH가 10인 경우 pH가 11.1 및 11.0인 경우보다 큰 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 이미 Fig. 1의 XRD 패턴에서 언급한 바와 같이, long-range ordering의 hexagonal 구조가 잘 발달하지 못한데 기인한다. Fig. 1에서 보여주고 있는 바와 같이 pH가 10보다 큰 경우에는 무정형의 실리카가 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 무정형의 실리카가 많이 존재할수록 특히, 기공의 크기가 큰 MCM-41의 경우에는 표면적은 오히려 크게 나타난다. 이것은 Table 1의 총 기공부피를 보면 알 수 있는데 pH가 11.1 및 11.0인

Table 1. Physical Properties of Si-MCM-41 Samples with Various Initial pHs

Sample	S _{BET} (m ² /g)	D _{AVERAGE} (Å)	V _{Total} (cm ³ /g)
(Initial pH)			
11.10	1586.4	29.70	1.180
11.00	1856.3	28.96	1.344
10.50	1864.2	31.53	1.470
10.00	1471.9	36.89	1.358

S_{BET}(m²/g) : BET surface area

D_{AVERAGE}(Å) : Average pore diameter

V_{Total}(cm³/g) : Pore volume

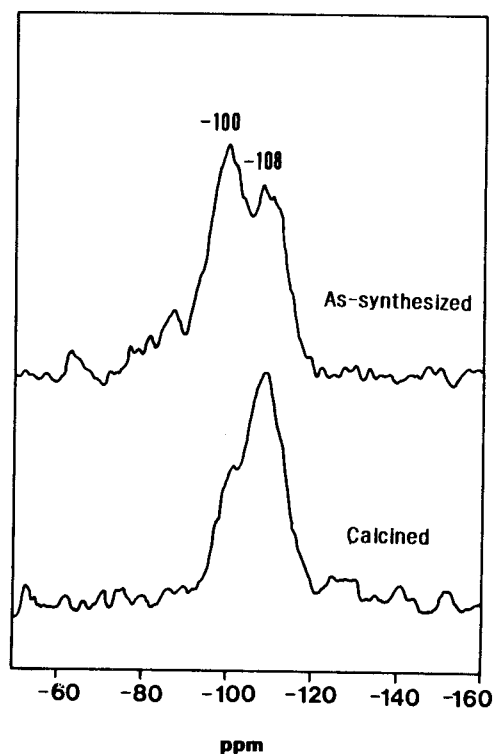


Fig. 6. ²⁹Si-MAS-NMR spectra of the as-synthesized and calcined Si-MCM-41 obtained from the reacting system with the initial pH of 10.0 adjusted using 1M sulfuric acid after 60 minutes of stirring.

경우가 pH가 10인 경우보다 총 기공부피가 오히려 낮은 것으로부터 쉽게 예측할 수 있다.

이상에서 언급한대로 초기 pH가 가장 낮은 10인 경우에 얻어진 시료에 대한 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 as-synthesized 시료의 경우에는 오히려 -100 ppm에

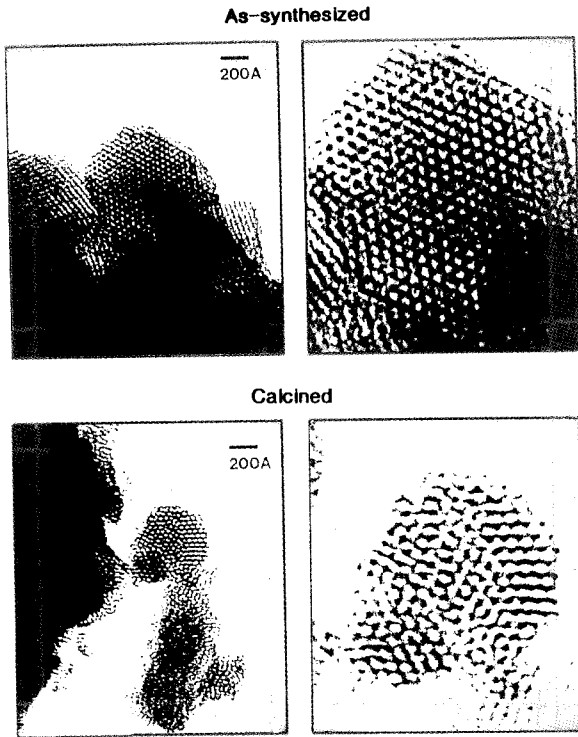


Fig. 7. TEM of the as-synthesized and calcined samples with the initial pH adjusted to 10.0 using 1M H₂SO₄.

해당하는 Q₃[Si(OSi)₃OH]가 -108 ppm에 해당하는 Q₄[Si(OSi)₄]보다 피이크가 더 큰 것을 알 수 있다. 그러나 소성한 시료의 경우 Q₃/Q₄의 비가 현저히 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 소성에 따라 이웃하고 있는 Q₃ 내의 silanol기들간의 축중합 반응에 의하여 구조가 더욱 치밀해지는데 기인한다. 또한 Q₃/Q₄의 비가 1보다 큰 것은 초기 반응물의 pH 조절에 따른 monomeric sodium silicate의 원활한 공급으로 hexagonal 형태로 배열된 미셀 rod 주위에 보다 많은 실리케이트 음이온들에 의하여 형성된 벽이 두꺼워졌기 때문으로 사료된다. 이것은 기공 벽의 두께 증가로 인하여 구조의 안정성이 향상되고 d-값이 보고된 수치들보다 높게 나타나는 것으로 확인할 수 있다.

Fig. 7은 반응용액을 제조한 후 1 M의 황산으로 pH를 10으로 조절한 후 60분 동안 상온에서 교반한 후 수열 반응에 의하여 얻어진 시료에 대한 TEM 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 hexagonal 배열이 매우 잘 발달된 것을 알 수 있다.

3.2. Al-MCM-41 (Si/Al=68)

각각 다른 초기 pH(11.0, 10.5, 10.0, 그리고 9.5)를 갖

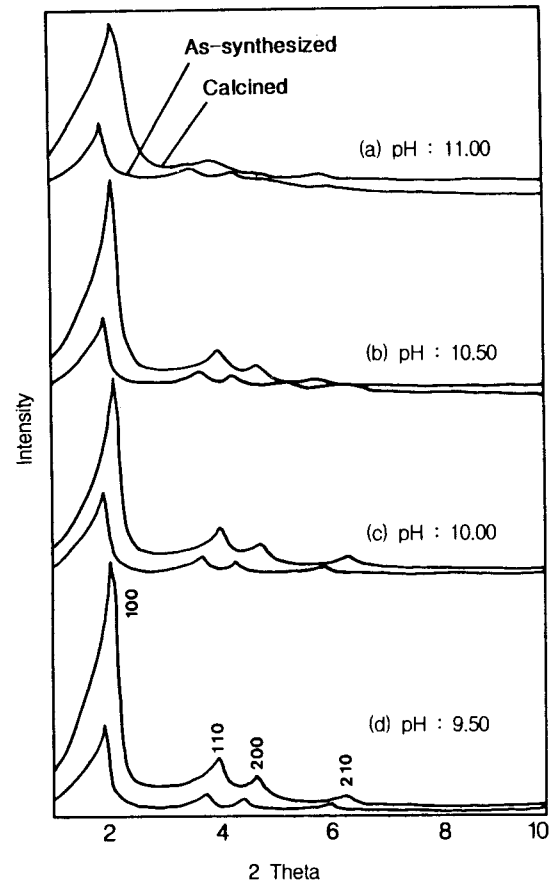


Fig. 8. XRD patterns of the as-synthesized and calcined Al-MCM-41 samples with different initial pHs.

는 네개군의 반응물들로부터 얻어진 Al-MCM-41 분자체의 생성물에 대한 X-선 회절분석을 Si-MCM-41의 경우와 동일하게 수행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 as-synthesized- 및 소성한 시료에서 모두 Al-MCM-41 분자체의 특성 피이크인 (100), (110), (200) 및 (210)의 4개의 피이크를 2°, 3-4.5°, 5-6°에서 확인할 수 있었으며 반응물의 초기 pH가 감소함에 따라 특성 피이크들이 더욱 뚜렷해지는 것을 보여주고 있다. 특성 피이크의 강도가 향상되는 것은 Al-MCM-41의 경우에도 초기 pH의 감소에 따라 hexagonal 구조의 발달이 촉진됨을 의미한다.

이러한 현상은 [OH⁻]에 의하여 생성된 반응성이 높은 monomeric Na⁺-silicate가 hexagonal 실린더 형태의 미셀 주위에 알루미늄-실리케이트 벽을 형성하기 위하여 monomeric Al(OH)₄⁻와 반응을 해야한다. Monomeric Al(OH)₄⁻는 pH가 7-13의 알칼리 분위기에서만 생성하므로 [27] Al(OH)₄⁻의 생성에 용액중의 [OH⁻] 일부가 소모된다. 따라서, 반응용액에 첨가되는 sodium aluminate의

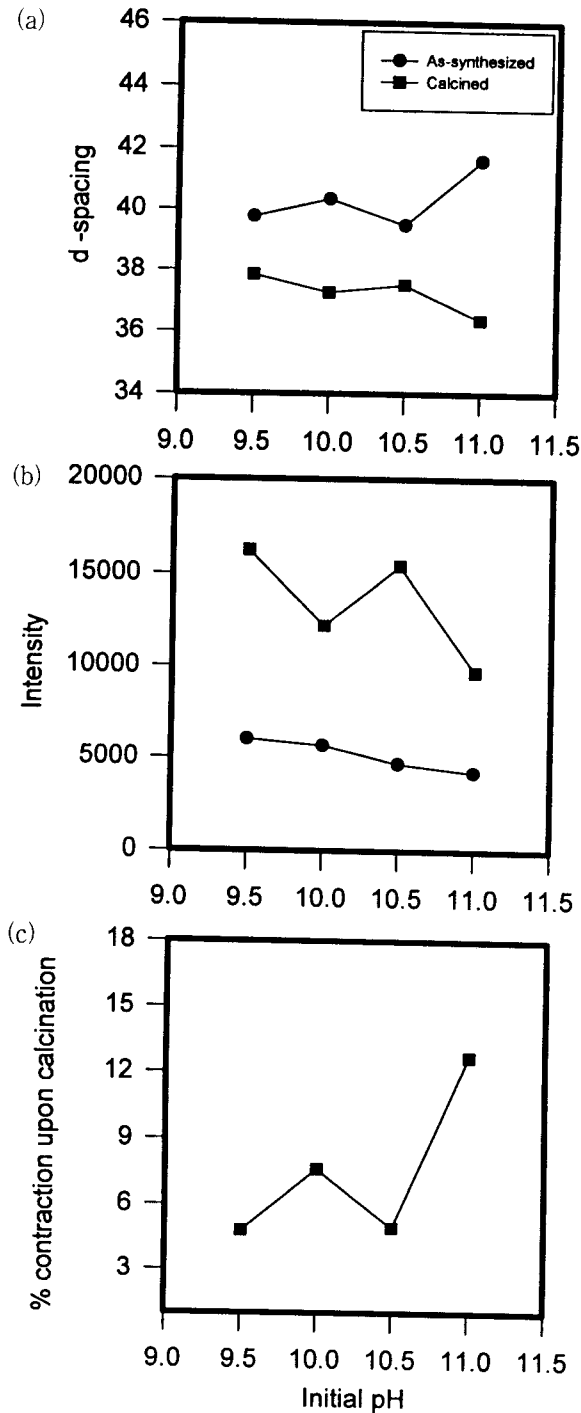


Fig. 9. Variations of important factors of Al-MCM-41 with different initial pHs.

양에 따라 monomeric $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 생성을 위한 $[\text{OH}^-]$ 의 소모량이 결정되고, 결과적으로 순수한 Si-MCM-41의 합성에 비하여 이미 앞절에서 언급한 반응성이 높은 monomeric Na^+ -silicate의 공급이 둔화되는 결과에 따라 미셀 주위의 알루미늄도 실리케이트 벽의 두께는 얇아지

Table 2. The Effect of Initial pH of Reacting Mixtures on the Repeat Distance of Al-MCM-41

unit : Å

Initial	Repeat Distance, a_{100}	
	as-synthesized	calcined
11.00	48.10	41.98 (12.7) [*]
10.50	45.59	43.34 (4.9) [*]
10.00	46.59	43.05 (7.6) [*]
9.50	45.92	43.71 (4.8) [*]

(^{*}) : % lattice contraction upon calcination

게 된다. 따라서, 초기 용액의 pH값이 감소함에 따라 d-값이 작아지는 결과를 초래한다(Fig. 9의 (a)). 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Si-MCM-41과는 달리 초기 pH값이 낮을 수록 d-값이 감소함을 알 수 있다.

소성에 따른 (100) 면의 반복거리 및 격자 축소 백분율은 Table 2에 요약하였다. 이 표에서 볼 수 있는 바와 같이 소성에 의한 격자의 축소 백분율은 as-synthesized 시료의 경우 초기 용액의 pH가 낮을 수록 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 9의 (b)와(c)에서 보여주고 있는 바와 같이 (100) 면의 특성 피크의 강도와 반비례하는 것을 볼 때 hexagonal 구조의 발달 정도에 기인한다. 즉, 구조가 발달할 수록 열적 안정성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

pH가 Al-MCM-41 구조 형성에 미치는 영향을 좀더 명확히 알아보기 위하여 초기 반응용액의 pH가 11.0 및 9.5인 경우에 얻어진 시료들에 대한 ^{27}Al -MAS-NMR 분석을 하여 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)에서 보여주고 있는 바와 같이 초기 pH가 11.0인 경우에 as-synthesized 시료의 화학적 이동은 정사면체 배위로 존재하는 것을 의미하는 52 ppm에서만 나타나고 있다. 반면에 소성한 시료의 경우에는 -3 ppm에서 약한 피크가 존재하는 것으로 보아 정사면체 배위로 존재하는 알루미늄의 일부가 소성에 의하여 격자로부터 탈리되어 팔면체 배위로 존재한다는 것을 알 수 있다. 즉, 안정된 골격 구조를 형성할수록 소성에 따른 탈알루미늄 현상은 일어나지 않는다. 이러한 현상을 보다 명확히 알아보기 위하여 초기 pH를 9.5로 조절된 용액으로부터 얻어진 시료에 대한 ^{27}Al -MAS-NMR 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 10(b)에 나타내었다. 소성한 경우에도 -0 ppm 부근에서 화학적 이동이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 소성하는 경우에도 구조의 안정성이 뛰어나 탈알루미늄 현상이 일어나지 않음을 알 수 있다.

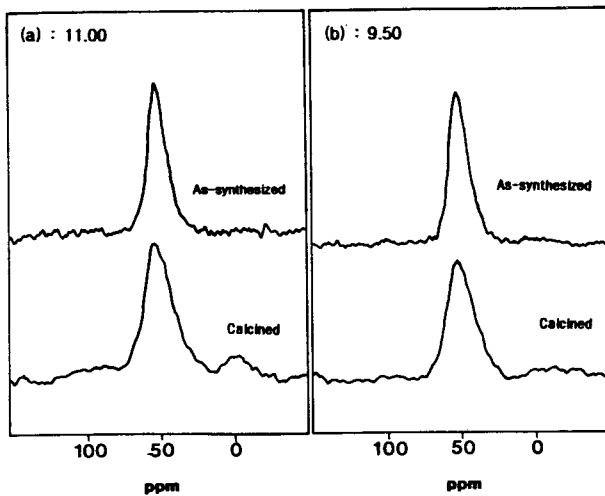


Fig. 10. ^{27}Al -MAS NMR spectra of Al-MCM-41 obtained from the reaction mixtures with different initial pHs : (a) 11.00 and (b) 9.5

4. 결 론

본 연구를 통하여 이상에서 언급한 내용을 토대로 얻어진 몇가지 결론은 다음과 같다.

초기 용액의 pH를 낮추는 경우 Na^+ -silicate와 양이온 계면활성제간의 양이온 교환을 통하여 생성된 NaOH의 해리를 가속시켜 long range ordering의 hexagonal 배열의 규칙성을 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한, 초기 용액의 pH를 낮추는 경우, 보다 균일한 hexagonal 배열의 발달로 인하여 기공 크기분포가 좁아지며, hexagonal 구조의 발달을 가져와 촉매 및 흡착 특성에 중요한 BET 표면적, 기공 크기 및 총 기공 부피의 증가를 가져온다는 것을 알 수 있었다.

Al-MCM-41의 경우에도 Si-MCM-41과 동일하게 초기 pH가 낮을수록 알루미늄이 정사면체로 배위하면서 매우 안정된 구조를 형성한다는 것을 알 수 있었다. 또한, 알루미늄을 첨가하는 경우에는 알루미늄-실리케이트 벽을 형성하기 위한 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 생성을 위해 순수한 Si-MCM-41의 경우보다 초기 용액의 pH를 더 낮추어야 한다는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 건국대학교 학술연구비에 의하여 수행되었으며 연구비를 지원하여 주신 건국대학교에 감사드립니다. 또한 NMR 및 TEM 분석을 도와주신 KAIST의 유용 교수님, 김지만, 고창현 군에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578(1972).
2. N. Y. Chen and T. F. Degnan, Industrial catalytic application of zeolites, *Chem. Eng. Process*, **32**, (1988).
3. V. W. Jr. Weekman, S. E. Voltz, and D. M. Nace, *Ing. Eng. Chem. Process. Design Dev.*, 10,530,(1971).
4. N. Y. Chen and W. E. Garwood, Industrial application of shape selective catalysis, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 185(1986).
5. F. G. Dwyer, F. J. Lewis, and F. H. Schneider, *Chem. Eng.*, January 5, 90(1976).
6. R. M. Dessau, J. L. Schlenker, and J. B. Higgins, *Zeolites*, **10**, 522(1990).
7. H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen, "Introduction to zeolite science and practice": *Studies in surface science and catalysis*, **58**, 137(1990).
8. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, C. Garces, and C. Crowder, *Nature*, **331**, 698(1988).
9. H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen, "Introduction to zeolite science and practice": *Studies in surface science and catalysis*, **58**, 24 (1990).
10. M. Eastermann, L. B. Mc Custer, C. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, *Nature*, **352**, 320(1991).
11. R. Szostak, *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 205(1989).
12. (a) D. E. W. Vaughan and R. J. Lussier, *In Proceeding of the 5th International Conference on Zeolites*, L. V. C. Rees, Ed, Hyden. 94(1980).
(b) W. M. Meier, *In Studies in Surface Science & Catalysis*, Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward, Eds., Elsevier Science, **28**, 13(1986).
13. D. E. W. Vaughan, *ACS Symp. Ser.*, **368**, 308 (1988).
14. M. E. Landis, B. A. Aufdembrink, P. Chu, I. D. Johnson, G. W. Kirker, and M. K. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3189(1991).
15. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J.

- Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710(1992).
16. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834(1992).
 17. M. E. Landis, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3189 (1991).
 18. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kazuyuki, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc., Jpn* **63**, 988(1990).
 19. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, *U.S. Patent No. 5,098,684*(1992), *U.S. Patent No. 5,102,643*(1992).
 20. Q. Huo, D. L. Margolese, U. Cielsa, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317(1994).
 21. Q. Huo, D. L. Margolese, U. Cielsa, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, A. Sieger, B. F. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176(1994).
 22. C. Y. Chen, H. X. Li, and M. E. Davis, *Micro-porous Mater.*, **2**, 27(1993).
 23. A. Steel, S. W. Carr, and M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571(1994).
 24. J. C. Vartuli, K. D. Schmidt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, D. H., and E. W. Sheppard, *In Zeolites and Related Microporous Materials, State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis*, Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, J. and Hölderich, W., Eds., Elsevier Science, **84**, 53(1994).
 25. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, C. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299(1993).
 26. Xiu, S. Zhao, G. Q.(Max) Lu, and G. J. Millar, *Advances in Mesoporous Sieve MCM-41., Ind. Eng. Chem.*, **35**, 2075(1996).
 27. R. Ryoo and J. M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 711(1995).
 28. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Shin, and J. Y. Lee, *11th International Zeolite Conference (IZC)*, Seoul, Korea(1996).
 29. Ralf Schmidt, Duncan Akporiaye, Michael Stocker, Ole Henrik Ellestad, *In Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis*, J. Weitkamp, H. G. Karge, J. Pfeifer, W. Hölderich, Eds., Elsevier Science, **84**, 61(1994).