

## 속성과 겔 성분이 MCM-41의 결정성에 미치는 효과에 대한 XRD 연구

朴棟虎\* · 朴成洙

인제대학교 자연과학대학 화학과

(1999. 5. 27 접수)

### XRD Study for the Effect of Aging and Gel Composition on the Crystallinity of MCM-41

Dong Ho Park\* and Sung Soo Park

Department of Chemistry, Inje University, Kimhae, Kyongnam 621-749, Korea

(Received May 27, 1999)

**요 약.** (0.3~2.1) SiO<sub>2</sub>: (0.10~0.50) CTABr: (0.15~0.23) TMAOH: (20~100) H<sub>2</sub>O의 비율 가진 겔 혼합물을 실온에서 정한 시간 동안 숙성시킨 다음, 150°C에서 48시간 동안 수열 반응시킨다. 합성과정에서 측정된 pH는 TMAOH와 실리카의 농도에 따라 변화되었으며, pH의 변화는 생성물의 상에 영향을 주었다. 생성물의 상은 X선 회절기로 측정되었다. 0.19에서 0.23 범위에서 TMAOH 비율이 증가함에 따라, 겔의 염기성이 증가하고, 생성물 내 판상이 증가한다. TMAOH의 비가 0.19 이하에서는 pH가 감소하면서 육각상이 감소한다. SiO<sub>2</sub>의 농도가 낮은 경우, 판상의 양이 증가하고, 높은 농도에서는 과도한 실리카원으로 인하여 MCM-41의 결정성이 저하된다. 결정성이 가장 우수한 MCM-41이 합성된 혼합물의 농도비는 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.27 CTABr: 0.19 TMAOH: 40 H<sub>2</sub>O이었으며, 이 겔의 초기 pH와 24시간 동안 숙성 후의 pH와 150°C에서 2일간 반응 후의 pH는 각각 12.3, 11.5, 10.5였다. MCM-41의 결정성을 높이기 위해서는 숙성이 필수적이며 하루 정도의 숙성이 가장 적당하였다. 하루 이상의 숙성은 육각상의 비율을 감소시킨다.

**ABSTRACT.** The reaction gel mixtures of molar composition (0.3~2.1) SiO<sub>2</sub>: (0.10~0.50) CTABr: (0.15~0.23) TMAOH: (20~100) H<sub>2</sub>O are prepared and then aged at room temperature for a definite duration. The aged gel is reacted hydrothermally at 150°C for 2 days. The pH of reaction gel during synthesis is strongly influenced by the concentration of TMAOH and silica source. The pH change affects the phase of product, which is monitored by X-ray diffractometer. With increasing the TMAOH ratio from 0.19 to 0.23, the gel becomes more basic, and the product involves more lamellar phase. At TMAOH ratio lower than 0.19, the hexagonal phase is lower with decrease of pH. The content of the lamellar phase increases at a lower SiO<sub>2</sub> concentration, and higher concentrations have a clear detrimental effect on the crystallinity of MCM-41 due to an excess silica source. The best quality MCM-41 is synthesized from a reaction gel composition of 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.27 CTABr: 0.19 TMAOH: 40 H<sub>2</sub>O. The pH values of this gel, aged one for 24 hr, and reacted one at 150°C for 2 days are 12.3, 11.5, and 10.5, respectively. Gel aging for 24 h is essential for preparing high quality MCM-41. Longer aging causes a decrease of hexagonal phase.

### 서 론

열 안정성을 가진 중간 세공형 분자체 MCM-41의 출현으로 미세세공 분자체의 내부 표면으로의 확산이 불가능한 거대분자의 세공 내 확산, 흡착 및 촉매반응

을 가능하게 하였다. MCM-41이 합성되기 이전의 실리카 겔, 활성탄, pillared clay 등과 같은 중간 세공 물질의 세공형태는 불균일할 뿐만 아니라 세공크기분포가 매우 넓다. MCM-41은 균일한 크기의 일차원 구조로 된 세공을 가지고 있고, 세공지름은 16~100 Å

범위 내에서 조절 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>1,2</sup> MCM-41은 surfactant로부터 형성된 micellar rod가 templating agent 역할을 하기 때문에 surfactant 종류를 바꿈으로써 세공크기를 조절할 수 있으며 균일한 세공크기를 유지할 수 있다. MCM-41의 물리화학적 성질과 합성메커니즘은 자세히 보고된 바 있다.<sup>1,4</sup>

MCM-41의 촉매로의 응용가능성을 증대시키기 위해 골격 주성분인 Si 대신에 다른 원소를 구조 내에 부분적으로 치환시키는 합성연구가 보고되었다.<sup>15,25</sup> 또한 Si 외 다른 원소가 골격구조의 주성분을 이루는 중간 세공물질이 합성되었다.<sup>24,25</sup> 균일한 나노미터 크기의 공간에 헥사포리산,<sup>26</sup> 망간-옥소 화합물,<sup>27</sup> 티타노센,<sup>28</sup> 전도성 고분자를<sup>29</sup> 도입함으로써 다양한 응용가능성이 제시되었다.

합성된 MCM-41의 생성물 내에 혼재하는 lamellar phase는 하소 시에 amorphous phase로 전이되어 시료의 질을 저하시킨다 이것은 MCM-41의 응용성을 제한하는 요인이 된다. 그러므로 lamellar phase와 amorphous phase 형성을 최소화할 수 있는 합성 최적 조건을 규명하는 것이 필요하다. MCM-41은 여러 다른 규소원과 surfactant, pH, 온도 등 다양한 조건에서 합성이 가능함이 밝혀졌다.<sup>2,13,17,30-35</sup> 이미 CTABr, fumed silica, TMAOH를 이용한 MCM-41의 합성에 관한 보고가 있었으나<sup>36</sup> 각 반응물의 농도가 결정성에 어떤 영향을 주는가에 대해서는 자세히 보고하지 않았다. 본 연구에서는 XRD와 pH 측정기를 이용하여 aging 시간, 반응물 농도와 pH의 변화가 MCM-41의 합성에 미치는 영향을 자세히 규명하고 결정성이 우수한 MCM-41의 합성조건을 제시하고자 한다.

## 실 험

중류수에 tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) (25 wt% 수용액, Aldrich) 을 넣은 다음 약 10분간 저어준다. 이 용액에 cetyltrimethylammonium bromide (CTABr, Aldrich)을 넣은 다음 약 30°C에서 용액이 투명해질 때까지 저어준다. 그리고 fumed silica(99.8%, particle size: 0.007  $\mu$ , Sigma)를 가지고 2시간 동안 저어준다. 이때 반응겔 혼합물은(0.3~2.1) SiO<sub>2</sub>: (0.10~0.50) CTABr: (0.15~0.23) TMAOH: (20~100) H<sub>2</sub>O의 비율 가진다. 이 반응겔 혼합물을 실온에서 정한 시간 동안 숙성시킨 다음 자생압 용기(autoclave

reactor)에 옮겨 150°C에서 48시간 동안 수열 반응시킨다. 반응혼합물 제조 직후, aging 후, 그리고 수열반응 후에 pH를 측정하였다. 중류수로 세척한 뒤 60°C에서 12시간 동안 건조시킨다. 그리고 550°C에서 8시간 동안 하소시킨다. CuK $\alpha$  광원(40 kV, 40 mA)이 장착된 Philips 1710 powder dif-fractometer로부터 얻은 XRD pattern의 (100) peak intensity를 비교하여 각 시료의 하소 전후의 결정성과 구조를 확인한다. XRD pattern은 0.02° 간격으로 1 초 측정 시간단위 조건하에서 측정하였으며 측정된 2 $\theta$  범위는 1.5~10° 였다.

## 결과 및 고찰

반응겔 혼합물의 비율 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.27 CTABr: 0.19 TMAOH: 40 H<sub>2</sub>O로 하여 2시간 동안 저어준 후 150°C에서 48시간 동안 수열 반응시켜 [Si]-MCM-41을 얻었다. TMAOH 외 NaOH 등과 같은 다른 알칼리원을 사용하였을 경우에는 결정성이 저하되었다. 이것은 규산 음이온이 surfactant 양이온과 반응하여 규칙적인 hexagonal 구조가 형성되는 과정에서 Na<sup>+</sup> 이온이 간섭함으로써 규칙성이 저하되기 때문인 것으로 예측된다. 따라서 본 실험에서는 알칼리원으로 TMAOH만을 사용하였다. 수열반응 전 aging 과정이 MCM-41의 결정성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 aging 시간을 0시간부터 7일까지 변화시켰다. 그 결과 수열반응 전 aging이 진행됨에 따라 반응겔의 pH가 12.4에서 11.4로 감소함을 알 수 있다(Table 1). 이것은 염기성 용액에서 OH<sup>-</sup> 이온이 실리카원인 fumed silica를 더 작은 규산 이온으로 분해시키기 때문일 것이다. 이렇게 분해된 규산이온은 surfactant micellar rod 주위를 둘러싸면서 배열한다. 하루동안 aging시킨 겔의 pH는 11.5로 감소하였고 그 이후에는 서서히 변화했다. aging을 하지 않고 합성된 시료의 결정성은 24시간 aging 후 합성한 시료의 약 46% 정도인 것으로 XRD를 이용하여 측정되었다. 24시간 aging 후 합성한 시료의 (100) peak의 XRD 세기가 가장 크며 이는 결정성이 가장 우수하다는 것을 나타낸다. 반응 후 pH가 급격하게 감소한 것은 분해된 규산 음이온의 중합반응에 의해 MCM-41의 골격 구조가 형성되기 때문일 것이다. aging 시간이 하루 이상으로 길 경우에는 오히려 MCM-41의 결정성이 감소

Table 1. The pH values for the aged reaction gel mixture<sup>a</sup> with different aging time and the as-reacted one at 150°C for 48 hr and the XRD intensities for as-prepared MCM-41 and calcined MCM-41.

Sample name	aging time (hr)	pH		XRD intensity <sup>b</sup> , arb. unit, $\times 10^4$ , ( $I_{100}$ , %)	
		aged	as-reacted	as-prepared	calcined
MCM-A1	0	12.4	10.5	0.64(46.4)	1.50(36.7)
MCM-A2	6	12.0	10.6	0.81(58.7)	1.80(44.0)
MCM-A3	12	11.7	10.6	1.02(73.9)	2.70(66.0)
MCM-A4	24	11.5	10.6	1.38(100)	4.09(100)
MCM-A5	72	11.5	10.7	0.86(62.3)	2.27(55.5)
MCM-A6	168	11.4	10.9	0.54(39.1)	2.14(52.3)

<sup>a</sup>The composition of the reaction gel mixture was 1.0 SiO<sub>2</sub> : 0.27 CTABr : 0.19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O.

<sup>b</sup>(100) peak.

하였다. 이것은 aging 시간이 너무 길 경우에는 surfactant micellar rod의 hexagonal 배열이 서서히 붕괴되어 amorphous phase로 변환되기 때문일 것이다. 그리고 반응 후 pH의 감소폭이 작다는 것은 규산이온 사이의 중합반응이 충분히 진행되지 않았음을 의미한다. Fig. 1은 aging 시간에 따라 합성된 MCM-41과 하소된 MCM-41의 XRD를 보여준다. 하루 동안 aging시킨 후 합성한 시료(MCM-A4)의 결정성이 가장 우수하다는 것을 최대의 peak 세기와 최소의 peak 너비를 가진 XRD pattern을 통하여 확인할 수 있다.

[Si]-MCM-41 합성 시 실리카 농도가 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 농도비를 0.3~2.1 범위에서 조절한 혼합 반응젤[(0.3~2.1) SiO<sub>2</sub> : 0.27 CTABr : 0.19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O]을 가지고 2시간 동안 저어 주고 하루 동안 aging시키고 150°C에서 48시간 동안 수열 반응시킨 후 XRD를 이용하여 결정성을 확인하였다. Fig. 2는 실리카 농도에 따른 각 시료의 XRD pattern의 변화를 보여주며 Table 2는 초기, aging 후, 그리고 수열반응 후 혼합물의 pH와 XRD intensity를 보여준다. 실리카 농도비가 0.6 이하에서 반응젤의 높은 염기성도로 인해 MCM-41 구조가 형성되지 않고 lamellar 형태의 구조가 형성되었으며, 하소 후 이 구조는 붕괴되어 무정형으로 전이됨을 알 수 있다. 실리카 농도비가 0.8인 경우에는 lamellar 구조와 hexagonal 구조가 혼합되어 있으며, 역시 하소 후 lamellar 구조는 붕괴되고 hexagonal 구조만 남게 된다. 실리카 농도비가 1.0 이상인 경우에는 농도가 증가하면서 결정성이 저하한다. 그 이유는 유기 surfactant가 상대적으로 부족하고 pH의 감소로 인하여 실리카원이 충분히 분해되지 않기 때문일 것이다.

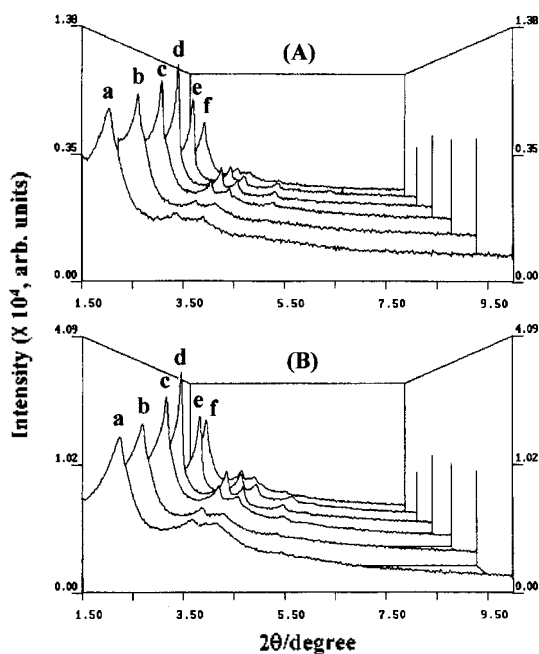


Fig. 1. XRD patterns of (A) as-prepared MCM-41 and (B) calcined MCM-41 synthesized from a reaction gel composition of 1.0 SiO<sub>2</sub> : 0.27 CTABr : 0.19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O at 150°C for 48 hr after aging at room temperature for (a) 0 hr, (b) 6 hr, (c) 12 hr, (d) 24 hr, (e) 72 hr, and (f) 168 hr, which is designated by MCM-An(n=1~6), respectively.

[Si]-MCM-41 합성 시 CTABr 농도가 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 농도비를 0.10~0.50 범위에서 조절한 혼합 반응젤[1.0 SiO<sub>2</sub> : (0.10~0.50) CTABr : 0.19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O]을 위와 같은 조건하에서 수열 반응시킨 후 XRD를 이용하여 결정성을 확인하였다. Fig. 3은 CTABr 농도에 따른 각 시료의 XRD

Table 2. The pH values for the initial reaction gel mixture, the aged one at room temperature for 24 hr and the as-reacted one at 150°C for 48 hr and the XRD intensities of as-prepared MCM-41 and calcined MCM-41 with different SiO<sub>2</sub>/CTABr molar ratios.

Sample name	reaction gel				XRD intensity <sup>a</sup> , arb. unit. × 10 <sup>4</sup> , (I/I <sub>max</sub> , %)				
	composition				pH				
	SiO <sub>2</sub>	CTABr	TMAOH	H <sub>2</sub> O	initial	aged	as-reacted	as-prepared	calcined
MCM-S1	0.3	0.27	0.19	40	12.70	12.3	11.3	0.35(24.3)	-
MCM-S2	0.6	0.27	0.19	40	12.40	11.8	11.0	0.34(23.6)	-
MCM-S3	0.8	0.27	0.19	40	12.3	11.6	10.5	0.72(50.0)	1.86(45.5)
MCM-S4	1.0	0.27	0.19	40	12.3	11.5	10.5	1.44(100)	4.09(100)
MCM-S5	1.2	0.27	0.19	40	12.1	11.4	10.4	0.91(63.2)	2.32(56.7)
MCM-S6	1.4	0.27	0.19	40	11.9	11.4	10.4	0.63(43.8)	1.57(38.4)
MCM-S7	1.7	0.27	0.19	40	11.5	11.3	10.4	0.45(31.3)	1.19(29.1)
MCM-S8	2.1	0.27	0.19	40	11.3	11.1	10.1	0.44(30.6)	1.20(29.3)

<sup>a</sup>(100) peak.

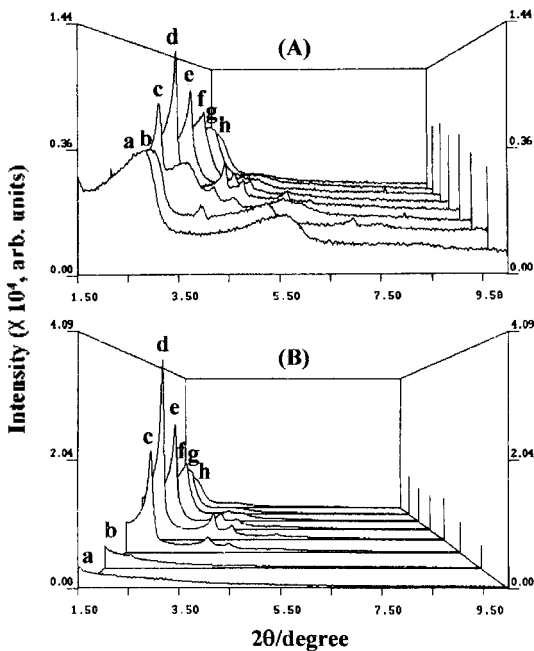


Fig. 2. XRD patterns of (A) as-prepared MCM-41 and (B) calcined MCM-41 synthesized from a reaction gel composition with SiO<sub>2</sub>/CTABr molar ratios of (a) 1.11, (b) 2.22, (c) 2.96, (d) 3.70, (e) 4.44, (f) 5.19, (g) 6.30, and (h) 7.78 at 150 °C for 48 hr after aging at room temperature for 24 hr, which is designated by MCM-Sn(n=1~8), respectively.

pattern의 변화를 보여주며 Table 3은 초기, aging 후, 그리고 수열반응 후 혼합물의 pH와 XRD intensity를 보여준다. CTABr의 농도비가 0.15~0.30 범위에서는 pH나 XRD pattern의 차이가 크지 않았으며, 0.27 농도비의 경우에 가장 결정성이 우수하였다. CTABr 농

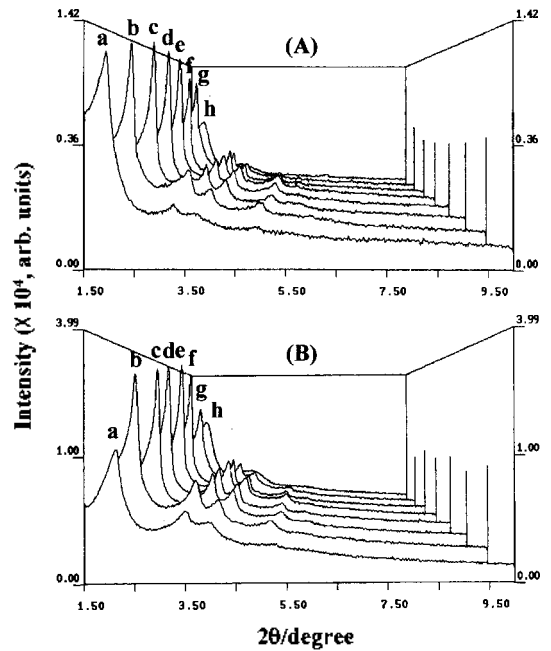


Fig. 3. XRD patterns of (A) as-prepared MCM-41 and (B) calcined MCM-41 synthesized from a reaction gel composition with CTABr/SiO<sub>2</sub> molar ratios of (a) 0.10, (b) 0.15, (c) 0.20, (d) 0.24, (e) 0.27, (f) 0.30, (g) 0.35, and (h) 0.50 at 150 °C for 48 hr after aging at room temperature for 24 hr, which is designated by MCM-Cn(n=1~8), respectively.

도비가 0.50인 경우에는 pH가 떨어지면서 결정성이 급격히 저하되는 것을 볼 수 있다.

[Si]-MCM-41 합성 시 TMAOH 농도가 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 농도비를 0.15~0.23 범위에서 조절한 혼합 반응겔(1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.27 CTABr:

Table 3. The pH values for the initial reaction gel mixture, the aged one at room temperature for 24 hr and the as-reacted one at 150°C for 48 hr and the XRD intensities of as-prepared MCM-41 and calcined MCM-41 with different CTABr/SiO<sub>2</sub> molar ratios.

Sample name	reaction gel				XRD intensity <sup>a</sup> , arb. unit, x 10 <sup>4</sup> , (I <sub>max</sub> , %)				
	composition				pH				
	SiO <sub>2</sub>	CTABr	TMAOH	H <sub>2</sub> O	initial	aged	as-reacted	as-prepared	calcined
MCM-C1	1.00	0.10	0.19	40	12.40	11.4	10.8	1.08(76.1)	1.10(27.6)
MCM-C2	1.00	0.15	0.19	40	12.30	11.6	10.7	1.27(89.4)	2.90(72.7)
MCM-C3	1.00	0.20	0.19	40	12.30	11.5	10.7	1.42(100)	3.27(82.0)
MCM-C4	1.00	0.24	0.19	40	12.30	1.15	10.6	1.38(97.2)	3.66(91.7)
MCM-C5	1.00	0.27	0.19	40	12.30	11.5	10.5	1.35(95.1)	3.99(100)
MCM-C6	1.00	0.30	0.19	40	12.30	11.5	10.5	1.08(76.1)	3.69(92.5)
MCM-C7	1.00	0.35	0.19	40	12.40	11.5	10.4	1.04(73.2)	2.12(53.1)
MCM-C8	1.00	0.50	0.19	40	11.50	11.0	10.3	0.44(31.0)	1.63(40.9)

<sup>a</sup>(100) peak.

(0.15~0.23) TMAOH: 40 H<sub>2</sub>O)을 위와 같은 조건하에서 수열 반응시킨 후 XRD를 이용하여 결정성을 확인하였다. Fig. 4는 TMAOH 농도에 따른 각 시료의 XRD pattern의 변화를 보여주며 Table 4는 초기, aging 후, 그리고 수열반응 후 혼합물의 pH와 XRD

intensity를 보여준다. TMAOH의 양에 따라 hexagonal phase와 lamellar phase의 생성 비율이 현저하게 변화하였다. TMAOH의 농도비가 0.23에서 0.19까지 감소할 때, 생성물 중 hexagonal phase의 비율이 증가하는 반면 lamellar phase의 비율이 감소하는 것을 볼

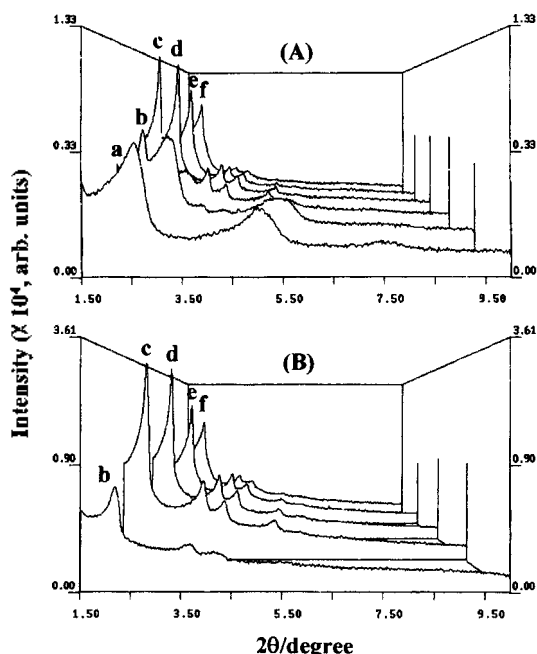


Fig. 4. XRD patterns of (A) as-prepared MCM-41 and (B) calcined MCM-41 synthesized from a reaction gel composition with TMAOH/SiO<sub>2</sub> molar ratios of (a) 0.27, (b) 0.23, (c) 0.21, (d) 0.19, (e) 0.17, and (f) 0.15 at 150°C for 48 hr after aging at room temperature for 24 hr, which is designated by MCM-Tn(n=1-6), respectively.

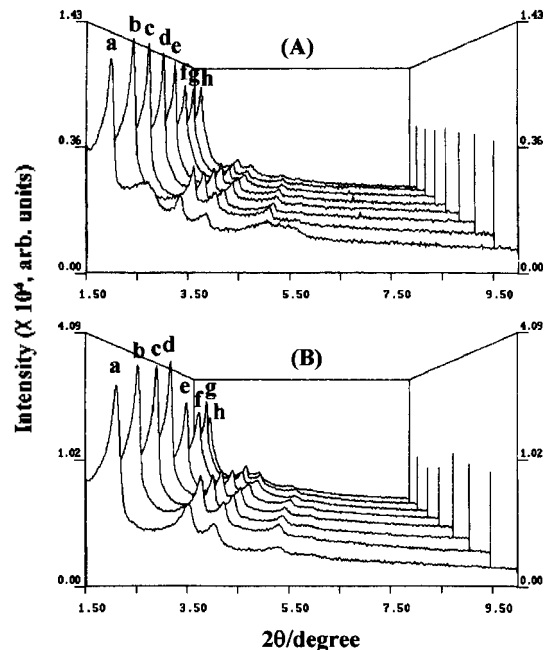


Fig. 5. XRD patterns of (A) as-prepared MCM-41 and (B) calcined MCM-41 synthesized from a reaction gel composition with H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratios of (a) 20, (b) 30, (c) 35, (d) 40, (e) 45, (f) 50, (g) 60, (h) 80 at 150°C for 48 hr after aging at room temperature for 24 hr, which is designated by MCM-Hn(n=1-8), respectively.

Table 4. The pH values for the initial reaction gel mixture, the aged one at room temperature for 24 hr and the as-reacted one at 150°C for 48 hr and the XRD intensities of as-prepared MCM-41 and calcined MCM-41 with different TMAOH/SiO<sub>2</sub> molar ratios.

Sample name	reaction gel				XRD intensity <sup>a</sup> , arb. unit, ×10 <sup>4</sup> , (I/I <sub>max</sub> , %)			
	composition				pH		as-prepared	calcined
	SiO <sub>2</sub>	CTABr	TMAOH	H <sub>2</sub> O	aged	as-reacted		
MCM-T1	1.0	0.27	0.27	40	12.0	11.1	0.43(32.3)	-
MCM-T2	1.0	0.27	0.23	40	11.6	10.7	0.45(33.8)	0.61(16.9)
MCM-T3	1.0	0.27	0.21	40	11.5	10.7	1.29(97.0)	3.42(94.7)
MCM-T4	1.0	0.27	0.19	40	11.5	10.5	1.33(100)	3.61(100)
MCM-T5	1.0	0.27	0.17	40	11.5	10.3	0.95(71.4)	2.42(67.0)
MCM-T6	1.0	0.27	0.15	40	11.3	10.2	0.75(56.4)	1.82(50.4)

<sup>a</sup>(100) peak.

수 있다(Fig. 4). TMAOH의 농도가 0.19보다 점점 감소하면서 lamellar phase는 보이지 않지만 XRD intensity가 약화되는 것으로 미루어볼 때 amorphous phase가 증가하면서 결정성이 저하되는 것으로 보인다. TMAOH의 양이 감소하면서 반응겔과 생성물의 pH는 당연히 낮아진다. 최종 생성물의 pH가 10.5 정도일 때 hexagonal phase의 가장 결정성이 우수한 MCM-41이 합성되었다. 실리카 농도를 변화시켰을 때와 같이 염기성도가 높을수록 lamellar phase의 형성 가능성이 커지며, 반대로 염기성도가 낮을수록 결정성이 저하됨을 알 수 있다.

[Si]-MCM-41 합성 시 H<sub>2</sub>O 농도가 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 농도비를 20~100 범위에서 조절한 혼합 반응겔[1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.27 CTABr: 0.19 TMAOH: (20~100) H<sub>2</sub>O]을 위와 같은 조건하에서

수열 반응시킨 후 XRD를 이용하여 결정성을 확인하였다. Fig. 5는 H<sub>2</sub>O 농도에 따른 각 시료의 XRD pattern의 변화를 보여주며 Table 5는 aging 후, 그리고 수열반응 후 혼합물의 pH와 XRD intensity를 보여준다. 물의 양이 작은 경우에는 pH가 높기 때문에 약간의 lamellar phase가 존재하며, 반면에 물의 양이 너무 많으면 결정성이 저하된다.

반응겔을 수열 반응시키는 시간에 따라서 hexagonal phase 중간세공형 분자체 MCM-41의 비율이 달라진다(Table 6). 48시간 반응시켰을 때에 hexagonal phase의 비율이 최대가 되며 시간이 더 경과함에 따라 lamellar phase와 amorphous phase의 비율이 서서히 증가하면서 hexagonal phase의 비율은 감소한다. 10일 이상 경과하면 hexagonal phase의 비율은 거의 일정하게 유지되고 대부분의 lamellar phase는 amorphous

Table 5. The pH values for the initial reaction gel mixture, the aged one at room temperature for 24 hr and the as-reacted one at 150 °C for 48 hr and the XRD intensities of as-prepared MCM-41 and calcined MCM-41 with different H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratios.

Sample name	reaction gel				XRD intensity <sup>a</sup> , arb. unit, ×10 <sup>4</sup> , (I/I <sub>max</sub> , %)			
	composition				pH		as-prepared	calcined
	SiO <sub>2</sub>	CTABr	TMAOH	H <sub>2</sub> O	aged	as-reacted		
MCM-H1	1	0.27	0.19	20	11.5	10.7	1.04(72.7)	2.56(62.6)
MCM-H2	1	0.27	0.19	30	11.5	10.6	1.34(93.7)	3.42(83.6)
MCM-H3	1	0.27	0.19	35	11.5	10.5	1.43(100)	3.61(88.3)
MCM-H4	1	0.27	0.19	40	11.5	10.5	1.38(96.5)	4.09(100)
MCM-H5	1	0.27	0.19	45	11.4	10.4	0.96(67.1)	2.76(67.5)
MCM-H6	1	0.27	0.19	50	11.4	10.5	1.27(88.8)	2.51(61.4)
MCM-H7	1	0.27	0.19	60	11.4	10.4	0.97(67.8)	2.20(53.8)
MCM-H8	1	0.27	0.19	80	11.4	10.4	0.94(65.7)	2.76(67.5)

<sup>a</sup>(100) peak.

Table 6. The XRD intensities for as-prepared MCM-41 and calcined MCM-41 synthesized at 150°C from the reaction gel composition 1.0 SiO<sub>2</sub> : 0.27 CTABr : 0.19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O with different reaction time.

Sample name	reaction time (hr)	XRD intensity <sup>a</sup> , arb. unit, x 10 <sup>3</sup> , (I/I <sub>max</sub> , %)	
		as-prepared	calcined
MCM-R1	24	1.20(68.6)	3.16(79.2)
MCM-R2	48	1.38(78.9)	3.99(100)
MCM-R3	72	1.75(100)	3.58(89.7)
MCM-R4	96	1.07(61.1)	2.12(53.1)
MCM-R5	168	0.68(38.9)	1.67(41.9)

<sup>a</sup>(100) peak.

phase로 전환된다.

합성된 MCM-41의 결정성이 가장 우수한 반응겔 혼합물의 농도비는 1.0 SiO<sub>2</sub> : 0.27 CTABr : 0.19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O이었다. 하소된 MCM-41의 표면적은 1185 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 세공지름은 32.5 Å, 그리고 벽의 두께는 17 Å이었다. MCM-41의 결정성을 높이기 위해서는 aging이 필수적이며 하루 정도의 aging이 가장 적당하였다. aging 후의 pH는 약 11.5이고 2일간 반응 후 pH는 약 10.5 정도로 감소한다. 각 반응물의 농도비를 조절하면 pH가 변화하는데, 염기성도가 높아지면 lamellar phase의 비율이 증가하는 반면 염기성도가 낮아지면 amorphous phase의 비율이 증가한다. 합성온도가 높아짐에 따라 cell constant가 증가하였고, 150°C에서 합성한 경우에 결정성이 가장 우수하였다.

## 인 용 문 헌

- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olsen, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27.
- Cheng, C.-F.; Luan, Z.; Klinowski, J. *Langmuir* **1995**, 11, 2815.
- Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, 261, 1299.
- Chen, C.-Y.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Schramm, S. E. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1816.
- Coustel, N.; Renzo, F. D.; Fajula, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 967.
- Steel, A.; Carr, S. W.; Anderson, M. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1571.
- Alfredsson, V.; Keung, M.; Monnier, A.; Stucky, G. D.; Unger, K. K.; Schuth, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 921.
- Chenite, A.; Page, Y. L.; Sayari, A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1015.
- Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2070.
- Ryoo, R.; Kim, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 711.
- Cheng, C.-F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 117.
- Luan, Z.; Cheng, C.-F.; He, H.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10590.
- Corma, A.; Navarro, M. T.; Perez-Pariente, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 147.
- Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1994**, 368, 321.
- Cheng, C.-F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J.; Sousa Goncalves, J. A.; Gladden, L. F. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 390.
- Reddy, K. M.; Moudrakovski, I. L.; Sayari, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1059.
- Sayari, A.; Danuman, C.; Moudrakovski, I. L. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 813.
- Sayari, A.; Moudrakovski, I. L.; Danuman, C.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Preston, K. F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16373.
- Yuan, Z. Y.; Liu, S. Q.; Chen, C. H.; Wang, J. Z.; Li, H. X. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 973.
- Zhao, D. Y.; Goldfarb, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 875.
- Antonelli, D. M.; Nakahira, A.; Ying, J. Y. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126.
- Abe, T.; Taguchi, A.; Iwamoto, M. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1429.
- Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Jansen, R. J.; Pamin, K.; van Beckum, H. *Catal. Lett.* **1995**, 30, 241.
- Burch, R.; Cruise, N.; Glesson, D.; Tsang, S. C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 951.
- Maschmeyer, T.; Rey, F.; Sankar, G.; Thomas, J. M. *Nature* **1995**, 378, 159.

29. Wu, C.-G.; Bein, T. *Science* **1994**, *264*, 1757.
  30. Bagshaw S. A.; Prouzet E.; Pinnavaia T. J. *Science* **1995**, *269*, 1242.
  31. Wang L.-Z.; Shi J.-L.; Tang F.-Q.; Yu J.; Ruan M.-L.; Yan D.-S. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 643.
  32. Lin H.-P.; Cheng Y.-R.; Liu S.-B.; Mou C.-Y. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1197.
  33. Di Renzo F.; Testa F.; Chen J. D.; Cambon H.; Galarneau A.; Plee D.; Fajula F. *Microporous and Mesoporous Mater.* **1999**, *28*, 437.
  34. Schulz-Ekloff G.; Rathousky J.; Zukel A. *Microporous and Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 273.
  35. Park S.-E.; Kim D. S.; Chang J.-S.; Kim W. Y. *Catal. Today* **1998**, *44*, 301.
  36. Cheng C.-F.; Park D. H.; Klinowski J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 193.
-