

철 혼입 MCM-41 촉매의 제조 및 특성 연구

조득희[†] · 진항교

한국화학연구원 신화학연구단
(2008년 2월 4일 접수, 2008년 2월 26일 채택)

Synthesis and Characterization of Iron Incorporated MCM-41

Deug-Hee Cho[†] and Hangkyo Jin

Advanced Chemical Technology Division, KRICT, Daejeon 305-600, Korea
(Received February 4, 2008; accepted February 26, 2008)

철이 혼입된 FeMCM-41을 제조할 때 철의 전구체를 투입하는 시기에 따라 FeMCM-41의 특성이 다르게 나타났다. 철의 전구체를 주형물질 용액에 넣거나 주형물질과 규산나트륨 수용액의 혼합 후 투입하는 것보다는 pH의 조절 중에 투입하는 것이 철 전구물질의 투입에 가장 효과적인 방법으로 판단되었다. 규소로만 된 MCM-41을 만들고 여기에서 주형물질을 용매 추출해 낸 다음 철을 투입하는 경우에는 철이 혼입되는 양도 적고 혼입되더라도 대부분 골격 외부, 즉 세공 표면에 그대로 존재하는 것으로 판단되었다. 또한 각 시기별로는 철의 투입량이 증가함에 따라 철이 메조포어의 격자 내로 혼입되는 양에는 한계량이 존재하였다. FeMCM-41 촉매는 프로필렌의 산화반응에 활성을 보였으며, 철의 전구체를 투입하는 시기에 따라 제조한 것들 간의 반응성의 차이는 거의 발견되지 않았다.

The iron incorporation method according to addition steps during the synthesis of iron incorporated MCM-41 was examined systematically. Iron addition during pH adjustment was more effective than the other addition steps which were addition to template agent solution or addition after mixing of template agent and sodium silicate solution. In case of iron addition after extraction of template agent from as-synthesized silica MCM-41, most of the iron was on the surface of pores not the frame work structure. Although the amount of iron addition was increased, there was a limit to the amount of iron incorporated into framework structure of MCM-41. The synthesized FeMCM-41 catalyst showed catalytic activities for propylene oxidation. Otherwise, there might be no attractive differences of catalytic activity among the addition steps of iron.

Keywords: FeMCM-41, propylene oxidation, synthesis, characterization

1. 서 론

순수 실리카 골격으로 이루어진 메조포어 분자체는 이온 교환 특성이 나 산점, 촉매 활성점 등이 거의 없기 때문에 촉매 및 담체로 응용하기에는 제한성을 가지므로 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 철, 니켈과 같은 실리카 이외의 금속을 골격 내부에 치환시키고자 하는 연구가 활발하다. 분자체의 골격 내에 티타늄과 같은 전이 금속을 치환하면 TS-1이나 Ti-β 제올라이트처럼 올레핀이나 알코올의 선택적 산화반응에 이용할 수 있으며[1], 티타늄이 골격 내에 치환된 HMS는 2,6-di-tert-butyl phenol이 이에 대응하는 퀴논으로 전환하는 부분 산화반응에 효과적이다[2]. 티타늄이 골격 내에 치환된 MCM-41은 norbornene, limonene, cyclododecene 등의 부분 산화 반응[3], 아닐린의 액상 산화반응[4]에 응용가능하다. 또한 알루미늄[5,6], 바나듐[7,8], 보론[9,10], 망간[11,12], 탄탈륨[28], 구리[14], 철[15], 크롬[16] 및 갈륨[17] 등을 메조포어 분자체의 골격 내에 혼입시켜 거대 유기 분자의 부분 산화 반응에 응용하는 연구와 금속이온의 골격 내에서의 특성[18,19]연구가 보고되어 있다. 특히 몰리브덴은 우수한 산

화반응 성능을 가지기 때문에 몰리브덴을 촉매로 이용하기 위해서 몰리브덴이 함유된 MCM-41을 제조하고 이의 촉매 성능을 조사하는 연구가 수행된 바 있으며[20-22] 몰리브덴을 MCM-41에 담지 혹은 혼입시켜 제조하는 체계적인 연구가 이루어진 바 있다[23].

철은 redox 특성을 가지며 촉매로의 활용이 크기 때문에 많은 연구자들이 철이 혼입된 마이크로포어를 갖는 분자체인 FeZSM-5[24-28], FeNu-1[29]들을 제조하고 그들의 특성과 촉매활성을 연구하였다. 철을 함유하는 메조포어 분자체에 대해서는 Yuan 등[15]이 철이 규소와 함께 메조포어의 골격을 이루는 Si/Fe = 150이 되는 FeMCM-41을 최초로 합성하여 특성조사의 결과를 보고한 바 있다. Kosslick 등[30]은 Si/Fe = 15.2 되는 FeMCM-41을 합성하여 알루미늄이 혼입된 MCM-41과 갈륨이 혼입된 MCM-41과 아세트 전환반응 활성을 비교하고 FeMCM-41이 촉매 활성이 있음을 보고한 바 있으며 동일한 연구를 FeMCM-48에 대해 수행하고 안정된 촉매 활성이 있음을 보고한 바 있다[31]. 또한 Tuel 등[32]은 중성 일차 아민을 주형물질로 사용하고 철을 혼입시킨 Fe-HMS (hexagonal mesoporous silicas)를 제조하고 메조포어 실리카 격자에 금속이온을 혼입시킬 때 금속이온 특성의 영향에 대해 조사한 바 있다. Cao 등[33]은 일차아민을 주형물질로 사용한 Fe-HMS를 제조하고 8면체

[†] 교신저자 (e-mail: dhcho@kriict.re.kr)

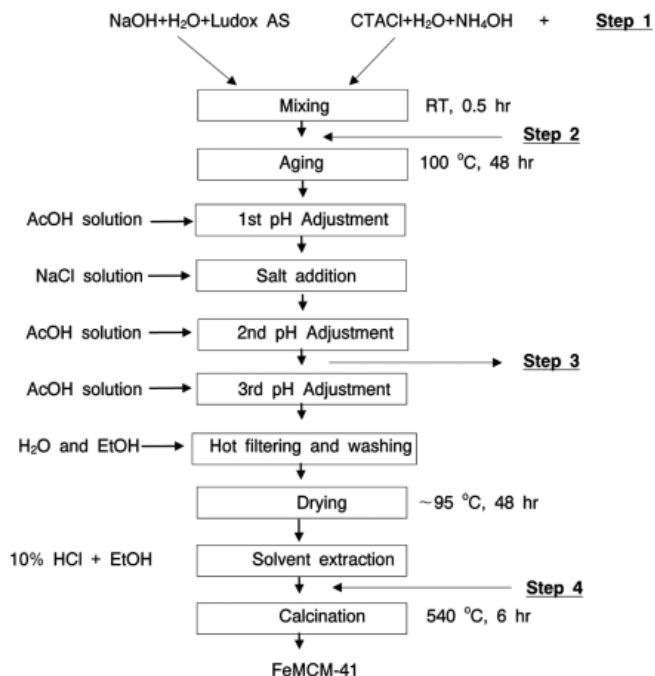


Figure 1. Block diagram of the synthesis of FeMCM-41. step 1, 2, 3: Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, step 4: FeCl₃.

Fe(III)가 존재함으로 인해 수열안정성이 증가되었다고 보고하였다. Badamali 등[34]은 Si/Fe = 50인 FeMCM-41을 제조하고 암모늄나이트레이트로 이온교환하여 H-FeMCM-41을 제조한 다음 페놀의 부틸화반응에 활성이 있음을 보였다. Decyk 등[35]은 FeMCM-41에서 Si, Al, Nb가 존재할 때의 효과를 특성분석하였으며, 에틸벤젠의 탈수소화 반응[36] 부틸알콜의 에스테르화 반응[37] 등이 보고되어 있다. 최근 Lazer 등[38]은 Si/Fe = 100 및 20되는 FeMCM-41을 제조하고 Mössbauer 분석을 통하여 철의 redox 행동을 밝혔다. Fe/Si = 50이 되는 FeMCM-41을 제조하고 시클로옥탄의 산화반응에 활성이 있음을 보였다[39]. FeMCM-41은 화학증착을 거쳐 카본나노튜브를 제조하는데도 사용된다[40].

최근까지의 연구 결과들을 살펴 보면 금속을 메조포어 분자체의 골격 내부에 혼입하고자 할 때 처음부터 금속 전구체를 반응 혼합물에 넣고 합성을 실시하는 방법과 순수 실리카 골격으로 이루어진 메조포어 분자체를 에탄올-염산 용액으로 세척하여 계면활성제를 제거한 후에 표면에 존재하는 실란올기와 에탄올 용액에 용해되어 있는 금속 전구체를 반응시킨 후 소성 처리하는 후처리 방법을 이용하고 있다.

철에 대한 이들의 연구는 모두 철 혼입 메조포어 분자체를 제조할 때 철의 전구체를 단지 처음에 반응혼합물에 넣고 제조하는 방법을 사용하였으며, 특히 철의 전구체의 투입시기를 달리하여 FeMCM-41을 제조하고 특성을 살펴본 연구는 현재까지 이루어지지 않았다. MCM-41을 제조할 때 반응 혼합물의 pH를 조절하게 되면 규산 축합반응의 평형을 이동시키게 되고 실란올기들의 중합이 수열 합성 반응 중에 완결되어 구조의 균일성이 증가한다고 보고된 바 있으며[41] 염 효과를 이용하여 수열안정성 및 기계적 강도를 증가시킬 수 있다[42]. 이와 같은 pH 조절 및 염 첨가 방법을 MCM-41의 제조 시 도입하면 제 2의 성분을 MCM-41의 격자에 혼입시키고자 할 때 이의 투입시기가 결정되어야만 한다. 따라서 Kim 등[43]이 제시한 pH 조절에 의한 MCM-41의 제조 방법을 기본으로 하여 철이 메조포어의 골격에 혼입된 FeMCM-41을 제조할 때 기존의 합성초기에 철 전구체를 첨가하는 소위 ‘direct synthesis’의 방법과 pH

의 조절 중간 및 후반부에 첨가하는 방법으로 FeMCM-41을 제조하고 서로 방법들을 비교함으로써 철을 MCM-41의 골격 내에 손실 없이 혼입시키는 방법을 찾는 연구를 수행하였다. 여러 분석도구를 사용하여 각각을 특성분석하였으며 프로필렌산화반응에 대한 활성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. FeMCM-41의 제조

철이 규소와 함께 MCM-41의 골격을 이루는 FeMCM-41은 실리카 원으로 콜로이드 실리카인 Ludox AS (DuPont)를 사용하였고 주형물질로는 CTACl (cetyl trimethyl ammonium chloride, Aldrich)을 사용하여 Ryoo 등[41]의 제조방법을 참고하여 MoMCM-41의 제조 방법과 같은 방법[23]을 사용하였다. 철의 전구물질로는 Fe₂(NO₃)₃ · 9H₂O (98%, Aldrich)와 FeCl₃ (98%, Acros)를 사용하였다. 이때 철 전구물질은 투입시기를 4경우로 나누어 각각 투입하여 철이 혼입된 메조포어 분자체를 합성하였으며(Figure 1) 구체적인 방법은 다음과 같다.

2.1.1. Step 1에서 투입하는 경우

PTFE 병에 CTACl을 원하는 양만큼 취하고 암모니아 수용액(동양화학, 27%)을 가하는 단계에서 철 전구물질인 Fe₂(NO₃)₃ · 9H₂O를 함께 합성초기에 투입하여(Figure 1의 Step 1로 표시) 격렬하게 교반시키면서, 수산화나트륨(Aldrich, 97%)을 탈이온수에 용해시켜 수산화나트륨 수용액을 만들고 여기에 Ludox AS를 가한 다음 가열 교반시켜 제조한 규산나트륨 수용액(Na/Si = 1/2 mole ratio)을 서서히 적가한다. 이때 얻어지는 겔의 조성은 CTACl : 0.15(NH₄)₂O : 4SiO₂ : Na₂O : xFe₂O₃ : 200H₂O이 되도록 하였다. 적가가 끝난 후 약 30 min 더 교반한 다음 100 °C 오븐에서 48 h 동안 수열 합성시킨 후 꺼내어 실온으로 냉각시킨다. 초산(30 wt%)을 사용하여 pH를 약 10.2로 맞추고 다시 100 °C 오븐에 넣어 48 h 동안 수열 합성시킨다. 이와 같은 pH 조정 조작은 모두 3번을 실시하였으며 첫째 번과 둘째 번 사이에 NaCl 10% 수용액을 첨가하였다.

3번의 pH 조절이 끝난 생성물은 오븐에서 꺼내어 실온으로 냉각하지 않고 뜨거운 상태에서 여과한다. 이때 탈이온수를 사용하여 충분히 수세하여 Na⁺, Cl⁻ 등의 이온 및 불순물을 제거하고 마지막으로 소량의 에탄올을 사용하여 미 반응된 CTACl을 제거한다. 얻어진 백색의 고체는 상온에서 24 h 건조하고 90 °C의 오븐에서 다시 24 h 건조한 다음 10% HCl-에탄올 용액에 의해 용매추출을 하였다. 소성은 온도를 100 °C/hr의 속도로 540 °C까지 올리고 540 °C에서 6 h 실시하였다.

2.1.2. Step 2에서 투입하는 경우

PTFE 병에 CTACl을 원하는 양만큼 취하고 암모니아 수용액을 가하여 격렬하게 교반시키면서, 수산화나트륨 수용액과 Ludox AS로 제조한 규산나트륨 수용액(Na/Si = 1/2 mole ratio)을 서서히 적가시킨다. 더 교반하면서 철 전구물질인 Fe₂(NO₃)₃ · 9H₂O를 함께 적가하여 투입한다(Figure 1의 Step 2). 이때 얻어지는 겔의 조성은 CTACl : 0.15(NH₄)₂O : 4SiO₂ : Na₂O : xFe₂O₃ : 200H₂O이 되도록 하였다. 이후의 조작은 step 1의 경우와 동일하게 실시하였다.

2.1.3. Step 3에서 투입하는 경우

PTFE 병에 CTACl을 원하는 양만큼 취하고 암모니아 수용액을 가하여 격렬하게 교반시키면서, 수산화나트륨 수용액과 Ludox AS로 제조한 규산나트륨 수용액(Na/Si=1/2 mole ratio)을 서서히 적가시킨다. 이때 얻어지는 겔의 조성은 CTACl : 0.15(NH₄)₂O : 4SiO₂ : Na₂O : xFe₂O₃ :

Table 1. Si/Fe Ratio of FeMCM-41 According to the Incorporation Step of Fe

Step	Si/Fe (Initial)	Si/Fe (Final)*	Fe%, (Final/Initial)
1	8.3	11.7	70.9
1	50	144.5	34.6
2	8.3	9.52	87.2
2	50	124.5	40.2
3	5.0	5.22	95.8
3	8.3	8.61	96.4
3	12.5	12.6	99.2
3	25	25.9	96.5
3	50	52.5	95.2
3	100	104.3	95.9
3	200	203.1	98.5
4	8.3	55.0	15.1
4	50	144	34.7

*By Atomic Absorption Spectroscopy

200H₂O이 되도록 하였으며 적가가 끝난 후 약 30 min 더 교반한 다음 100 °C 오븐에서 48 h 동안 수열합성 시킨 후 꺼내어 실온으로 냉각시킨다. 초산(30 wt%)을 사용하여 pH를 약 10.2로 맞춘 다음 NaCl 10% 수용액을 가하고 다시 100 °C 오븐에서 48 h 동안 수열합성 시킨다. 다시 오븐에서 꺼내어 두 번째 pH 조절을 한 다음 철 전구물질인 Fe₂(NO₃)₃ · 9H₂O를 함께 서서히 투입(Figure 1의 Step 3)하여 다시 100 °C oven에 넣어 48 h 수열합성시킨다. 3번의 pH 조절이 끝난 생성물은 위 step 1의 경우와 동일한 조작을 거쳐서 FeMCM-41을 제조하였다.

2.1.4. Step 4에서 투입하는 경우

얻어지는 겔의 조성이 CTACl : 0.15(NH₄)₂O : 4SiO₂ : Na₂O : xFe₂O₃ : 200H₂O가 되도록 위와 같은 방법으로 제조한 후 여과와 건조를 거친 다음 최종적으로 10% HCl-에탄올 용액을 사용하여 용매추출 방법으로 계면활성제를 제거하고 철의 전구물질로서 수화물이 포함되어 있지 않은 FeCl₃를 투입하였다(Figure 1의 Step 4). 이후 소성을 온도를 100 °C/hr의 속도로 540 °C까지 올린 다음 540 °C에서 6 h 실시하였다.

2.2. 메조포어 분자체의 특성 분석

2.2.1. X-선 회절분석

제조된 메조포어 물질의 제조 후 및 소성 후의 결정상 및 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku 2155D6, $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$)를 사용하였다. 사용전류와 전압은 15 mA, 35 kV이었고 주사속도는 5 °/min이었다. 시료상호간의 회절상의 세기를 비교하기 위하여 일정한 양을 취하여 분석하였다.

2.2.2. 질소 흡 · 탈착 분석

시료의 비표면적은 액체질소 온도(-196 °C)에서 흡착되어지는 질소의 압력변화에 따른 흡착량 측정에 의한 것으로 BET방법으로 산출하였다. 사용된 기기는 Micromeritics사의 Model ASAP 2400으로서 BET 비표면적 측정에 있어서는 P/P₀가 0.05 ~ 0.25까지의 직선상에서 5점을 선택, 분석하였고 전체 세공부피는 P/P₀ = 0.99에서의 압력에서 측정하였다. 흡착 · 탈착 등온곡선의 히스테리시스현상에 의한 세공크기분포 측정은 탈착 등온선을 이용하여 실시하였다. 시료를 대기 중에 노출 시 산소, 물 등의 흡착으로 인해 비표면적의 감소가 있을 수 있으므로 300 °C에서 0.07 torr 이하로 유지될 때까지 15 h 이상 탈기시킨 후 후 상온에서 헬륨으로 충전하여 전처리를 행하였다.

2.2.3. 열중량분석

시료의 공기분위기 하에서의 열 안정성을 검토하기 위하여 열 중량분석을 행하였다. 사용된 기기는 Setaram 92 TG-DTA으로 시료 30 ~ 50 mg을 승온속도 5 °C/min, 공기 유량 30 cm³/min으로 고정시킨 후 무게의 변화가 정상상태에 도달할 때까지 행하였다.

2.2.4. 전자스핀공명 분광 분석

제조한 메조포어 분자체에 함유된 금속의 산화상태를 확인하기 위해 전자스핀공명 분광분석을 행하였다. 측정온도는 -196 °C였다. 기기는 X-band spectrometer (Bruker ESP 300)를 사용하였다. g값을 계산하기 위한 기준물질로는 DPPH (g = 2.0036)를 사용하였다.

2.2.5. 원자흡수 분광 분석

금속을 혼입시킨 메조포어 분자체 촉매중의 금속의 함량은 원자흡수 분광계로 측정하였다. 시료는 불산을 사용하여 녹여 전처리하였다. 이때 사용한 기기는 Analab Co.의 Analab 9200A이었다.

2.3. 반응실험

제조한 메조포어물질의 촉매로의 응용성을 검토하기 위하여 반응실험을 행하였다. 반응실험은 전형적인 고정층 촉매반응 실험장치를 사용하여 프로필렌의 산화반응을 행하였다.

사용된 기체는 프로필렌(Alpha product), 산소(>99.99 %, 한국가스) 및 희석용으로 헬륨(>99.99 %, 한국가스) 혹은 질소(>99.99 %, 한국가스)였으며 기체는 전처리 없이 사용하였다. 이 기체들은 중량유량조절기(Matheson, Model 8274)를 사용하여 원하는 비율로 혼합, 조절하였다. 반응기 내부로 유입된 반응물은 예열 단계를 거쳐 촉매 층에 도달하며 반응기는 내경 16 mm, 길이 200 mm의 석영반응기로서 반응기 중간에 고정디스크를 부착함으로써 촉매이외의 다른 충전 물질이 없도록 설계된 것을 사용하였다. 촉매 층의 반응온도는 촉매 층에 K형 열전대를 삽입하여 시간에 따라 측정 기록하였다. 반응기의 온도조절은 PID타입의 온도조절기(HY-P100)를 사용하였고 반응기를 1000 °C까지 사용 가능하도록 설계된 원통형의 전기로에 넣고 반응온도를 유지하였다. 반응후의 생성물은 정상시에는 3-way valve를 통해 vent되었고 분석 시에는 6-port valve를 거쳐 on-line GC (Chrompack 9001)로 이송되어 분석되었다. GC로 주입된 생성물의 분석은 FID, TCD를 동시에 사용하여 분석 결과를 수집하는데 보다 정확하고 신속하게 하였다. 반응기에서 나온 생성물은 GC로 이송되기 전 이송 관에서의 응축을 방지하기 위해서 230 °C로 예열하여 주입하였고 GC의 운반기체는 헬륨을 사용하였다.

프로필렌의 산화반응 시 생성되는 생성물 중 CO, CO₂, H₂O 등은 Carboxen 20M packed column을 사용하여 분리하여 TCD로 검출하였으며 프로필렌, 프로판, acrolein, acrylic acid, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₄, C₅+ 등은 PoraPLOT Q capillary column을 사용하여 분석하였다. 이외에도 타르나 고비점 화합물 등의 부생성물이 생성되었다. 촉매의 활성을 나타내기 위하여 전환율, 선택도는 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{전환율} = \frac{\text{반응되어진 반응물의 몰수}}{\text{공급되어진 반응물의 몰수}}$$

$$\text{선택도} = \frac{\text{생성된 } i \text{ 성분의 몰수}}{\text{반응되어진 반응물의 몰수}}$$

Table 2. BET Surface Area and Total Pore Volume of FeMCM-41

Step	Si/Fe (Final) ^{a)}	S _{BET} (m ² /g) ^{b)}	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹) ^{c)}
1	55.5	1,062	1.02
2	124.5	1,041	0.98
2	54.0	1,057	0.99
2	22.7	889	0.91
2	20.5	818	0.90
2	9.52	620	0.61
3	52.5	1,054	1.02
4	100	868	0.81
4	55.0	854	0.80

a) By Atomic Absorption Spectroscopy

b) S_{BET} was calculated by the BET equation for N₂ adsorption isotherms in the range of P/P₀ = 0.05 ~ 0.25.

c) Total pore volume measured at P/P₀ = 0.99.

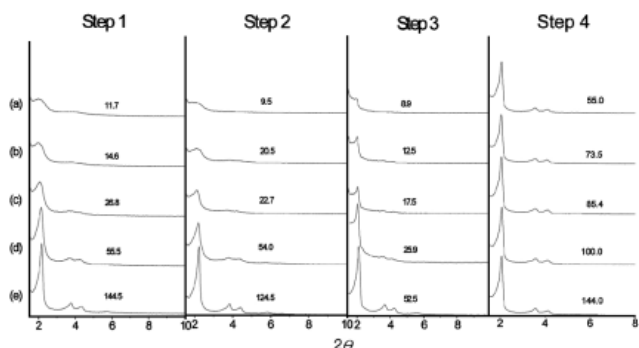


Figure 2. XRD patterns of calcined FeMCM-41 samples. The numeric character denote the final Si/Fe ratio. The initial Si/Fe ratio is (a) 8.3, (b) 12.5, (c) 17.5, (d) 25, and (e) 50.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원자흡수 분광 광도법에 의한 함량분석

각 step별로 합성된 FeMCM-41의 함량을 살펴보기 위하여 원자흡수 분광광도계를 이용해서 합성시 투입한(Initial로 표기) 실리카와 철의 함량비와 얻어진 FeMCM-41에서 정량 분석된(Final로 표기) 함량비를 비교, 조사하여 보았다. 그 결과 실제로 FeMCM-41에 포함된 양은 각 step별로 철의 투입에 따라 차이가 있었으며 요약하면 Table 1과 같다. 이 결과에 의하면 철 전구물질의 투입 시 step 3에서의 투입이 제일 효과적임을 알 수 있다. Step 1, 2에서의 투입은 대부분 넣어준 양에 훨씬 못 미치는 양이 합성된 메조포어 분자체에 함유되어 있었으며 step 4에서의 투입은 FeMCM-41의 제조에 가장 효과적이지 못하다는 것을 나타내고 있다. step 4에서 투입하는 방법은 후처리 방법[44]으로 알려져 있는 방법으로 구조의 붕괴 없이 최대 10 wt% 정도의 금속을 골격내부에 치환할 수 있다고 하는 방법이나 철의 경우는 4 wt%에 불과했다. Step 3에 투입하면 철의 양이 실리콘에 비해 많든지 혹은 적든지 간에 거의 일정하게 대부분 투입된 양의 95% 이상이 FeMCM-41에 함유되어 있음을 알 수 있었다.

3.2. 구조 변화

Step별로 철의 전구물질을 투입하여 합성한 FeMCM-41의 구조변화를 알기 위해서 분말 X-선 회절분석을 행하였으며 그 결과를 요약하여

Figure 2에 나타내었다. 각 step 1, 2, 3의 경우 합성된 FeMCM-41의 Si/Fe 몰비가 감소할수록 즉 철의 양이 증가할수록 d-spacing이 증가함이 관찰되었으며 이는 철의 혼입을 간접적으로 확인할 수 있는 결과이다. 또한 각 step별로 투입된 철의 양이 많아지면서 즉 Si/Fe의 몰비가 감소할수록 X-선 회절분석에 의한 intensity가 크게 감소하는 것으로 보아 구조가 변하고 있다는 것을 알 수 있었다. 이는 철이 MCM-41의 구조 내에 혼입됨으로써 T-O-T 결합 각이 변화되어서 육각형 구조가 일부 뒤틀리기 때문에 2θ = 3.7 및 4.3의 (110)면과 (200)면의 피크가 사라지는 현상이다. 이러한 현상은 초기 넣어준 철의 양에 상관없이 최종 함유된 철의 양이 일정한 값 이상이면 심해지고 있다. 즉 MCM-41의 원래 구조인 육각형 실린더형을 유지하기 위해서는 물리브덴의 경우처럼[23] 혼입되는 금속의 양에 제한이 있는 것으로 여겨진다. 철의 경우에는 Si/Fe 몰비가 55 이상의 경우에서만 이 구조가 유지되었다. 특이한 것은 step 4에서 투입한 경우에는 넣어준 양에 상관없이 구조가 그대로 유지되었다. d-spacing 값도 변화 없이 일정하였는데 이는 철이 MCM-41의 구조 내에 혼입되기 보다는 구조의 바깥부분에 존재하기 때문으로 판단되며 따라서 육각형 실린더 구조가 뒤틀림 등의 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. Step 3에서 투입한 경우 Step 1, 2와 비교해 보면 철을 많이 투입하더라도 2θ = 2.1의 (100)면의 피크가 비록 intensity는 감소하지만 상대적으로 불명확해지지 않고 잘 유지되고 있어서 step 1, 2 경우보다는 동일한 철 함유량에 대해서 육각형 통로 구조가 더 우수하였다.

3.3. 비표면적과 총 세공부피

Table 2에 제조한 FeMCM-41의 질소 흡탈착에 의한 비표면적과 총 세공부피를 나타내었다. 결과에서 step 1에서의 Si/Fe = 55.5일 경우와 step 2에서의 Si/Fe = 54.0일 경우, 또한 step 3의 Si/Fe = 52.5일 때를 비교해 보면 비표면적과 총 세공부피가 거의 비슷하였지만 step 4에서 Si/Fe = 55.0일 때는 급격히 감소하였음을 알 수 있다. 이는 step 4에서 철을 투입하는 경우 철이 메조포어의 골격 내에 혼입되기 보다는 메조포어의 표면에 대부분 존재하여 기공을 막아 MCM-41의 비표면적을 감소시키는 원인이 되는 것으로 판단된다. 동일한 step에서는 철의 함량이 증가할수록 비표면적과 총 세공부피가 감소하였는데 이는 철의 혼입량이 증가함에 따라 MCM-41의 실리콘 골격이 철로 대체됨으로써 세공의 붕괴 및 기공막힘 등이 일어나기 때문으로 판단된다. 제조된 FeMCM-41을 촉매나 혹은 촉매 담체로 사용하기 위해서는 반응에 적당한 비표면적을 갖는 것이 중요하다. 즉, 비표면적이 어느 정도 감소하더라도 어떠한 반응에 적용할 수 있는가 하는 것이 중요할 뿐 촉매활성이나 선택도에 큰 영향을 주지는 않을 것으로 생각된다.

3.4. 혼입 철 산화물 형태

철 산화물은 스핀넬 구조를 가지고 있으며 tetrahedral site와 octahedral site를 동시에 가지고 있다. 그리고 이들은 전자스핀공명분석에 의해 쉽게 검출할 수 있다. FeMCM-41의 경우에도 철은 산화물로서 존재할 것이고 중요한 것은 철이 표면에서 단지 반테르발스 힘과 같은 비결합에 의해 놓여 있느냐 또는 실리콘 대신 격자 안에 혼입되어 결합된 형태로 존재하느냐 하는 것이다. 보통 전자의 경우 octahedral site를 가지고 있을 것이며 후자의 경우는 tetrahedral site를 가질 것이다. 이와 같은 사실을 확인하기 위하여 각 step별로 합성한 메조포어 분자체를 소성한 후 액체 질소온도 하에서 전자스핀공명분석을 행하였다. 그 결과는 Figure 3과 같다. 우선 step 1의 경우 g = 2.0에서 나타나는 octahedral site가 상대적으로 작고 g = 4.3에서 나타나는 tetrahedral site는 상대적으로 커진 결과를 보여 주었다. 각각 step 2, 3인 경우도 마찬가지로 결과를 얻을 수 있어

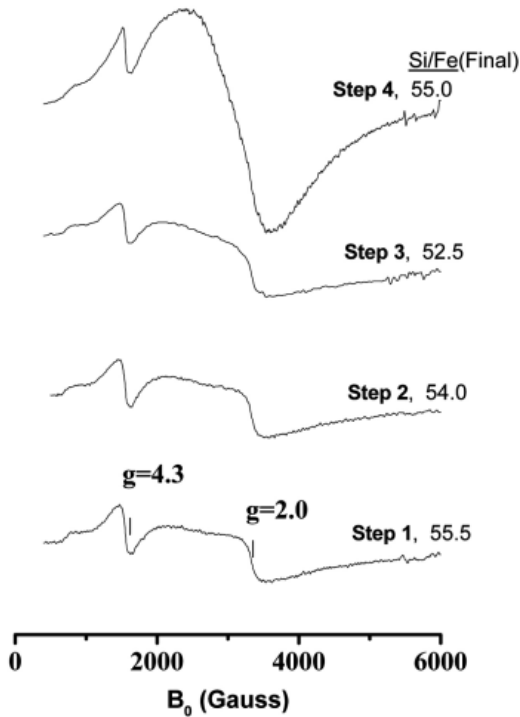


Figure 3. X-Band ESR spectra of calcined FeMCM-41 samples.

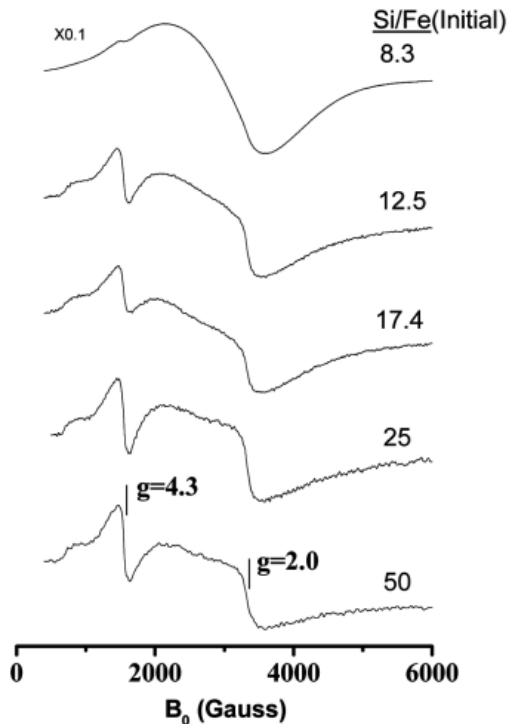


Figure 4. X-Band ESR spectra of calcined FeMCM-41 samples for step 2.

서 철 산화물이 대부분 실리콘 대신 격자 내부에 존재하는 것으로 판단된다. 그렇지만 step 4의 경우는 이들과는 다른 전형적인 Fe_2O_3 의 전자스핀 공명 스펙트럼과 같은 경향을 보이고 있었다. 이는 step 4의 경우 step 1, 2, 3의 경우와 거의 동일한 양의 철이 존재하더라도 거의가 골격 내가 아

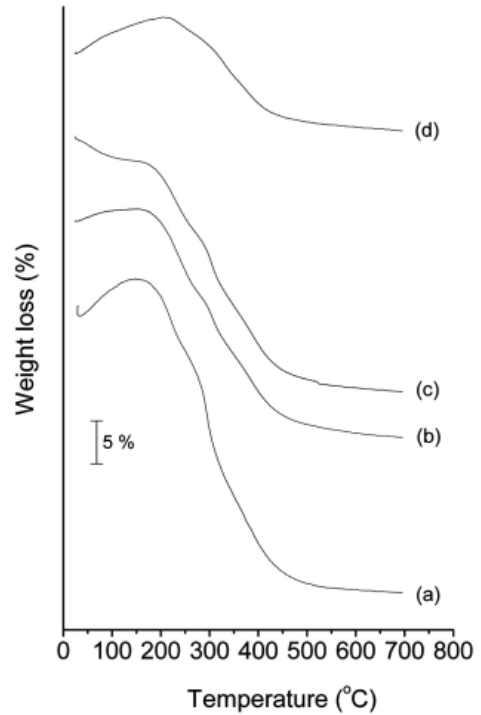


Figure 5. TGA curves of as-synthesized FeMCM-41 samples. (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, and (d) step 4. All the samples of the initial Si/Fe ratio are 17.5.

닌 골격의 밖에, 즉 메조포어 내의 표면 등에 존재하는 것으로 판단된다. Figure 4는 step 2에서 각각 넣어준 철의 양을 달리 하였을 때 얻어진 전자스핀공명 스펙트럼이다. 넣어줄 때의 Si/Fe 비가 50일 때로부터 8.3일 때까지 $g = 4.3$ 의 tetrahedral site와 $g = 2.0$ 의 octahedral site를 나타내는 피크의 상대적인 크기가 점차 octahedral site가 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 MCM-41에 혼입되는 금속의 양에는 제한이 있을 것이며 이는 이미 몰리브덴의 혼입의 경우에서 조사된 바 있다[23]. 철의 경우도 혼입될 수 있는 양에는 한계가 있어서 Figure 4에서처럼 $g = 4.3$ 피크는 거의 일정한 반면 $g = 2.0$ 의 피크는 철의 양이 많을수록 점차 증가하는 경향이 관찰되었다.

3.5. 열 중량 감소 경향

각 step별로 제조한 FeMCM-41을 열중량 분석하여 결과를 Figure 5에 나타내었다. 많은 연구자들이 MCM-41에 대한 열중량 분석을 행하고 step 3의 중량감소를 제시하고 있다. 우선 150 °C 이하의 흡착된 물이 떨어지는 구간, 400 °C까지의 구조유도체인 계면활성제가 분해되는 구간 및 400 °C 이상의 실록산본드를 이루고 있는 실란올그룹이 응축되어 물로써 떨어지는 구간이 제시되고 있는데, FeMCM-41의 경우에는 다소 다른 양상을 보이고 있다. Figure 5의 (c)를 제외한 촉매들에서는 약 200 °C 이하에서 오히려 중량의 감소가 아닌 증가가 관찰되고 있다. 보통의 MCM-41의 경우 이 구간은 물리흡착된 물이 떨어지는 구간이다[45-47]. 그러나 본 FeMCM-41의 경우 이와 같은 현상은 미처 메조포어의 격자 안으로 들어가지 못하고 메조포어 내의 표면 등에 존재하고 있는 철의 산화에 기인한 중량의 증가로 판단된다. 왜냐하면 철의 경우 200 °C 정도에서 공기중 산소에 의해 쉽게 산화되어 산화물인 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 형성된다고 알려져 있기[48] 때문이다. 그러나 step 3 (시료 (c))의 경우는 전형적인 MCM-41의 중량감소 곡선을 보이고 있다. 다른 샘플에 비해서 A.A.

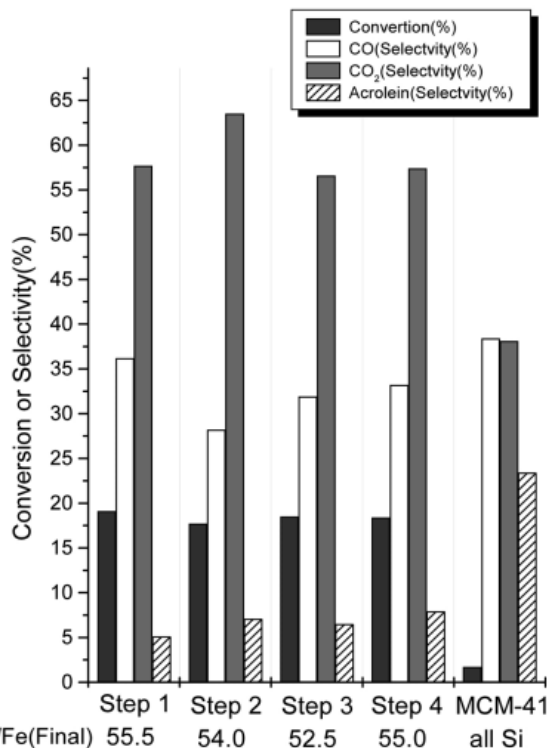


Figure 6. Propylene conversion and product distribution in the oxidation of propylene over FeMCM-41 catalysts at 360 °C, C₃H₆/O₂/N₂ = 1/3/14 and WHSV = 3,750 ml · g⁻¹ · hr⁻¹.

의 분석 결과 철의 함량이 많음에도 불구하고 200 °C 이하에서 중량의 증가가 관찰되지 않고 있어서 대부분의 철이 메조포어의 격자 내에 존재하는 것으로 판단된다.

3.6. 반응성

제조한 FeMCM-41의 촉매로서의 반응성을 프로필렌의 산화반응으로 조사해 보았다. 각 step별로 원자흡수 분광광도계에 의한 분석에 의해서 실제 철 함유량이 서로 유사한 촉매들에서의 반응결과를 Figure 6에 도시하였다. 철이 함유된 메조포어 분자체 촉매들에서의 반응성이 철을 전혀 함유하고 있지 않은 MCM-41에서 보다 우수하여 FeMCM-41 촉매들에서 촉매 반응성이 있음을 확인하였다. 철 투입의 각 step별로는 뚜렷한 차이점이 관찰되지 않았다.

4. 결 론

철이 함유된 FeMCM-41을 제조할 때 철의 전구체를 투입하는 시기에 따라 FeMCM-41의 특성이 다르게 나타났다. 철의 전구체를 주형물질 용액에 넣거나 계면활성제 와 규산나트륨 수용액의 혼합 후 투입하는 것보다는 pH의 조절 중에 투입하는 것이 철 전구물질의 투입에 가장 효과적인 방법으로 판단되었다. 규소로만 된 MCM-41을 만들고 여기에서 주형 물질을 용매 추출해 낸 다음 철을 투입하는 경우에는 철이 혼입되는 양도 적고 혼입되더라도 대부분 골격 외부, 즉 세공 표면에 그대로 존재하는 것으로 판단되었다. 또한 각 step별로는 철의 투입량이 증가함에 따라 4면체 배위된 철의 증가보다는 8면체 배위체가 더 증가하여서 철이 메조포어의 격자내로 혼입되는 양에는 한계량이 존재하였다. FeMCM-41 촉매는 프로필렌의 산화반응에 활성을 보였으며, 철의 전구체를 투입하는

시기에 따라 제조한 것들 간의 반응성의 차이는 거의 발견되지 않았다.

참 고 문 헌

1. A. Corma, M. Iglesias, and F. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1635 (1995).
2. P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
3. R. Hutter, D. C. M. Dutoit, T. Mallart, M. Schneider, and A. Baiker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 163 (1995).
4. S. Gontier and A. Tuel, *J. Catal.*, **157**, 124 (1995).
5. Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1018 (1995).
6. R. B. Borade and A. Clearfield, *Catal. Lett.*, **31**, 267 (1995).
7. K. M. Reddy, I. Moudrakovski, and A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059 (1994).
8. Z. Luan, J. Xu, H. Y. He, J. Klinowski, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19595 (1996).
9. D. Trong On, P. N. Joshi, and S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6743 (1996).
10. A. Sayari, I. Moudrakovski, C. Danumah, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, and K. F. Preston, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16373 (1995).
11. D. Zhao and D. Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1995).
12. D. Y. Zhao and D. Goldfarb, *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, ed. L. Bonnevot and S. Kaliaguine **13**, 181, Elsevier, Amsterdam (1995).
13. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **8**, 874 (1996).
14. A. Poppl, M. Newhouse, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10019 (1995).
15. Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang, and H. X. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 973 (1995).
16. N. Ulagappan and C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1047 (1996).
17. C.-F. Cheng, H. He, W. Zhou, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 390 (1996).
18. A. Poppl, P. Baglioni, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **99**, 14156 (1995).
19. M. Hartman, A. Poppl, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17494 (1995).
20. S. Ayyappan and N. Ulagappan, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **108**, 505 (1996).
21. M. Cheng, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, and T. Yashima, *Mesoporous Molecular Sieves 1998*, ed. L. Bonnevot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, and S. Kaliaguine, 485, Elsevier, Amsterdam (1998).
22. M. Cheng, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, and T. Yashima, *Mesoporous Molecular Sieves 1998*, ed. L. Bonnevot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, and S. Kaliaguine, 493, Elsevier, Amsterdam (1998).
23. D.-H. Cho, T.-S. Chang, S.-K. Ryu, and Y. K. Lee, *Cat. Lett.*, **64**, 227 (2000).
24. K. G. Ione, L. A. Vostrikova and V. M. Mastikhin, *J. Mol. Catal.*, **37**, 355 (1985).
25. A. N. Kotasthane, V. P. Shiralkar, S. G. Hedge, and S. B. Kulharni, *Zeolites*, **6**, 253 (1986).
26. S. S. Yoon, J. S. Choi, H. J. Choi, and W. S. Ahn, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 215 (2005).

27. Y. Han, F. S. Xiao, S. Wu, Y. Sun, X. Meng, D. Li, and S. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7963 (2001).
28. G. Calis, P. Frenken, E. de Boer, A. Swolfs, and M. A. Hefni, *Zeolites*, **7**, 319 (1987).
29. G. Bellussi, R. Millini, A. Carati, G. Maddinelli, and A. Gervasini, *Zeolites*, **10**, 642 (1990).
30. H. Kosslik, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, and R. Fricke, *Microporous Mater.*, **9**, 13 (1997).
31. H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parltz, W. Storek, and R. Fricke, *J. Catal.*, **176**, 102 (1998).
32. A. Tuel and S. Gontier, *Chem. Mater.*, **8**, 114 (1996).
33. J.-M. Cao, J.-L. Dong, and Q.-H. Xu, *Huaxue Xuebao*, **58**, 75 (2000).
34. S. K. Badamali, A. Sakthivel, and P. Selvam, *Catal. Lett.*, **65**, 153 (2000).
35. P. Decyk, M. Trejda, M. Ziolk, and A. Lewandowska, Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium in series of Studies in Surface Science and Catalysis, 142B, ed. R. Aiello, F. Testa, and G. Giordano, 1785, Elsevier, Amsterdam (2002).
36. J. R. C. Bispo, A. C. Oliveira, M. L. S. Correa, J. L. G. Fierro, S. G. Marchetti, and M. C. Rangel, Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium in series of Studies in Surface Science and Catalysis, 142B, ed. R. Aiello, F. Testa, and G. Giordano, 517, Elsevier, Amsterdam (2002).
37. Z. Huang, *Guangxi Minzu Xueyuan Xuebao, Ziran Kexueban*, **10**, 91 (2004).
38. K. Lazar, A. Szegedi, G. Pal-Borbely, A. N. Kotasthane, and P. Fejes, *Catal. Today*, **110**, 239 (2005).
39. P. Selvam and S. K. Mohapatra, *J. Catal.*, **238**, 88 (2006).
40. J.-R. Ko and W.-S. Ahn, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 3442 (2006).
41. R. Ryoo and J. M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **711** (1995).
42. R. Ryoo and S. Jun, *J. Phys. Chem., B* **101**, 317 (1997).
43. J. M. Kim and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 66 (1996).
44. A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, *J. Catal.*, **153**, 25 (1995).
45. C. Y. Chen, H. Y. Li, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 17 (1993).
46. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2068 (1996).
47. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, and H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997).
48. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, 712 (1988).