

## 나노크기의 티타늄실리카라이트-1(TS-1) 제올라이트의 합성

이전희 · 정경택 · 설용건\*

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 3월 29일 접수, 1996년 7월 1일 채택)

## Synthesis of Nano-sized Titanium Silicalite-1(TS-1) Zeolite

Jeon Hee Lee, Kyeong Taek Jung and Yong Gun Shul\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei Univ., 134 Sinchon-dong, Sudaemun-gu, Seoul 120-749, Korea  
(Received 29 March 1996; accepted 1 July 1996)

### 요 약

나노크기의 티타늄실리카라이트-1(TS-1) 제올라이트를 결정성장 관찰과 결정크기의 조절이 가능한 상압, 100°C 이하에서 수열합성법으로 합성하였다. 반응온도가 낮아질수록 유도기간이 길어졌고 결정화속도와 얻어진 최종 입자크기가 감소하였다. 각 합성온도에서 결정화 진행 중의 평균 결정크기는 시간에 따라 직선적인 증가 형태를 나타내었고 결정화에 대한 겉보기 활성화에너지는 86.7 kJ/mol 였다. 80°C에서 반응시 60시간에 약 50 nm의 결정성을 지닌 TS-1 입자들을 얻었다. 이러한 나노크기의 TS-1 제올라이트는 750°C까지 Ti이 골격에 치환된 MFI 구조를 갖고 있었으며 새로운 분야에 응용을 가능케 할 것이다.

**Abstract**—Nano-sized titanium silicalite-1(TS-1) zeolite was synthesized by using hydrothermal synthesis at the atmospheric pressure and the temperatures lower than 100°C. This synthetic method makes it possible to control the particle size of TS-1. As the reaction temperature decreased, the induction period increased and the rate of crystallization and the final crystal size decreased. During the crystallization, average crystal size of TS-1 zeolite was linearly increased with reaction time. The apparent activation energy of crystallization was 86.7 kJ/mol. When the reaction time was 70 hours at 80°C, average particle size of TS-1 with 50 nm in diameter was obtained, which have TS-1 zeolite crystallinity up to 750°C. Nano-sized TS-1 zeolite may be applicable to the new field of zeolite.

**Key words:** TS-1 Zeolite, Nano Technology, MFI, Intergrowth, <sup>29</sup>Si-CP/MAS NMR

### 1. 서 론

1756년 스웨덴의 광물학자 Cronstedt가 stilbite라는 이름의 천연 제올라이트를 발견한 이후, 제올라이트는 천연물로서 얻기도 하고 수열합성 반응에 의해서 합성되기도 하였다[1-3]. 이러한 제올라이트는 촉매 분야에서 학문적, 공업적 연구가 지금까지 계속 진행되고 있다[1]. 이 중 34종정도 알려진 천연 제올라이트는 합성 제올라이트에 비해 세공크기와 결정구조 또는 순도 등의 문제로 공업적 이용에는 한계가 있다. 이에 비해 알칼리성 합성모액으로부터 합성되는 100여종이 넘는 합성 제올라이트는 세공크기, 구조 및 물성에 따라 세제, 촉매, 흡착제, 흡습제 등의 여러 분야에서 공업적으로 이용되고 있다[1-4].

1978년 Flanigen 등에 의해 polymorph SiO<sub>2</sub>의 형태로만 이루어진 MFI 구조의 실리카라이트가 합성된 이후[5, 6], Taramasso와 Notari 등[7]은 처음으로 실리카라이트 구조를 가지면서 티타늄을 함유한 티타늄실리카라이트(이하 TS-1)를 수열 합성하였다. 이처럼 제올라이트 골격내에 알루미늄과 실리카 이외의 다른 원자를 도입하고자 하는 목적은 주로 산점의 특성을 변화시켜 특정 생성물에 대한 선택

도를 향상시키기 위한 것이다. 합성된 TS-1은 과산화수소를 또 다른 반응물로 사용한 불포화 탄화수소의 에폭시화 반응, 벤젠, 페놀, 알칸 등의 수화 반응 등에 적용되었으며, 그 독특한 촉매활성을 인정받았다[8-12]. 이러한 TS-1은 공업적 응용분야가 넓으며, TS-1의 결정화 메커니즘을 살펴보는 것은 이의 응용에 있어서 많은 정보를 얻을 수 있어 중요하다.

제올라이트의 결정화에 영향을 미치는 인자로는 반응물의 조성, 알칼리도(pH), 반응온도와 시간, 그리고 template 등이 있다. 제올라이트는 결정핵(nucleus)이 생성되고 반응물이 축합되어 결정이 성장하는 것으로 알려져 있다. 이러한 결정성장단계는 세 부분으로 나뉘는데 결정성장 없이 결정핵의 생성이 이루어지는 유도기간(induction period), 서서히 결정의 성장이 이루어지는 영역인 전이영역(transition period), 그리고 급격한 결정 성장이 이루어지는 영역으로 나뉘게 된다[12]. Suzuki 등[13]은 합성온도 100°C, 상압조건에서 폴리프로필렌 반응기에 유리 재질 환류 냉각 모세관을 사용하여 ZSM-5를 합성하고 이의 반응성을 실험하였으며, 본 연구진은 이들과 동일한 반응 장치를 사용하여 상압, 90°C의 합성 조건에서 ZSM-5를

합성하고 이의 결정화 메커니즘을 살펴보았다[14, 15]. 기존의 제올라이트 합성온도에 비해 온화한 조건인 100°C 이하, 상압조건에서 제올라이트를 합성하는 경우 긴 유도기간을 나타내는데 이는 고온 고압반응에 비하여 낮은 합성온도로 인하여 결정핵이 형성되는데 필요한 활성화에너지를 가질 확률이 상대적으로 적기 때문이라고 알려져 있다[15]. 따라서 상압법에서는 긴 유도기간을 이용하여 결정화 초기 단계와 전체적인 결정화 과정을 용이하게 관찰할 수 있고 입자크기를 조절할 수 있다는 이점이 있다.

입자의 크기나 층의 두께가 1-100 nm의 크기의 물질을 나노크기의 물질이라고 한다. 입자의 크기와 형태 및 단위구조(building block)와 이들 계면의 상호작용에 기인하는 이들 물질들의 전기적, 자기적, 열역학적, 그리고 기계적인 특성으로 인하여 자료저장(data storage), 광학장치(optical device), 미세전기학(microelectronics) 등의 여러 분야에 적용되고 있다. 마이크로 크기의 물질을 이용하는 기존의 방법과는 달리 나노크기 물질을 세라믹분야에 적용한 경우 강한 stretching 능력을 보이고 금속인 경우 보다 강하고 견고한 물질을 형성할 수 있다[16]. 나노크기의 제올라이트 입자들은 높은 표면반응성을 지니고 있을 뿐만 아니라 반응물의 기공내 확산이 용이한 반응에 적합할 것이다. 최근 단분산의 CdS와 TiO<sub>2</sub>를 합성하여 반도체 및 광촉매로 이용하려고 하고 있고[16] Schoeman 등[17]은 콜로이드 실리카를 이용하여 나노크기의 A, Y 형태의 제올라이트를 합성하였다. 하지만 100°C 이하, 상압조건의 수열합성법을 이용한 나노크기의 TS-1 제올라이트에 관한 연구는 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 결정화가 비교적 짧은 시간에 일어나는 100°C 이상의 고온 고압의 합성방법을 대신하여 결정화 메커니즘을 좀 더 면밀히 관찰할 수 있는 100°C 이하의 반응온도에서 상압법을 이용하여 나노크기의 TS-1을 합성하고, 이의 결정화 과정을 살펴보고 있다.

## 2. 실험

### 2-1. TS-1 제올라이트의 합성모액 제조

본 연구에서는 Taramasso 등[7]이 처음으로 TS-1을 합성했을 때의 티타늄이온 함량 문제의 해결 방안을 제시한 Thangaraj 등[18]의 제조방법을 택하였다.

실리카 원으로는 TEOS(tetraethylorthosilicate, Aldrich)을 사용하였으며, 티타니아원으로는 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(titanium tetrabutoxide, Aldrich)를 사용하였다. 먼저 TEOS의 가수분해를 위해 준비된 TPAOH용액(1.0 M solution in water, Aldrich)의 3/4을 TEOS 용액에 넣어준다. 이 용액에 이소프로필알콜에 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>를 혼합 용액을 교반하면서 천천히 적하시킨다. 이소프로필알콜에 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>를 용해시키는 이유는 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>의 급격한 가수분해를 방지하여 제올라이트 결정 밖에서 티타늄산화물 형태의 침전을 이뤄 최종 제올라이트 결정내에서 티타늄의 함량이 떨어지는 것을 방지하기 위함이다[18]. 이후 용액은 투명한 상태를 유지하는데 용액 안의 TEOS와 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>의 완전한 가수분해를 위해서 15분 교반해 준 후 여기에 다시 잔여 TPAOH 용액을 천천히 가해준다. 용액 안에 함유된 알코올 제거를 위해 70-80°C에서 2시간 가열해 준 후 여기에 준비된 양의 H<sub>2</sub>O(deionized water)를 넣고 유리재질 환류냉각 모세관이 달린 뚜껑을 닫은 후 기름증탕으로 옮겨서 반응을 시킨다. 이때 합성모액의 조성 몰비는 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>=33, TPA<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub>=0.36, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=35이며 pH는 12.5를 나타내었다.

### 2-2. 실험장치

100°C 이하, 상압조건에서 수열합성법을 이용한 TS-1 제올라이트 합성에는 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 반응용기는 강알칼

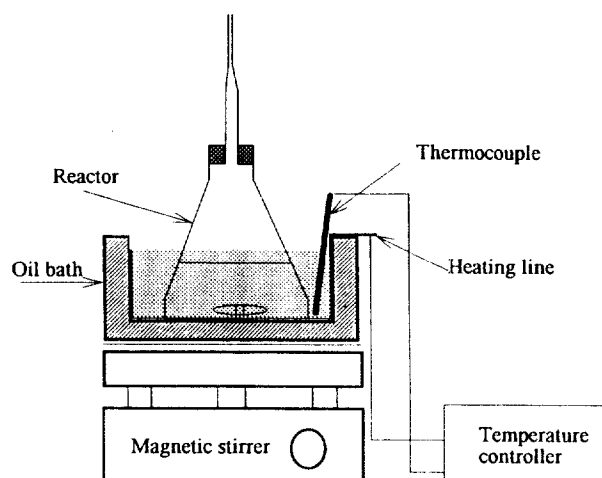


Fig. 1. Experimental apparatus of hydrothermal synthesis at atmospheric pressure and the temperature below 100°C.

리의 영향을 받지 아니하는 폴리프로필렌 플라스크를 사용하고, 상압 유지와 환류 냉각을 위해 유리 재질 모세관을 플라스크 상부에 장치시켰으며 기름증탕을 이용하여 온도를 유지하였다. 온도조절은  $\pm 1^\circ\text{C}$ 내로 조절이 가능한 온도조절기를 사용하였다. 시료의 채취는 긴 주사바늘을 이용하여 반응용기 내에서 반응 중 직접 채취하였으며, 채취된 시료는 증류수로 희석한 후 저온 조절이 가능한 고속 원심분리기(Hitachi, 20PR-52D Automatic High Speed Refrigerated Centrifuge, Japan)를 사용하여 회수하였다. 회수된 시료는 100°C의 공기 분위기 건조기에서 24시간 건조하였고 550°C에서 5시간 소결(calcination)시킨 후 특성화하였다.

### 2-3. 합성 TS-1 제올라이트의 특성화

결정화도는 X-선 회절분석기(D/MAX, Rigaku, Japan: CuK $\alpha$  radiation)를 통해 얻어진 회절피이크의 면적을 통해 계산하였다. 이 방법은 보통의 제올라이트 결정화도 측정에 쓰이는 방법으로 다음의 식에 의해 계산이 가능하다[19].

$$\% \text{conversion} = \frac{\text{peak area of } 2\theta = 22-25^\circ \text{ peaks of solid product}}{\text{peak area of } 2\theta = 22-25^\circ \text{ peaks of reference sample}} \times 100$$

이때, 기준시료는 결정화가 완료된 최종 생성물로 선택하였다.

합성시간에 따른 제올라이트 평균입자 크기는 광산란법(dynamic light scattering, DLS)을 이용하였다. Twomey 등[20]은 이러한 방법을 적용하여 실리카라이트의 핵 형성과 결정성장을 분석하여 제올라이트 합성메커니즘 연구에 있어서 이의 이용성을 제시하였다. 생성입자의 평균 크기 측정을 위해서 채취 시료 중 일정량을 동일하게 취하여 증류수로 희석한 후 측정하였으며, Brookhaven사(Zetaplus, Brookhaven Instruments Corporation, USA) 장치를 이용하여 측정하였다.

반응시간에 따른 제올라이트 입자의 성장과 분포를 보기 위하여 나노크기의 입자를 명확히 볼 수 있는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, Hitachi, H-600, Japan)을 사용하였다. 투과전자현미경의 시편은 구리 그리드(grid)에 얇은 탄소필름을 입힌 후 그 위에 회석된 합성액을 떨어뜨려 건조 후 측정에 사용하였다. 생성 제올라이트 내의 티타늄이온의 확인 및 결정성의 확인에 적외선흡수 스펙트럼(Fourier transform infrared spectroscopy, ATI Mattson Genesis Series FT-IR, USA)과 <sup>29</sup>Si-CP/MAS NMR을 이용하였다. 적외선 흡수 스펙트럼의 시편 제조는 KBr을 이용, 펠렛을 만들어 사용하였다.

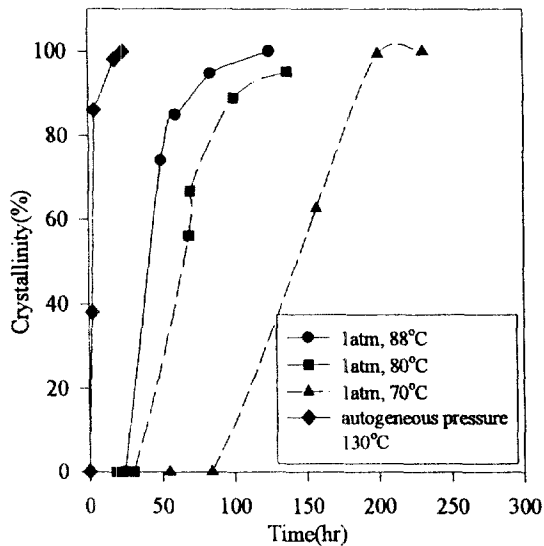


Fig. 2. Effect of synthetic method on the crystallinity of TS-1 zeolite as a function of time (Si/Ti=33).

합성된 TS-1 제올라이트의 열적거동 확인을 위해 건조 후 열중량 무제분석기 및 시차열분석기(Thermal gravimetry/Differential thermal analyzer, Shimadzu, Japan, 이하 TG/DTA)를 이용하여 분석하였고 승온은 산소분위기 하에서 승온속도 10°C/min으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 합성방법에 따른 TS-1의 결정성의 변화

합성방법에 따른 결정성변화를 살펴보기 위하여 고압법과 상압법으로 합성하면서 TS-1 제올라이트의 결정성변화를 살펴보았다. 반응 물비(Si/Ti)를 33으로 고정한 후, 130°C에서 교반하지 않는 고압반응기(autoclave)를 이용하여 고압반응을 하였고 상압법은 Fig. 1의 상압반응장치를 이용하여 70°C, 80°C, 그리고 88°C에서 합성을 하였다. Fig. 2에서 보듯이 고압법을 사용한 경우에는 4시간 이내에 결정화가 급격히 진행되어 25시간 안에 100%에 가까운 결정화도를 나타냄을 알 수 있다. 이 결과는 Thangaraj 등[18]의 결과와 비슷한 형태를 취하고 있는데 이러한 빠른 결정화의 진행으로 인하여 결정성장 과정의 관찰이나 입자크기의 조절이 불가능함을 알 수 있다. 상압법을 사용한 경우에는 4시간 이내에 결정화가 완료되는 고온고압하의 합성조건일 때보다 상대적으로 결정화 완료 시간이 많이 지연되고 있음을 알 수 있다. 88°C 합성온도의 경우 40시간 경과한 후 결정화가 급격히 이루어지고 있으며 100시간 경과한 후 결정화가 완료되는 것으로 나타나고 있다. 80°C인 경우는 이보다 늦은 125시간에 그리고 70°C에서는 보다 훨씬 늦은 200시간이 지나서 결정화가 완료되는 것으로 나타났다. 상압법을 사용한 경우에는 반응온도에 관계없이 최종생성물로서의 TS-1 결정화가 거의 100%에 도달하여 큰 차이가 없다는 것이며 이는 최종 결정화도를 저하시킴이 없이 나노크기의 TS-1이 합성 가능함을 제시하고 있다. 이는 고압법 대신 상압법을 사용한 경우에 반응온도와 시간의 선택에 의해 결정화 과정의 분석이 가능함을 시사하는 것이다.

#### 3-2. 상압법을 이용한 TS-1의 합성

반응온도와 시간의 선택에 의해 결정화 과정의 분석이 용이한 상압법을 이용하여 제올라이트의 결정화에 영향을 미치는 인자를 변화시켜 나노크기의 입자를 합성해 보았다.

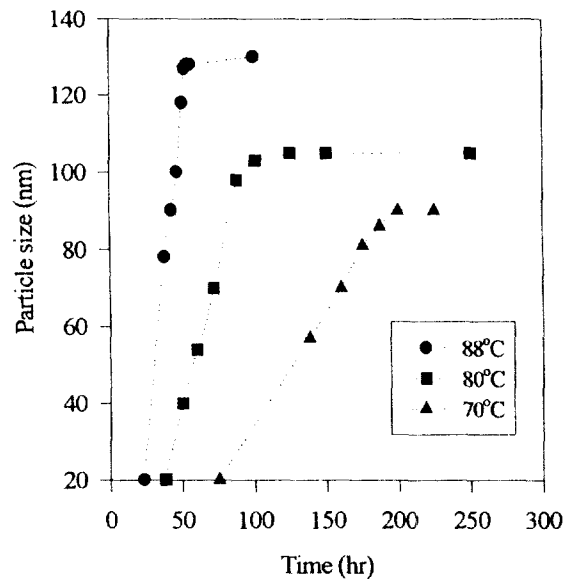


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the particle size of TS-1 zeolite (Si/Ti=33).

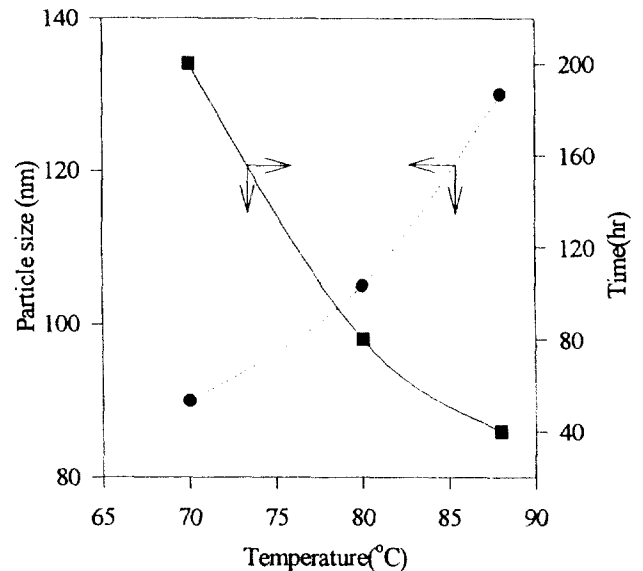


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the particle size and crystallization time of TS-1 zeolite.

#### 3-2-1. 온도에 따른 입자크기의 변화

70°C, 80°C, 그리고 88°C에서 상압법으로 TS-1을 합성하면서 입자크기의 변화를 관찰하였다. 70°C에서 반응시 약 40시간까지는 폴리프로필렌 반응기 안이 투명한 상태를 나타내는데 이는 입자의 생성량이 적기 때문으로 사료된다. 50시간 때부터 약간의 탁도를 보이기 시작하다가 결정성장이 거의 이루어진 100시간 정도에서는 우유빛의 탁도를 보였다. Fig. 3은 Si/Ti의 비를 33으로 고정하고 70°C, 80°C, 88°C의 반응온도에서 시간에 따른 제올라이트 입자의 평균 크기를 나타낸 것이다. 입자의 크기는 각각 90, 100, 130 nm로 모든 반응온도에서 130 nm 이하크기의 TS-1 제올라이트가 합성되었음을 알 수 있다. 이때 합성온도가 높을수록 결정화가 이루어지는 영역에서의 입자의 성장물이 크고 시간에 대한 입자의 크기가 직선적으로 성장하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 Fig. 3의 결과를 바탕으로 온도에 따른 최종 입자크기와 결정화도가 100%에 이르는 시간을 나타낸

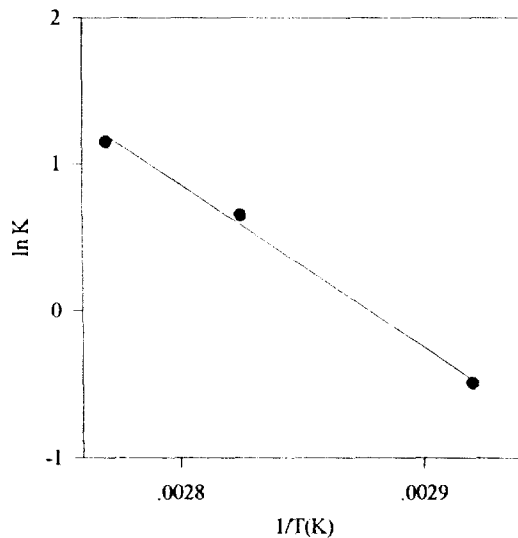


Fig. 5. Arrhenius plot of crystal growth for TS-1 synthesized at 70 °C, 80 °C and 88 °C.

것이다. 온도가 낮아짐에 따라 최종 형성되는 입자의 크기가 작아지고 소요되는 시간은 증가함을 알 수 있다. 따라서 90°C 이하의 반응 온도에서 130 nm 이하의 입자가 합성됨을 알 수 있고 더 작은 크기의 TS-1 제올라이트의 합성을 위해서는 반응온도를 낮추어야 함을 제시하고 있다.

Fig. 3의 광산란법으로 측정된 입자성장의 결과를 보면 각 온도에서의 결정화 진행시 결정입자의 크기가 반응시간에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 상압, 88°C 합성온도에서는 결정화가 진행되는 동안 2.86 nm/hr의 증가를 보이고 있으며, 80°C에서는 1.78 nm/hr, 70°C에서는 0.61 nm/hr의 증가를 나타내고 있다. 합성온도가 낮을수록 결정의 성장속도는 상대적으로 작음을 알 수 있다. Zhdanov 등[21]은 알루미늄실리케이트(aluminosilicate) 겔을 70°C와 100°C 사이에서 제올라이트 Na-X 합성을 행하여 결정성장에 대한 활성화 에너지를 구하여 62.5 kJ/mol을 얻었다. 본 TS-1 합성실험에서는 이와 같은 방법으로 70°C, 80°C, 88°C에서의 결정 성장량과 온도에 대한 Arrhenius plot을 한 후 활성화 에너지를 구하여 Fig. 5에 그 결과가 나타내었다. 직선의 기울기를 통해 얻은 결정 성장에 대한 TS-1의 활성화 에너지는 86.7 kJ/mol이 계산되었는데 이 값은 Thangaraj 등[18]이 120°C에서 180°C 사이에서 고온고압 반응을 행하여 얻은 38.19 kJ/mol 보다는 높은 값을 보이고 있다.

광산란법을 사용하여 입자크기를 측정할 경우에는 입자의 기하학적인 형태에 따라 값이 변하므로 보다 정확한 관찰을 위하여 투과전자현미경으로 입자의 형태를 관찰하였다. Fig. 6과 7은 합성온도 80°C를 기준으로 모액내에 존재하는 입자들을 살펴본 투과전자현미경 사진이며 결정화 진행시 입자의 형상과 크기가 시간대 별로 나타나 있다. 36시간 후의 합성 용액에서는 10 nm 이내의 입자들이 보이기 시작하는데, 이때가 결정이 성장하는 초기점으로 보이며 그 후 계속되는 결정의 성장을 투과전자현미경 사진으로 확인할 수 있다. 약 50시간 이전에 채취한 시료는 투명한 상태를 보이고 이후부터 채취한 시료부터 탁도를 나타내기 시작했으며 121시간에 100 nm 크기의 결정들이 형성되고 이때부터 결정크기의 성장이 멈추었다. Fig. 3의 광산란법의 결과와 동일한 결과를 보이고 있는데 이는 TS-1 결정의 형태가 광산란법에서 부정확한 입자의 크기를 나타낼 수 있는 실린더형이나 직사각형의 형태가 아니라 구형의 입자 형태를 지니기 때문으로 사료된다. 상압법과 고압법으로 합성된 TS-1 제올라이트 입

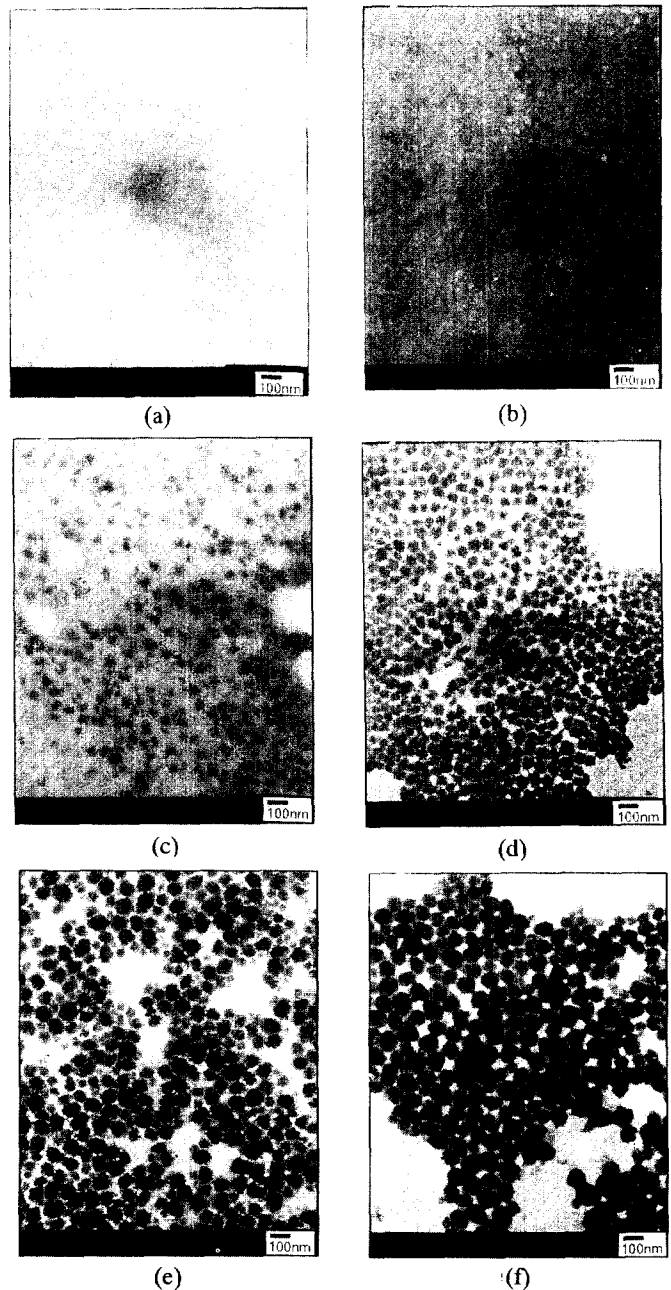


Fig. 6. Transmission electron microscope photographs of TS-1 particles synthesized at 80°C.

(a) 36 hrs, (b) 40 hrs, (c) 54 hrs, (d) 70 hrs, (e) 87 hrs, (f) 121 hrs

자를 건조한 후에 측정된 전자현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 (a)는 상압법, 210시간 후의 결과이고 (b)는 150°C에서 고압법으로 합성한 결과이다. Fig. 7의 (a)에서 볼 수 있듯이 80°C에서 210시간 성장시킨 TS-1의 결정크기가 200-300 nm임을 알 수 있는데 이는 모액에서 형성된 100 nm 크기의 1차 입자들이 건조과정을 거치면서 aggregation되어 200-300 nm의 2차 입자로 변화하였음을 나타낸다. 결정화가 종료된 100 nm 크기의 TS-1 제올라이트는 초음파를 이용하여 물에 분산시킨 후 며칠을 방치해도 결정의 침강이 이루어지지 않는 콜로이드 상태를 보였다. 이에 반해 고온고압하에서 제조된 TS-1 결정은 침강되는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 이는 TS-1 제올라이트의 입자크기에 기인하는 것으로 나노크기의 TS-1

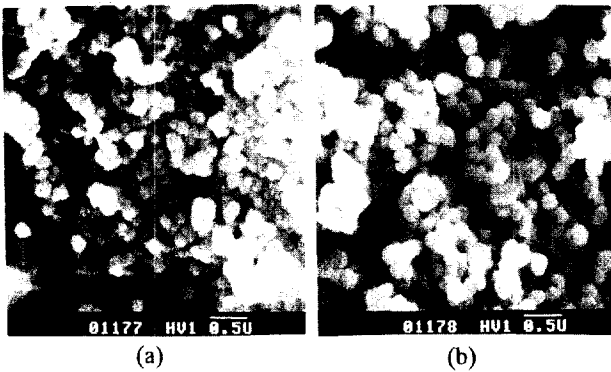


Fig. 7. Scanning electron microscope photographs of TS-1 particles synthesized (a) at 80°C after 210 hrs and (b) 150°C after 10 hrs.

제올라이트의 경우 입자에 미치는 중력이 입자간의 반발력에 비하여 작기 때문에 콜로이드 상태를 유지하고 있음을 나타내고 있다 [22]. 150°C, 고압법으로 합성한 입자크기는 Fig. 7의 (b)에 나타내었다. 고압법의 경우 100°C이하, 상압법[Fig. 7(a)]에 비하여 입자의 크기가 상대적으로 큰 것으로 나타나 있다. 이러한 결과는 입자의 크기조절이 합성방법의 변화에 의해서도 가능함을 제시하는 것으로 보다 작은 크기의 TS-1 제올라이트의 합성을 위해서는 상압, 100°C 이하의 조건에서 반응을 해야함을 제시한다.

### 3-2-2. Si/Ti 비에 따른 입자크기와 결정화도의 변화

티타늄의 함량 변화에 따른 결정화 과정 결과를 Fig. 8과 9에 나타내었다. Si/Ti의 몰비는 33을 기준으로 10, 20 등으로 변화시켜 실험을 하였고 합성 온도는 80°C로 고정하였다. Fig. 8에 시간에 따른 각 경우의 결정화도 곡선을 나타내었다. 티타늄의 투입량이 증가할수록 결정화가 완료되는데 시간이 지연됨을 알 수 있다. Si/Ti 몰비가 33인 경우와 20인 경우는 120시간 내에 90%의 결정화도를 나타내는 반면 Si/Ti 몰비가 10의 경우는 150시간이 소요됨을 보이고 있다. Si/Ti 몰비에 대한 광산란법의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 입자가 구형으로 성장하는 것을 가정한 상태에서 나타난 입자크기의 성장률을 보면 모두 비슷한 성장률을 나타냄을 알 수 있다. 하지만 최종적으로 형성되는 입자의 크기는 차이가 있음을 알 수 있다. 티타늄의 함량이 높은 합성 조건(Si/Ti=10)에서 최종으로 형성되는 생성입자의 크기가 더 큼을 보이고 있다. 이를 Fig. 4의 결과와 종합하면 TS-1 제올라이트 결정의 최종 크기는 반응온도와 티타늄 함량이 높은 경우에 큼을 알 수 있다. Fig. 9에서 Si/Ti 몰비에 따른 입자크기 성장률과 Fig. 3의 온도에 따른 입자크기 변화를 비교하여 보면 TS-1 제올라이트의 입자크기 성장률은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하였지만 티타늄의 함량과는 무관함을 알 수 있다.

### 3-3. 합성한 TS-1의 특성화

Fig. 10은 상압 88°C에서 합성한 TS-1의 결정화가 진행되면서 X-선 회절피크의 성장을 나타낸 것이다. (a)는 결정화가 이루어지기 전인 20시간 경과 후의 X-선 회절패턴이다. 이때는 TS-1 제올라이트의 특성 피크는 거의 보이지 않는 무정형 상태를 보이고 있다. 60시간 후인 (b)는 결정화가 완전히 이루어지지 않은, 결정화가 진행 중인 시간대의 피크이며 TS-1의 특성 피크는 존재하지만 완전한 피크의 성장은 이루어지지 않음을 보이고 있다. (c)는 완전 결정화된 TS-1 제올라이트의 X-선 회절패턴이다. (c)의 회절 피크는 2θ의 값이 7.8, 8.8 그리고 23에서 나타나는 사방정계(orthorhombic) 구조를 지니는 MFI 계열의 TS-1 제올라이트[19, 21]와 일치함을 알 수 있다.

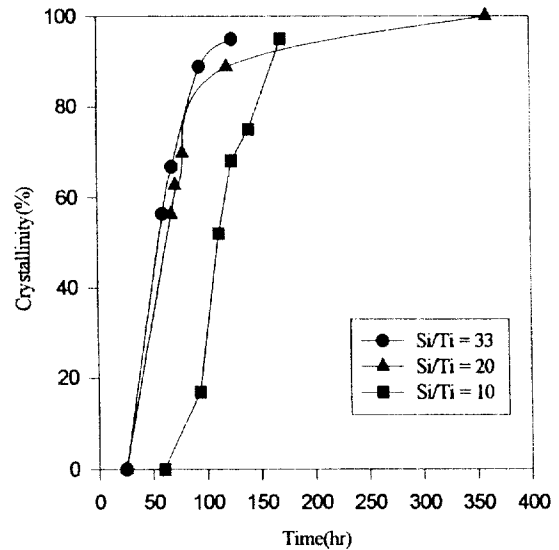


Fig. 8. Effect of Si/Ti ratio on the crystallinity of TS-1 zeolite.

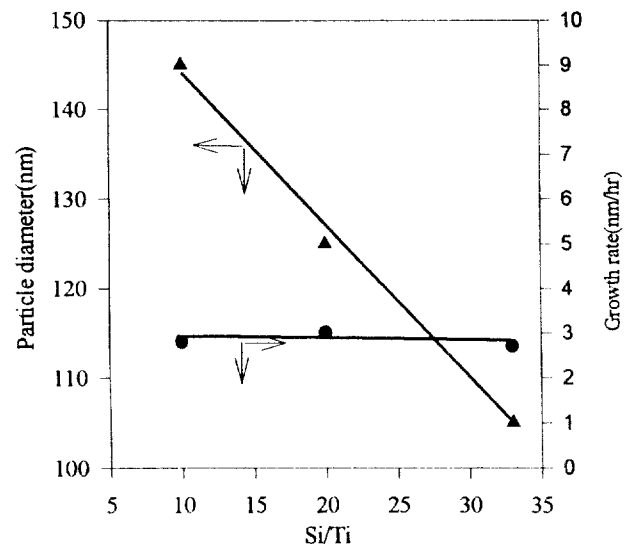


Fig. 9. Effect of Si/Ti ratio on the growth rate of TS-1 zeolite and their final size at 80°C.

Fig. 11은 TS-1 입자의 결정성을 확인할 수 있는 전자회절무늬로서 1.75배 확대한 사진이다. (a)는 상압조건 합성 온도 80°C에서 60시간 경과한 후 입자의 회절무늬이며, (b)는 결정화가 100% 완료된 610시간 경과 후 입자의 회절무늬이다. 60시간 경과 후 결정화에 따른 회절무늬가 나타나는 반면 610시간이 경과한 후에는 원형의 회절무늬가 나타남을 알 수 있다. 이는 80°C, 60시간에 단결정의 성장에 기인하는 회절무늬상의 spot이 나타나는 반면에 TS-1 제올라이트의 형성이 많아지고 결정화가 완료된 610시간에는 다결정질(polycrystalline)의 형성으로 인하여 (a)의 회절무늬와 같은 위치에 원형의 회절무늬가 나타남을 알 수 있다. 이는 본 연구진에 의해서 연구된 ZSM-5의 intergrowth의 결과[15]와 일치하는 것이다. 이러한 intergrowth에 의한 다결정성은, 즉 입자상의 국부적 결정성은 전자선 회절을 통해 파악할 수 있고 전체적인 결정구조는 적외선 흡수스펙트럼과 X선 회절분석 결과로 확인할 수 있다. (a)의 경우 중심에서 2 cm 떨어진 부근에서 나타나는 회절링은  $\lambda L = R d[\lambda: 0.037 \text{ \AA}, L: 120 \text{ cm}(\text{렌즈거리}), R: \text{중심으로부터 링까지의 반지름}(\text{cm}), d: \text{면간거리}]$

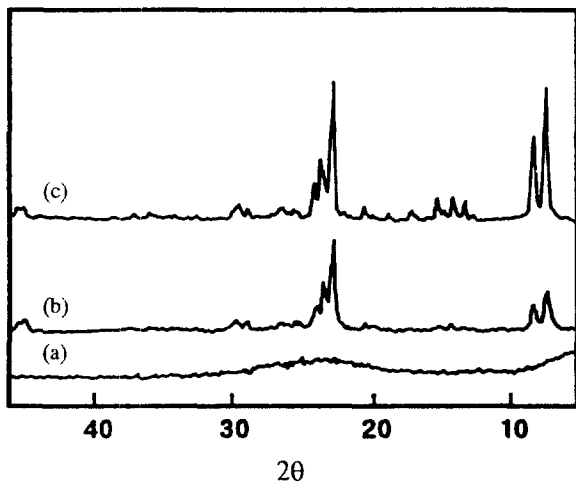


Fig. 10. Changes of XRD patterns of synthesized TS-1 with reaction time.

(a) 25 hrs, (b) 45 hrs, (c) 100 hrs

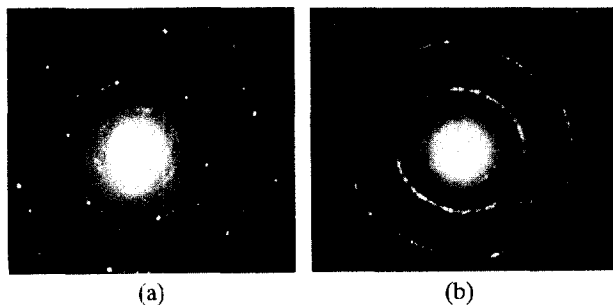


Fig. 11. Electron diffraction patterns of TS-1 synthesized at 70°C.

(a) 60 hrs, (b) 610 hrs

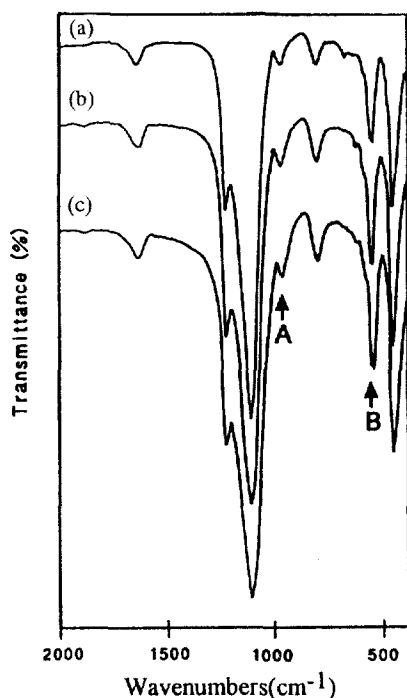


Fig. 12. FT-IR spectra of TS-1 at various temperature; (a) 70°C, (b) 80°C and (c) 88°C.

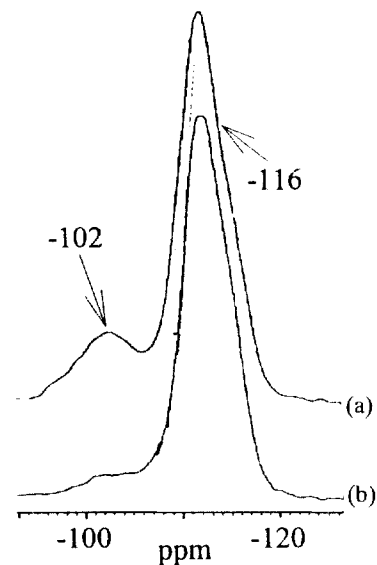


Fig. 13.  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS NMR spectra of (a) TS-1 particles as synthesized, and (b) calcined at 750°C.

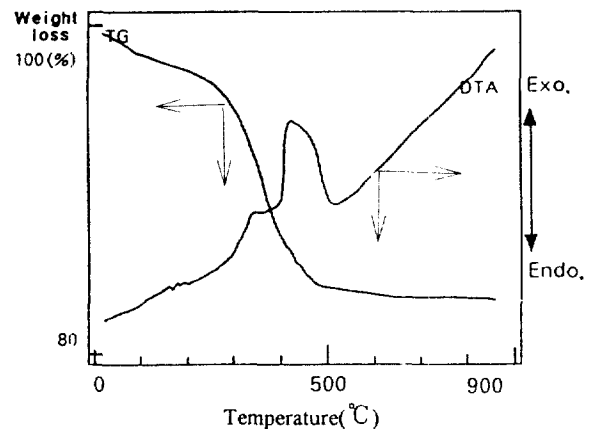


Fig. 14. TG-DTA curve for nano-sized TS-1 synthesized in  $\text{O}_2$  atmosphere.

식을 이용하여 계산한 면간거리는  $3.885 \text{ \AA}$ 이다. Fig. 10에서 가장 강도가 크게 나타나는 23도의 피크의 면간거리를 Bragg식에 의해 계산하면  $3.863 \text{ \AA}$ 으로 회절무늬(a)에서 계산한 결과와 거의 일치함을 알 수 있다. 이때에 면간거리가 차이나는 것은 중심으로부터 회절링까지의 거리를 산출하는 과정에서 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 12는 각 합성온도에서 결정화가 완료된 후 합성 제올라이트 입자의 적외선 흡수 스펙트럼을 보인 것이다. 티타늄이 제올라이트 골격내에 존재하는 것은 실리콘 원자의  $\text{Ti}^{4+}$  이온과의 치환을 나타내는  $\text{Ti-O-Si}$  피크에 의한  $960 \text{ cm}^{-1}$  (A)의 특성 피크로서 확인이 가능하다[12]. B로 표시된 피크는  $550 \text{ cm}^{-1}$  위치로써, 제올라이트의 결정성을 나타내어 주는 특성피크이다[23]. 각 합성온도에서 결정화가 완료된 각 시료는 모두 티타늄이 골격내에 존재하는 것으로 나타났으며, 또한 각 경우 모두 뚜렷한 결정성을 보이고 있다. 합성온도  $80^\circ\text{C}$ 에서 60시간과 결정화가 완료된 125시간에서의 스펙트럼을 분석한 결과에서는  $550 \text{ cm}^{-1}$  (B) 피크가 시간의 경과에 따라 성장함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 결정화도가 증가할수록  $550 \text{ cm}^{-1}$  피크가 성장하는 보고와 일치하는 것이다[14]. 60시간이 경과한 후의 결정의 크기는 Fig. 3의 결과에서 보면 약  $50 \text{ nm}$  정도의 평균크기를 보이

고 있다. 이는 최종 생성 제올라이트 입자의 평균크기의 약 절반 정도임을 알 수 있다. 이 결정들에서  $550\text{ cm}^{-1}$  (B) 피크가 존재하는 것으로 보아 50 nm 부근의 제올라이트 및 그 이하의 입자들도 제올라이트의 결정을 가지고 있는 것으로 여겨지며, 또한  $960\text{ cm}^{-1}$  (A) 피크로 보아 Ti도 제올라이트의 골격내에 존재하는 것으로 나타났다.  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS NMR은 제올라이트의 표면구조와 반응의 자세한 관찰에 이용이 되고 있다. Peetage 등은  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS NMR을 이용하여 TS-1 제올라이트 안에 형성된 Si-O-Ti 결합을 확인하였다[24]. 합성된 나노크기의 TS-1 제올라이트를 승온하면서  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS NMR을 측정한 결과가 Fig. 13에 나타나 있다. -102 ppm에서의 작은 피크와 -112 ppm에서의 큰 피크가 나타나는데 이는 각각 Q'와 Q에 해당하는 피크이다[24]. -116 ppm에서 나타나는 작은 shoulder는 제올라이트내에 존재하는 Si-O-Ti 결합에 기인하는 것으로 사면체의 뒤틀림(distortion) 때문이라고 알려져 있다[24]. 따라서 합성된 나노크기의 TS-1 제올라이트는 750°C까지도 제올라이트의 구조 및 Si-O-Ti 결합을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이에 대한 X선회절분석의 결과에서도 TS-1 제올라이트의 특성피크 형태가 750°C까지 유지됨을 알 수 있었다[25].

FT-IR 스펙트럼과 X선 회절의 결과에 의하면, 이러한 수십 nm의 제올라이트 결정들은 나노크기의 TS-1 제올라이트로써 이용이 가능하리라 여겨진다[26].

합성한 나노크기의 TS-1 제올라이트의 열적인 안정성을 알아보기 위하여 TG-DTA 분석을 행하였다. Fig. 14는 상압 70°C에서 합성한 TS-1 제올라이트를 산소분위기 하에서 열분석을 행한 결과이다. 315°C와 450°C 부근의 발열 피크가 나타나는데 이는 각각 free TPAOH와 bonded TPAOH의 분해에 해당되는 피크이다[14]. 이외에 800°C까지 승온시 다른 발열 피크가 없는 것으로 보아 합성된 TS-1 제올라이트가 750°C까지 제올라이트 구조를 유지하는 것으로 사료되며 앞서의  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS NMR과 X선 회절분석 결과와도 일치한다.

이러한 나노크기(< 130 nm)의 제올라이트는 높은 표면반응성과 짧은 확산거리(diffusion length)로 인하여 반응물의 확산이 유효한 반응에 효과적으로 적용될 수 있을 것이다. 이외에도 나노크기의 제올라이트를 이용하여 섬유상, 모노리쓰(monolith), 그리고 필름 등 여러 가지 형태의 제올라이트를 형성하여 기존의 마이크로 크기의 분말상 제올라이트가 지니지 못했던 특성을 응용하는 여러 분야에 적용할 수 있을 것으로 사료된다[27].

#### 4. 결 론

(1) 상압조건, 100°C 이하의 수열합성법을 이용하여 나노영역(< 130 nm)의 TS-1 제올라이트를 합성할 수 있었고 결정화 과정의 관찰과 입자크기의 조절이 가능하였다.

(2) 상압 조건에서 합성온도가 높을수록 결정화가 진행되는 동안 입자의 길이 성장률이 크고, 또한 결정화된 최종 입자의 크기도 큼을 알 수 있었으며 제올라이트의 결정화에 대한 결보기 활성화 에너지는 86.7 kJ/mol을 나타내었다.

(3) TS-1 제올라이트 결정의 길이 성장 속도는 반응온도에 의존하였고 티타늄의 함량과는 무관하였다.

#### 참고문헌

- Bhatia, S.: "Zeolite Catalysis Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton(1990).
- Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, New York (1974).
- Barrer, R.M.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, New York(1982).
- Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C.: in "Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, 58, 1(1991).
- Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M.: *Nature*, **271**, 512(1978).
- Meier, W.M. and Olson, D.H.: "Atlas of Zeolite Structure Types", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London(1992).
- Taramasso, M., Perogo, G. and Notari, B.: US Pat. 4 410 501 (1983).
- Tatsumi, T., Nakamura, M., Yuasa, K. and Tominaga, H.: *Catalysis Letter*, **10**, 259(1991).
- Bellussi, G., Carati, A., Clerici, M.G., Maddinelli, G. and Millini, R.: *J. of Catalysis*, **133**, 220(1992).
- Tatsumi, T., Yuasa, K. and Tominaga, H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1446(1992).
- Esposito, A., Taramasso, M., Neri, C. and Buonomo, F.: UK Pat. 2 116 974(1985).
- Thangaraj, A., Kumer, R. and Ratnasamy, P.: *Appl. Catal.*, L-1 (1990).
- Suzuki, K., Kiyozumi, Y., Matsuzaki, K. and Shin, S.: *Appl. Catal.*, **35**, 401(1987).
- Kiyozumi, Y., Shin, S., Shul, Y.G., Seo, B.K., Ihm, S.K. and Koo, K.-K.: *KJChE*, **13**(2), 144(1996).
- Yi, K.H. and Ihm, S.K.: *Microporous Materials*, **1**, 115(1993).
- Karakitosu, K.E. and Vekyios, X.E.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 1184 (1993).
- Schoman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J.-E.: *J. Zeolite*, **14**, 110(1994).
- Thangaraj, A., Eapen, M.J., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P.: *Zeolites*, **12**, 943(1992).
- Roland von Ballmoos: "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", Butterworth & Co. Ltd.(1984).
- Twomey, T.A.M., Mackay, M., Kuipers, H.P.C.E. and Thompson, R.W.: *Zeolites*, **14**, 162(1994).
- Zhdanov, S.P. and Samuelvich, N.N.: in "Proceedings of the 5th International Zeolite Conference on Zeolites(ed. Rees, L.V. C.)", Heyden, London, 75(1980).
- Lin, M.Y., Lindsoy, H.M., Weitz, D.A., Ball, P.C. and Meakin, P.: *J. Nature*, **339**, 360(1989).
- Coudurier, G., Naccache, C. and Vadrine, J.C.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1413(1982).
- Perogo, G., Bellusi, G. and Corno, C.: *A Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 129(1996).
- Jung, K.T., Hyun, J.H., Kim, D.S. and Shul, Y.G.: in "Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis", Baltimore, USA(1996).
- Schoman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J.E.: *Zeolites*, **14**, 208 (1994).
- Jung, K.T., Hyun, J.H., Kim, D.S., Koo, K.K. and Shul, Y.G.: in 5th World Congress on Chemical Engineering, Sandiego, USA(1996).