

MCM-41의 최적 합성조건에 관한 연구

김충현 · 우성일*

한국과학기술원 화학공학과
(1996년 1월 3일 접수, 1996년 11월 22일 채택)

A Study on the Optimum Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve, MCM-41

Choong-Hyon Kim and Seong Ihl Woo*

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 3 January 1996; accepted 22 November 1996)

요 약

소중합체적(oligomeric) 실리카인 Cab-O-Sil M5(fumed silica의 일종)를 사용하고, 유기염기나 유기규산염을 사용하지 않는 조건하에서 메소기공경(mesoporous) 분자체인 siliceous MCM-41 물질을 합성하였다. Template로는 브롬화 헥사데실트리메틸암모늄($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$)을 사용하였고, 염기로는 수산화 나트륨을 사용하여, 반응혼합물내의 각 성분의 조성을 독립적으로 변화시킴으로써 이러한 조성의 변화가 MCM-41의 합성에 미치는 영향을 관찰하였다. 합성변수는 염기/실리카, 계면활성제/실리카, 물/실리카 몰비 및 일정한 염기/물 몰비 하에서의 염기/실리카 몰비였다. 염기/실리카 및 계면활성제/실리카 몰비는 MCM-41의 합성에 결정적인 영향을 주었고, 염기/실리카=0.3, 계면활성제/실리카=0.27에서 합성시에 그 최적 값을 나타내었다. 물/실리카의 값 또한 이러한 물질의 합성에서 그 안정성에 영향을 미치는데, 반응혼합물이 완전한 혼합이 이루어지는 경우에는 이 값이 작아질수록 생성물의 안정성에 좋은 영향을 나타내었다. 또한, 반응혼합물내의 이온강도보다는 반응물간의 양론비가 합성에 더 결정적인 영향을 미쳤다.

Abstract—MCM-41 is synthesized with Cab-O-Sil M5(fumed silica), a kind of oligomeric silicate, in the absence of organic base or organic silicate. Cetyltrimethylammonium bromide is used as a template and sodium hydroxide is used as base. The effect of the change of the composition of reaction mixture on the synthesis of MCM-41 is studied by changing the composition of the reaction mixture independently. The synthesis variables are the molar ratios of OH/Si, surfactant/Si, H_2O/Si , and OH/Si under constant OH/ H_2O molar ratio. The molar ratios of OH/Si and surfactant/Si exert crucial influences on the synthesis of MCM-41. The optimum values of the molar ratio of OH/Si and surfactant/Si are 0.3 and 0.27, respectively. The value of H_2O/Si also influences on the stability of the MCM-41. The smaller value results in good stability of the product in case of the complete mixing of the reaction mixture. In addition, the stoichiometric ratio between the reactants is more important in the synthesis than the ionic strength of the reaction mixture.

Key words: MCM-41, Mesoporous Molecular Sieve, Synthesis

1. 서 론

최근에 모빌 R&D사의 연구자들에 의해서 M41S라 불리는 새로운 메소기공경(mesoporous) 분자체가 발명되었다[1]. 이러한 M41S족은 규칙적인 기공도, 매우 좁은 기공크기분포 및 1.6에서 20 nm까지의 기공크기를 갖는다. 또한, 높은 탄화수소 흡착능 및 높은 열적 안정성 및 비표면적을 가진다. MCM-41은 1차원 기공구조의 육방배열(hexagonal arrangement)을 보유하며, MCM-48은 3차원적인 면심입방구조(cubic structure)를 보이며, MCM-50은 적층구조(lamellar structure)를 갖는 열적으로 매우 취약한 물질이다. 이러한 물질들은 실리카원에 알루미늄 등의 다른 금속이 선택적으로 포함

되며, 6개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 결사슬이 있는 알킬트리메틸암모늄 계면활성제 양이온의 존재하에서 염기성 환경하에 수열적으로 합성된다. 본 연구실에서는 MCM-41을 새로운 담체로서의 사용가능성을 검토하기 위해서 합성연구를 수행하였다[2].

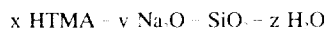
M41S 물질에 대한 합성기구는 이미 문헌에 많이 보고되었다[1, 3-4]. 이러한 메소상(mesophase) 물질의 형성은 합성시 사용되는 계면활성제 분자의 “templating” 효과에 기인된다고 본다. Beck 등[3]에 의하여 액정 템플리트 기구[Liquid Crystal Templating(LCT) mechanism]가 제안되었는데, 이는 계면활성제의 액정구조가 합성에 있어서의 유기 템플리트(organic templates)의 역할을 수행한다는 것이다. 이때, 두 가지의 가능한 경로가 고려되었다. 첫번째 모델은, 수용액

내에 이미 형성된 계면활성제의 액정상이 무기 물질의 성장을 조절한다고 가정한다. 두번째의 것은, 가용성 규산염 화학종이 첨가됨으로써 계면활성제 마이셀이 액정상의 배열을 가진다고 가정한다. Monnier 등[4]은 메소구조(mesostructures)의 합성에 관한 협동적 방식을 제안했다. 그들은 메소구조(mesostructure)의 형성에 세 가지의 과정이 연관되어 있다고 제안했다. 즉, 규산염 소중합체(silicate oligomers)의 양이온 계면활성제로의 다중톱니형 결합(multidentate binding), 계면 영역에서의 규산염의 선택적 중합, 그리고 계면활성제와 규산염간의 전하밀도대응(charge density matching)이 그것이다.

본 연구에서는 이러한 M41S 분자체족의 구성물 중의 하나인 MCM-41의 합성에 대한 이해를 넓히고자, 이러한 물질의 수열적 합성에 영향을 미치는 인자들을 고찰하였다. 이때 실리카원은 fumed silica의 일종인 Cab-O-Sil M5를 사용하였는데, 이는 약 12 nm의 평균입자크기를 갖는 소중합체적(oligomeric) 실리카 입자이다. 이는 본질적으로 단분자적(monomeric) 실리카라 할 수 있는 규산화 나트륨에 비하여 육방 메소상(hexagonal mesophase)이 선호된다고 보고되었다[4]. 또한 계면활성제로는 브롬화 헥사데실트리메틸암모늄($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$)을 사용하였으며, 어떠한 유기규산염원이나 유기 알칼리를 사용하지 않았다는 점에서 기존의 합성방법과는 차이를 가진다. 본 연구는 일정한 반응 온도 및 시간 아래에서 최적 반응물의 조성을 얻고자 하였으며, 이는 XRD 및 BET 표면적 측정을 통하여 결정되었다.

2. 실험

출발물질로는 실리카원으로 fumed silica인 Cab-O-Sil M5(Cabot Co.)를 사용하였고, 계면활성제로는 브롬화 헥사데실트리메틸암모늄(hexadecyltrimethylammonium bromide: HTMABr)를, 수산화원으로는 수산화나트륨을, 그리고 탈염수를 사용하여,



이때, $0.1 \leq x \leq 1$, $0.1 \leq 2y \leq 0.7$, $20 \leq z \leq 100$

의 조성을 갖는 물질을 만들었다.

제조순서는, 먼저, 수산화나트륨을 녹인 수용액에 실리카원을 녹여서 약 10분 이상 교반한다. 여기에 계면활성제를 25 wt% 용액으로 제조하여 도입한 후, 1시간 이상 교반한다. 이렇게 제조된 반응혼합물을 폴리프로필렌 병에 넣고 98 °C의 오븐내에서 72시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝난 물질은 냉각한 후, 상온조건에서 여과, 세척, 건조시킨다. 이렇게 얻어진 as-synthesized 물질은 건조된 질소흐름하에서 540 °C까지 2 °C/분의 속도로 승온시킨 다음, 이 온도에서 1시간 동안 유지시킨다. 질소 흐름을 건조된 공기흐름으로 교체한 후, 6시간 동안 동일온도에서 소성함으로써 합성된 물질내의 유기물질을 제거하였다.

실험실에서 제작된 정적 흡착장치내에서 일단의 소성된 담체 및 촉매의 BET 표면적이 측정되었고, Cu X-ray tube가 장착된 X-ray diffractometer(Rigaku Co.)를 사용하여 X-ray diffraction(XRD) 실험을 수행하였다. 튜브의 전압과 전류는 각각 35 kV와 15 mA였고, $1.2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 의 범위에서 측정되었다. 비교되는 XRD 패턴은 동일한 조건하에서 측정되었다. As-synthesized 물질 및 소성한 물질에 대한 XRD 스펙트라는 실온에서 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

MCM-41은 다양한 실리카원으로부터 합성이 가능하고, silicate 또는 aluminosilicate의 형태로 제조가 가능하다[5]. 본 연구에서는 실

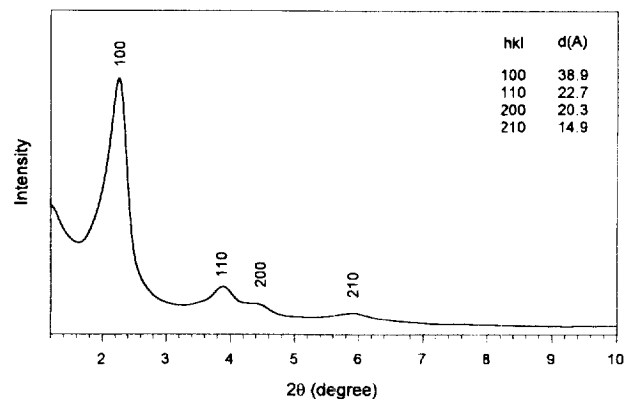


Fig. 1. Typical XRD pattern of as-synthesized siliceous MCM-41 (sample with $x=0.27$, $2y=0.3$, $z=100$).

리카원만이 들어간 물질을 합성하였다. 이렇게 합성된 전형적인 siliceous MCM-41의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 모든 MCM-41 관련 피크들이 $2\theta=10^\circ$ 미만에서 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 관찰되는 4개의 피크들은 제조된 물질이 육방반사(hexagonal reflection)를 갖는다는 것을 나타낸다. 낮은 각도의 가장 세기가 큰 피크가 hkl 반사(reflection) 중의 (100) 면이고, 이어서 (110), (200) 및 (210) 면을 나타낸다. 육방단위격자(hexagonal unit cell)를 가정하여, 이를 실험데이터와 비교하여 보려면, (100) 면의 d-면간격(spacing) (d_{100})을 기준으로 하여, 다음과 같은 계산 결과에 의하여 육방배열(hexagonal arrangement)인지를 확인하여 볼 수 있다.

$$d_{100} = a_0 \times \sin 60^\circ = \sqrt{3}/2 \ a_0$$

$$d_{110} = a_0 \times \sin 30^\circ = 0.5 \ a_0$$

$$d_{200} = 0.5 \ d_{100} = \sqrt{3}/4 \ a_0$$

$$d_{210} = \sqrt{3}/2 \ \sqrt{7} \ a_0 = 0.3273 \ a_0$$

이때, a_0 는 육방단위격자(hexagonal unit cell)에서의 격자파라미터(lattice parameter)이며, 이를 기하학적으로 보면, 벌집구조에서의 육각형의 면간의 최단거리임을 알 수 있다. 따라서, 기공 벽 두께를 고려하지 않을 경우, 이러한 격자파라미터가 MCM-41 물질의 기공크기를 나타내는 척도로서 사용될 수 있음을 알 수 있다. 물론 아론 물리흡착으로 얻은 평균기공크기(d)는 이러한 기공벽 두께가 고려된 것임을 감안할 때, 이러한 두 가지의 값으로부터 평균 기공 벽두께를 실험적으로 산출할 수 있다. 따라서 Fig. 1에서 얻은 a_0 값은 $38.927/(\sqrt{3}/2) = 44.95 \text{ Å}$ 이다. 합성조건이 잘 부합되지 않을 경우, 이러한 XRD 패턴은 먼저, (100) 면에 해당하는 피크의 세기가 약해지고 넓어지며, 잇따르는 (110), (200) 및 (210) 면에 해당하는 피크의 세기가 약해지거나 소멸된다. 이는 앞으로도 언급되겠지만, 주로 기공 벽의 두께에 관련된 현상으로 생각된다. 즉, 특정한 조건에 맞지 않는 반응 혼합물은 결정화가 되어도 규산염이 중합되어 생기는 벽 두께가 상대적으로 얇기 때문에 소성을 거치면서 메소기공(mesoporous) 영역의 기공구조의 수축의 정도가 심하게 일어나면서 심지어 그 질서가 어느정도 파괴되기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

MCM-41을 제조하는데에는 앞서도 언급하였지만, 여러 가지 제조 변수가 이러한 합성의 성패여부에 복잡하게 관련되어 있다. 본 연구에서는 출발물질을 하나로 고정시키고, 반응온도 및 시간을 고정시킨 상태에서 이러한 반응혼합물내의 조성을 차례로 변화시켜보았다.

먼저, 합성에 대한 염기의 영향을 살펴보기 위하여, $x=0.27$, $z=100$ 으로 타 실험변수를 고정시킨 상태에서 $2y$ 를 0.1에서 0.7까지 변화시켰고, 이러한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 이전에도 언급하였던 것처럼 MCM-41에 관한 정보는 2θ 가 10° 이하인 낮은 영역에서 모

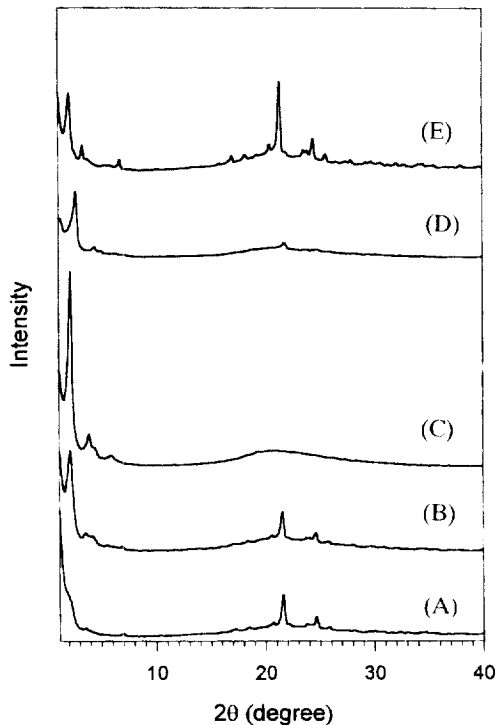


Fig. 2. Effect of OH/Si on the formation of as-synthesized MCM-41.

(A) OH/Si=0.1(11.15), (B) OH/Si=0.2(11.64), (C) OH/Si=0.3(11.91), (D) OH/Si=0.5(13.00), (E) OH/Si=0.7(13.10); for all samples, $x=0.27$, and $z=100$ (Parentheses indicate the initial pH of the reaction mixture).

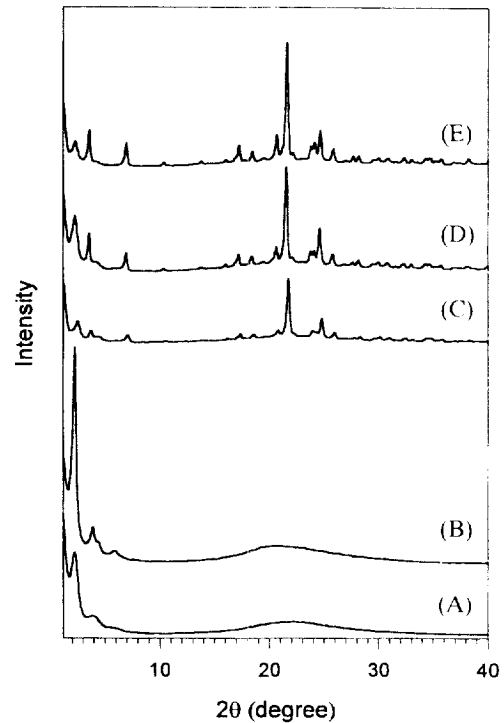


Fig. 3. Effect of surfactant(R)/Si on the formation of as-synthesized MCM-41.

(A) R/Si=0.1, (B) R/Si=0.27, (C) R/Si=0.5, (D) R/Si=0.75 and (E) R/Si=1.0; for all samples, $2y=0.3$, $z=100$.

두 나타나는데, $2y=0.3$ 인 시료에서 가장 강한 (100) 면에 대한 피크 (약 39 \AA)를 갖는 as-synthesized 물질을 얻었다. 이 시료에서 나타난 후속 피크로부터, 제조된 시료는 단위격자파라미터(unit cell parameter), a_0 가 약 45 \AA 인 육방지표(hexagonal indexing)를 갖는 MCM-41과 동일한 부류의 물질임을 확인할 수 있었다. 변수 $2y$ 이 0.3보다 작거나 클 경우에는 육방지표(hexagonal indexing)가 완전히 결여되거나, 감소하는 경향을 보였고, 일단의 시료에는 단사계(monoclinic) HTMABr 결정에 상응하는 피크가 나타나기도 했다[6]. 이러한 HTMABr 피크는 반응혼합물내의 계면활성제가 결정성 단사계(monoclinic) 상을 형성함으로써 나타나는 것이므로, 일반적으로 제안되고 있는 액정 템플리트 기구(liquid-crystal templating mechanism)가 옳은 것이라고 가정한다면 이러한 단사계(monoclinic) 상에서는 MCM-41의 생성이 이루어질 수 없을 것이므로, 이러한 피크가 나타난다는 것은 MCM-41의 생성에 부적절한 조건임을 나타내는 지표로 생각되었다. MCM-41의 합성에 대한 염기의 영향을 정리하여 보면, 먼저 반응혼합물내의 염기/실리카 몰비가 0.2보다 작은 조건에서는 이러한 물질이 합성이 되지 않음을 알 수 있었고(Fig. 2A), 그 이외의 검토된 범위내에서는 모두 MCM-41 물질이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 MCM-41 물질의 합성시에는 이러한 염기가 적정한 양론비로 혼합물내에 존재하여야(본 실험의 경우는 염기/실리카=0.3) 순도 및 결정도가 뛰어난 물질을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

다음으로는 계면활성제의 실리카에 대한 상대적 양이 합성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 $2y=0.3$, $z=100$ 으로 반응 혼합물의 조성을 고정시킨 상태에서 변수 x 를 0.1에서 1까지 변화시켜서 물질을 제조하였고, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 모든 물질들은 MCM-41의 특성피크를 확인할 수 있었지만, 계면활성제의 몰비가 $x=0.27$ 보다 더 커질 경우에는 단사계(monoclinic) HTMABr 피크가 자라나

기 시작하면서 MCM-41에 대응하는 피크들은 상대적으로 급격히 감소하였으며, 이러한 HTMABr 피크는 $x=1$ 에서 가장 잘 발달되었다. 이러한 상황은, 계면활성제가 반응 혼합물내에서 규산염과 접촉할 기회가 없음으로 인해 국부화(localization)되어서 야기된 것으로 추정되며, 이의 이유는 두 가지로 생각될 수 있는데, 그 첫번째는 염기/실리카 및 계면활성제/실리카의 몰비에 따라서 반응가능한 규산염 및 계면활성제 마이셀의 상대적인 양이 변화하였기 때문이라고 생각될 수 있다는 것이고, 두번째는 물질의 제조과정 중의 반응시에 교반되지 않고 정적인 상태로 유지됨으로 말미암아 계면활성제가 반응 혼합물내에서 침강하여 그들만의 결정상을 만들었을 가능성도 있을 수 있는 것이다. 본 실험에서는 25 wt% HTMABr용액을 제조할 때 상온에서 HTMABr을 탈염수에 천천히 가하면서 교반하여 수행하였는데, 추후에 약간의 가열을 하면 무기한 균질의 용액을 얻을 수 있었다. 따라서, 계면활성제/실리카 몰비가 0.5 이상인 실험조건 하에서 이러한 MCM-41 물질이 잘 생성되지 않은 것은, 이러한 계면활성제가 규산염과 접촉하여 액정상이 생성되기 이전에, 계면활성제의 단사계(monoclinic) HTMABr로의 결정화가 일어났기 때문인 것으로 추정되었다. 또한 검토된 본 실험조건하에서는 XRD 패턴으로 미루어 면심입방 상(cubic phase)은 형성되지 않고 오직 MCM-41 관련물질만이 생성된 것으로 사료되었다.

다음으로 고려한 합성변수는 반응혼합물내의 물의 양이었다. $x=0.27$, $2y=0.3$ 으로 고정시킨 상태에서 z 를 100에서 20까지 줄여나가며 결정화를 시도하였고, 이에 대한 as-synthesized 물질과 이를 소성한 물질에 대한 XRD 패턴을 각각 Fig. 4와 5에 도시하였다. as-synthesized 물질에 대한 XRD 패턴으로부터는 반응혼합물내의 물의 양이 합성에 미치는 영향이 크게 다르다고 볼 수 없었다. 단지, 물/실리카의 몰비가 20인 경우에는 (100) 면에 상응하는 피크의 세기가 약간 감소함을 알 수 있었다. 일단의 시료에는 약간의 결정성 불순물

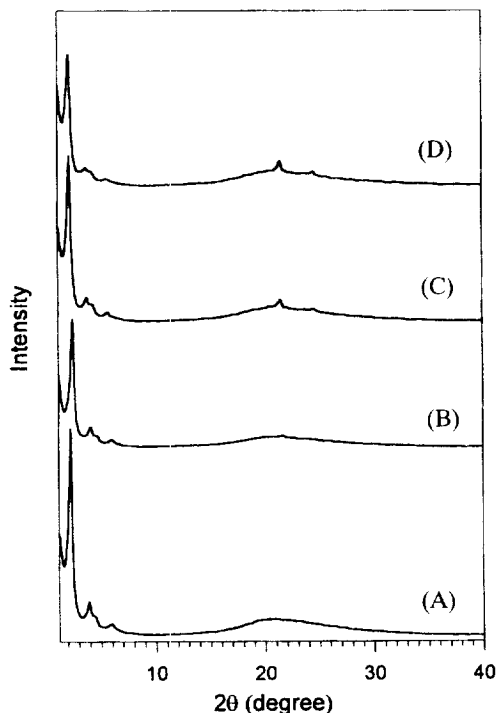


Fig. 4. Effect of H₂O/Si on the formation of as-synthesized MCM-41.

(A) H₂O/Si=100, (B) H₂O/Si=60, (C) H₂O/Si=30 and (D) H₂O/Si=20; for all samples, $x=0.27$, $2y=0.3$.

도 나타나려 하는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 4C, D). 그러나, 이러한 일련의 실험들을 소성한 뒤에, XRD 패턴을 얻어보니, 일련의 경향성이 나타남을 알 수 있었다(Fig. 5). 즉, 반응혼합물내에서 물의 함량이 줄어들면(다시 말하면, 반응혼합물내의 이온강도가 강해지는 것), 소성 후에 (100) 면의 피크의 세기가 강해지면서, 동시에 육방지표(hexagonal indexing)에 대응하는 후속 피크들의 세기도 따라 강해지는 것을 알 수 있다. 즉, 동일한 상대조성을 갖는 각 반응물이 단지 그 농도만이 진한 경우에도, 합성시에는 그 효과가 기공의 벽 두께를 더 두텁게 해주는 결과를 가져왔다고 고려할 수 있는 것이다. 그러나, 시료들의 BET 표면적을 측정한 결과는 약 700-800 m²/g 사이의 거의 일정한 값을 나타내었다. 한편, 물/실리카 몰비가 20인 소성된 시료의 경우는 육방지표(hexagonal indexing)의 (100) 면의 세기가 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이의 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 실리카원으로서 Cab-O-Sil M5와 같은 fumed silica를 사용하는 경우에는, 규산염 용액을 만드는 경우에 염기의 양과 물의 양에 따라서 그 용액의 농화(thickening)되는 정도가 의존되었는데, 이렇게 $z=20$ 및 30인 시료에서는 제조시에 그 반응혼합물이 너무 농화(thickening)되어서 반응물의 완전혼합이 불가능할 정도였다는 한계점을 지니고 있었다. 특히, $z=20$ 인 시료의 경우는 이러한 이유로 인해, SiO₂원과 계면활성제와의 완전한 접촉이 이루어지지 않음으로써, 소성 후의 (100) 면의 피크의 세기가 감소하는 경향을 나타내는 것으로 고려되었다. 오픈내에서 반응할 때는 거의 반응혼합물의 표면에 수분이 보이지 않을 정도의 고화된 상태를 나타냈다. 정리하면, 이온강도를 강하게 하는 효과는 MCM-41의 제조시에 특히 우수한 안정성을 갖는 물질의 합성시에는 반드시 고려해야 할 인자라는 것이다.

이렇게 반응혼합물내의 물의 양이 합성된 물질의 안정성에 영향을 나타냄이 확인됨에 따라, 이번에는 반응혼합물내의 염기/물의 비, 즉, 이온강도를 일정하게 유지한 상태에서 염기/실리카의 비를 변화

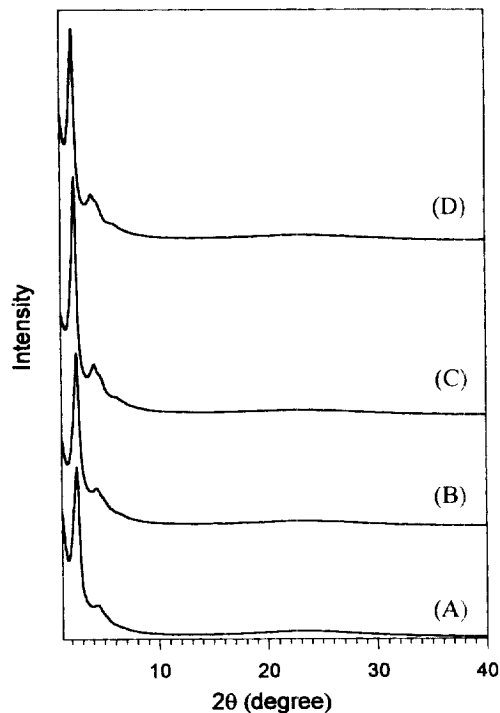


Fig. 5. Effect of H₂O/Si on the formation of calcined MCM-41.

(A) H₂O/Si=100(784), (B) H₂O/Si=60(695), (C) H₂O/Si=30(730) and (D) H₂O/Si=20; for all samples, $x=0.27$, $2y=0.3$ (Parentheses indicate the BET areas of the samples in m²/g).

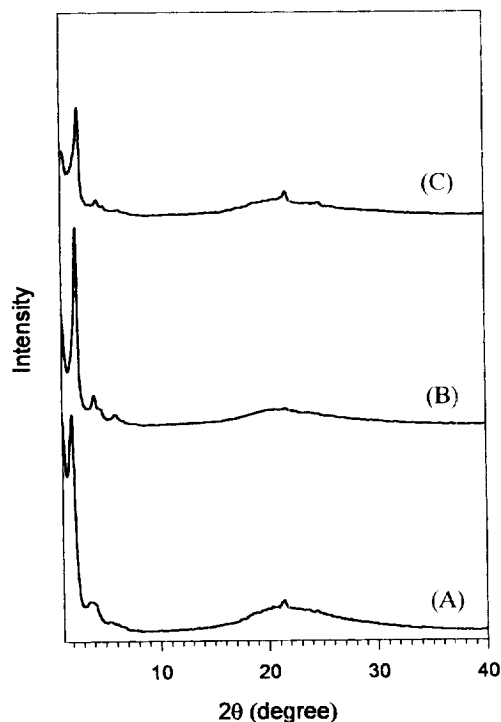


Fig. 6. Effect of OH/Si for the as-synthesized samples with the same OH/H₂O(=0.005).

(A) OH/Si=0.2($z=40$), (B) OH/Si=0.3($z=60$) and (C) OH/Si=0.5($z=100$); for all samples, $x=0.27$.

시키는 실험을 시행하여, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 즉, 염기/물의 비를 0.005로 고정시킨 상태에서 염기/실리카=0.2, 0.3, 0.5로 변화시켜

가면서 합성한 것이다. 즉, 이 실험은 반응혼합물내의 이온강도가 더 중요할 것인가, 아니면 물을 제외한 각 성분간의 물비가 더 중요할 것인가를 판별하고자 하는 실험이었는데, 그림에서도 알 수 있듯이, 반응혼합물내의 이온강도보다는 염기/실리카 물비가 더욱 중요한 합성인자임을 알 수 있었다.

4. 결 론

소중합체적(oligomeric) 실리카인 Cab-O-Sil M5(fumed silica)의 일종)를 실리카원으로 사용하고, 유기염기나 유기규산염을 사용하지 않는 조건하에서 siliceous MCM-41을 성공적으로 합성하였다. 합성시에 반응혼합물의 조성을 체계적으로 변화하여 각 성분들이 합성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반응혼합물내에서의 염기/실리카 및 계면활성제/실리카의 물비는 MCM-41의 합성에 결정적인 영향을 미치는 제변수이고, 염기/실리카=0.3, 계면활성제/실리카=0.27에서 최적의 결과를 나타내었다.

(2) 반응혼합물내에서 물/실리카의 물비가 감소할수록 안정성있는 MCM-41 물질이 만들어졌으나, 이는 반응혼합물내의 각 성분간의 완전한 혼합이 전제되어야 한다.

(3) MCM-41의 합성시에 반응혼합물내의 이온강도보다는 각 성분간의 물비가 성공적인 합성에 더 결정적인 영향을 미친다.

감 사

본 연구는 1994-1995년에 시행한 한국에너지기술연구소의 대체 에너지개발 프로젝트의 일환으로 재정적 지원을 받아 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S.: *Nature*, **359**, 710(1992).
2. Kim, C.-H., Hong, S. B. and Woo, S. I.: *Theories and Applications of Chem. Eng.(Proceed. of '95 KICChE Spring Meeting)*, **1**(1), 963 (1995).
3. Beck, J. S., Vartuli, J. S., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T.-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834(1992).
4. Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. and Chmelka, B. F.: *Science*, **261**, 1299(1993).
5. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. and Vartuli, J. C.: US Patent 5,102,643(1992).
6. JCPDS file number 30-1746(1993).