

피페리딘 구조유도분자를 이용한 알루미늄포스페이트 제올라이트 합성: 피페리딘 구조유도분자가 결정구조 형성에 미치는 영향

신혜선 · 장익준 · 신나라 · 주빛나 · 조성준[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
(2010년 12월 29일 접수, 2011년 2월 21일 채택)

Synthesis of Aluminophosphate using Structure Directing Agent containing Piperidine Moiety: Effect of SDA on Crystal Structure

Hye Sun Shin, Ik Jun Jang, Na Ra Shin, Bit Na Ju and Sung June Cho[†]

School of Applied Chemical Engineering and the Institute of Catalysis Research, Chonnam National University,
300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 29 December 2010; accepted 21 February 2011)

요 약

피페리딘 구조가 포함된 구조유도분자가 미치는 알루미늄포스페이트 제올라이트 합성과 결정구조에 대한 영향을 조사하였다. 피페리딘 구조가 포함된 구조 유도분자는 피페리딘을 포함하여 2-메틸피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 사용하였다. 제올라이트 합성은 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:0.76\text{SDA}:45\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 170 °C에서 7일 동안 수열합성을 하였다. 피페리딘을 구조유도분자로 사용한 경우, 층상 구조가 형성되었으며 구조유도분자의 크기가 커질수록 AFI 구조의 AIPO-5가 형성되고 가장 큰 구조 유도분자를 이용한 경우, SAS 구조의 알루미늄포스페이트가 형성됨을 리트베틀법으로 확인할 수 있었다. 또한 고체핵자기공명분석법의 결과로부터 미세 다공성 물질인 SAS 골격 구조 내에 알루미늄과 인이 위치함을 알 수 있었다.

Abstract – Structure directing agent(SDA) containing piperidine moiety such as piperidine(PI), 2-methylpiperidine(MPI), 2,6-dimethylpiperidine(DMPI) and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine(TMPI), respectively has been utilized to synthesize aluminophosphate zeolite using hydrothermal method. The gel composition was $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:0.76\text{SDA}:45\text{H}_2\text{O}$ and the hydrothermal heating was performed in an oven at 443 K and for 7 days at static mode. The obtained zeolitic material contained a lamellar structure when PI was used as the SDA. With a progressive increase of the SDA size, various structures of aluminophosphate including AIPO-5 of AFI structure were obtained. The aluminophosphate of SAS structure was formed when the largest TMPI was utilized as the SDA, which was confirmed by the Rietveld refinement. The result of ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR of the sample suggested that Al and P were incorporated into the framework of the aluminophosphate.

Keywords: Aluminophosphate, Piperidine, Rietveld Refinement, Crystal Structure, AFI, SAS

1. 서 론

1980년대 초반 UOP사에서 알루미늄포스페이트라 불리우는 새로운 분자체를 발표한 이후[1,2] 새로운 종류의 제올라이트로써 알루미늄포스페이트에 대한 연구개발이 이루어 졌다. 제올라이트와 유사한 골격구조를 지닌 알루미늄포스페이트 계열의 분자체는 알루미늄 실리케이트의 세공보다 큰 세공을 지니고 있어 이를 이용한 촉매, 흡착 반응 응용연구가 많이 이루어졌다[1,3]. 제올라이트와 유사한 구

조적인 특징과 더불어 전기적으로 중성인 골격 구조는 중형 다공성 물질을 개발하는데 유용한 특성이 되었다[4].

제올라이트 합성과 유사하게 구조유도분자를 이용하여 1차원, 2차원, 3차원의 다양한 세공 구조를 지닌 알루미늄포스페이트가 합성되었으며 골격구조에 Mg 등 다양한 이종원소를 첨가한 연구가 이루어졌다[3]. 4차 아민이 주로 구조유도분자로서 사용되는 알루미늄실리케이트 제올라이트와 달리 2차 아민, 3차 아민, 4차 아민까지 다양한 구조유도분자가 알루미늄포스페이트 합성에 이용되었다[5].

구조유도분자와 골격구조간의 상호작용에 의해 알루미늄실리케이트는 다양한 세공구조를 형성한다[3]. Yamamoto 등이 LEV 형 제올라이트인 RUB-50을 디에틸디메틸암모늄 이온으로 합성한 연구

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjcho@chonnam.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

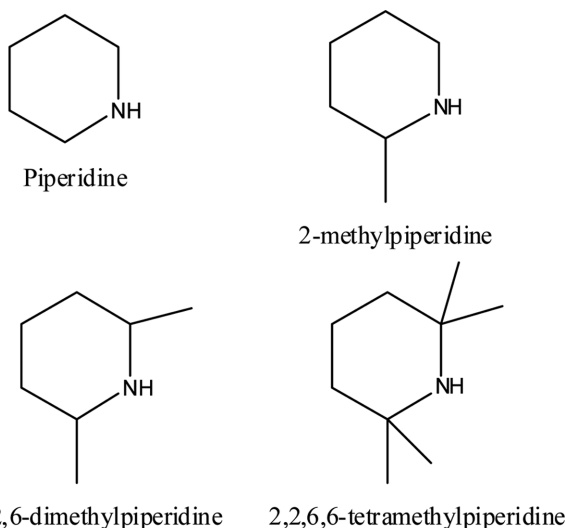


Fig. 1. Structure directing agent used for the hydrothermal synthesis of AlPOs.

결과에 따르면 구조유도분자의 크기에 변화를 주어도 LEV 형 알루미늄 실리케이트를 얻을 수 있다고 보고하였다[6]. 그러나 Yamamoto 등이 사용한 구조유도분자는 아민기 주변의 구조는 변화가 없으므로 모든 구조유도분자에서 대해서 RUB-50을 제조할 수 있었다.

이 연구에서는 알루미늄오포스페이트를 제조하는 구조유도분자로서 피페리딘 구조가 포함된 분자를 사용하였다. 피페리딘의 분자 크기는 아민기 주변에 Fig. 1과 같이 메틸기를 첨가함으로써 2-메틸피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘으로 지속적으로 크게 만들 수가 있다. 피페리딘의 아민 주변에 메틸기의 숫자를 증가시켜 2차 아민과 알루미늄과 인산염이온의 상호 작용을 제어함으로써 수열합성과정에서 다른 결정구조의 알루미늄오포스페이트가 형성될 수 있을 것으로 예상되었다. 수열합성 결과 얻어진 알루미늄오포스페이트의 특성은 X 선 회절법, 주사전자현미경법, 표면분석 기술을 이용하여 분석하고 결정구조는 리트벨트법을 이용하여 결정함으로써 구조유도분자와 골격구조간의 상호작용에 대한 이해를 증진하고자 하였다.

2. 실험

이 연구에서 피페리딘(PI)을 비롯한 2-메틸피페리딘(MPI), 2,6-디메틸피페리딘(DMPI), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(TMPI)은 알드리치 제품 재결정하지 않고 사용하였다. 그리고 알루미늄 이소프로폭사이드와 85 wt.% 인산을 이용하였다. 합성의 첫번째 단계로써 이차증류수에 인산염을 녹인 용액을 30분간 걸쳐 이차증류수와 알루미늄 이소프로폭사이드를 혼합하여 녹인 용액에 방울방울 첨가하였다. 이 혼합용액에 구조유도분자를 첨가하고 2시간 동안 혼합한 후, 443 K에서 7일 동안 수열합성을 하였다. 이 때 합성 겔의 조성은 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:0.76\text{SDA}:45\text{H}_2\text{O}$ 가 되도록 조절하였다. 수열 합성된 시료는 여과를 한 후 2차 증류수로 깨끗하게 씻고 373 K 오븐에 12시간 이상 건조한 후 823 K에서 소성하여 구조 유도분자를 제거하였다.

X선 회절 스펙트럼은 Rigaku사의 D/MAX Ultima III를 이용하여 측정하였다. X선 광원은 Cu K α ($\lambda_1=1.5046\text{\AA}$, $\lambda_2=1.5441\text{\AA}$)를 사용

하였으며 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA였다. 측정구간은 4도에서 100도까지 0.02도 간격이었으며 회절실험은 평판형 시료로 수행하였다. 또한 포항방사광연구소의 빔라인 8C2를 이용하여 X 선 회절 스펙트럼을 얻어 자세한 구조 연구를 수행하였다.

X선 회절 스펙트럼은 구조인자를 알아내기 위하여 DicVol04[7]을 이용하였으며 EXPO 프로그램[8]으로 골격 외 원자의 위치를 측정한 후 GSAS 프로그램[9,10]을 이용하여 리트벨트 분석을 수행하였다. X선 회절 스펙트럼의 백그라운드는 Shifted Chebyshev 함수를 사용하였으며 피크는 pseudo-Voigt 함수를 사용하여 모델링을 하였다. 최종 미세화는 기하학적인 제한 조건(geometric soft constraint)을 사용하지 않고 maximum shift/e.s.d가 0.1 이하로 될 때까지 실행하였다. 미세화 정도를 R_p , R_{wp} , goodness-of-fit을 이용하여 점검하였다[9].

히타치사의 S-4700를 이용하여 입자의 크기와 모양을 측정하였으며 Varian사의 고체핵자기공명장치인 Unity Solid Inova WB 200MHz System를 이용하여 알루미늄과 인의 핵자기공명 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄오포스페이트 형성은 구조유도분자에 영향을 받는다. Fig. 2는 구조유도분자를 바꾸어가면서 443 K에서 수열 합성한 알루미늄오포스페이트 시료의 X선 회절 스펙트럼이다. 피페리딘을 구조유도분자로 사용한 경우, 층상구조를 지닌 알루미늄오포스페이트가 형성되었으며 온도를 473 K까지 증가시키면 이 층상구조 형성이 증가하지만 구조유도분자를 제거한 후 대부분의 세공구조가 붕괴되어 수열합성을 443 K에서 수행하였다. 피페리딘에 메틸기를 한 개 첨가한 경우,

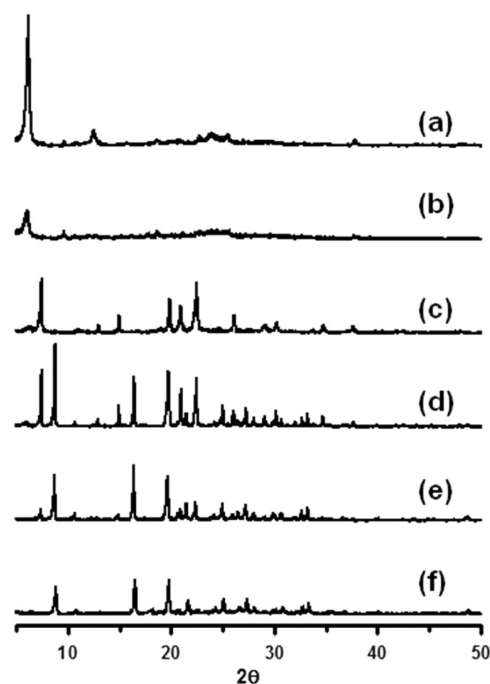


Fig. 2. Effect of SDA on the structure of the as made AlPOs: (a) PI at 473 K, (b) PI, (c) MPI, (d) DMPI, (e) TMPI and (f) TMPI (refined synthesis). Other samples were synthesized at 443 K for 7 days. The refined synthesis condition in (f) was 9 days instead of 7 days for normal synthesis condition.

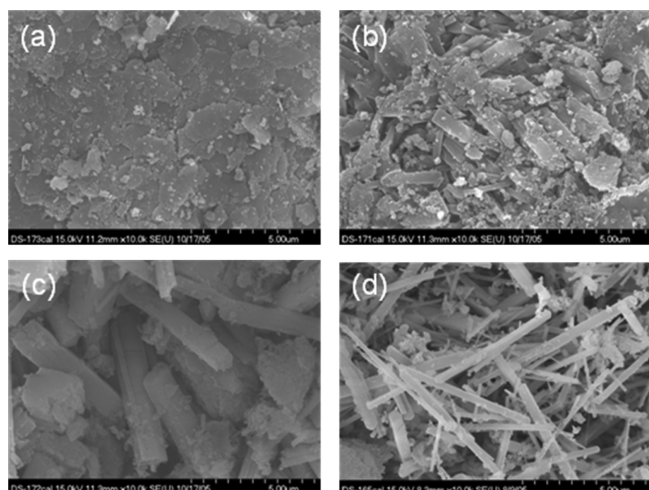


Fig. 3. Scanning electron micrograph of the as-synthesized AlPOs: (a) PI, (b) MPI (c) DMPI, and (d) TMPI. All the samples were synthesized at 443 K for 7 days.

층상구조와 AFI 구조를 지닌 AIPO-5가 형성되었다. AFI 구조는 12 개의 산소로 이루어진 환형의 1차원 구조를 지니고 있는 알루미늄노스페이트로써 다양한 이중금속이 골격에 치환된 것이 보고되어 있다 [11]. 또한 동일한 구조를 지니고 있는 실리카라이트 물질로서 SSZ-24가 보고되어 있다[12].

Fig. 3의 주사전자현미경 결과로부터 피페리딘의 아민기 주변에 Fig. 1과 같이 메틸기를 첨가함으로써 2-메틸피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘으로 분자의 크기를 증가시키면 수열합성으로 제조되는 알루미늄노스페이트의 형상이 층상에서 막 대상으로 변화하고 있음을 알 수 있으며 이는 X 선 회절 스펙트럼의 결과와 잘 일치한다. 특히 아민 주변에 메틸기의 수가 두 개로 증가

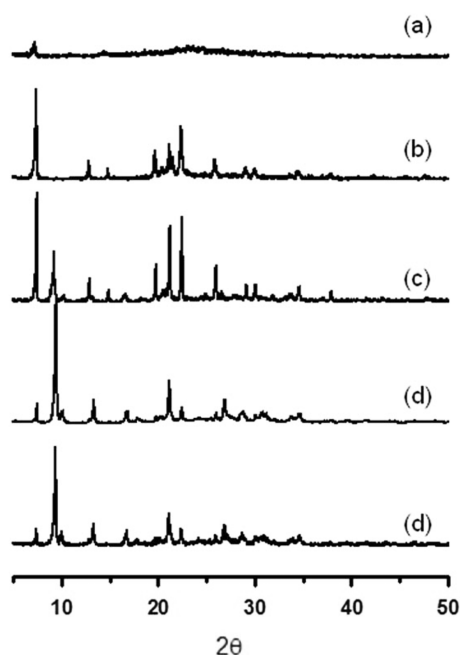


Fig. 4. Effect of SDA on the structure of the calcined AlPOs: (a) PI, (b) MPI (c) DMPI, (d) TMPI and (e) TMPI (refined synthesis). The calcination was performed at 823 K for 6 h.

하면 AIPO-5 외에도 다른 알루미늄노스페이트 구조가 관찰된다. 아민 주변에 메틸기의 수를 4개로 증가시키면 AIPO-5의 구조 형성이 더욱 급격히 감소하고 미지구조의 물질의 형성이 현저하게 증가한다. 따라서 443 K에서 수열합성 시간을 9일로 늘림으로써 새로운 미지의 알루미늄노스페이트 구조를 지닌 순도가 높은 시료를 얻을 수가 있었다.

Fig. 4는 수열 합성된 알루미늄노스페이트를 823 K에서 소성한 후 측정된 X 선 회절 스펙트럼을 보여주고 있다. 피페리딘을 구조유도분자로 사용하여 수열 합성한 층상물질은 X 선 회절 강도가 감소하였으며 세공구조를 얻을 수가 없었다. 그리고 2-메틸피페리딘을 이용하여 수열 합성한 알루미늄노스페이트인 AIPO-5는 보고된 X선 회절 스펙트럼과 유사한 회절 스펙트럼을 보여주었다[1]. 2,6-디메틸피페리딘과 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘으로 구조유도분자를 바꾸어 주면 AIPO-5 구조와 미지 구조가 혼합되어 나타났다. 그러나 수열 합성 과정을 개선하더라도 소성 후 미지의 시료는 AIPO-5를 불순물로서 가지고 있음을 확인하였다. 주사전자현미경 사진에서도 긴 막 대상과 더불어 작은 입자가 관찰되어 X 선 회절의 결과와도 잘 일치함을 보여주었다.

Fig. 5는 수열합성된 알루미늄노스페이트 시료의 77 K에서 측정된 질소 흡착과 탈착 곡선을 보여주고 있다. 피페리딘을 구조유도분자로 사용한 경우, 중형 세공 특성이 있는 흡탈착 곡선의 특성을 보여주고 있으나 비표면적은 Table 1에서 보는 바와 같이 매우 작다. 이러한 특성은 무정형 물질로 생각되며 X 선 회절 스펙트럼의 결과와 일치한다. 그리고 구조유도분자의 크기가 커질수록 t-plot으로 구한 비표면적이 증가함을 알 수 있으며 더불어 미세세공부피도 증가하여 이는 중형 세공의 특징에 해당하는 부분이 점진적으로 감소하고 미세세공 특성이 증가함을 의미한다. 구조유도분자의 크기가 커질수록 반면 t-plot으로부터 구한 외부 표면적은 감소함을 알 수 있

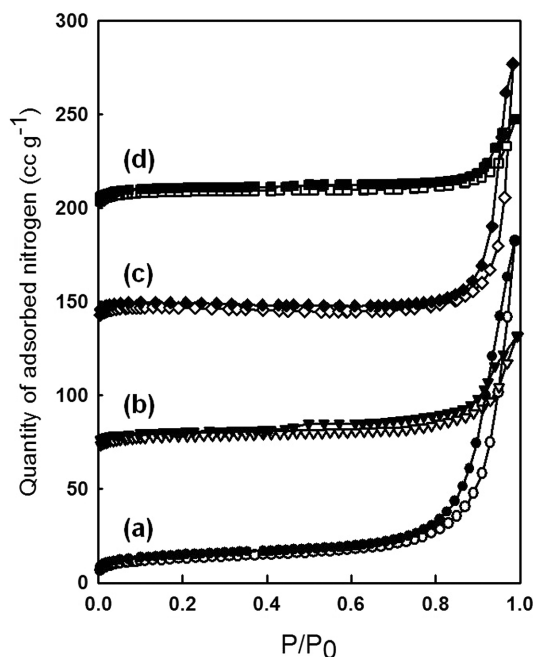


Fig. 5. BET adsorption-desorption isotherms of the calcined AlPOs at 77 K: (a) PI, (b) MPI (c) DMPI, and (d) TMPI. The calcination was performed at 823 K for 6 h. The open and closed symbols correspond to the adsorption and desorption, respectively.

Table 1. Surface property of aluminophosphate obtained from N₂ adsorption-desorption at 77 K

SDA	Micropore area by t-plot m ² /g	External surface area by t-plot m ² /g	Total S _{BET} m ² /g	Pore volume cc/g
PI	14.2	30.6	44.8	0.007
MPI	72.3	18.6	90.9	0.035
DMPI	172.5	13.8	186.3	0.085
TMPI	142.8	0	142.8	0.073

Table 2. Data collection parameters for X-ray data and crystallographic parameters

Material	As-made aluminophosphate (TMPI)
Refined chemical composition	[C _{56.6}][T ₃₂ O ₆₄]
Formula weight of unit cell	2601.3
Crystal system	Tetragonal
Space group	P 4/n n c (Origin Choice 2)
Cell parameters	
a, b (Å)	14.21277(30)
c (Å)	10.0835(4)
Cell volume (Å ³)	2036.90(12)
Diffractometer	Rigaku D/Max ULTIMA III
Diffraction geometry	Bragg-Brentano
X-ray source	Cu Kα _{1,2} radiation (λ=1.5046, 1.5441 Å)
2θ scan range (°)	5-100
Scan step size (°)	0.02
Data collection temperature (K)	298
Number of contributing reflections	1106
Profile function	pseudo-Voigt
Number of variable	76
R _p (%) ^a	5.9
R _{wp} (%) ^a	7.8
χ ² _a	0.6155

^aThe abbreviation follows the notation appeared in the GSAS program

다. 즉, 구조유도분자의 구조를 변화시킴으로써 중형세공의 특성을 지닌 물질과 미세세공 특성이 있는 물질을 수열합성을 통해 합성할 수 있음을 보여주고 있다[13].

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 구조유도분자로 사용하여 수열 합성한 알루미노포스페이트의 구조를 분석하기 위하여 DicVol04[7]을 이용하여 X 선 회절 분석을 한 결과, M(20)=21.4와 F(20)=35.6인 격자 상수가 a=14.218Å, c=10.075Å 인 정방결정계(tetragonal system)임을 확인할 수 있었으며 *Crysfire* 프로그램[14]과 *checkcell* 프로그램을 이용한 분석으로부터 FOM가 92.1인 P4/nnc의 결정구조를 지니고 있음을 확인하였다. Table 2는 측정된 격자상수와 공간그룹 및 측정조건을 보여주고 있다. 예측된 공간그룹과 격자상수를 이용하여 X 선 회절 스펙트럼을 Le Bail 법[15]으로 구조인자를 구한 후, 제올라이트 구조 결정 프로그램인 *Focus* 프로그램[16]을 이용하여 골격 구조를 분석한 결과 SAS 구조가 58.9%와 MER 구조가 27.4%의 확률로 발견되었다. SAS 구조는 8개의 산소로 이루어진 고리를 지니고 있는 일차원 골격구조의 알루미노포스페이트로서 STA-6(University of Saint Andrews)가 보고된 바 있다[17]. STA-6는 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazatetradecane를 구조유도분자로 사용하여 수열 합성되었으며 골격에 마그네슘이 포함된 구조(Mg₃Al₁₃P₁₆O₆₄)를 지니고 있다. 2차모듈 (Secondary Building Unit)이 6-2 또는 4로 이루어져 있으며 동일한 골격 구조를 지닌 실리카라이트로는 SSZ-73이 보고된

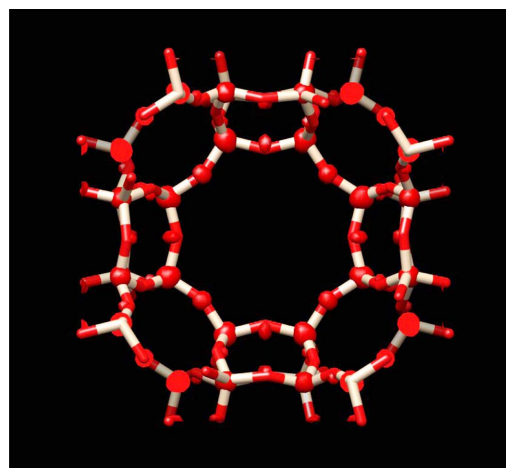


Fig. 6. Electron density of AlPO synthesized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a structure directing agent using Chargeflip method. The proposed framework structure was superimposed over the electron density map.

바가 있다[18]. MER 구조는 SAS 구조와 달리 3차원 구조로 이루어져 있으며 2차모듈이 8-8 또는 8 또는 4로 이루어져 있으며 특히 골격이 *dcc*(double crankshaft chain)로 연결되어 있는 알루미노 실리카이트 구조를 지니고 있다. 이 연구에서 합성한 알루미노포스페이트는 SAS에 근접한 구조를 지니고 있는 것으로 확인이 되어 결정구조 분석은 SAS 구조를 근간으로 수행하였다.

Chargeflip 법[19,20]을 이용하여 알루미노포스페이트의 초기결정 구조를 결정하기 위하여 전자 분포도를 구한 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 1 차원 세공구조에서 세공을 구성하고 있는 8개의 산소로 구성된 고리 부분에 인이 많이 존재함을 확인하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 인과 알루미늄의 위치를 정하였으나 리트벨트법을 이용한 최종 미세화 과정에서는 원자의 종류를 실리콘으로 고정하였다. 세공내 구조유도분자의 위치를 결정하기에 앞서 알루미노포스페이트의 골격구조를 결정하기 위하여 X 선 회절 스펙트럼에서 d 값이 2Å 이하인 영역에 대하여 scale factor를 이용하여 모사화 과정을 거

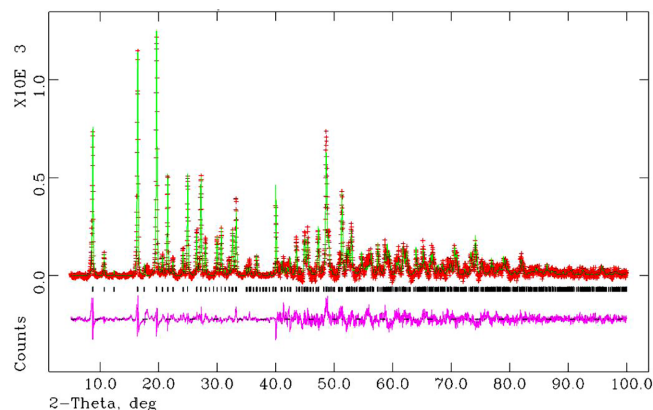


Fig. 7. Simulated X-ray pattern (solid) was compared with the experimental X-ray pattern (cross) of the as-made AlPO with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a structure directing agent. The difference (lower trace) was shown below. The tick marks indicate the positions of allowed reflections. The 2θ range higher than 40° has been scaled up by a factor of 5 to show more detail.

Table 3. Atomic coordinates and thermal parameters for as-made aluminophosphate using TMPI as SDA

Atom	x	y	z	U _i /U _e *100	Site sym	Multiplicity	Fraction
T1	0.51333(28)	0.13988(31)	0.2591(7)	3.84(7)	1	16	1
T2	0.64457(32)	0.13393(37)	0.4870(6)	3.84(7)	1	16	1
O1	0.4107(5)	0.0893(5)	0.2500	5.07(16)	2(+0)	8	1
O2	0.7423(9)	0.1218(5)	0.4461(8)	5.07(16)	1	16	1
O3	0.5618(6)	0.1175(7)	0.3836(9)	5.07(16)	1	16	1
O4	0.5806(6)	0.1098(6)	0.1208(10)	5.07(16)	1	16	1
O5	0.4811(8)	0.2500	0.2500	5.07(16)	2(100)	8	1
C1	0.2500	0.2500	0.7500	48.1(9)	422(001)	2	2.565(32)
C2	0.2500	0.2500	0.8707(81)	48.1(9)	4(001)	4	0.427(20)
C3	0.2500	0.2500	0.4614(17)	48.1(9)	4(001)	4	2.037(24)
C4	0.4252(4)	0.3205(7)	0.6160(8)	48.1(9)	1	16	2.595(12)

쳤다. 이 때 얻어진 scale factor는 4.7이었으며 최종 미세화 과정에서 이를 고정값으로 사용하여 difference Fourier 법으로 세공 내에 존재하는 탄소의 위치를 정할 수가 있다. 이 연구에서 알루미늄노포스페이트의 골격구조를 강체(rigid body)로 고정하고 구조유도분자인 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 배열구조를 세공 내에서 parallel tempering 법을 이용하여 X 선 회절 스펙트럼을 전체 최적화(global optimization)함으로써 구하였다[21]. 이렇게 얻어진 구조는 GSAS 프로그램[9]을 이용하여 최종 미세화 과정을 수행함으로써 골격 구조를 결정하였으며 scale factor는 5.1까지 증가하였다. Fig. 7은 최종 미세화 과정을 통해 얻어진 X 선 회절스펙트럼을 실험치와 비교한 것으로 모든 영역에 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며 이러한 미세화 과정의 정밀도는 Table 2의 낮은 R_p , R_{wp} , goodness-of-fit로부터 매우 높음을 알 수 있다.

Table 3는 최종적으로 얻어진 결정구조 결과를 보여주고 있다. Fig. 8에서와 같이 탄소는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 구조를 보여주고 있지 못하는 것으로 보아 세공 내에 구조유도분자가 무질서하게 배열되어 있음을 예측할 수 있다. 다만 탄소가 골격 근처에 위치하는 것으로 보아 구조유도분자와 골격이 상호작용하고 있음을 예측할 수 있었다.

Fig. 9와 Fig. 10은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 구조유도분자로

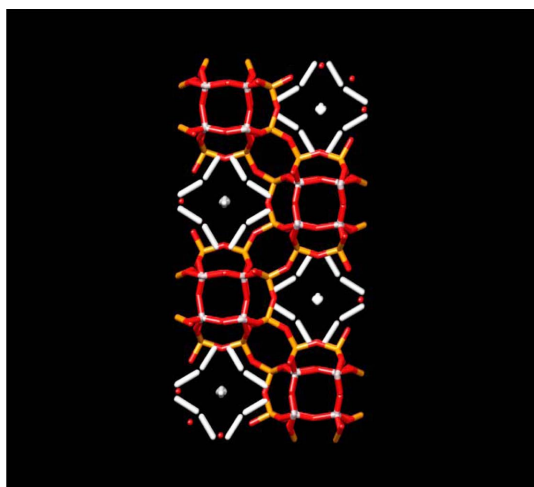


Fig. 8. Refined framework structure of the as-made AIPO with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a structure directing agent. Each atom was denoted as a color stick : P atom (yellow), Al atom (gray), O atom (red) and C atom (white).

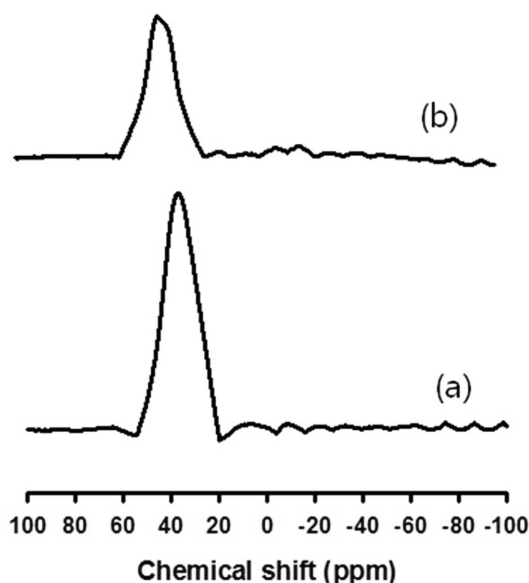


Fig. 9. Solid ^{27}Al NMR spectra; (a) the as-made and (b) the calcined AIPO synthesized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a structure directing agent. The sample was calcined at 823 K.

사용하여 수열합성한 SAS 구조를 지니고 있는 알루미늄노포스페이트의 알루미늄과 인 고체핵자기공명 스펙트럼을 보여주고 있다. 알루미늄의 스펙트럼에서 보는 바와 같이 소성 전후에도 화학적 이동값이 40 ppm으로 큰 차이를 보여주지 않는 것으로 보아 알루미늄의 대부분이 소성 후에도 골격 내에 위치함을 알 수 있다. 인의 스펙트럼은 소성 전에 측정된 -15와 -23 ppm의 화학적 이동값은 골격 내에 위치한 인에 해당하는 것으로 알려져 있으며 소성 후에도 -25 ppm으로 인이 골격 내에 위치함을 알 수 있다.[11, 13] 소성전 시료에서 관찰된 인의 스펙트럼의 세 개의 화학적 이동값은 결정학적으로 다른 인을 의미한다. 그러나 소성 후에는 -25 ppm의 화학적 이동값이 관찰되는 것으로 보아 결정학적으로 인은 한 종류인 것으로 판단된다. 이 연구에서 소성 전에는 결정학적으로 SAS 구조에서 두 종류의 인이 존재할 수 있으므로 세 개의 화학적 이동값 가운데, -15 ppm의 화학적 이동값은 구조유도분자와 상호작용을 하고 있는 인에 의한 것으로 생각된다.

그리고 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 구조유도분자로 사용하여 수열합성한 SAS 구조를 소성한 후에 측정된 X 선 회절 스펙트럼은

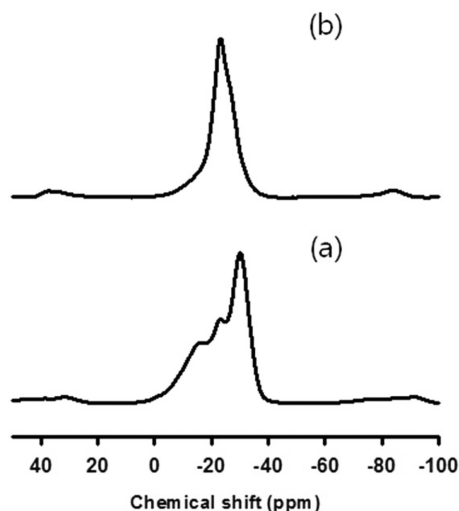


Fig. 10. Solid ^{27}P NMR spectra; (a) the as-made and (b) the calcined AIPO synthesized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a structure directing agent. The sample was calcined at 823 K.

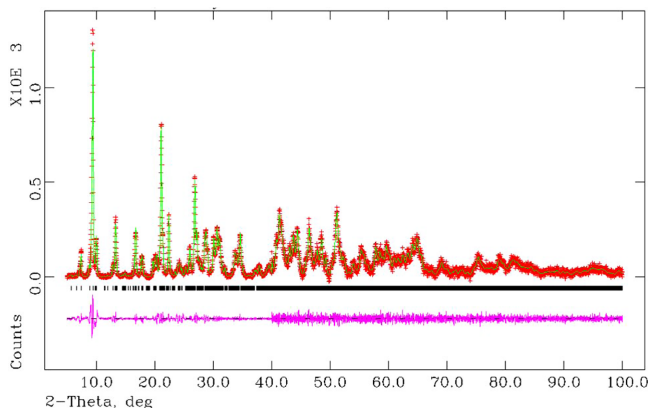


Fig. 11. Simulated X-ray pattern (solid) was compared with the experimental X-ray pattern (cross) of the calcined AIPO synthesized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a structure directing agent. The difference (lower trace) was shown below. The tick marks indicate the positions of allowed reflections. The 2θ range higher than 40° has been scaled up by a factor of 5 to show more detail.

로부터 결정 구조는 40° 이상에 많은 회절피크가 붕괴되어 정확히 구할 수가 없었으며 다만 Fig. 11에서 보는 바와 같이 Le Bail 법을 이용하여 구한 공간그룹은 P 21/m이었으며 격자상수는 $a=18.106\text{\AA}$, $b=13.103\text{\AA}$, $c=13.924\text{\AA}$, $\beta=121.424^\circ$ 이었다. 이 때 R_p , R_{wp} 는 각각 3.8%과 5.3%로 높은 정밀도를 보여주었다.

4. 결 론

파이퍼리딘 구조가 포함된 다양한 구조유도분자를 사용하여 알루미늄노포스페이트를 수열합성한 결과, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 사용한 경우, SAS 구조의 알루미늄노포스페이트가 형성되었음을 X 선 회절 구조분석법을 통해 확인할 수 있었다. 그리고 고체핵자기공명 분석법을 이용하여 알루미늄과 인이 골격 내에 위치함을 확인하였다. 이 연구로부터 구조유도분자의 크기를 증가시킴으로써 AFI 구조에서 SAS 구조로 변화가 일어남을 알 수 있으며 이는 구조유도분자와

알루미늄노포스페이트 골격간의 상호작용과 구조유도분자의 입체방해 효과에 의한 것으로 생각되었다.

감 사

이 연구는 한국환경산업기술원(KEITI)의 지원으로 수행되었습니다(Proposal No. 192-101-014). 또한 X 선 회절 스펙트럼을 포항방사광 빔라인 8C2에서 측정할 수 있도록 해준 포항방사광연구소에 감사드립니다.

참고문헌

- Pastore, H. O., Coluccia, S. and Marchese, L., "Porous Aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 351(2005).
- Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R. and Flanigen, E. M., "Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids," *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146(1982).
- Davis, M. E., "Ordered Porous Materials for Emerging Applications," *Nature*, **417**, 813(2002).
- El Haskouri, J., Perez-Cabero, M., Guillem, C., Latorre, J., Beltran, A., Beltran, D. and Amoros, P., "Mesoporous Aluminum Phosphite," *J. Solid State Chem.*, **182**, 2122(2009).
- Yu, J. H. and Xu, R. R., "Insight Into the Construction of Open-framework Aluminophosphates," *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 593(2006).
- Yamamoto, K., Ikeda, T., Onodera, M., Muramatsu, A., Mizukami, F., Wang, Y. X. and Gies, H., "Synthesis and Structure Analysis of RUB-50, An Lev-type Aluminosilicate Zeolite," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **128**, 150(2010).
- Louer, D. and Boulton, A., "Indexing with the Successive Dichotomy Method, Dicvol04," *Z. Kristallogr.*, 225(2006).
- Altomare, A., Caliandro, R., Camalli, M., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Moliterni, A. G. G. and Rizzi, R., "Automatic Structure Determination from Powder Data with Expo2004," *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, 1025(2004).
- Larson, A. C. and Von Dreele, R. B., "General Structure Analysis System (GSAS)," *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* (2000).
- Toby, B. H., "ExpGui, a Graphical User Interface for GSAS," *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 210(2001).
- Wang, J., Song, J., Yin, C., Ji, Y., Zou, Y. and Xiao, F.-S., "Tetramethylguanidine-templated Synthesis of Aluminophosphate-based Microporous Crystals with AFI-type Structure," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **117**, 561(2009).
- Ito, A., Maekawa, H., Kawagoe, H., Komura, K., Kubota, Y. and Sugi, Y., "Shape-selective Alkylation of Biphenyl over H-[Al]-SSZ-24 Zeolites with Afi Topology," *J. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 215(2007).
- Shen, W., Yang, J., Li, S., Hu, W., Xu, J., Zhang, H., Zou, Q., Chen, L. and Deng, F., "Multinuclear Solid-state NMR Studies on Phase Transition of Mesoporous Aluminophosphate," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **127**, 73(2010).
- Shirley, R., *The crysfire 2002 system for automatic powder indexing: User's manual*, The Lattice Press, Surrey(2002).
- Le Bail, A., Duroy, H. and Fourquet, J. L., "Ab-initio Structure Determination of LiSbWO_6 by x-ray Powder Diffraction," *Mater.*

- Res. Bull.*, **23**, 447(1988).
16. Grosse-Kunstleve, R. W., McCusker, L. B. and Baerlocher, C., "Zeolite Structure Determination from Powder Diffraction Data: Applications of the Focus Method," *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 536 (1999).
17. Patinec, V., Wright, P. A., Lightfoot, P., Aitken, R. A. and Cox, P. A., "Synthesis of a Novel Microporous Magnesiumaluminophosphate, STA-6, Containing An Unbound Azamacrocyclic," *J. Chem. Soc. Dalton*, 3909(1999).
18. Wragg, D. S., Morris, R., Burton, A. W., Zones, S. I., Ong, K. and Lee, G., "The Synthesis and Structure of SSZ-73: An All-silica Zeolite with An Unusual Framework Topology," *Chem. Mater.*, **19**, 3924(2007).
19. Baerlocher, C., Gramm, F., Massuger, L., McCusker, L. B., He, Z., Hovmoller, S. and Zou, X., "Structure of the Polycrystalline Zeolite Catalyst IM-5 Solved by Enhanced Charge Flipping," *Science*, **315**, 1113(2007).
20. Baerlocher, C., Xie, D., McCusker, L. B., Hwang, S. J., Chan, I. Y., Ong, K., Burton, A. W. and Zones, S. I., "Ordered Silicon Vacancies in the Framework Structure of the Zeolite Catalyst SSZ-74," *Nat. Mater.*, **7**, 631(2008).
21. Favre-Nicolin, V. and Cerny, R., "Fox, 'Free Objects for Crystallography': A Modular Approach to *ab initio* Structure Determination from Powder Diffraction," *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 734(2002).