

피페리딘형 구조유도분자를 이용한 알루미노실리케이트 제올라이트의 합성 및 특성 연구

김수현 · 박성준 · 신나라 · 조성준[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
(2012년 12월 10일 접수, 2013년 1월 3일 채택)

Synthesis and Characterization of Aluminosilicate Prepared Using Structure Directing Agent Containing Piperidine Moiety

Su Hyun Kim, Sung Jun Park, Na Ra Shin 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 10 December 2012; accepted 3 January 2013)

요 약

피페리딘 구조가 포함된 구조유도분자를 이용하여 알루미노실리케이트 제올라이트를 합성하고 특성을 분석하였다. 제올라이트 합성은 1.0SiO₂:0.9SDA:0.062NaAlO₂:0.217NaOH:20H₂O 조성의 겔을 413~453 K로 수열합성 온도를 조절하여 7일 동안 수열합성을 하였다. 구조유도분자의 크기와 온도가 증가함에 따라 다양한 제올라이트를 얻을 수가 있었다. 피페리딘은 433 K의 수열합성 조건에 FER 제올라이트 구조형성을 유도하였으며 2,6-디메틸피페리딘과 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘은 동일한 조건에서 각각 TON형 제올라이트와 MFI형 제올라이트 구조 형성을 유도하였다. 수열합성온도를 453 K로 증가시키면 2-메틸피페리딘은 TON형 제올라이트 구조 형성을 유도하였다. 분말 X 선 회절법의 분석결과로부터 FER형 제올라이트를 형성한 피페리딘 구조유도분자가 제올라이트 골격과 강한 상호작용을 하고 있음을 확인하였다.

Abstract – Zeolites with different structures were synthesized from the hydrothermal synthesis condition employing simple structure directing agent (SDA) containing piperidine moiety. The gel containing 1.0SiO₂:0.9SDA:0.062NaAlO₂:0.217NaOH:20H₂O was subject to hydrothermal synthesis at 413~453 K for 7 days. FER type zeolite was obtained at 433 K when piperidine was employed as SDA, whereas TON and MFI type zeolites were also obtained at 433 K when 2,6-dimethylpiperidine and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine were used, respectively. Further increase of hydrothermal synthesis temperature to 453 K resulted in the formation of TON type zeolite when 2-methylpiperidine was used. The structural analysis of powder X ray diffraction pattern over FER type zeolite suggested that the SDA, piperidine interacted intimately with the zeolite where it located close to the framework.

Key words: Aluminosilicate, Piperidine, SDPD, TON, FER, MFI

1. 서 론

알루미노실리케이트 제올라이트는 주로 4차 암모늄 이온을 이용하여 합성되었다[1]. 대표적으로 테트라프로필 암모늄 이온(TPA, tetrapropylammonium ion)을 이용하여 ZSM-5라 불리는 MFI형 제올라이트를 합성할 수 있다. 구조유도분자인 TPA를 기본으로 하여 알킬 그룹의 길이를 변화시키거나 다가 이온으로 제조함으로써 다양한 1차원, 2차원, 3차원 세공특성을 지닌 제올라이트를 합성할 수 있었다.

제올라이트의 독특한 세공구조를 유도하는 이온성 유기분자를 이용하여 됨으로써 고가 원료 비용이 제올라이트 합성의 걸림돌이 된다. 구조유도분자로서 4차 암모늄 이온 외에도 다양한 3차 아민, 2차 아민이 이용될 수 있으나 주로 알루미노실리케이트 제올라이트 보다는 알루미노포스페이트 합성에 이용되었다[2,3].

1차원, 2차원, 3차원의 다양한 세공 구조를 지닌 알루미노포스페이트를 합성하고 골격구조에 Mg 등 다양한 이종원소를 첨가한 연구가 이루어졌으며[4], 2차 아민, 3차 아민, 4차 암모늄 이온 까지 다양한 구조유도분자가 알루미노포스페이트 합성에 이용되었다.

본 연구에서는 비교적 저렴한 피페리딘과 유도체를 이용하여 알루미노실리케이트 제올라이트를 합성하고자 하였다. 피페리딘의 아

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjcho@chonnam.ac.kr

[‡]이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

민기 주변에 메틸기가 도입된 입체 장애가 있는 피페리딘 유도체를 사용함으로써 제올라이트 유도의 다양성을 확보하고자 하였다. 수열 합성 결과 얻어진 알루미늄실리케이트는 X 선 회절법, 주사전자현미경법, 표면분석 기술을 이용하여 분석하였으며 X 선 분말 회절법으로부터 제올라이트 세공 구조 내에 존재하는 구조 유도분자의 입체적인 배치를 알아보고자 하였다.

2. 실험

이 연구에서 피페리딘(PI)을 비롯한 2-메틸피페리딘(MPI), 2,6-디메틸피페리딘(DMPI), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(TMPI)은 Aldrich 제품을 재결정하지 않고 구조유도분자로 사용하였다. 그리고 실리카 재료는 fumed silica (Aldrich)를 사용하였으며, NaOH (DaeJung)와 NaAlO₂ (Alfa)를 이용하였다. 실리카를 상온에서 수산화나트륨 용액에 녹이고, NaAlO₂를 적당량의 물에 녹인 용액과 잘 혼합하였다. 이 혼합용액에 구조유도분자를 첨가하고 2시간 동안 혼합한 후, 413~453 K에서 7일 동안 수열합성을 하였다. 이 때 합성 겔의 조성은 1.0SiO₂:0.9SDA:0.062NaAlO₂:0.217NaOH:20H₂O가 되도록 조절하였다. 수열 합성된 시료는 여과를 한 후 2차 증류수로 깨끗하게 씻고 373 K의 오븐에 12시간 이상 건조한 후 823 K에서 소성하여 구조유도분자를 제거하였다.

히타치사의 S-4700주사전자현미경을 이용하여 입자의 크기와 모양을 측정하였으며 비표면적 등 세공특성은 Micromeritics사의 ASAP2020을 이용하여 측정하였다.

X 선 회절 스펙트럼은 Rigaku사의 D/MAX Ultima III를 이용하여 측정하였다. X 선 광원은 Cu K α ($\lambda_1=1.5046$ Å, $\lambda_2=1.5441$ Å)를 사용하였으며 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA였다. 측정구간은 4도에서 100도까지 0.02도 간격이었으며 회절실험은 평판형 시료측정법으로 수행하였다. 또한 포항방사광연구소의 빔라인 8C2를 이용하여 X 선 회절 스펙트럼을 얻어 자세한 구조 연구를 수행하였다. X 선 회절 실험에 사용한 파장은 1.5490 Å이었으며 측정은 평판형 시료를 이용하였다. X 선 회절 스펙트럼은 5도에서 146도까지 0.01도 간격으로 5초씩 측정하여 얻었다.

X 선 회절 스펙트럼은 구조인자를 알아내기 위하여 DicVol04[5]를 이용하였으며 EXPO 프로그램[6]으로 골격 외 원자의 위치를 측정 한 후 GSAS 프로그램[7,8]을 이용하여 리트베트 분석을 수행하였다. X 선 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.d.가 0.1 이하로 될 때까지 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

제올라이트의 세공 구조는 구조유도분자의 모양과 배치에 따라 달

라질 수 있다. 본 연구에서 이용한 구조유도분자는 Fig. 1에서는 보는 바와 같이 메틸기가 아민그룹의 α -위치에 치환되어 크기가 점진적으로 증가한다. 이전 알루미늄포스페이트 제올라이트 합성연구에 따르면 동일한 피페리딘과 그 유도체를 이용한 경우, SAS형의 일차원 세공구조를 지닌 알루미늄포스페이트가 형성되었다. SAS 구조로서 대표적인 STA-6는 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazatetradecane를 구조유도분자로 사용하여 골격에 마그네슘이 포함된 구조(Mg₃Al₁₃P₁₆O₆₄)로 합성된다고 알려져 있으나[4] 피페리딘 유도체[9]를 구조유도분자로 이용하여도 일차원 세공구조를 지닌 알루미늄포스페이트를 합성할 수 있었다[10]. 본 연구에서는 이와 같은 구조유도분자를 이용하여 알루미늄실리케이트 제올라이트의 합성이 가능할 것으로 추측되었다.

Fig. 2는 수열합성온도를 413, 433, 453 K로 달리하여 7일간 합성한 알루미늄실리케이트 제올라이트의 X 선 회절 패턴을 보여주고 있다. 413 K에서 수열합성을 수행한 경우, MPI, DMPI, TMPI 구조유도분자는 무정형의 X 선 회절 패턴을 보여주고 있다. PI 구조유도분자는 FER형과 MFI형 제올라이트가 혼재하는 혼합물을 만들었다. 따라서 수열합성온도가 낮기 때문에 제올라이트 형성이 잘 되지 않은 것으로 판단되어 수열합성온도를 점진적으로 433, 453 K로 상승시켰다.

수열합성온도가 433 K인 경우, 구조유도분자에 따라 FER, TON, MFI형의 제올라이트를 얻을 수가 있었다. PI 구조유도분자의 경우, 수열합성온도 413 K에서 MFI와 FER 제올라이트가 혼재하였으나 433 K에서는 FER 제올라이트만이 형성되었다. MPI 구조유도분자는 무정형은 아니지만 결정이 매우 작거나 제올라이트 형성을 유도한 것으로 판단되었다. 그러나 형성된 제올라이트가 어떤 것인지 알 수 없었다.

DMPI 구조유도분자는 전형적인 TON형 제올라이트 형성을 유도하였으며 TMPI는 MFI형 제올라이트 형성을 유도하였다. 위 결과로부터 저렴한 구조유도분자인 피페리딘과 그 유도체를 이용하여 다양한 알루미늄실리케이트 제올라이트 형성이 가능함을 알 수 있다.

MPI 구조유도분자는 수열합성온도를 453 K로 증가시키면 TON형 제올라이트 형성을 유도하였다. 즉 MPI와 DMPI는 TON형 제올라이트 형성을 유도하였다. 수열합성온도가 453 K로 증가한 경우, PI 구조유도분자는 FER형 제올라이트에서 Analcime이 혼재된 혼합물 제올라이트가 형성되었다. 위 결과로부터 TON형 제올라이트가 MPI와 DMPI 구조유도분자를 이용하여 합성할 수 있으며 FER형 제올라이트는 PI 구조유도분자로부터 합성이 가능하였으며 마지막으로 MFI형 제올라이트는 TMPI 구조유도분자로부터 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3는 합성된 제올라이트의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. PI와 MPI 구조유도분자를 사용하여 제조된 FER형과 TON형 제올라이트의 형상이 판상과 육각 기둥형임을 알 수 있다. DMPI를 이용하여 합성된 TON형 제올라이트도 MPI를 이용하여 합성한

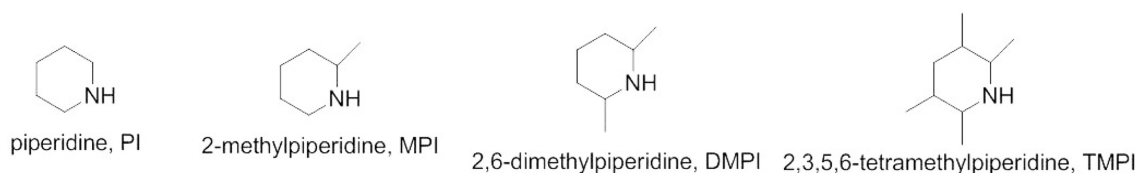


Fig. 1. Structure directing agent used for the hydrothermal synthesis of aluminosilicate.

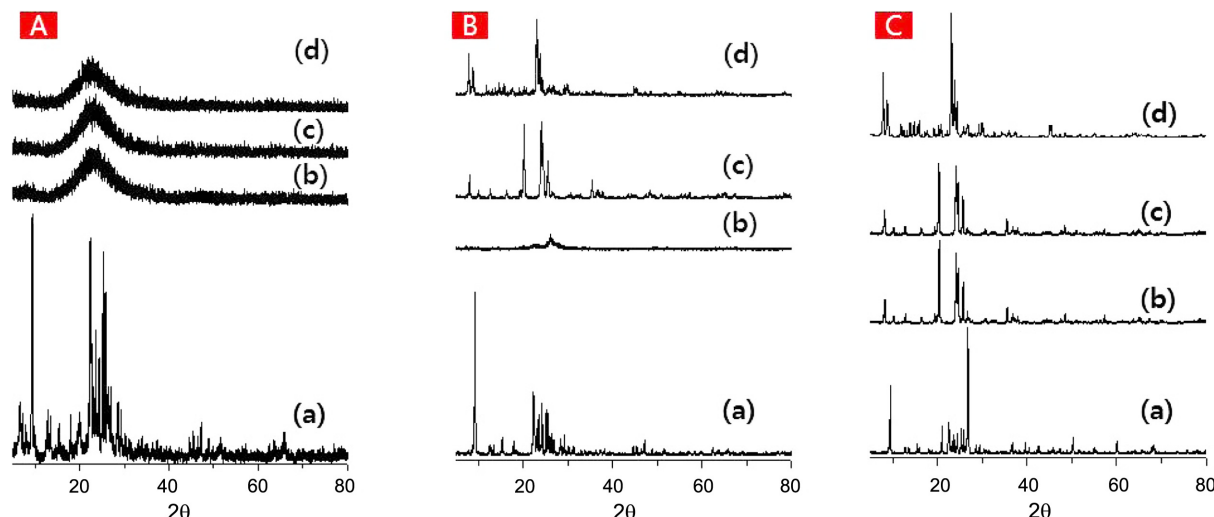


Fig. 2. Effect of SDA on the structure of the as-made aluminosilicates : (a) PI, (b) MPI, (c) DMPI and (d) TMPI at (A) 413 K, (B) 433 K and (C) 453 K. All the samples were synthesized for 7 days.

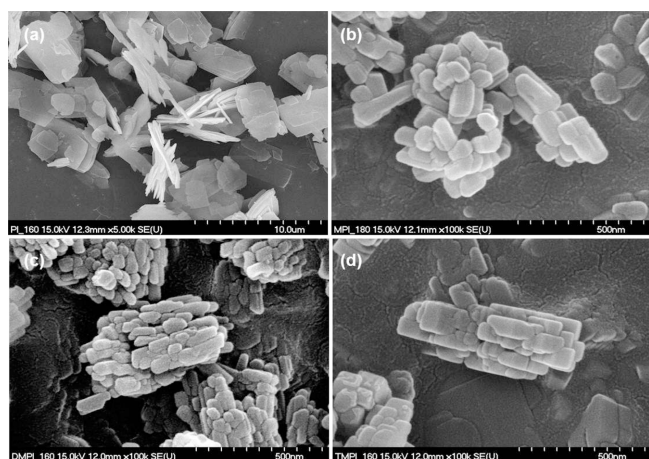


Fig. 3. Scanning electron micrograph of the obtained aluminosilicates: (a) PI, (b) MPI, (c) DMPI and (d) TMPI.

TON형 제올라이트의 형상과 매우 유사하였다. TMPI를 이용하여 합성된 MFI형 제올라이트는 TON형 제올라이트와 형상이 유사하지만 결정 모서리가 좀더 날카로운 모양으로 결정성이 증가한 형상을 하고 있었다. 주사전자현미경으로부터 무정형의 상은 나타나지 않은 것으로 판단되며 이는 X 선 회절 스펙트럼의 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다. 합성된 제올라이트의 세공특성을 질소흡착법을 이용하여 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 비표면적은 200~300 m²g⁻¹,

세공부피는 0.2 ccg⁻¹으로서 제올라이트의 마이크로 세공 특성을 잘 보여주고 있으며 Si/Al 비는 20임을 확인할 수 있었다.

구조유도분자와 제올라이트 골격간의 상호 작용에 대한 이해를 증진하기 위하여 X 선 회절 패턴을 이용하여 FER형 제올라이트의 구조분석을 수행하였다. FER형 제올라이트는 DicVol04[5]을 이용하여 X 선 회절 분석을 한 결과, 격자 상수가 $a=19.147 \text{ \AA}$, $b=14.273 \text{ \AA}$, $c=7.519 \text{ \AA}$ 인 사방결정계(orthorhombic system)이며 공간그룹은 *Immm*임을 확인할 수 있었다. 공간그룹과 격자상수를 이용하여 X 선 회절 스펙트럼을 Le Bail 법[11]으로 구조인자를 구한 후, 제올라이트 구조 결정 프로그램인 *Focus* 프로그램[12]을 이용하여 초기 골격 구조를 얻었다. 세공 내 구조유도분자의 위치를 결정하기에 앞서 FER형 제올라이트의 골격구조를 결정하기 위하여 X 선 회절 스펙트럼에서 d 값이 2 \AA 이하인 영역에 대하여 scale factor를 이용하여 모사화 과정을 거쳤다. 이 때 얻어진 scale factor는 최종 미세화 과정에서 고정값으로 사용하여 difference Fourier 법으로 세공 내에 존재하는 탄소의 위치를 정할 수가 있다. Fig. 4는 최종 미세화 과정을 통해 얻어진 X 선 회절 스펙트럼을 실험치와 비교한 것으로 모든 영역에서 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이 연구에서 알루미늄실리케이트의 골격구조를 강체(rigid body)로 고정하고 구조유도분자인 피페리딘의 배열구조를 세공 내에서 parallel tempering 법을 이용하여 X 선 회절 스펙트럼을 전체 최적화(global optimization)함으로써 구하였다[9]. 이렇게 얻어진 구조는 GSAS 프로그램[7]을 이용하여 최종 미세화 과정을 수행함으로써 구

Table 1. Zeolite phase according to the SDAs and the corresponding surface properties

SDA	T for HTS (K) ^a	Zeolite Phase	Si/Al ^b	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^c	V_p (ccg ⁻¹) ^d
PI	433	FER	19.5	303.6	0.15
MPI	453	TON	23.4	206.0	0.19
DMPI	433	TON	18.8	217.1	0.22
TMPI	433	MFI	23.7	336.3	0.22

^aTemperature for hydrothermal synthesis.

^bThe Si/Al ratio obtained from the EDX measurement.

^cSurface area obtained at 77 K using nitrogen

^dPore volume at $P/P_0=0.99$

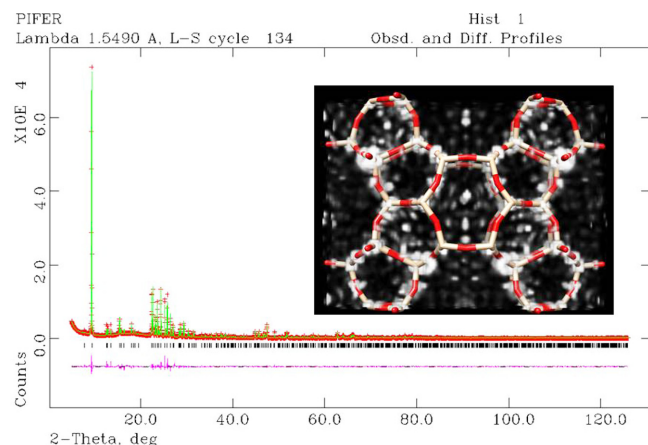


Fig. 4. Simulated X ray pattern (solid) was compared with the experimental X ray pattern (cross) of the as-made FER zeolite containing piperidine as a structure directing agent. The difference (lower trace) was shown below. The tick marks indicate the positions of allowed reflections. The inset shows the electron density of FER zeolite containing piperidine as a structure directing agent using Chargeflip method. The proposed framework structure was superimposed over the electron density map.

조유도분자와 제올라이트 골격 구조를 결정하였다.

Table 2는 최종적으로 얻어진 결정구조 결과를 보여주고 있다. Fig. 5는 피페리딘이 세공벽을 둘러싸고 분포하고 있음을 보여주고 있으며 특히 골격과 구조유도분자간의 상호작용이 있음을 예측할 수 있다. 또한 세공 내에 피페리딘이 존재함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 피페리딘 구조가 포함된 구조유도분자가 미치는 알

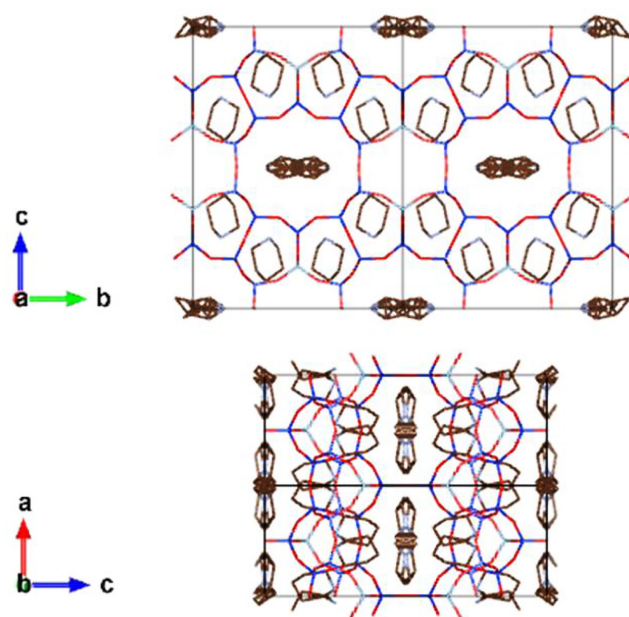


Fig. 5. Refined framework structure of the as-made FER zeolite containing piperidine as a structure directing agent. Each atom was denoted as a color stick : Si atom (blue), Al O atom (red), C atom (brown) and N atom (gray).

루미노실케이트 제올라이트를 합성하고 특성을 분석하였다. 저렴한 구조유도분자의 크기와 온도가 증가함에 따라 FER, TON, MFI 형 제올라이트를 제조할 수 있었다. 특히 구조유도분자와 제올라이트 골격구조와의 상호작용을 알아보기 위하여 분말 X 선 회절 패턴을 분석한 결과, FER 제올라이트를 형성한 피페리딘 구조유도분자가 제올라이트 골격과 매우 가까운 곳에 위치함을 확인할 수 있었다.

Table 2 Atomic coordinates and displacement and population parameters for FER zeolite containing piperidine using difference Fourier method

atom	x	y	z	$U_{iso}, 10^3 \times \text{\AA}^2$	Multi.	Occ.
Si1	0	0.20330(39)	0.08723(26)	2.41(7)	8	1
Si2	0.2976(8)	0	0.27180(27)	2.41(7)	8	1
Si3	0.2039(5)	0.20091(30)	0.32491(18)	2.41(7)	16	1
Si4	0	0	0.14754(39)	2.41(7)	4	1
O1	0	0.0986(7)	0.10017(53)	2.49(12)	8	1
O2	0.1658(8)	0.2556(5)	0.11481(35)	2.49(12)	16	1
O3	0	0.1965(10)	0	2.49(12)	4	1
O4	0.5	0	0.24656(73)	2.49(12)	4	1
O5	0.2487(11)	0.0896(5)	0.31751(41)	2.49(12)	16	1
O6	0.1839(12)	0	0.19264(51)	2.49(12)	8	1
O7	0	0.2180(8)	0.33819(47)	2.49(12)	8	1
O8	0.25	0.25	0.25	2.49(12)	8	1
N1	0.4567(28)	0.0571(7)	0.0620(5)	23.4(14)	16	0.427(6)
C2	0.6118(28)	0.1095(7)	0.0355(5)	23.4(14)	16	0.427(6)
C3	0.7322(28)	0.1432(7)	0.0955(5)	23.4(14)	16	0.427(6)
C4	0.6271(28)	0.2017(7)	0.1489(5)	23.4(14)	16	0.427(6)
C5	0.4600(28)	0.1484(7)	0.1730(5)	23.4(14)	16	0.427(6)
C6	0.3493(28)	0.1146(7)	0.1102(5)	23.4(14)	16	0.427(6)
Ow1	0.3977(42)	0.9031(12)	0.28041(96)	52.38(126)	16	0.922(23)
Ow2	0.1916(13)	0.0536(14)	0.49998	52.48(124)	8	1.618(24)

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 과학기술국제화사업 연구입니다(K2090300-202412E010004010). 또한 X 선 회절 스펙트럼을 포항방사광 빔라인 8C2에서 측정할 수 있도록 해준 포항방사광연구소에 감사드립니다.

참고문헌

1. Davis, M. E., "Ordered Porous Materials for Emerging Applications," *Nature*, **417**, 813(2002).
2. Pastore, H. O., Coluccia, S. and Marchese, L., "Porous aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 351(2005).
3. 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).
4. 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).
5. Louer, D. and Boulton, A., "Indexing with the Successive Dichotomy Method, Dicoval04," *Z. Kristallogr.*, 225(2006).
6. 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).
7. Larson, A. C. and Von Dreele, R. B., "General Structure Analysis System (gsas)," *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* (2000).
8. Toby, B. H., "Expgui, a Graphical User Interface for Gsas," *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 210(2001).
9. 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).
10. Shin, H. S., Jang, I. J., Shin, N. R., Ju, B. N. and Cho, S. J., "Synthesis of Aluminophosphate Using Structure Directing Agent Containing Piperidine Moiety: Effect of SDA on Crystal Structure," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 657 (2012).
11. Le Bail, A., Duroy, H. and Fourquet, J. L., "Ab-initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-ray Powder Diffraction," *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447(1988).
12. 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).