

산화·환원 분자체의 촉매 활성에 관한 연구

A Study on the Catalytic Activity of Redox
Molecular Sieves

연구기관
한국과학기술연구원

과학기술처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “산화·환원 분자체의 촉매 활성에 관한 연구” 사업의 1차년도 보고서로 제출 합니다.

1996. 12.

주관연구기관: 한국과학기술연구원

연구 책임자: 어용선 (응용과학연구부 책임 연구원)

연 구 원 : 홍석봉 (응용과학연구부 선임 연구원)

김선진 (응용과학연구부 연 구 원)

김명훈 (응용과학연구부 연 구 원)

요 약 문

I 제목

산화·환원 분자체의 촉매 활성화에 관한 연구

II 연구 개발의 목적 및 중요성

AlPO₄ 계열 분자체는 1982년 Union Carbide 사에 의하여 개발된 새로운 형태의 분자체이다. 이들 분자체는 기본적으로 AlO₄와 PO₄의 사면체가 산소를 공유하면서 3차원적으로 연결된 골격구조를 이루고 있으며 제올라이트에서처럼 cage 또는 channel로 형성된 세공을 갖고 있으므로 유기물이나 수분을 가역적으로 흡착 및 탈착이 가능하다. 그러나 이들 물질은 그 골격이 Al과 Si로 이루어진 제올라이트가 전체적으로 음전하를 띠고 있는 것과는 달리 +3가의 Al과 +5가의 P가 각각 4개의 산소와 결합되므로 AlO₄와 PO₄는 각각 -1가와 +1가의 전하를 가지게 되어 골격 구조내의 전하 균형이 자체내에서 이루어져 pure-silica 분자체처럼 중성 골격을 형성하고 있다. 따라서 AlPO₄ 계열 분자체는 이온 교환 능력이 없고 또한 산점도 갖고 있지 않기 때문에 AlPO₄ 계열 분자체를 촉매로 응용하는데 한계가 있다. 그러므로 AlPO₄ 계열 분자체에 활성점을 도입하는 연구는 매우 중요하다. 분자체 골격에 Ti가 치환된 분자체는 산화 반응에서 높은 촉매활성과 선택성을 보여주므로 산화·환원 반응 촉매로 매우 유망하다. 실제로 ZSM-5 구조를 갖는 pure-silica 분자체에 Ti가 치환된 TS-1은 H₂O₂ 수용액에서 phenol을 hydroquinone과 catechol을 만드는 공정에 상업적 촉매로

이용되고 있다. 따라서 AlPO_4 계열 분자체에 활성점을 도입하는 한 방법으로 Ti와 같은 금속 이온이 치환된 AlPO_4 분자체의 합성은 매우 중요한 연구 과제라 할 수 있다. 그러나 AlPO_4 분자체 골격에 Ti가 치환된 TAPO 분자체의 합성 연구는 초보 단계에 있고 TAPO 분자체의 물리 화학적 특성도 명확하게 규명되어 있지 않다. 본 연구에서는 TAPO 분자체를 합성하고 그 물리화학적 특성을 규명하여 산화·환원 촉매로서 TAPO 분자체의 이용 가능성을 조사하고자 하였다.

III 연구 개발의 내용 및 범위

1. TAPO 분자체의 합성
2. TAPO 분자체의 특성 조사 및 규명
3. 산화·환원 촉매로서 TAPO 분자체의 가능성

IV 결론 및 건의 사항

1. 본 연구에서는 산화·환원 반응 촉매로 사용하기 위하여 AlPO_4 분자체 골격에 Ti가 치환된 TAPO 분자체의 합성을 시도한 결과 TAPO-5, TAPO-11, TAPO-20 분자체를 합성할 수 있었다.
2. AlPO_4 분자체 골격에 치환되는 Ti의 양은 합성시 사용하는 Ti 공급원에 의존하였다. Ti 공급원으로 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 가지고 TAPO 분자체를 합성할 경우에는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.1 이상에서는 TAPO 분자체의 합성이 매우 어려운 반면에 TiCl_3 를 사용하였을 경우에는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.35까지 비교적 쉽게 불순물이 없는 TAPO 분자체를 합성 할 수 있었다.
3. 합성된 TAPO 분자체의 Raman 스펙트럼을 분석한 결과 TAPO 분

- 자체에는 골격에 치환되지 않은 anatase 또는 rutile TiO_2 가 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 TAPO 분자체를 고온의 산소에서 소성하였을 때는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.2 이상에서 치환된 Ti 일부가 골격밖으로 빠져나옴을 알 수 있었다.
4. TAPO 분자체에서 존재하는 Ti는 TAPO 분자체 합성시 사용하는 Ti 공급원에 따라 다름을 알 수 있었다. Ti 공급원으로 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 사용하여 합성된 TAPO 분자체에는 Ti^{4+} 이온만 치환된 반면 TiCl_3 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.1 이상에서 Ti^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온이 동시에 존재 하였다.
 5. TiCl_3 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에 존재하는 Ti^{3+} 이온은 산소와 반응하여 O_2^- 이온을 생성하면서 서서히 산화된다. 또한 TAPO 분자체를 고온의 산소에서 소성하였을 때 모든 Ti^{3+} 이온은 Ti^{4+} 이온으로 산화된다. 또 소성한 TAPO 분자체를 500°C 에서 수소로 처리하면 Ti^{3+} 이온이 가역적으로 재생된다.
 6. TAPO 분자체에서 O_2^- 이온의 생성은 TAPO 분자체에 Ti^{3+} 이온이 존재하지 않아도 가능함을 알 수 있었다. Ti^{4+} 이온만 존재하는 소성된 TAPO 분자체를 과산화 수소로 처리하였을 때 노란색의 peroxy 화합물이 형성되는데 이것이 O_2^- 이온을 생성시킴을 알 수 있었다.
 7. 암모니아 TPD 분석결과 TAPO 분자체에는 강산점이 존재하지 않았다. 치환된 Ti의 양이 증가함에 따라 약산점의 농도가 증가함을 알 수 있었다.
 8. TAPO 분자체에 존재하는 Ti는 산화·환원 능력을 가지고 있으므로 TAPO 분자체를 산화·환원 촉매로 사용하는 것이 가능할 것으로 판단된다. 따라서 TAPO 분자체를 이용한 산화·환원 반응에 대한 연구를 계속할 필요가 있다.

Summary

I. Title

A Study on the Catalytic Activity of Redox Molecular Sieves.

II. purpose and Importance

AlPO₄ molecular sieves are a new family of molecular sieves first synthesized by Union Carbide in 1982. These materials are composed of alternating AlO₄⁻ and PO₄⁺ tetrahedra arranged into three-dimensional frameworks and possess cages or channels like those of zeolites. Hence, they show reversible adsorption and desorption of organic molecules and water without structural collapse.

Unlike zeolites, however, AlPO₄ molecular sieves have no ion-exchange capacities as well as acidic sites because of their neutral frameworks. Thus, there is a serious limitation in the application of AlPO₄ molecular sieves as catalysts. On the other hand, it is well established that Ti-substituted molecular sieves in the framework are a potential redox catalysts because they show high catalytic activities and selectivities in many partial oxidation reactions. Actually, TS-1, which is Ti-substituted molecular sieve in the pure-silica ZSM-5 framework, is commercially used for the production of hydroquinone and catechol from phenol in the presence

of aqueous H_2O_2 . Therefore, the synthesis of Ti-substituted AlPO_4 molecular sieves is of importance in academic and industrial aspects. However, the study on the synthesis of TAPO molecular sieves, occupied titanium in the framework of AlPO_4 molecular sieves, is in the initial stage and no detailed investigations on the physicochemical properties of TAPO molecular sieves have been reported. In this work, we have synthesized TAPO molecular sieves and investigated their physicochemical properties using various analytical methods. In addition, the possibility of TAPO molecular sieves in using as redox catalysts are explored.

III. Contents and Scope

1. Synthesize TAPO molecular sieves with different structures and compositions.
2. Investigate the physicochemical properties of TAPO molecular sieves.
3. Evaluate the applicability of TAPO molecular sieves as redox catalysts.

IV. Results and Remarks

1. In this work, it has been attempted to synthesize TAPO molecular sieves, which are titanium-substituted AlPO_4 molecular sieves, in order to develop novel redox catalysts. TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-20 molecular sieves have been

- synthesized using TiCl_3 or $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ as a titanium source.
2. The titanium content in the TAPO framework is found to depend on the titanium sources used in the synthesis. The use of TiCl_3 in the TAPO synthesis results in the much higher Ti substitution level than that of $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$.
 3. Raman spectra demonstrate that no extra-framework anatase or rutile TiO_2 contains in the as-synthesized TAPO molecular sieves. However, extra-framework titanium species are observed in the TAPO molecular sieves with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.2$, calcined in flowing O_2 at high temperatures.
 4. Titanium in the TAPO molecular sieves shows different oxidation state depending on titanium sources used in their synthesis. TAPO molecular sieves synthesized using $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ as a titanium source have only Ti^{4+} ions, but those with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.1$ contain both Ti^{3+} and Ti^{4+} ions when TAPO molecular sieves are synthesized with TiCl_3 as a titanium source.
 5. Ti^{3+} ions present in the TAPO molecular sieves synthesized with TiCl_3 react with oxygen. The exposure of these molecular sieves to O_2 produces O_2^- ions and their Ti^{3+} ions are oxidized very slowly into Ti^{4+} ions. Also, all Ti^{3+} ions are oxidized into Ti^{4+} ions when TAPO molecular sieves are calcined in flowing O_2 at high temperature. However, they are reversibly reduced to Ti^{3+} ions when TAPO molecular sieves are treated in H_2 at

500°C.

6. The formation of O_2^- ions in the TAPO molecular sieves is also possible without Ti^{3+} ions. The yellow peroxo-complexes are formed by reaction of Ti^{4+} ions in TAPO materials with H_2O_2 when the calcined TAPO molecular sieves containing only Ti^{4+} ions are treated with H_2O_2 . The peroxo-complexes produce O_2^- ions.
7. NH_3 TPD results reveal that TAPO molecular sieves have no strong acid sites, but the concentration of weak acid sites increases with increasing the amount of titanium substituted in the framework.
8. The overall results of this study reveal that TAPO molecular sieves have unique redox properties. This suggests the potential application of TAPO molecular sieves as novel redox catalysts, which needs further study.

CONTENTS

I . Introduction	11
II . Experimental	15
1. Sample preparation and pretreatment	15
1) Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-n}$ and SAPO-n molecular sieves	15
2) Synthesis of TAPO-n molecular sieves	15
3) Sample pretreatments	16
2. Analytical methods	18
III. Results and Discussion	20
1. Synthesis of TAPO molecular sieves	20
2. X-ray diffraction and BET surface area measurements	23
3. Raman study	26
4. EPR study	30
5. Temperature-programmed desorption of NH_3	39
IV. Concluding Remarks	42
References	44

목 차

제 1 장 서 론	11
제 2 장 실험방법	15
1. 시료의 제조 및 전처리	15
1) $AlPO_4-n$ 과 $SAPO-n$ 분자체의 합성	15
2) $TAPO-n$ 분자체의 합성	15
3) 시료의 전처리	16
2. 특성 규명 방법	18
제 3 장 결과 및 고찰	20
1. $TAPO$ 분자체의 합성	20
2. X-선 회절 및 BET 표면적 분석	23
3. Raman 분석	26
4. EPR 분석	30
5. 암모니아 TPD 분석	39
제 4 장 결론 및 건의사항	42
참고문헌	44

제 1 장 서 론

분자체 골격에 Ti가 치환된 분자체는 부분 산화 반응에서 높은 촉매활성과 선택성을 보여 주기 때문에 산화·환원 반응 촉매 (redox catalysts)로서 매우 유망하다. 1983년에 Taramaso 등이 ZSM-5 구조를 갖는 실리카라이트 골격에 Ti가 치환된 titanium-silicalite-1, 즉 TS-1을 처음으로 합성하여 그 촉매 활성을 보고한 이후 Ti가 치환된 분자체의 합성 연구와 산화 반응 촉매로서 이들 물질의 이용에 많은 관심이 집중되어 왔다.¹⁻⁹⁾ 이들 물질은 H₂O₂ 수용액을 산화제로 하여 알칸 (alkanes), 알켄 (alkenes), 방향족 화합물 (aromatics), 알콜 등과 같은 여러 반응물들의 산화에 촉매작용을 한다. 실지로 TS-1을 촉매로 사용하여 phenol에서 hydroquinone과 catechol을 만드는 공정은 상업적으로 이용되고 있으며¹⁰⁾ cyclohexane을 cyclohexanone oxime으로 암옥시화 (ammoxidation)하는 공정도 상업화 단계에 있다.¹¹⁾ 95 % 이상의 H₂O₂ 농도를 필요로 하는 MoO₃, OsO₄, V₂O₅와 같은 산화 촉매에 비하여 Ti가 치환된 분자체 촉매의 장점은 30 % H₂O₂ 수용액을 사용하는 것이 가능할 뿐만 아니라 산화 반응이 비교적 낮은 온도 (< 100°C)와 대기압에서 일어나므로 경제성이 매우 높다. 또한 H₂O₂ 수용액은 부산물이 물이기 때문에 다른 유기 산화제에 비하여 환경 오염 문제를 일으키지 않는 유리한 점도 있다. 따라서 H₂O₂ 수용액을 산화제로 사용하는 Ti가 치환된 분자체 촉매는 미래의 환경 기준에 적합한 환경 친화적 촉매라 할 수 있겠다.

분자체 골격에 Ti가 치환된 분자체의 합성은 비교적 어렵다. 제올라이트가 알칼리 양이온 존재하에서 합성되는 반면에, Ti가 골격에 치환된 분

자체는 알칼리 이온이 없는 상태에서 합성한다. Ti를 골격에 치환하는 분자체 합성에서 알칼리 양이온은 분자체 골격에 치환되지 않는 anatase 또는 rutile 구조의 TiO_2 생성을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 분자체 골격에 Ti의 치환은 중성 골격을 갖는 pure-silica 분자체에서 주로 시도되어 왔는데 현재까지 pure-silica 분자체에 Ti가 치환되는 분자체의 구조는 ZSM-5 (TS-1)외에 ZSM-11 (TS-2), 제올라이트 β , ZSM-48, HMS, MCM-41 구조를 갖는 분자체등이 알려져 있으며 이들 물질은 모두 H_2O_2 수용액을 사용하는 산화 반응에서 촉매 활성을 보여준다.¹³⁻¹⁷⁾ 특히 meso pore를 갖는 Ti-HMS와 Ti-MCM-41은 분자 크기가 큰 정밀 화학 제품 합성에 촉매로 이용될 가능성이 있다.¹⁷⁾

한편 최근에는 분자체 골격 구성이 Si 원소로만 이루어진 pure-silica 분자체 이외의 다른 분자체, 즉 기본 골격 구조가 Al과 P로 이루어진 $AlPO_4$ 계열 분자체에 Ti를 치환하는 연구가 시도 되었다.¹⁸⁻²⁰⁾ $AlPO_4$ 계열 분자체는 1982년에 Union Carbide 사의 Wilson 등에 의하여 처음으로 합성된 새로운 형태의 분자체이다.^{21,22)} 이들 분자체는 기본적으로 AlO_4 와 PO_4 의 사면체가 산소를 공유하면서 3차원적으로 연결된 골격 구조를 이루고 있으며 제올라이트에서처럼 cage 또는 channel로 형성된 세공을 갖고 있으므로 유기물이나 수분을 가역적으로 흡착 및 탈착이 가능하다. 그러나 이들 물질은 그 골격이 Al과 Si로 이루어진 제올라이트가 전체적으로 음전하를 띠고 있는 것과는 달리 +3가의 Al과 +5가의 P가 각각 4개의 산소와 결합되므로 AlO_4 와 PO_4 는 각각 -1가와 +1가의 전하를 가지게 되어 골격 구조내의 전자 균형이 자체내에서 이루어져 pure-silica 분자체처럼 중성 골격을 형성하고 있다. 따라서 $AlPO_4$ 계열 분자체는 이온 교환 능력이 없고 또한 산점(acid sites)도 갖고 있지 않기 때문에 $AlPO_4$ 계열 분

자체를 촉매로 응용하는데는 한계가 있다. 그러므로 AlPO_4 계열 분자체에 활성점을 도입하는 한 방법으로서 Ti와 같은 금속 이온이 치환된 AlPO_4 분자체의 합성은 매우 중요한 연구 과제라 할 수 있다. AlPO_4 계열 분자체는 pure-silica 분자체처럼 중성 골격을 갖고 있을 뿐만 아니라 합성 과정에서 알칼리 양이온을 사용하지 않으므로 AlPO_4 계열 분자체 골격에 Ti의 치환이 가능하며 또한 AlPO_4 계열 분자체는 Al과 P가 갖는 전기 음성도의 차이로 pure-silica 분자체보다 더 친수성 (hydrophilicity)을 가지기 때문에 Ti가 치환된 pure-silica 분자체와는 다른 화학적 특성과 선택도를 보여줄 것으로 예상된다. AlPO_4 -5와 AlPO_4 -11 구조에 Ti가 치환된 TAPO-5와 TAPO-11 분자체는 H_2O_2 수용액을 사용하는 산화 반응에서 TS-1과 비슷한 촉매능을 나타낸다.¹⁹⁾

위에서 살펴본 Ti가 분자체 골격에 치환된 pure-silica 분자체와 AlPO_4 분자체는 모두 Ti^{4+} 이온이 치환된 분자체이며, Ti^{4+} 이온 공급원으로서 titanium ethoxide 또는 titanium butoxide를 사용하고 있으나 이들도 산성 또는 염기성 용액에서 불안정한 단점을 갖고 있다. 특히 TAPO 분자체 합성시 AlPO_4 겔은 산성 용액이기 때문에 위에서와 같은 Ti^{4+} 이온 공급원은 쉽게 TiO_2 와 같은 산화물 형태로 변화되어 TAPO 분자체가 합성되지 않는다. 따라서 이러한 TiO_2 를 용해하기 위하여 과산화 수소를 첨가하여 TAPO 분자체를 합성한다. 그러나 이러한 방법으로도 분자체가 쉽게 합성되지 않으며 종종 TiO_2 불순물이 존재하게 된다. 그러므로 AlPO_4 분자체 골격에 치환되는 Ti의 양이 한계가 있다. 특히 분자체 골격에 치환된 Ti의 양과 산화 상태는 TAPO 분자체의 산화·환원 촉매능과 직접적인 관련이 있기 때문에 AlPO_4 분자체 골격에 치환되는 Ti의 양을 조절하는 방법과 치환된 Ti의 산화 상태에 대한 연구는 대단히 중요하다. 그럼에도

불구하고 AlPO_4 분자체 골격에 Ti^{3+} 이온이 치환된 TAPO 분자체의 합성과 그 산화 상태 규명에 대한 연구는 아직 시도된 바 없다.

본 연구에서는 과산화 수소를 사용하지 않고도 수용액에 잘 용해될 뿐만 아니라 산성 용액에서 매우 안정한 Ti^{3+} 공급원인 TiCl_3 를 사용하여 AlPO_4 계열 분자체 골격에 보다 많은 양의 Ti가 치환된 TAPO 분자체의 합성을 시도하였고 또한 치환된 Ti의 산화 상태와 이들 분자체가 산화·환원 반응 분자체 촉매로서의 가능성을 조사 하였다.

제 2 장 실험 방법

1. 시료의 제조 및 전처리

1) AlPO_4 -n 과 SAPO -n 분자체의 합성

본 실험에서 사용한 AlPO_4 분자체는 문헌에 보고된 수열 방법에 따라 합성하였다.^{21,22)} 인산 (85 %, Merck)을 테프론으로 제작된 반응 용기에서 물에 묽힌 다음 자석 교반기로 저어 주면서 알루미늄 공급원으로 pseudoboehmite (Catapal, Vista)를 서서히 가하여 겔을 만든 후 균일한 상태가 될 때까지 교반하다. 여기에 구조 유도 분자 (structure-directing agent)로 유기 아민 (organic amines) 또는 4차 암모늄 염 (quaternary ammonium salts)을 넣고 다시 4 시간 저어준 후 테프론 반응기를 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 일정 온도에서 일정한 시간 동안 가열하였다. 반응물간의 최종 몰비는 $xR: 1.0\text{Al}_2\text{O}_3: 1.0\text{P}_2\text{O}_5: y\text{H}_2\text{O}$ 가 되도록 하였으며, 구조 유도 분자 (R)는 합성하는 분자체의 종류에 따라 각기 다른 아민 또는 암모늄 염을 사용하였다.

SAPO -n 분자체는 Si 공급원으로 fumed silica (Cab-O-Sil)를 사용하여 AlPO_4 분자체를 합성할 때 구조 유도 분자를 넣기 전에 Si 공급원을 가하여 위에서와 같이 합성하였다.

2) TAPO -n 분자체의 합성

TAPO 분자체는 Ti 공급원으로 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 또는 TiCl_3 를 사용하고 알루미늄 공급원으로 aluminum isopropoxide를 사용하여 합성하였는데 합성

과정은 아래와 같다.

- i) 테프론 반응 용기에서 aluminum isopropoxide (98 % Aldrich)를 물에서 1~2시간 정도 가수분해 시킨다.
- ii) 인산에 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, H_2O_2 , 그리고 물을 넣고 30분 동안 교반하면서 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 녹인다. Ti 공급원으로 TiCl_3 를 사용 할 경우에는 H_2O_2 를 첨가하지 않는다.
- iii) Ti 용액을 알루미늄 용액에 넣고 2~12 시간 동안 저어 준 후 여기에 구조 유도 분자를 넣고 2~4 시간 동안 다시 저어준다.
- iv) 위 용액을 넣은 테프론 반응기를 스테인레스 강철로 만든 용기에 넣어 일정 온도에서 일정 시간 동안 가열한다.

표 1에 본 실험에서 사용한 AlPO_4 및 TAPO 분자체의 합성 조건을 나타냈다.

3) 시료의 전처리

위에서 합성한 AlPO_4 및 TAPO 분자체는 증류수로 여러번 세척하여 걸러서 상온에서 건조하여 사용하거나 구도 유도 분자를 제거하기 위하여 산소를 흘려 주면서 550 - 600°C 에서 24 시간 동안 소성하여 사용하였다. TAPO 분자체의 H_2O_2 처리는 약 10 g의 35 % H_2O_2 수용액에 1 g의 소성한 TAPO 분자체를 넣고 2 시간 동안 저어준 후 걸러서 상온에서 건조 하였다. TAPO 분자체의 H_2 처리는 소성한 TAPO 분자체를 500°C에서 1 시간 동안 진공 처리한 후 200 Torr의 수소하에서 2 시간 동안 가열 하였다.

Table 1. Synthesis conditions of AlPO₄ and TAPO molecular sieves used in this work

Material	Gel composition*	Temperature (°C)	Time (h)	Structure-directing agent (R)**
AlPO ₄ -20	0.5R ₁ :0.5R ₂ :1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :50H ₂ O	200	24	TMAOH(R ₁), TPAOH(R ₂)
AlPO ₄ -11	1.3R:1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :70H ₂ O	200	24	Pr ₂ NH
AlPO ₄ -5	1.3R:1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :40H ₂ O	150	24	Pr ₃ N
SAPO-5	1.3R:1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :0.2SiO ₂ :50H ₂ O	200	24	Pr ₃ N
^a TAPO-20	sR ₁ :(1-2x)Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :xTiO ₂ :zH ₂ O	150	120	TMAOH
^a TAPO-11	sR:(1-2x)Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :xTiO ₂ :zH ₂ O	200	24	Pr ₂ NH
^b TAPO-11	sR:1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :yTiO ₂ :0.3yH ₂ O ₂ :zH ₂ O	200	24	Pr ₂ NH
^a TAPO-5	sR:(1-2x)Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :xTiO ₂ :zH ₂ O	150	24	Pr ₃ N
^b TAPO-5	sR:1.0Al ₂ O ₃ :1.0P ₂ O ₅ :yTiO ₂ :0.3yH ₂ O ₂ :zH ₂ O	150	24	Pr ₃ N

*s = 1.0 - 1.5, x = 0.01 - 0.35, y = 0.01 - 0.1, z = 40 - 100.

^aTiCl₃ source, ^bTi(C₂H₅O)₄ source.

**TMAOH; Tetramethylammonium hydroxide, TPAOH; Tetrapropylammonium hydroxide, Pr₂NH; Dipropylamine, Pr₃N; Tripropylamine.

2. 특성 규명 방법

본 실험에서 합성한 AlPO_4 및 TAPO 분자체의 X-ray diffraction pattern은 Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation을 사용하여 Rigaku D/Max-II A diffractometer를 가지고 측정 하였고 주사 (scanning)속도는 $4^\circ/\text{min}$ 으로 하였다.

시료의 BET 표면적은 Micromeritics 사의 ASAP 2000 Analyzer를 사용하여 액체 질소 온도에서 N_2 의 흡착으로 측정하였고, 이때 측정 시료는 100°C 진공 오븐에서 충분히 건조한 후 다시 기기의 탈수 장치 (degassing port)에서 300°C , 10^{-4} Torr 의 진공하에서 충분히 탈수한 뒤 측정하였다.

TGA (Thermogravimetric Analyzer)는 시료에 포함된 물 또는 구조 유도 분자의 양을 결정하기 위하여 측정하였으며 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 Dupont 950 열 분석기를 사용하였다.

Raman 스펙트럼은 TAPO 분자체에 존재하는 anatase 또는 rutile 구조의 TiO_2 불순물의 존재 여부를 확인하기 위하여 측정하였다. Raman 스펙트럼은 Perkin-Elmer System 2000 FT-Raman Spectrometer를 가지고 측정하였고 excitation source는 약 0.5 W 세기에서 Nd:YAG 레이저의 1064 nm 빛을 사용하였다.

EPR (Electron Paramagnetic Resonance) 스펙트럼은 Bruker 사의 ER 200D Spectrometer를 사용하여 X-band ($\cong 9.45$ GHz)에서 100 kHz magnetic field modulation으로 측정하였다. 마이크로파 진동수는 ± 0.1 kHz의 정확도를 가진 Anritsu MF764 microwave frequency counter로 결정하였고 g 값은 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) 표준 물질 ($g =$

2.0036)을 가지고 보정하였다. 측정은 약 30 mg의 시료를 3 mm i.d quartz cell에 넣고 상온 또는 액체 질소 온도에서 이루어 졌다.

암모니아 승온 탈착 (Temperature-programmed desorption) 실험은 Micromeritics 사의 TPD/TPR 2000 Analyzer를 사용하여 측정하였다. 석 용 용기에 0.1 g의 시료를 취한 다음 운반 기체 헬륨 (99.99 %)을 40 psi 압력하에서 30 ml/min 으로 흘려 보내면서 승온 속도 10°C/min 으로 온 도를 500°C까지 올린다음 이 온도에서 3 시간 전처리 한 후에 상온으로 식힌 뒤 암모니아를 10 psi 압력하에서 20 ml/min 으로 흘리면서 10분 동 안 흡착시켰다. 흡착 후 100°C에서 1 시간 동안 물리 흡착된 암모니아를 제거한 후에 20°C/min 승온 속도로 상온에서 600°C까지 암모니아의 탈착 곡선을 측정하였다.

제 3 장 결 과 및 고 찰

1. TAPO 분자체의 합성

AlPO₄ 분자체 골격에 Ti를 치환하여 TAPO 분자체를 합성하는 것은 비교적 어렵다. TAPO 분자체의 합성은 알루미늄 공급원, Ti 공급원, 겔 성분비, H₂O₂ 첨가물 등에 상당히 의존한다. 알루미늄 공급원으로 AlPO₄ 분자체를 합성하는데 많이 사용하는 pseudoboehmite를 TAPO 분자체 합성에 사용하였을 경우에는 TAPO 분자체가 잘 합성되지 않았으며 알루미늄 공급원으로 aluminum isopropoxide를 사용하였을 때 불순물이 없는 TAPO 분자체가 합성되었다.

알루미늄 공급원으로 aluminum isopropoxide를 사용하여 TAPO 분자체를 합성하는데 있어서 Ti 공급원 또한 그 합성 과정에 상당한 영향을 준다. Ti 공급원으로서 Ti(C₂H₅O)₄를 AlPO₄ 겔에 첨가하였을 때 AlPO₄ 겔은 산성 용액이기 때문에 Ti(C₂H₅O)₄는 대부분 TiO₂ 산화물 형태로 쉽게 가수분해 되어 TAPO 분자체가 합성되지 않았고 Ti(C₂H₅O)₄를 과산화수소 (35 % H₂O₂)에 넣어 착물을 형성 시킨후 AlPO₄ 겔에 첨가하였을 경우에는 TAPO 분자체가 합성되었다. 이 경우에도 치환되는 Ti의 양은 TAPO 분자체 합성시 겔 시스템에서 TiO₂/Al₂O₃ = 0.1 까지 합성되며 TiO₂/Al₂O₃ > 0.1 에서는 tridymite AlPO₄ 또는 TiO₂와 같은 불순물이 없는 TAPO 분자체가 합성되지 않았다. 반면에 Ti 공급원으로 TiCl₃를 사용하였을 때는 여러 가지 다른 결과를 보여주었다. 우선 Ti(C₂H₅O)₄를 가지고 TAPO 분자체를 합성하는 경우에 반드시 과산화 수소를 첨가해야 하

지만 TiCl_3 를 Ti 공급원으로 이용하는 경우에는 과산화 수소를 사용하지 않고도 TAPO 분자체가 비교적 쉽게 합성되었다. 이는 TiCl_3 가 수용액 또는 산성 용액에서 안정하기 때문에 산성 용액인 AlPO_4 겔에서 TiCl_3 가 산화물 형태의 TiO_2 로 변화되지 않기 때문에 TAPO 분자체의 합성이 가능하다. 따라서 AlPO_4 분자체에 치환되는 Ti의 양도 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 Ti 공급원으로 사용하는 경우보다 훨씬 많다. TiCl_3 를 가지고 TAPO 분자체를 합성하였을 때 겔 시스템에서 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.35$ 까지 불순물이 존재하지 않는 TAPO 분자체가 합성되었다. 뿐만 아니라 TiCl_3 를 가지고 합성한 TAPO 분자체는 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 사용하여 합성한 TAPO 분자체의 색과 다른데 이는 치환된 Ti의 상태가 두 경우에 서로 다르다는 것을 의미한다. $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 가지고 합성한 TAPO 분자체는 항상 하얀색의 고체 생성물인 반면에 TiCl_3 를 사용하여 TAPO 분자체를 합성하였을 경우에는 치환되는 Ti의 양과 TAPO 분자체를 합성하기 전의 TAPO 겔에 구조 유도 분자를 넣고 제어하는 시간에 따라 합성된 TAPO 분자체의 색이 달라진다. TAPO 분자체의 합성 겔 시스템에서 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.1$ 이상에서는 합성된 TAPO 분자체가 TiCl_3 를 물에 용해하였을 때 나타내는 색과 같은 자주색을 보여주며 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 0.1 이하에서는 하얀색의 TAPO 분자체가 만들어진다. 하지만 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 0.1 이하에서도 TAPO 겔에 구조 유도 분자를 넣고 제어하는 시간 (< 4 h)을 짧게 하였을 경우에는 자주색의 TAPO 분자체가 만들어지며 제어하는 시간을 길게 할수록 하얀색의 TAPO 분자체가 합성된다. 이는 구조 유도 분자 첨가로 인한 TAPO 겔의 pH 변화로 Ti^{3+} 이온이 서서히 Ti^{4+} 이온으로 산화되어 Ti^{4+} 이온이 치환된 TAPO 분자체가 만들어지기 때문이다. 그러나 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 0.1 보다 클 때는 오랜 시간 (20 h) 제어 주어도 합성된 TAPO 분자체는

Table 2. Gel composition in the synthesis of TAPO molecular sieves

Material	Gel composition
^a TAPO-20	1.5R: (1-2x)Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ : xTiO ₂ : 70H ₂ O
^a TAPO-11	1.5R: (1-2x)Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ : xTiO ₂ : 70H ₂ O
^b TAPO-11	1.0R: 1.0Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ : yTiO ₂ : 0.3yH ₂ O ₂ : 70H ₂ O
^a TAPO-5	1.5R: (1-2x)Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ : xTiO ₂ : 50H ₂ O
^b TAPO-5	1.0R: 1.0Al ₂ O ₃ : 1.0P ₂ O ₅ : yTiO ₂ : 0.3yH ₂ O ₂ : 50H ₂ O

$$x = 0.01 \sim 0.35, \quad y = 0.01 \sim 0.1$$

^aTiCl₃ source, ^bTi(C₂H₅O)₄ source

자주색이 남아있다. 이러한 결과는 AlPO₄ 분자체 골격에 치환된 Ti는 서로 다른 산화 상태로 AlPO₄ 분자체 골격에서 존재할 수 있다는 사실을 암시하여 준다.

한편 AlPO₄ 분자체 골격에 Ti가 치환된 TAPO 분자체의 합성은 알루미늄 및 Ti 공급원 외에 AlPO₄ 분자체 구조와 겔 성분비에도 의존한다. 본 연구에서는 Ti(C₂H₅O)₄와 TiCl₃를 사용하여 여러 AlPO₄ 분자체 구조에 Ti의 치환을 시도한 결과 AlPO₄-20, AlPO₄-11, AlPO₄-5 구조에 Ti를 치환할 수 있었고 표 2의 각 TAPO 분자체의 겔 성분비에서 비교적 쉽게 TAPO 분자체가 합성되었다.

2. X-선 회절과 BET 표면적 분석

본 실험에서 합성한 AlPO_4 및 TAPO 분자체의 결정구조 및 불순물의 존재 여부를 확인하기 위하여 X-선 회절을 조사하였다. 그림 1에 AlPO_4 및 TAPO 분자체의 XRD pattern을 나타냈다. AlPO_4 -5, AlPO_4 -11, AlPO_4 -20 분자체는 불순물의 피크 없이 문헌에서 보고된 각 AlPO_4 분자체의 XRD pattern과 일치하였다. 또한 각 AlPO_4 분자체에 Ti가 치환된 TAPO-5, TAPO-11, TAPO-20 분자체의 XRD pattern도 각 AlPO_4 분자체의 XRD pattern과 동일하다는 것을 볼 수 있다. 이는 TAPO 분자체가 불순물 없이 합성되었을 뿐만 아니라 각 AlPO_4 분자체와 같은 골격 구조를 가지고 있음을 의미한다. 또한 합성된 각 TAPO 분자체는 고온에서도 안정하였다. 고온에서 소성한 TAPO 분자체는 구조 유도 분자와 수분등이 제거됨으로 인한 상대적인 XRD 세기의 변화를 제외하고는 소성전의 XRD pattern을 나타냈다.

TAPO 분자체의 결정 구조 변화 또는 불순물의 존재는 BET 표면적 측정에 의해서도 확인할 수 있다. 일반적으로 잘 규정된 세공 구조를 갖는 분자체의 표면적은 매우 큰데 이는 주로 세공에 기인한다. 그러므로 세공 구조가 부분적으로 파괴되거나 불순물이 존재하여 세공을 막아버리면 분자체의 표면적이 상당히 감소한다. 표 3에 Ti의 양을 달리 하여 합성한 TAPO-5 분자체의 BET 표면적을 나타냈다. 각 TAPO-5 분자체의 표면적은 AlPO_4 -5의 표면적과 비슷한 값을 가짐을 볼 수 있으며 Ti의 양이 많이 치환된 TAPO-5 분자체 (0.35 Ti)도 표면적이 감소하지 않았음을 알 수 있다. 이는 결정성이 매우 높고 불순물이 존재하지 않는 TAPO 분자체가 합성되었음을 의미한다.

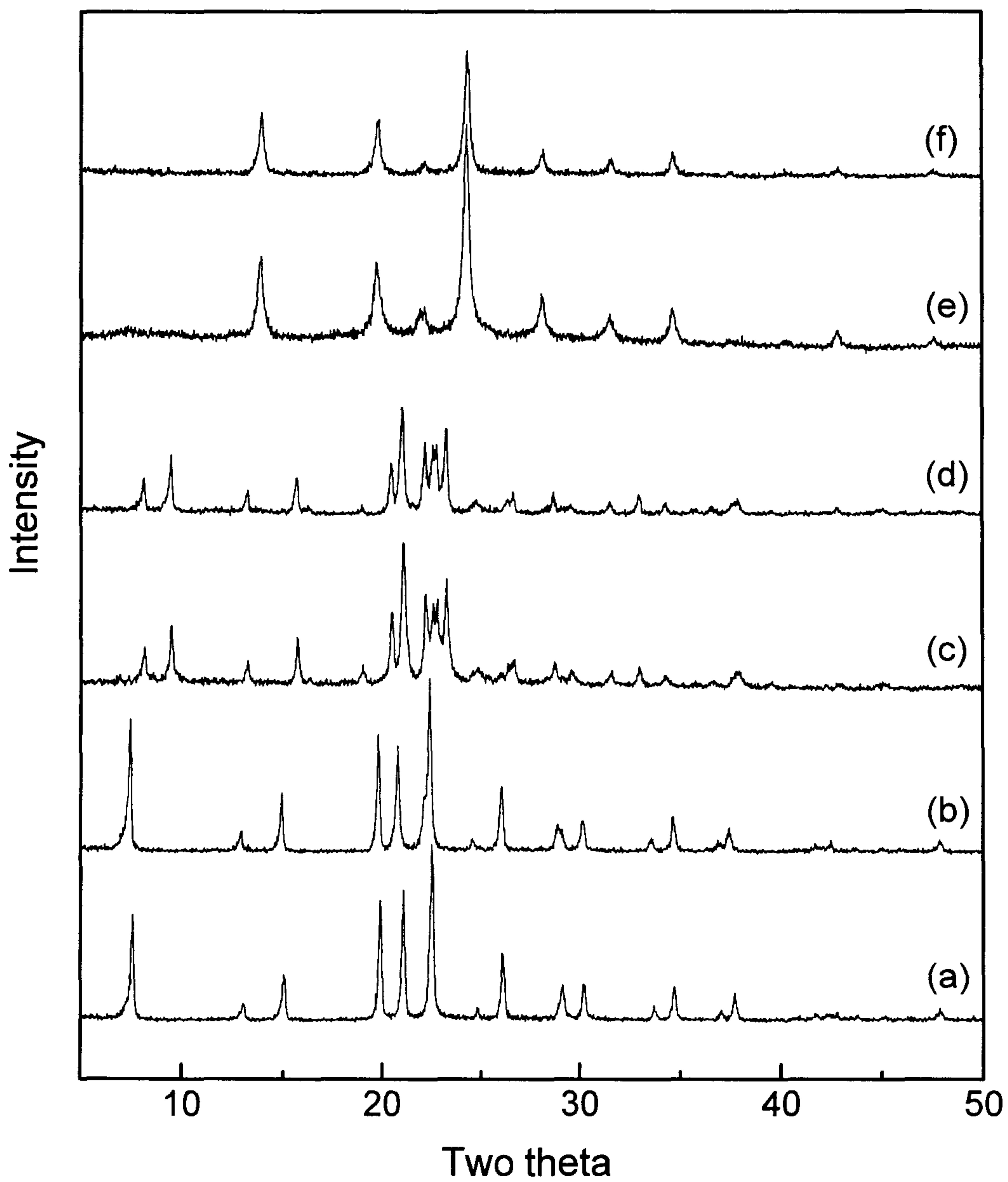


Fig. 1. XRD patterns of (a) AlPO₄-5, (b) TAPO-5, (c) AlPO₄-11, (d) TAPO-11, (e) AlPO₄-20, and (f) TAPO-20.

Table 3. N₂ BET surface areas of TAPO-5 molecular sieves^a

^b Ti contents	N ₂ BET surface areas (m ² /g)
0	330
0.01	340
0.02	330
0.06	360
0.1	335
0.14	364
0.2	328
0.25	320
0.3	295
0.35	325

^aTi source is TiCl₃

^bTiO₂ moles in gel composition

3. Raman 분석

Raman 분광기는 분자체 골격에 치환되지 않고 남아있는 anatase 또는 rutile 같은 TiO_2 산화물의 존재를 확인하는데 매우 유용하다.^{23,24)} Anatase는 매우 낮은 농도에서도 $403, 516, 639 \text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 Raman 밴드를 나타내며, rutile은 445 와 608 cm^{-1} 에서 두 개의 뚜렷한 밴드를 보여준다. 그러므로 TAPO 분자체에서 골격에 치환하지 않고 남아있는 Ti 화학종은 Raman 분광기에 감지 될 것이다. 그림 2에 소성 하지않은 TAPO-5 분자체의 Raman 스펙트럼을 나타냈다. 그림 2를 보면 Ti의 양이 많이 치환된 TAPO-5 에서조차 anatase와 rutile에 기인하는 밴드가 나타나지 않으며 소성하지 않은 AlPO_4 -5의 Raman 스펙트럼과 같다. 따라서 합성된 TAPO-5 분자체에서 Ti는 골격에 치환되어 있는 것으로 생각된다. 그러나 TAPO 분자체는 고온의 산소 하에서 소성 하였을때는 Ti가 많이 치환된 TAPO 분자체에서 소성전에는 나타나지 않았던 anatase 밴드를 보여준다. 그림 3은 소성한 TAPO 분자체의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것인데 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.2 이상인 TAPO-5 분자체에서 anatase TiO_2 에 기인하는 밴드가 639 cm^{-1} 에서 약하게 나타나며 치환된 Ti의 양이 많을수록 이 밴드가 조금씩 증가함을 볼 수 있다. 이는 Ti의 양이 많이 치환된 TAPO-5 분자체에서는 치환된 Ti의 일부가 분자체 골격밖으로 빠져 나와 anatase TiO_2 를 만들기 때문인 것으로 추정된다. 하지만 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.2 보다 작은 TAPO-5 분자체는 고온의 산소하에서 소성하여도 anatase 밴드가 나타나지 않는다. 또한 그림 3을 소성한 AlPO_4 -5 분자체의 Raman 스펙트럼과 비교하여 자세히 관찰하여 보면 1040 cm^{-1} 와 1062 cm^{-1} 에서 새로운 밴드가 나타남을 볼 수 있다. AlPO_4 분자체에 대한

Raman 연구에 의하면 소성한 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체는 1040 cm^{-1} 와 1062 cm^{-1} 에서 Raman 밴드를 보여주지 않는다.²⁵⁾ 뿐만 아니라 그림 3에서 1040 cm^{-1} 와 1062 cm^{-1} 의 두 밴드는 치환된 Ti의 양에 따라 뚜렷하게 증가함을 볼 수 있다. 따라서 TAPO-5 분자체에서 새롭게 나타난 두 밴드는 AlPO_4 분자체 골격에 Ti의 치환에 기인하는 밴드인 것으로 생각된다.

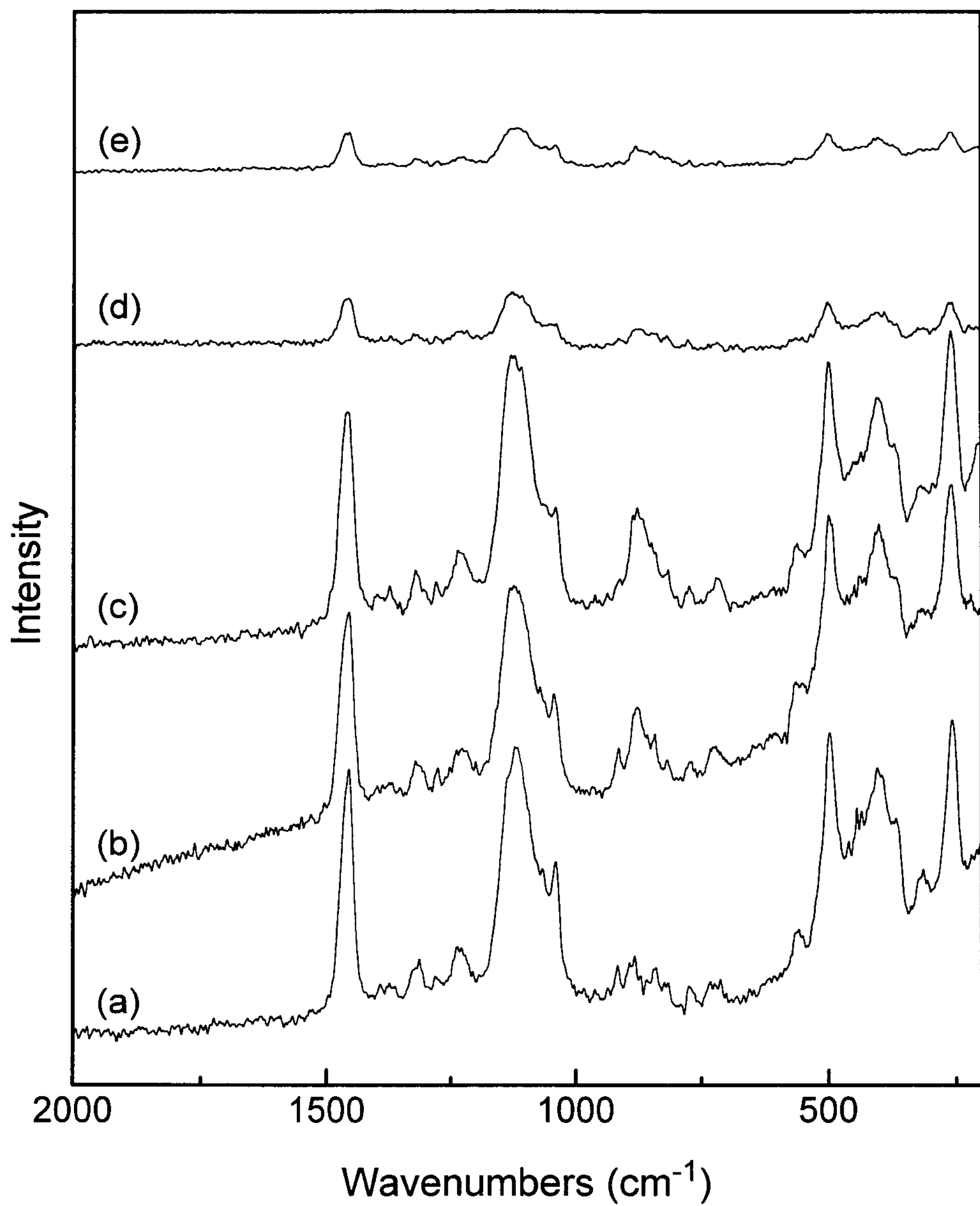


Fig. 2. Raman spectra of as-synthesized (a) $\text{AlPO}_4\text{-5}$, (b) TAPO-5 (0.1 Ti), (c) TAPO-5 (0.2 Ti), (d) TAPO-5 (0.3 Ti), and (e) TAPO-5 (0.35 Ti).

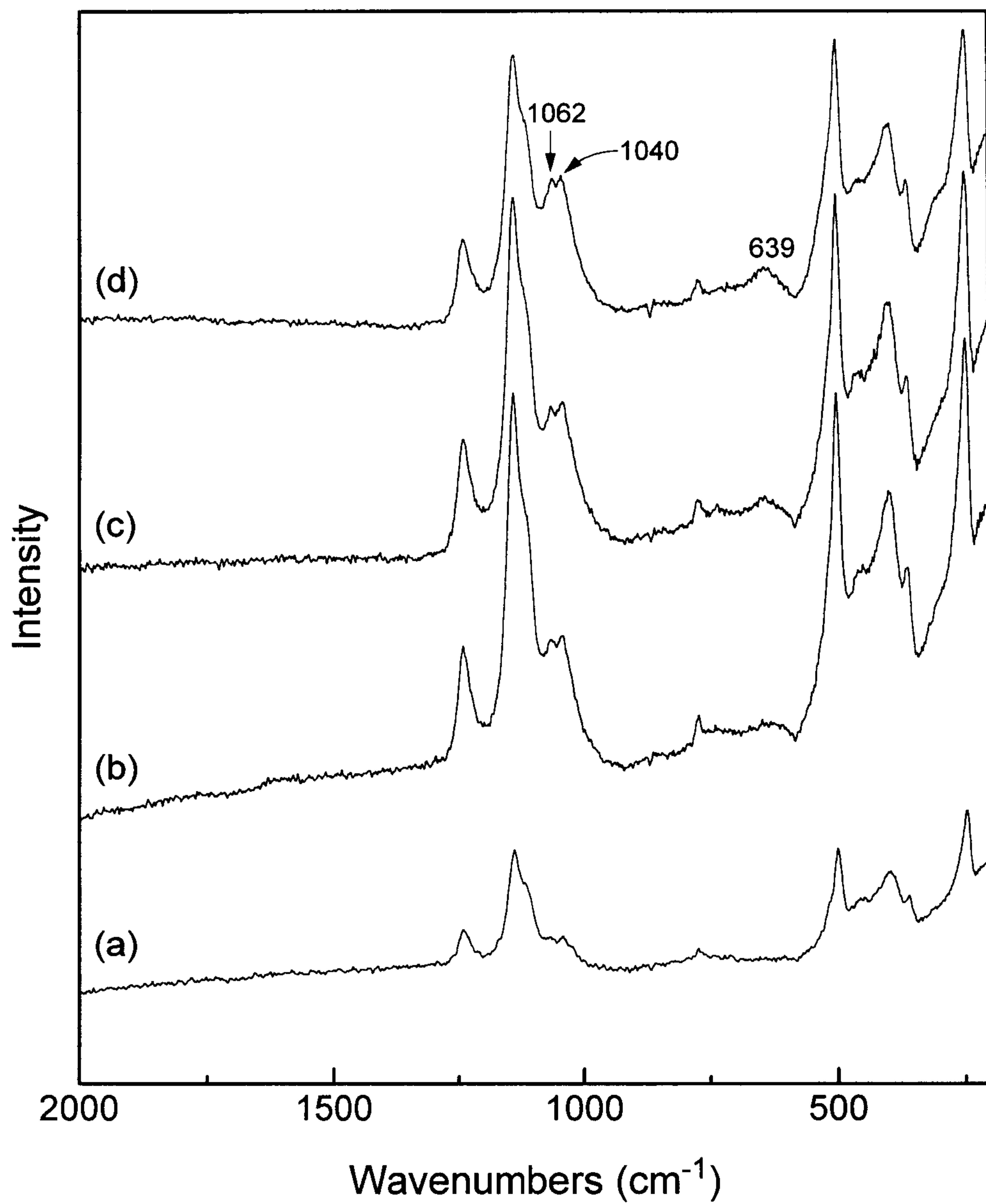


Fig. 3. Raman spectra of calcined (a) TAPO-5 (0.1 Ti), (b) TAPO-5 (0.2 Ti), (c) TAPO-5 (0.3 Ti), and (d) TAPO-5 (0.35 Ti).

4. EPR 분석

앞에서도 언급 했듯이 Ti 공급원으로 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 가지고 합성한 TAPO 분자체는 AlPO_4 분자체 골격에 Ti^{4+} 이온이 치환된 분자체가 만들어지며 하얀색의 고체 생성물이다. 반면에 TiCl_3 를 사용하여 합성한 TAPO 분자체는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 0.1 이상에서 자주색을 나타내며 이는 TAPO 분자체에 Ti^{3+} 이온이 존재함을 의미한다. Ti^{3+} 이온은 상자성 (paramagnetic) 금속 이온이기 때문에 TAPO 분자체에서 Ti^{3+} 이온의 존재를 확인하기 위하여 TAPO 분자체에 대한 EPR 실험을 수행 하였다. 그림 4는 TiCl_3 를 사용하여 합성한 TAPO-5 분자체를 합성직 후 77 K에서 측정된 EPR 스펙트럼이다. 그림 4를 보면 TAPO-5 분자체의 EPR 스펙트럼은 $g = 1.915$ 와 $g_1 = 2.0243$ 에서 나타나는 두 종류의 EPR 신호로 구성 되어 있다. 그림 4에서 $g = 1.915$ 의 anisotropic한 EPR 신호는 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에서는 나타나지 않을 뿐만 아니라 Ono 등의 Ti^{3+} 이온 교환된 제올라이트 Y에 대한 EPR 연구에서 수화된 Ti^{3+} 이온의 EPR 신호 모양과 같다.²⁶⁾ 따라서 $g = 1.915$ 에서 관찰되는 broad한 EPR 신호는 TAPO 분자체에 존재하는 Ti^{3+} 이온에 기인하며 이러한 Ti^{3+} 이온은 분자체 골격에 치환되어 있는 것으로 믿어진다. 만일 Ti^{3+} 이온이 분자체 골격에 치환되어 있지 않다면 Ti^{3+} 이온은 수용액에서 안정하기 때문에 TAPO 분자체 합성후 아민과 물이 섞여 있는 용액에 용해되어 있어야 한다. 그러나 합성후 TAPO 분자체를 거르고 난 용액을 EPR 측정 결과 Ti^{3+} 이온에 기인하는 어떠한 EPR 신호도 관찰하지 못하였다. 그러므로 Ti^{3+} 이온은 분자체 골격에 치환되어 있다고 말할 수 있다. 또한 TAPO 분자체에 존재하는 Ti^{3+} 이온은 치환되는 Ti의 양이 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$

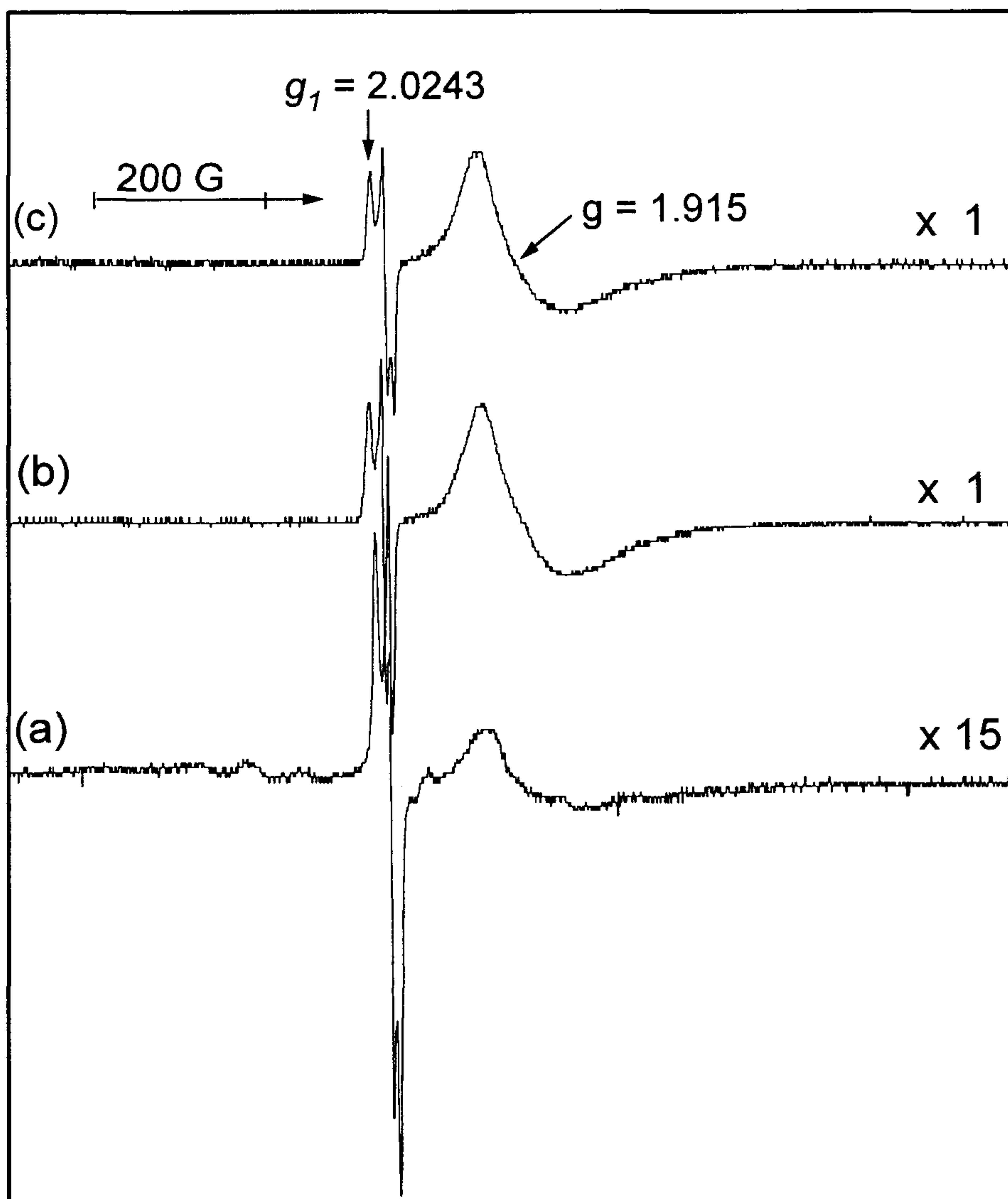
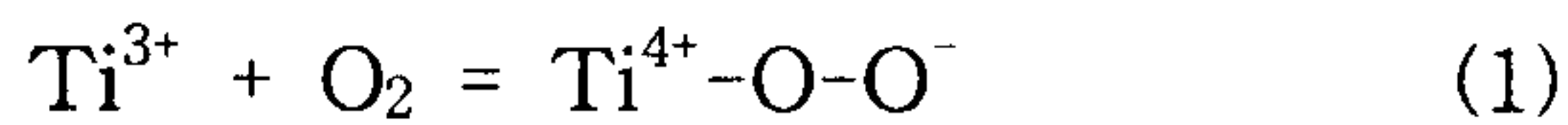


Fig. 4. EPR spectra at 77 K of as-synthesized (a) TAPO-5 (0.1 Ti), (b) TAPO-5 (0.2 Ti), and (c) TAPO-5 (0.3 Ti). All TAPO-5 samples were synthesized using TiCl_3 .

0.2 몰비까지 증가하다가 그 이상에서는 일정해지는 경향을 그림 4에서 볼 수 있는데 이는 Ti^{3+} 이온이 최대로 치환되었음을 의미하며 나머지 Ti^{3+} 이온은 Ti^{4+} 이온으로 변화되어 치환됨을 암시하여 준다. 한편 그림 4에서 $g_1 = 2.0243$ 에서 나타나는 orthorhombic한 대칭 구조를 갖는 EPR 신호는 아래 반응식에서 보는 것처럼 TAPO 분자체에 존재하는 Ti^{3+} 이온이 O_2 와 반응하여 형성된 O_2^- 이온에 기인하는데 이러한 반응은 Ti^{3+} 이온 교환된



제올라이트 Y 또는 코발트 화합물에서 잘 알려져 있다.²⁶⁻²⁸⁾

TAPO 분자체에서 Ti^{3+} 이온이 O_2 와 반응하여 산화되는 정도를 좀 더 알기 위하여 합성한 TAPO 분자체를 공기중에 일정 시간 방치한 후 EPR을 측정하였다. 그림 5b에서 보는 것처럼 15일이 지난 후에도 Ti^{3+} 이온에 기인하는 EPR 신호는 그 세기가 감소하였지만 사라지지 않았다. 이는 합성된 TAPO 분자체에서 Ti^{3+} 이온은 매우 느리게 산화됨을 의미하는데 TAPO 분자체 세공에 구조 유도 분자와 물이 존재하여 산소가 쉽게 접근하지 못하기 때문이다. 하지만 Ti^{3+} 이온이 존재하는 TAPO 분자체를 고온의 공기중에서 소성하였을 때는 Ti^{3+} 이온이 모두 Ti^{4+} 이온으로 변하여 어떠한 EPR 신호도 관찰되지 않는다(그림 6b). 그러나 공기중에서 소성된 TAPO 분자체를 다시 500°C에서 수소로 2시간 처리하면 그림 6c에서 보듯이 Ti^{3+} 이온에 기인하는 EPR 신호가 재생된다. 뿐만 아니라 EPR 신호 세기는 소성전 TAPO 분자체의 EPR 신호 세기보다 훨씬 강하다. 이것은 앞서도 언급했듯이 합성 직후 TAPO 분자체에는 Ti^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온이 동시에 존재하여 이것을 소성한후 수소로 처리했을 때 합성시 존재하

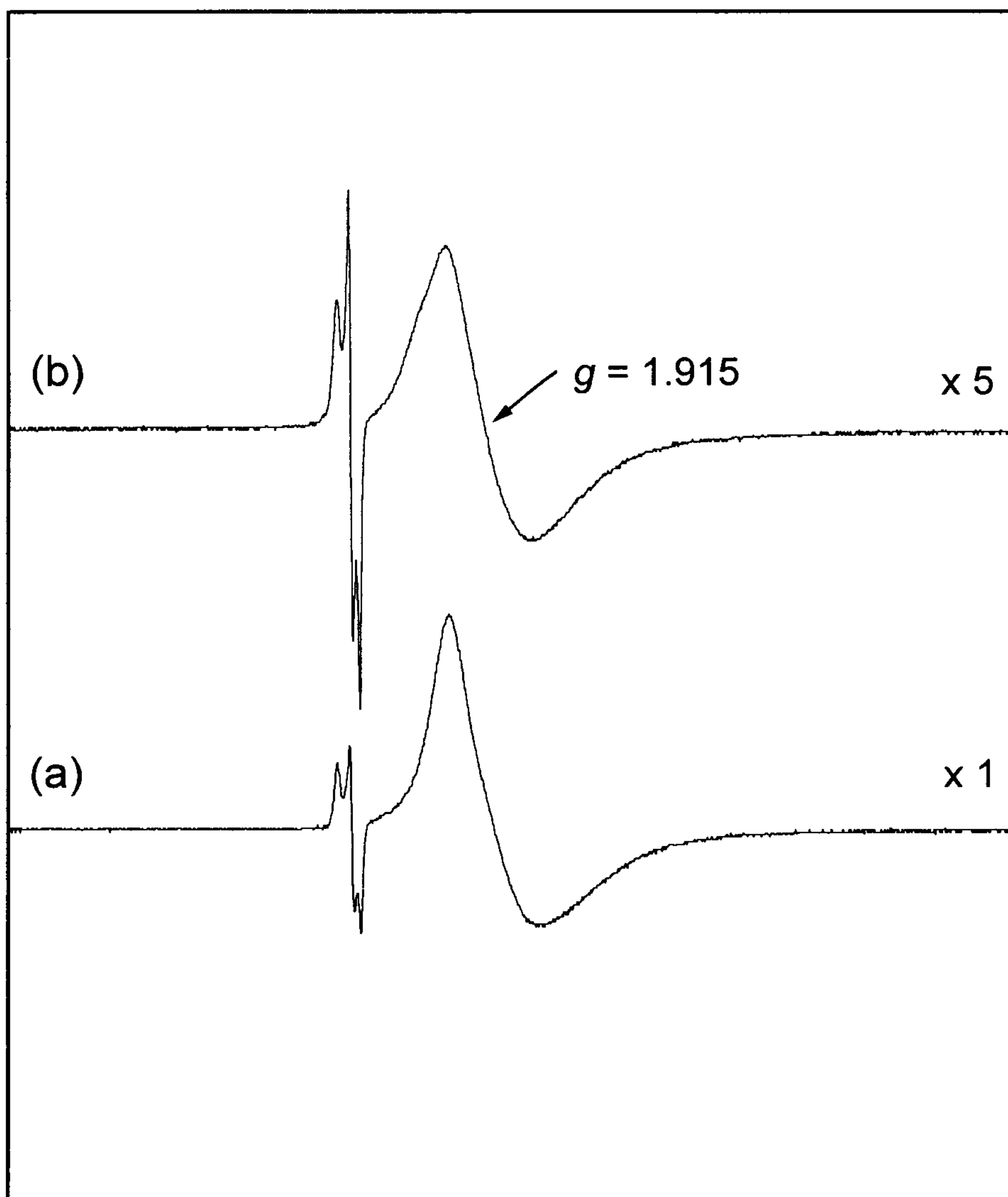


Fig. 5. EPR spectra at 77 K of as-synthesized TAPO-5 (0.25 Ti) measured after oxidation in air at RT for (a) 0 and (b) 15d.

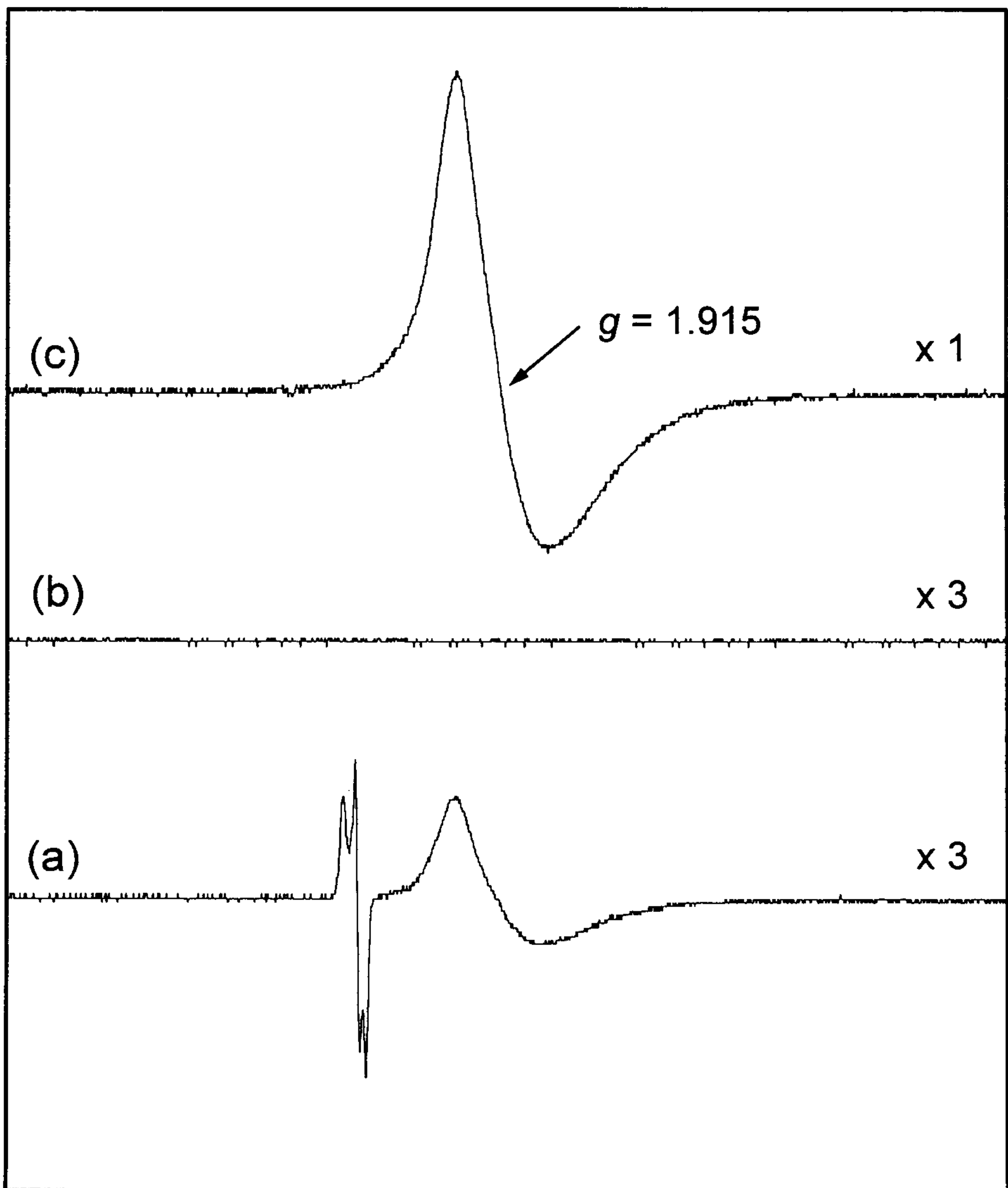


Fig. 6. EPR spectra at 77 K of TAPO-5 (0.1 Ti) (a) as-synthesized, (b) calcined in O₂ at 550°C for 24h, and (c) treated in H₂ at 500°C for 2h, and then hydrated at RT.

있던 Ti^{4+} 이온도 Ti^{3+} 이온으로 환원되기 때문에 EPR 신호 세기가 증가되는 것이다.

한편 Ti 공급원으로 $Ti(C_2H_5O)_4$ 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에 대해서도 EPR 실험을 수행하였다. 예상했던 것처럼 $Ti(C_2H_5O)_4$ 를 사용하여 합성한 TAPO 분자체는 Ti^{4+} 이온이 치환되기 때문에 Ti^{3+} 이온에 기인하는 어떤 EPR 신호도 관찰하지 못하였다. 하지만 $Ti(C_2H_5O)_4$ 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에는 O_2 에 전자를 제공할 수 있는 Ti^{3+} 이온이 존재하지 않음에도 불구하고 그림 7a에서 보듯이 O_2^- 이온에 기인하는 EPR 신호가 감지되었다. ZSM-5 구조를 갖는 pure-silica 분자체에 Ti^{4+} 이온이 치환된 TS-1에 대한 UV-Vis과 EPR 연구에 의하면, TS-1을 과산화 수소로 처리했을 때 385 nm에서 peroxo 형태 화합물의 charge transfer 밴드에 기인하는 UV-Vis 스펙트럼이 관찰되며 또한 O_2^- 이온에 기인하는 EPR 신호가 나타난다.²⁹⁾ 그러므로 Ti^{4+} 이온이 치환된 TAPO 분자체에서 O_2^- 이온이 생성되는 것은 $Ti(C_2H_5O)_4$ 를 사용하여 TAPO 분자체를 합성할 때 Ti 공급원을 용해하기 위하여 과산화 수소를 사용하기 때문에 합성 후 남아있는 과산화 수소가 TAPO 분자체와 반응하여 TS-1에서 처럼 peroxo 형태의 화합물을 만들고 이것이 O_2^- 이온을 생성시키는 것으로 여겨진다. 이것을 확인하기 위하여 TAPO 분자체를 고온의 산소하에서 소성하여 과산화 수소를 처리한 후 EPR을 측정하였다. 고온에서 소성한 TAPO 분자체는 O_2^- 이온이 사라지지만 과산화 수소로 처리하면 그림 8에서 나타냈듯이 O_2^- 이온에 기인하는 강한 EPR 신호가 재생된다. TAPO 분자체와 과산화 수소의 반응에 의한 O_2^- 이온의 생성과정은 TS-1에서 처럼 scheme 1과 같은 메커니즘으로 진행할 것으로 생각된다.²⁹⁾

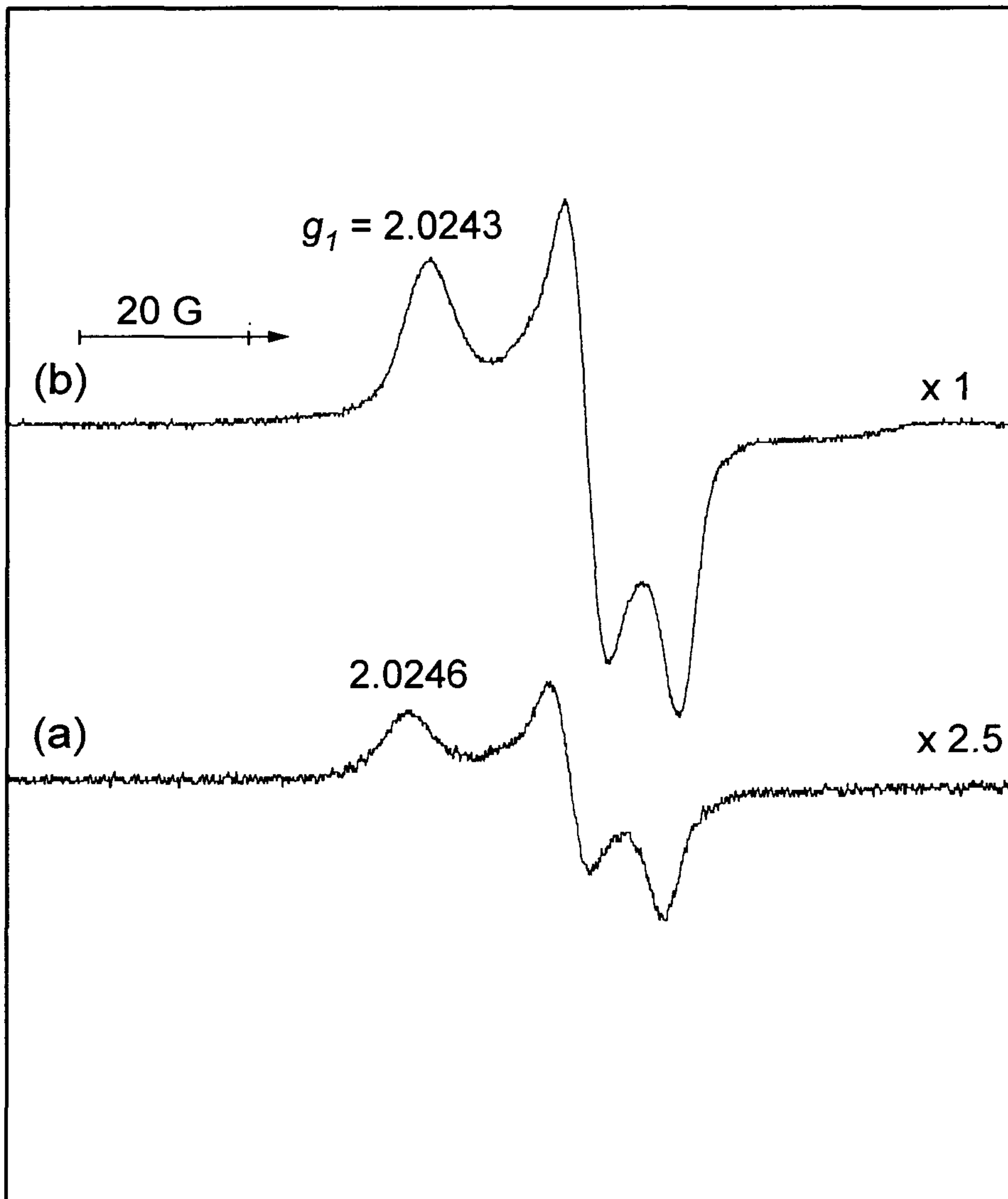


Fig. 7. EPR spectra at 77 K of as-synthesized TAPO-5 (0.1 Ti) synthesized using (a) $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ and TiCl_3 .

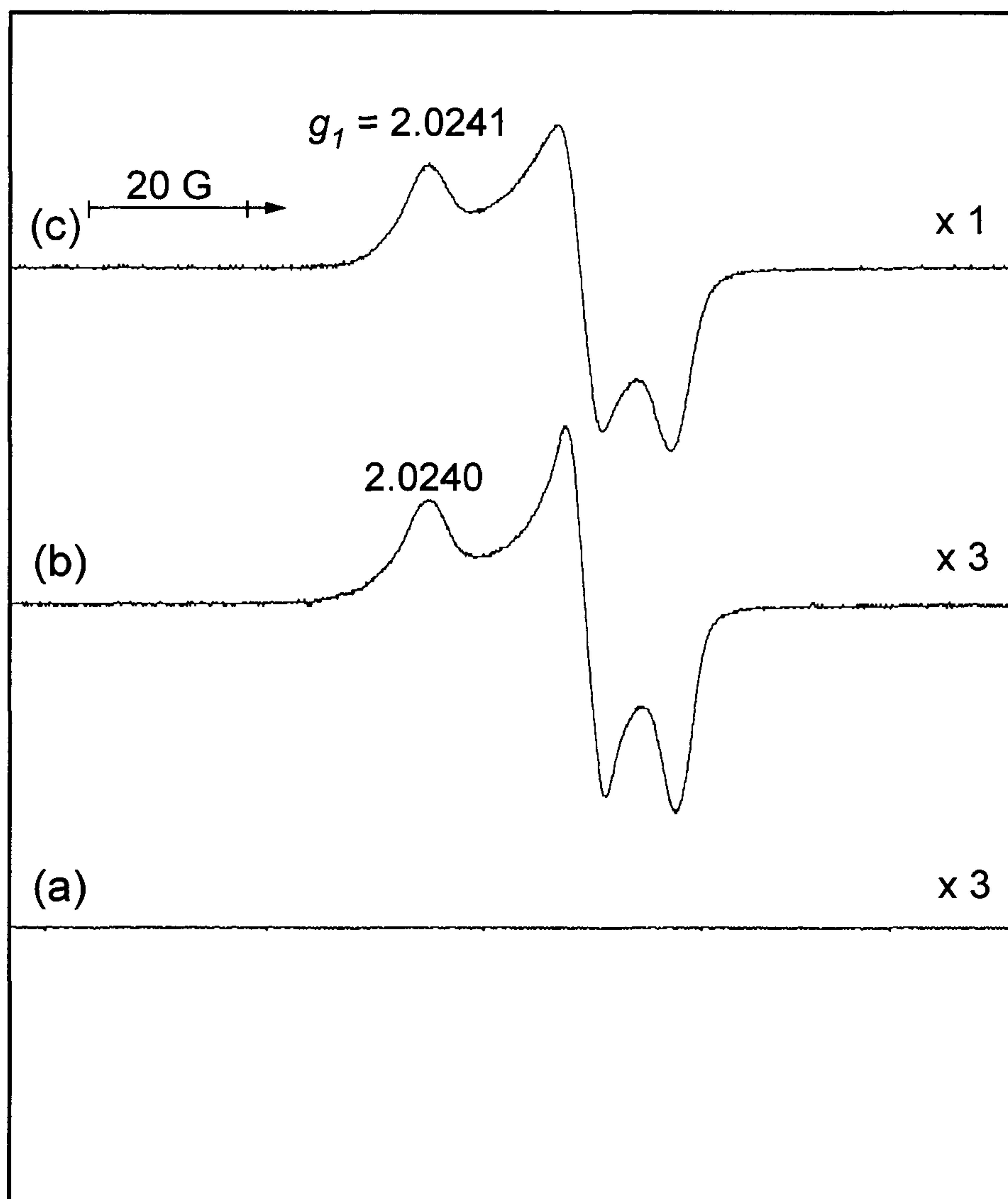
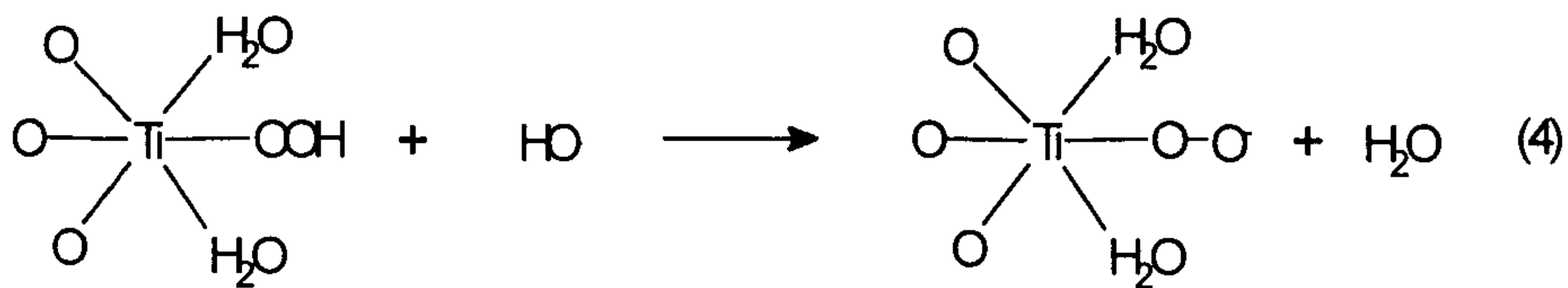
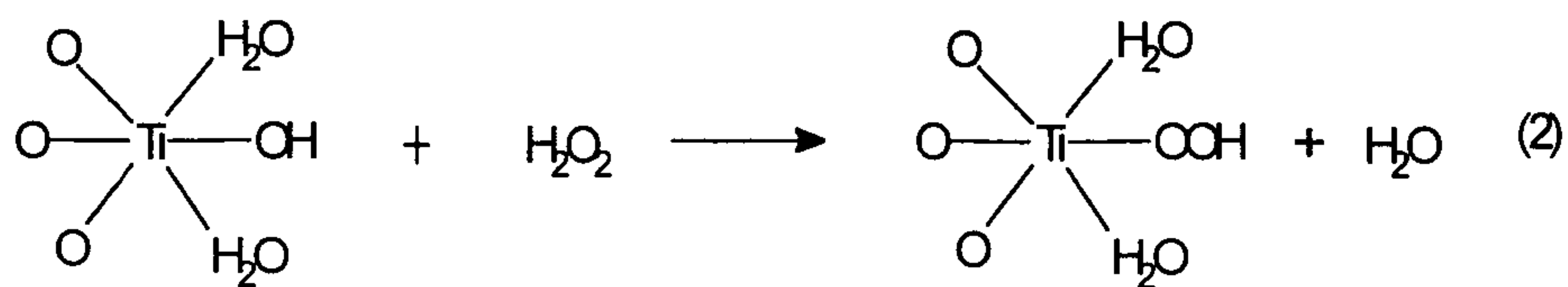
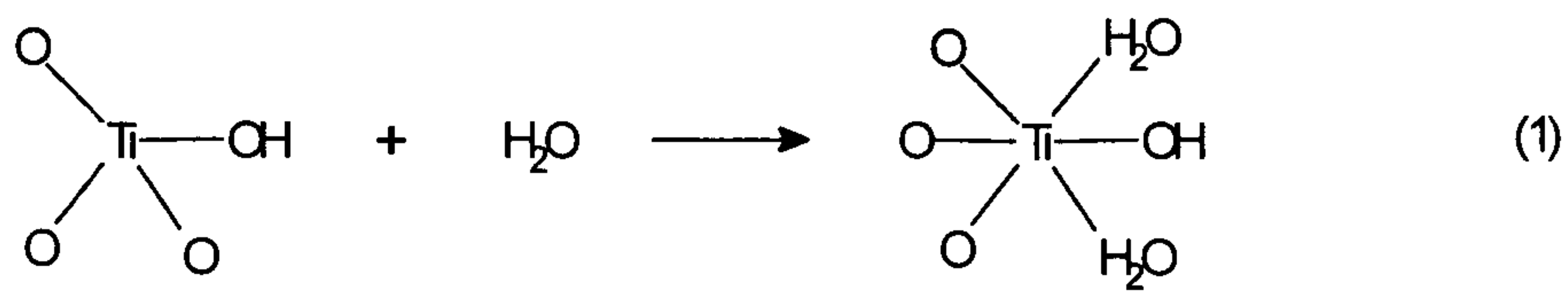


Fig. 8. EPR spectra at 77 K of TAPO-5 (0.1 Ti) (a) calcined in O_2 , (b) and (c) treated with H_2O_2 . Samples b and c were synthesized using $Ti(C_2H_5O)$ and $TiCl_3$, respectively.

Scheme 1



5. 암모니아 TPD 분석

제올라이트 또는 분자체 촉매에 존재하는 산점의 농도와 산 세기는 촉매 반응에 상당한 영향을 준다. 그러므로 AlPO_4 분자체 골격에 Ti를 치환함으로써 형성될 수 있는 산점의 양상을 알기 위하여 TAPO 분자체에 대한 암모니아 TPD 실험을 수행하였다. 그림 9와 10에 TAPO-5 분자체의 암모니아 TPD 곡선을 나타내었다. 그림에서 보면 TAPO-5 분자체의 산 세기는 AlPO_4 -5 보다는 조금 높고 AlPO_4 분자체 골격에 Si가 치환된 SAPO-5 보다는 낮다. 따라서 AlPO_4 분자체 골격에 Ti의 치환으로 인한 뚜렷한 산세기 증가는 없으며 TAPO 분자체에는 약산점만이 존재한다. 하지만 치환되는 Ti의 양이 많아짐에 따라 약산점의 양은 증가함을 볼 수 있다.

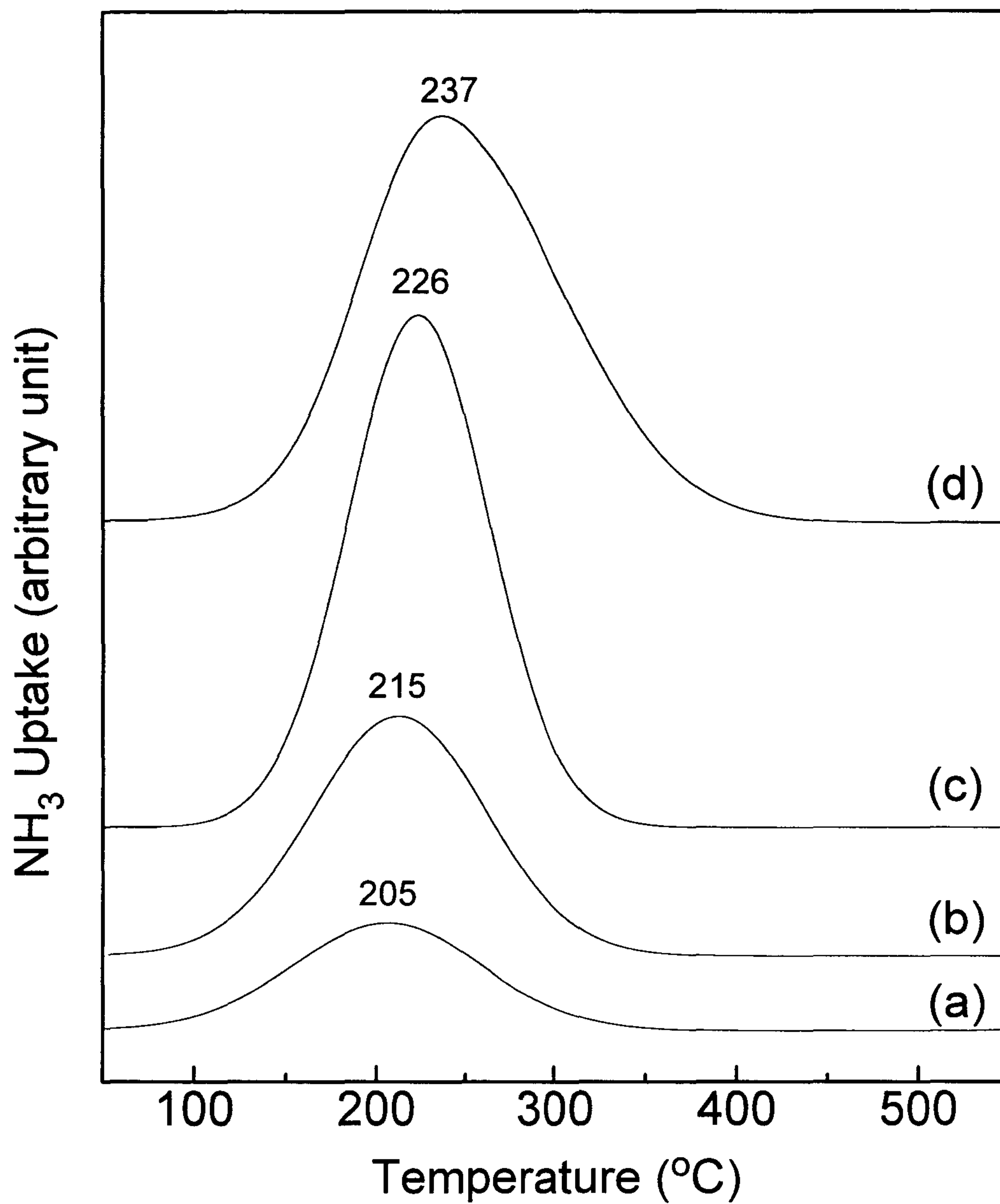


Fig. 9. NH₃ TPD of (a) AlPO₄-5, (b) TAPO-5 (0.01 Ti), (c) TAPO-5 (0.1 Ti), (d) SAPO-5. TAPO-5 samples were synthesized with Ti(C₂H₅O)₄.

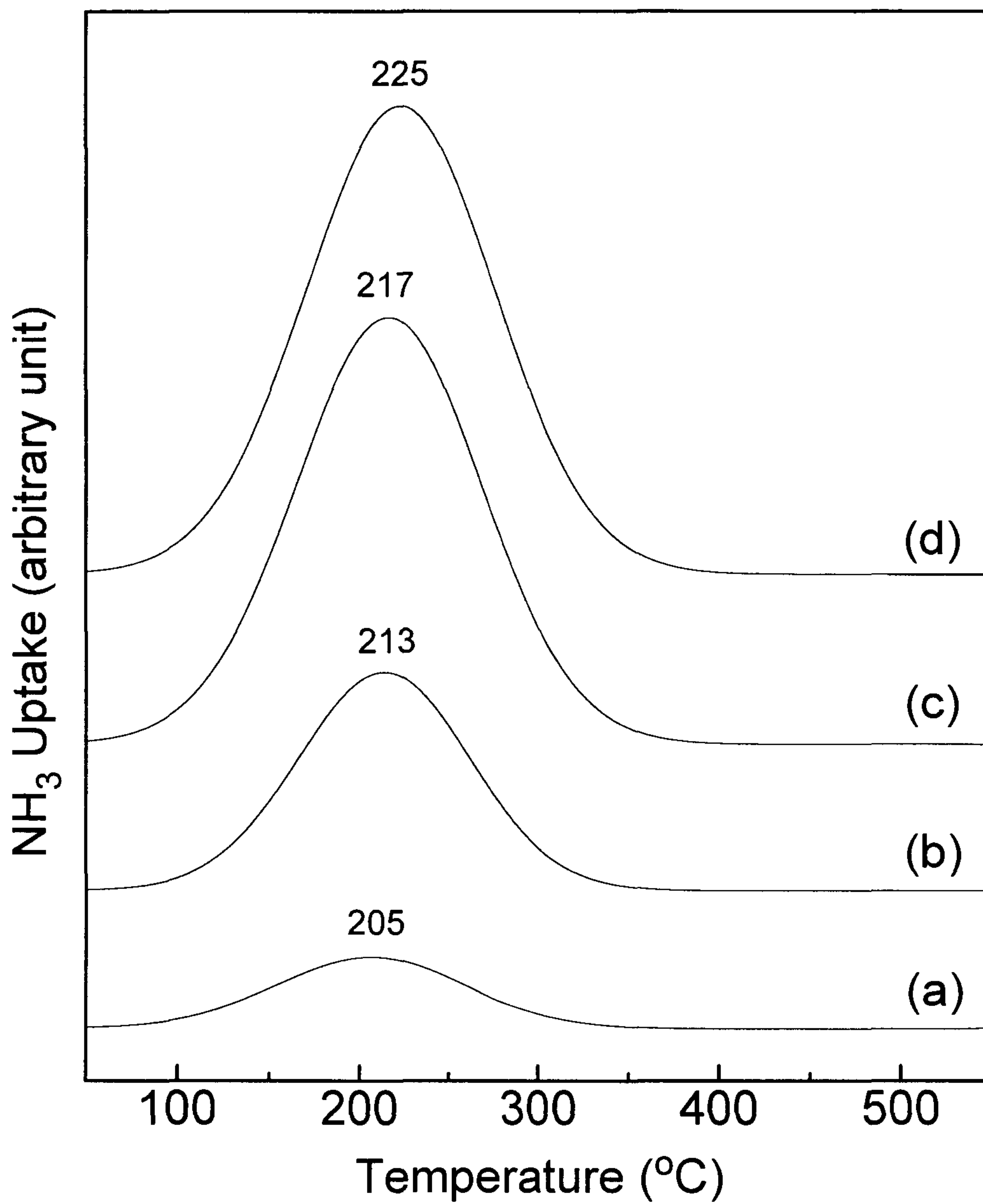


Fig. 10. NH₃ TPD of (a) AlPO₄-5, (b) TAPO-5 (0.1 Ti), (c) TAPO-5 (0.2 Ti), and (d) TAPO-5 (0.35 Ti).

제 4 장 결 론 및 건 의 사 항

1. 본 연구에서는 산화·환원 반응 촉매로 사용하기 위하여 AlPO_4 분자체 골격에 Ti가 치환된 TAPO 분자체의 합성을 시도한 결과 TAPO-5, TAPO-11, TAPO-20 분자체를 합성할 수 있었다.
2. AlPO_4 분자체 골격에 치환되는 Ti의 양은 합성시 사용하는 Ti 공급원에 의존하였다. Ti 공급원으로 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 가지고 TAPO 분자체를 합성할 경우에는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.1 이상에서는 TAPO 분자체의 합성이 매우 어려운 반면에 TiCl_3 를 사용하였을 경우에는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.35 까지 비교적 쉽게 불순물이 없는 TAPO 분자체를 합성할 수 있었다.
3. 합성된 TAPO 분자체의 Raman 스펙트럼을 분석한 결과 TAPO 분자체에는 골격에 치환되지 않은 anatase 또는 rutile TiO_2 가 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 TAPO 분자체를 고온의 산소에서 소성하였을 때는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.2 이상에서 치환된 Ti 일부가 골격 밖으로 빠져나옴을 알 수 있었다.
4. TAPO 분자체에서 존재하는 Ti는 TAPO 분자체 합성시 사용하는 Ti 공급원에 따라 다름을 알 수 있었다. Ti 공급원으로 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 사용하여 합성된 TAPO 분자체에는 Ti^{4+} 이온만 치환된 반면 TiCl_3 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에는 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 0.1 이상에서 Ti^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온이 동시에 존재 하였다.
5. TiCl_3 를 가지고 합성한 TAPO 분자체에 존재하는 Ti^{3+} 이온은 산소와 반응하여 O_2^- 이온을 생성하면서 서서히 산화된다. 또한 TAPO 분자체

를 고온의 산소하에서 소성하였을 때 모든 Ti^{3+} 이온은 Ti^{4+} 이온으로 산화 된다. 또 소성한 TAPO 분자체를 $500^{\circ}C$ 에서 수소로 처리하면 Ti^{3+} 이온이 가역적으로 재생된다.

6. TAPO 분자체에서 O_2 이온의 생성은 TAPO 분자체에 Ti^{3+} 이온이 존재하지 않아도 가능함을 알 수 있었다. Ti^{4+} 이온만 존재하는 소성된 TAPO 분자체를 과산화 수소로 처리하였을 때 노란색의 peroxo 화합물이 형성되는데 이것이 O_2^- 이온을 생성 시킴을 알 수 있었다.
7. 암모니아 TPD 분석결과 TAPO 분자체에는 강산점이 존재하지 않았다. 치환된 Ti의 양이 증가함에 따라 약산점의 농도가 증가함을 알 수 있었다.
8. TAPO 분자체에 존재하는 Ti는 산화·환원 능력을 가지고 있으므로 TAPO 분자체를 산화·환원 촉매로 사용하는 것이 가능할 것으로 판단된다. 따라서 TAPO 분자체를 이용한 산화·환원 반응에 대한 연구를 계속할 필요가 있다.

참 고 문 헌

1. M. Taramasso, G. Perego, and B. Notary, US Pat. 4, 410, 501 (1983).
2. A. Esposito, C. Neri, and F. Buonomo, US Pat. 4, 480, 135 (1984).
3. A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, and F. Buonomo, UK Pat. 216, 974 (1985).
5. B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, 413 (1987).
6. B. Kraushaar and J. H. C. van Hooff, *Catal. Lett.*, 1, 81 (1988).
7. B. Kraushaar and J. H. C. van Hooff, *Catal. Lett.*, 2, 43 (1989).
8. W. F. Hoelderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49, 69 (1989).
9. D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, and P. A. Jacobs, *Nature*, 345, 240 (1990).
10. T. Tundo, "Continuous Flow Methods in Organic Synthesis", Ellis Horwood, New York (1991).
11. P. Roffia, G. Leofanti, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti, and P. Gervassutti, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55, 43 (1990).
12. C. B. Khouw, H. X. Li, C. B. Dartt, and M. E. Davis, in catalytic selective oxidation, *ACS Symp. Ser.* ed. S. T. Oyama and J. W. Hightower, 523, 273 (1992).
13. J. S. Reddy, R. Kumar, and P. Rathnasamy, *Appl. Catal.*, 58, L1 (1990).

14. T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, and J. Perez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 11800 (1993).
15. M. A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, and J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
16. D. P. Serrano, H. Li, and M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 745 (1992).
17. P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavala, *Nature*, *368*, 321 (1994).
18. A. Tuel and Y. B. Taarit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1667 (1994).
19. N. Ulagappan and V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 373 (1995).
20. M. H. Zahedi-Niaki, P. N. Joshi, and S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 47 (1996).
21. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. K. Cannan, and E. M. Flanigen, US Pat. 4, 310, 440 (1982).
22. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. K. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, *104*, 1146 (1982).
23. A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, and M. Padovan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, *69*, 251 (1991).
24. G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. C. Huybrechts, and P. A. Jacobs, *Zeolites*, *13*, 365 (1993).
25. A. J. Holmes, S. J. Kirkby, G. A. Ozin, and D. Young, *J. Phys. Chem.*, *98*, 4677 (1994).

26. Y. Ono, K. Suzuki, and T. Keii, *J. Phys. Chem.*, *78*, 218 (1974).
27. B. Hoffman, D. L. Diemente, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, *92*, 61 (1970).
28. N. Yang and G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, *92*, 5265 (1970).
29. F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, and G. Petrini, *Catal. Lett.*, *16*, 109 (1992).