

<포스텍 환경공학부 2019환경연수프로그램 결과보고서>

Synthesis of PST-29(s) Zeolites

경북대학교 환경공학과

김채우

연구실: 나노다공성재료합성연구단

지도교수: 홍석봉 교수님

기간: 2019.07.01~2019.07.24

Abstract

PST-29(s)는 organic Structure Directing Agent (SDA)인 N,N'-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(Me₂-DABCO) dihydroxide와 PST-29 seed(2%)를 이용하여 수열합성법으로 합성된다. 합성된 PST-29(s)은 Powder X-ray diffraction(XRD)를 통해 분석되었다. 분석결과를 통해 이번 실험에서 충분한 시간 동안 수열반응이 일어나지 않아 PST-29(s)는 기존의 알려진 구조로 합성되지 않음을 알 수 있었다.

1. Introduction

i. 제올라이트

제올라이트는 독특한 구조의 결정성 물질로서 결정 구조와 구성 원소에 기인한 고유한 성질이 있다. 제올라이트 골격이 실리콘과 알루미늄으로 이루어져 있어 양이온 교환능력이 있고 골격 구성 원자가 달라지면 골격 내에서 전자 농도가 다른 자리가 생성되어 산/염기성을 띤다. 제올라이트의 세공은 모양과 크기가 모두 같아서 분자체 효과가 나타난다. 합성된 제올라이트는 촉매, 흡착제, 세제의 첨가제 등으로 많이 쓰인다. 석유화학 공업에서는 접촉분해, 이성질화, 알킬화 등 여러 공정에 촉매로 사용된다. 냉매나 천연가스에서 물을 제거하는 흡착제로도 많이 사용되며, 공기의 분리 공정에서는 흡착분리제로 쓴다. 그 밖에 합성수지와 농약에도 첨가되고, 환경오염의 정화제 공정에 여러 용도로 제올라이트가 쓰이고 있다. 최근에는 제올라이트의 고전적 정의를 넘어서 제올라이트 유사 물질과 중간세공소재가 합성되면서 제올라이트의 사용영역이 더욱 넓어지고 있다.[1]

ii. 구조결정

제올라이트는 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자와 정사면체 배위 구조를 이루며 결합한 결정성 알루미늄실리케이트로서, 구조에 따라 그 종류를 분류하고 그에 고유한 코드를 부여한다. 이처럼 제올라이트에서 결정구조란, 제올라이트의 특성 중 가장 중요한 특성 중 하나이며, 이러한 결정구조를 해석하는 것은 제올라이트의 합성과 더불어

제올라이트의 근원적 구조 정보를 얻는다는 점에서 필수적이다. 우리가 눈으로 볼 수 있는 빛의 파장의 구간이 정해진 것처럼, 제올라이트의 Å 단위의 구조를 관찰하려면, 그에 해당하는 Å 단위의 파장의 빛이 필요하다. 이와 같은 파장의 빛을 사용하는 대표적인 장비로는 XRD (X-ray Diffraction), HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) 등이 있다. 이와 같은 효과적인 데이터를 통해 새롭게 합성된 제올라이트의 구조결정뿐만 아니라, Rietveld Refinement를 이용하여 이미 알려진 구조의 제올라이트의 골격 외 양이온 또는 유기구조유도물질의 분포 및 정확한 위치 등을 규명하는 것까지 다양한 적용이 가능하다.[2]

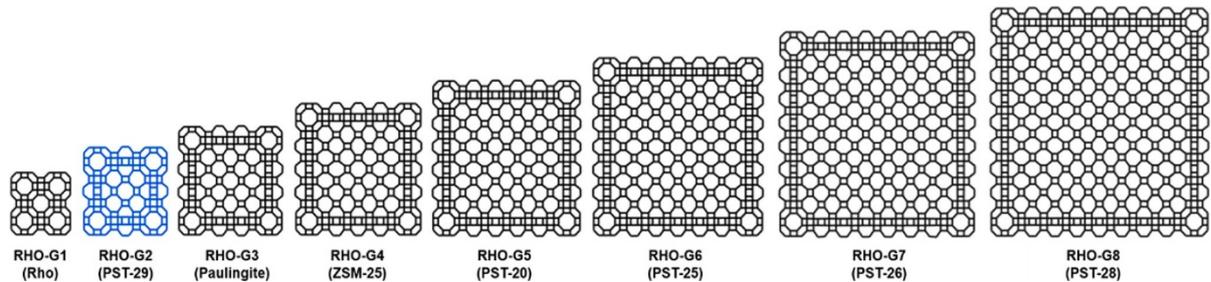
iii. 합성원리

제올라이트는 기상이나 액상 반응물 뿐 아니라 고상 반응물에서도 합성이 가능하다. 가장 대표적이고 보편적인 합성 방법은 수열(水熱)반응이다. 실리카와 알루미나 등의 골격 구조 유도 물질과 착물화 물질 등 부가 물질을 물에 넣어 한성 혼합물을 만든다. 이를 밀폐된 용기에 넣고 50~200°C로 가열하면서 제올라이트를 합성한다. 반응 온도에서 생성된 수증기 압력 하에서 열을 가하여 합성한다고 해서 수열 합성이라고 부른다. 수열 합성 방법은 장치가 간단하고 조작성이 쉬워 제올라이트 뿐 아니라 석영, 점토, 복합 산화물 등 무기 물질의 합성에 널리 이용되고 있다. 최근에는 제올라이트의 고전적 정의를 넘어선 제올라이트 유사 물질과 중간세공소재가 합성되면서 제올라이트의 사용 영역이 더욱 넓어지고 있다.[1]

2. Experiment method

제올라이트를 합성하기 위해서는 구조유도물질(SDA)가 필요한데 PST-29는 무기 SDA인 Na^+ , K^+ 이온과 유기 SDA인 N,N'-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(Me_2 -DABCO) dihydroxide가 사용된다. $(\text{NaOH} + \text{KOH}) / \text{SiO}_2$ 비가 0.27로 고정된 경우, Na/ K비가 7.0 일때 제올라이트를 PST-29(u)가 만들어진다. 더 높은 Si / Al 비를 가진 PST-29를 얻기 위해 합성 혼합물에서 OH^- 농도를 감소시켰다. $(\text{NaOH} + \text{KOH}) / \text{SiO}_2$ 비가 0.27에서 0.22로 감소하면 제올라이트 생성물이 결정화되지

않지만 상기 합성 혼합물에 미리 제조된 PST-29(u) 결정을 소량 (실리카 중량 2 wt%) 첨가 할 때 PST-29(s)를 얻을 수 있었다. 이번 실험은 PST-29(s)를 합성하는 실험이었고 만든 제올라이트를 XRD를 이용해 특성을 분석하였다.[3]



i. 실험재료

합성에 필요한 시약들을 다음과 같이 준비하였다. 시약은 NaOH(Aldrich, 50%), KOH(Aldrich, 40%), R(OH)₂(Aldrich, 8.60%), Al metal(Wako, 99.50%), Ludox HS-40(Aldrich, 40%)로 준비하였다.

Reagent	Mol. wt	Mass(g)
NaOH	40	0.55
KOH	56.11	0.15586
R(OH) ₂	176.15	2.5603
Al metal	26.98	0.0678
Ludox HS-40	60.08	2.8163
H ₂ O	18	4.6034

ii. 실험방법

Al metal, NaOH, KOH를 물에 용해시킨다. (Al metal을 넣어주면 발열 반응이 일어나 물이 증발 하므로 반응이 충분히 일어난 후, 증발 된 물의 양만큼 더 넣어준다.) 그리고 1시간동안 교반한다. OSDA를 위의 혼합용액에 넣고 30분동안 교반한다. 그 후 Ludox HS-40을 혼합 용액 위에 천천히 넣은 후 1시간동안 교반한다. PST-29 seed(2%)를 넣어 준 후 상온에서 하루 교반한다. 오븐 120°C 에서 7일동안 수열합성한다. 만들어진 제올라이트를 세척후 건조시켜 XRD를 이용해 분석한다.



<합성된 PST-29>

3. Result and discussion

i. PANalytical X'Pert PRO Diffractometer

X선을 결정에 부딪히게 하면 그 중 일부가 회절을 일으키는데 그 회절각과 강도는 물질마다 고유한 값을 나타내므로 이 회절 X선을 측정하면 시료를 구성하는 결정성 물질의 종류와 양에 관한 정보를 알 수 있다. 따라서 X-ray 회절분석장비(XRD)를 사용하면 시료를 파괴하지 않고 시료를 구성하는 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻을 수 있다.

다결정 물질들의 구조를 결정하기 위해 사용되며, 그 이외에도 모든 결정 물질들은 사람의 지문처럼 고유의 회절 패턴을 나타내기 때문에, 결정 물질의 종류를 확인하게 해주는 필수적 장비이다. 시료를 substrate에 1cm by 1cm 정도의 면적으로 올린 후 편평하게 만들고 기기 Holder에 고정시킨 후 문을 닫는다. Generator의 전압을 40Kv, 전류는 30Ma로 한다.



<PANalytical X'Pert PRO Diffractometer>

ii. XRD 분석원리

그림 1과 같이 임의의 결정이 원자 간격 d 를 가지고 평행한 격자면 A, B, C... 로 배열되어 있을 때 이 결정에 파장 λ 인 X선을 입사각 θ 로 조사하면, X선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란된다. 이때 산란된 X선의 행로차 P'RP"은 입사 X선 파장의 정수배이며 X선은 간섭효과에 의해 강해진다.

- 이 현상을 회절현상이라 하고, 이렇게 하여 발생된 X선을

회절 X선이라 부른다

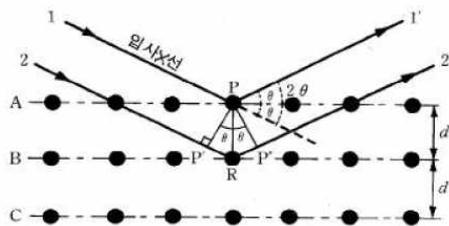


그림 1 결정에 대한 X선의 회절

- 회절현상이 발생하는 경우 입사 X선의 파장 λ 및 입사각 θ 와 격자면 간격 d 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

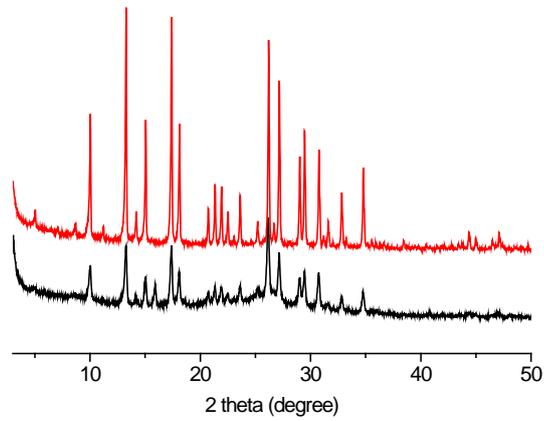
- 이 관계식을 Bragg 식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각 θ 가 정해지면 격자면 간격 d 가 구해지게 된다. 보통, X선회절법에 관해서는 입사 X선과 격자면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2θ (회절각이라 부르고 입사각의 2배를 갖는다)를 사용한다.

- 조사한 X선의 파장에 대한 2θ - d 대조표가 구해져 있어서, 이 표로부터 격자면 간격 d 를 알 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절법에는 각 입자의 배열이 λ 로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자면이 나타난다. 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 강도가 다른 복수의 회절 peak로부터 형식 (pattern)을 얻을 수 있다. 결정성 물질 원자와 나란한 방향, 즉 결정구조는 물질에 따라 상이하어 회절 형식(pattern)은 물질의 고유한 값으로 된다.[4]

iii. 실험 분석 결과

아래의 XRD 결과값에 따르면 기존의 PST-29(s)의 XRD값 비교시 피크 모양이 다르다는 것을 알 수 있다. 경험 상 이번에 합성한 PST-29(s)가 충분한 시간동안 수열합성이 일어나지 않아 결정이 덜 잘랐다는 것을 알 수 있었고 반응시간을 7d에서 14d로 수정하

여 다시 실험을 진행하였다.



4. References

[1] 제올라이트 첫걸음-서곤(전남대학교 출판부)

[2] <http://zeolites.postech.ac.kr/>

[3] Hwajun Lee, Jiho Shin, Wanuk Choi, Hyun June Choi, Taimin Yang, Xiaodong Zou and Suk Bong Hong "PST-29: A Missing Member of the RHO family of Embedded Isorecticular Zeolites"
Chemistry of Materials 2018 30 (19), 6619-6623

[4] X선 회절분석기(XRD) PDF