

ZSM-5 에 흡착된 O₂ 의 승온탈착에 관한 연구

김선진, 김명훈, 홍석봉, 이용선
한국과학기술연구원

Temperature-Programmed Desorption of O₂ Adsorbed on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios

Sun Jin Kim, Myung Hun Kim, Suk Bong Hong, Young Sun Uh
Korea Institute of Science and Technology

서론

제올라이트는 이온 교환능력과 산점외에 다양한 세공 크기와 독특한 구조적 특성을 갖고 있기 때문에 흡착제, 이온 교환제, 촉매 등 용도로 사용된다. 하지만 이온 교환능과 촉매성질 등 제올라이트가 갖는 중요한 물성은 제올라이트 골격구조에 존재하는 defect site의 종류와 그 모양에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁾ Fegan 과 Lowe 는 높은 규산질 제올라이트에서 이온교환이 골격의 T_d 자리에 존재하는 Al의 양보다 많게 일어날 수 있음을 제시한바 있고,⁽²⁾ Chester 등은 Si/Al 비율이 큰 ZSM-5 와 ZSM-11 에서 T_d 자리의 Al 양보다 많은 양이온 교환능이 이루어짐을 증명하였으며, 이러한 부가적인 이온 교환능은 높은 규산질 제올라이트의 골격구조에 존재하는 SiOH기에 기인함을 보고하였다.⁽³⁾

본 연구에서는 Si/Al 비가 다른 여러 ZSM-5 에 대한 O₂ 의 승온탈착 (TPD) 을 통하여 ZSM-5 골격구조에 존재하는 SiOH defect 와 O₂ 흡착과의 관계를 규명하고, 승온 조건에 따라 달라지는 O₂ 탈착피크의 최대 온도 (T_M)로부터 탈착에너지를 구하였다.

실험

본 실험에서 사용한 HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=27, 55)는 ALSI-PENTA Zeolithe GmbH 로 부터 구입하여 사용하였고, SiO₂/Al₂O₃ 의 비가 각각 100, 300, 900 인 HZSM-5 는 문헌에 보고된 수열방법으로 합성하고, 550 °C 에서 소성하였다. NaZSM-5 는 1M NaNO₃ 용액으로 8 시간씩 두 번 이온 교환하여 제조하였다. SiO₂/Al₂O₃ 의 비가 27, 55, 100, 300, 900 인 시료를 MFI(I), MFI(II), MFI(III), MFI(IV), MFI(V) 로 표시하였다. 각 시료에 대한 XRD pattern 은 Philips Eltronic Instruments 사의 X-선 회절기로 측정하였고, 성분 분석은 Jarrel-Ash Polyscan 16E ICP 분광기로 결정하였다. 시료의 수분량은 Dupont 950M 열무게 분석기로 측정하였다. N₂ BET 표면적과 TPD 는 Micromeritics 사의 ASAP 2000 과 TPD/TPR 2900 분석기를 사용하여 측정하였다.

TPD 실험은 석영 용기에 0.3 g 의 시료를 취한 다음 운반기체 헬륨(99.99 %) 을 40 psi 압력하에서 30 ml/min 을 흘려보내 주었다. 승온속도는 10 °C/min 으로 500 °C에서 3시간 전처리 한후에 상온으로 식힌 뒤 산소 (99.98 %) 를 20 psi 압력하에서 20 ml/min 으로 흘리면서 30 분 동안 흡착시켰다. 흡착 후 100 °C에서 1시간 동안 물리 흡착된 산소를 제거한 후에 20 °C/min 의 승온속도로 상온에서 600 °C 까지 측정하였고, MFI(V) 에 대해서는 탈착에너지를 구하기 위하여 승온속도를 변화시켜가며 O₂ 의 탈착곡선을 측정하였다.

결과 및 고찰

X-선 분석 및 성분 분석. 본 실험에서 사용한 시료의 XRD pattern 은 문헌에 보고된 ZSM-5 구조와 일치하였고, N₂ BET 표면적도 큰 것으로 보아 결정성도 좋은것으로 생각된다. 또한 시료를 전처리하여 TPD 실험을 한후에도 그 결정구조를 그대로 유지하였다. 표 1에 각 시료에 대한 화학적 성분비와 BET 표면적을 나타냈다.

Table 1. Chemical compositions and BET surface areas of MFI zeolites

Sample	Anhydrous unit cell composition	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	BET surface area (m ² /g)
MFI(I)	H _{6.6} [Al _{6.6} Si _{89.4} O ₁₉₂]	27	379
MFI(II)	H _{3.4} [Al _{3.4} Si _{92.6} O ₁₉₂]	55	345
MFI(III)	H _{1.9} [Al _{1.9} Si _{94.1} O ₁₉₂]	100	393
MFI(IV)	H _{0.6} [Al _{0.6} Si _{95.4} O ₁₉₂]	300	399
MFI(V)	H _{0.2} [Al _{0.2} Si _{95.8} O ₁₉₂]	900	436

O₂ TPD. 그림 1은 각 시료에대한 O₂ TPD 결과를 나타냈다. 그림 1을 분석해보면 HZSM-5의 Si/Al 비가 클수록 O₂ 흡착량이 증가하는 반면, T_M 은 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 산점과는 무관하고 defect site로서 존재하는 T-OH (T = Si or Al) 와 관계되는 것으로 생각된다. 일반적으로 Si/Al 비가 클수록 산점의 양은 작아지고 세기는 강해지므로 O₂의 흡착이 산점과 관련이 있다면 그림 1은 반대의 경향을 보여주어야 한다. Woolery 등의 ZSM-5에 대한 FT-IR 연구에 의하면 ZSM-5 에서는 세가지 종류의 히드록시기 즉, Si-OH (3740 cm⁻¹), Al-OH (3610 cm⁻¹), Si-OH (~3500 cm⁻¹) 에 기인하는 band 가 관찰되며, Si/Al 비가 증가할수록 Al-OH 에 기인하는 band 는 감소된 반면 두 Si-OH 에 기인하는 band 는 상당히 증가함을 확인하였다.⁽⁴⁾ Woolery 등은 3740 cm⁻¹ band 는 아무제한도 받지않는 자유로운 Si-OH 이고, 3500 cm⁻¹ 근처의 band 는 수소결합을 하는 Si-OH 로 해석하였으며 Si/Al 비가 증가함에 따라 자유로운 Si-OH band 위치는 변하지 않는 반면에 수소결합을 하는 Si-OH 의 band 는 3350 cm⁻¹ 근처에서 3500 cm⁻¹ 로 조금씩 이동함을 발견하였다. 따라서 HZSM-5 에서 O₂ 의 흡착은 SiOH 와 관련이 있으며 특히 수소결합을 하는 Si-OH 에 O₂ 가 흡착하는 것으로 추정된다. 그림 1은 Si/Al 비가 증가할수록

T_M 의 온도가 낮아짐을 보여주고있다. 이는 Si/Al 비가 증가 할수록 수소결합 세기 또한 약해지므로 O_2 와의 상호 작용도 약해져서 T_M 의 온도가 낮아지는 것으로 생각된다.

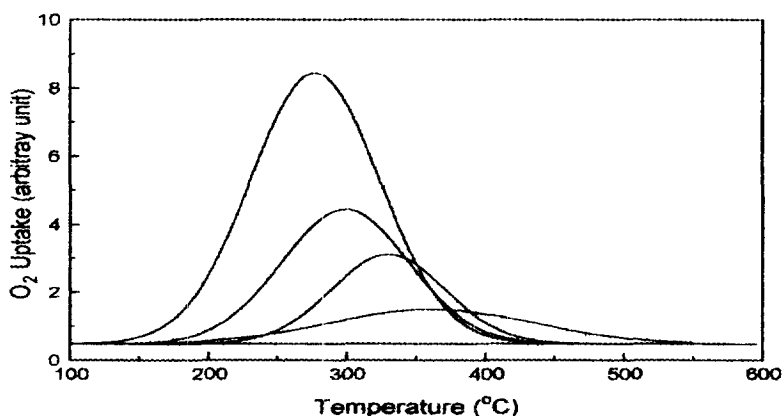


Fig. 1. TPD profiles of oxygen from ZSM-5 with different Si/Al ratios at heating rate of 20 °C/min : from bottom to top, MFI(I), MFI(II), MFI(III), MFI(IV) and MFI(V).

또한 O_2 가 수소결합을 하는 Si-OH에 흡착된다는 증거는 NaZSM-5에 대한 O_2 TPD로 부터도 알수있는데, Na형의 MFI(II)와 MFI(III)에 대한 O_2 흡착량은 대응하는 MFI(II)와 MFI(III)에 비하여 상당히 감소되었음을 관찰할 수 있었다. Woolery 등의 연구에 따르면 NaZSM-5의 경우에 수소결합을하는 Si-OH에 기인하는 band는 사라진다. 표 2에 각 시료에 대한 O_2 흡착량과 T_M 을 나타냈다.

Table 2. O_2 TPD results from MFI zeolites at a heating rate of 20°C/min

Sample	T_M (°C)	No. of O_2 per gram	No. of O_2 per 1000 unit cells
MFI(I)	-	-	-
MFI(II)	360	2.6×10^{18}	6.0
MFI(III)	330	3.1×10^{18}	7.2
MFI(IV)	298	4.3×10^{18}	9.9
MFI(V)	278	7.2×10^{18}	16.7

O_2 가 HZSM-5에 존재하는 Si-OH와 상호 작용하는 정도는 탈착 에너지 (E_d)로 부터 예측할 수 있다. E_d 는 승온속도와 T_M 을 측정하여 아래의 식에 의해

계산할 수 있다.

$$2 \log T_M - \log b = \frac{E_d}{RT_M} + \log \frac{E_d \cdot v_m}{R \cdot k_0}$$

여기서 b 는 승온속도, v_m 은 표면 전체의 흡착량, k_0 는 상수이다. 그림 2는 MFI(V)로부터 측정된 T_M 을 승온속도에 대하여 도시한 것으로 E_d 는 7.85 kcal/mol 이 얻어졌다. 이값은 CuNa Y (32.2 kcal/mol) 나 NiO (23kcal/mol) 에서 O_2 의 탈착에너지⁽⁵⁾보다 상당히 작는데 이것은 O_2 와 Si-OH 의 상호작용이 약하다는 것은 의미한다.

결론적으로 HZSM-5 에 대한 O_2 TPD 결과는 Si/Al 비가 커질수록 흡착량이 증가한 반면 T_M 은 낮아졌으며, O_2 의 흡착은 수소결합을하는 Si-OH 에서 이루어짐을 알 수 있었다.

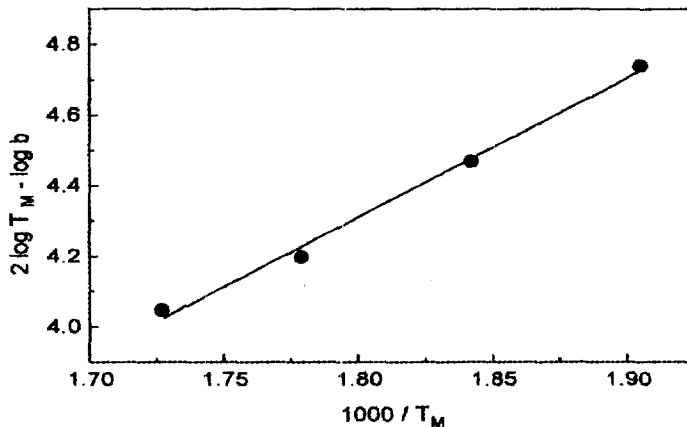


Fig. 2. Activation energy of oxygen desorption from MFI(V).

참고문헌

1. Engelhardt, G.; Michel, D. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites; Wiley. New York, 1987.
2. Fegan, S. G. and Lowe, B. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 437.
3. Chester, A. W.; Chu, Y. F.; Dessau, R. M.; Kerr, G. T. and Kresge, C. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 289.
4. Woolery, G. L.; Alemany, L. B., Dessu, R. M. and Chester, A. W. *Zeolites*, 1986, 6, 14.
5. Iwamoto, M.; Maruyama K.; Yamazoe N. and Seiyama T. *J. Phys. Chem.* 1977, 81. 622.