

중간기공분자채 MCM-41에 담지시킨 린월프람 헤테로폴리산의 제조와 특성

공 성 일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술을 발전시키는것은 나라의 경제를 빨리 발전시키기 위한 중요한 담보입니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 133페이지)

린월프람헤테로폴리산($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW)은 산촉매로서 균일산화-환원반응 및 불균일 반응에서 높은 촉매활성을 보여준다.[1, 2]

최근에 잘 배열된 중간기공분자채 MCM-41에 헤테로폴리산을 고정화하기 위한 연구들이 활발히 진행되고있으며 많은 유기합성반응들에서 MCM-41에 담지시킨 헤테로폴리산 촉매들이 여러가지 유기화합물들을 생산하는데 리용되고있다.[2, 3]

우리는 중간기공분자채 MCM-41에 HPW를 담지시킨 HPW/MCM-41촉매를 제조하고 그 구조적특성을 평가하였다.

실 험 방 법

담체로는 비표면적이 $1\,435\text{m}^2/\text{g}$ 인 합성한 중간기공분자채 MCM-41을 리용하였다.[2] HPW는 함침법으로 MCM-41에 담지시켰다.

적당한 량의 $H_3PW_{12}O_{40}$ (순)을 20mL의 메틸알콜(순)에 넣은 다음 교반하면서 완전히 용해시킨다. 다음 일정한 량의 중간기공분자채 MCM-41을 HPW용액에 담그고 60°C 에서 교반하면서 메틸알콜이 증발될 때까지 담지시킨다. 다음 얻어진 시료를 110°C 에서 12h 동안 건조하고 285°C 에서 3h동안 소성한다.

촉매의 특성은 BET측정장치(《Quantachrome Autosorb 1C》), X선회절분석기(《Bruker D8 ADVANCE Nova》), 푸리에변환적외선분광광도계(《Bruker VERTEX70》), 투과식전자현미경(《TECNAI F30 G2 HRTEM》)을 리용하여 평가하였다.

실험결과 및 해석

질소흡착-탈착등온선 중간기공분자채 MCM-41과 HPW/MCM-41에 대한 흡착-탈착등온선들은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 HPW/MCM-41에 대한 등온선들의 형태가 IUPAC분류법에 의해서 IV형의 특징을 보존한다는것을 알수 있다. HPW/MCM-41촉매의 비표면적, 기공크기, 기공체적에 대한 결과들은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 제조한 촉매의 비표면적과 기공체적은 각각 $1\,435\text{m}^2/\text{g}$ 에서 $460\text{m}^2/\text{g}$, $0.914\text{cm}^3/\text{g}$ 에서 $0.208\text{cm}^3/\text{g}$ 로서 HPW담지량이 증가함에 따라 감소한다는것을 알수 있다.

기공크기분포는 기대했던바와 같이 낮은 담지량에서 더 큰 기공직경을 가지었다.

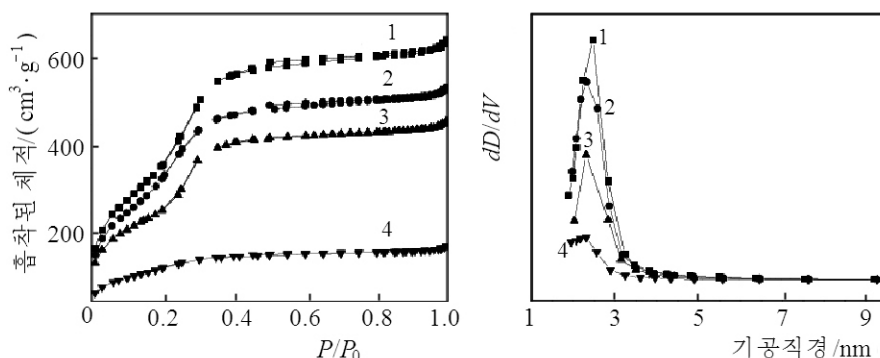


그림 1. 중간기공분자채 MCM-41과 HPW/MCM-41에 대한 흡착-탈착등온선들
1-MCM-41, 2-10% HPW/MCM-41, 3-20% HPW/MCM-41, 4-30% HPW/MCM-41

X선회절분석 각이한 HPW를 담지시킨 HPW/MCM-41촉매의 XRD결과는 그림 2와 같다.

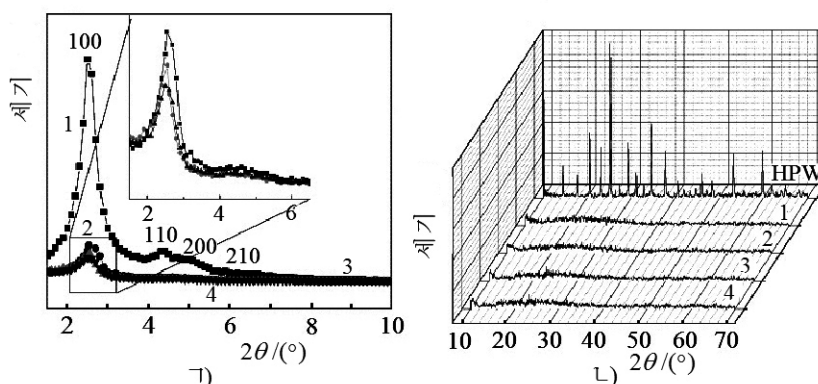


그림 2. 각이한 HPW를 담지시킨 HPW/MCM-41촉매의 XRD결과
1-4는 그림 1과 같다.

표. HPW/MCM-41촉매의 특성자료비교

촉매	비표면적/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	기공체적/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	기공직경/ nm	면사이거리 /nm	단위살창길이 /nm	기공벽두께 /nm
MCM-41	1 435	0.914	2.41	3.53	4.08	1.67
10% HPW/MCM-41	1 352	0.843	2.36	3.49	4.03	1.67
20% HPW/MCM-41	875	0.610	2.31	3.46	3.99	1.68
30% HPW/MCM-41	460	0.208	2.19	3.53	4.08	1.89

그림 2에서 보는바와 같이 MCM-41의 중간기공구조가 HPW를 담지시킨 후에도 명백하다는것을 알수 있다. 또한 HPW담지량이 증가함에 따라 (100)면에 해당한 회절봉우리의 세기가 감소하는데 이것은 중간기공분자채의 먼거리질서가 파괴된다는것을 보여준다. 한편 각이한 HPW담지량에 해당한 시료들의 면사이거리, 단위살창길이, 기공벽두께의 현저한 변화는 중간기공분자채 MCM-41의 기공내부표면에 HPW가 잘 분포되었다는것을 보여준다.

이러한 결과들은 HPW담지량이 증가함에 따라 BET비표면적과 기공체적의 감소가 잘 일치하다는것을 보여준다.(표)

푸리에변환적외선(FTIR)흡수스펙트르분석 MCM-41, HPW, HPW/MCM-41촉매의 FTIR 흡수스펙트르는 그림 3과 같다.

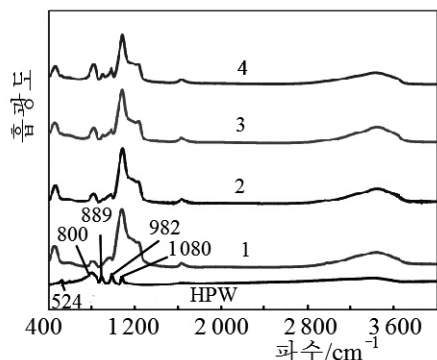


그림 3. MCM-41, HPW와 HPW/MCM-41 촉매의 FTIR스펙트르
1-4는 그림 1과 같음

수세기는 HPW의 담지량이 증가함에 따라 흡착종들의 농도가 증가되기때문에 더 두드러지게 커진다. 또한 3 000~3 800cm⁻¹범위에서 표면히드록실기들의 특징적인 FTIR흡수스펙트르들이 관찰되었으며 HPW담지량이 증가함에 따라 그것들의 세기가 감소하였는데 이것은 MCM-41표면히드록실기와 HPW의 호상작용과 관련된다.

투과식전자현미경(TEM)분석 얻어진 HPW/MCM-41촉매는 HPW를 담지시킨 후에도 6각형벌집형 MCM-41의 전형적인 구조를 보존한다.(그림 4) TEM분석결과는 HPW가 중간기공분자채 MCM-41에 분포되었다는것을 잘 설명해준다.

또한 그림 4에서 보는바와 같이 HPW/MCM-41의 기공직경은 2.17nm이며 이것은 이미 앞에서 질소흡착등온선으로부터 평가한 2.19nm와 거의나 일치한다. 한편 평균기공벽두께는 1.5~2nm로 평가되었으며 이것은 XRD와 흡착-탈착등온선을 통해서 결정한 값들과 일치하다는것을 보여준다.

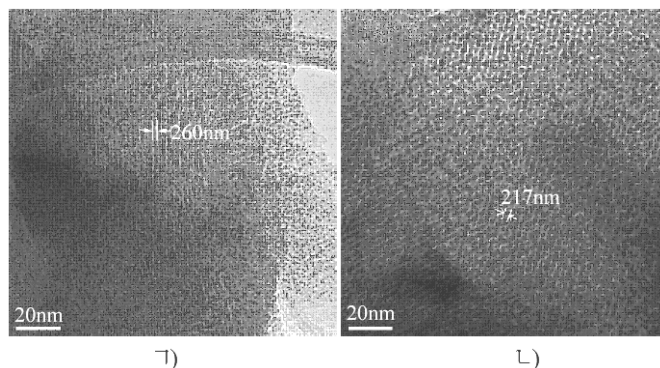


그림 4. MCM-41(A)와 30% HPW/MCM-41(B)의 TEM화상

맺 는 말

적당한 비율의 HPW/MCM-41촉매들은 함침법으로 중간기공분자체 MCM-41에 HPW를 담지하여 제조하였다. 제조한 HPW/MCM-41촉매의 특성들은 XRD, BET비표면적, FTIR, TEM분석에 의해서 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] 공성일 등; 화학과 화학공학, 3, 30, 주체107(2018).
- [2] S. I. Kong et al.; Rev. Chim., 1, 68, 101, 2017.
- [3] G. Karthikeyan et al.; J. Mol. Catal., A 311, 36, 2009.
- [4] A. Liu et al.; J. Ind. Eng. Chem., 20, 1977, 2014.
- [5] G. Nie et al.; Catalysis Today, 234, 271, 2014.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Preparation of Phosphotungstic Heteropoly Acid Anchoring Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 and Characteristics

Kong Song Il

HPW/MCM-41 catalysts of appropriate ratio were prepared by loading HPW on mesoporous molecular sieve MCM-41 by the impregnation method. We found the characteristics of HPW/MCM-41 catalysts by X-ray diffraction analysis, BET surface area, FTIR spectrum and TEM measurement.

Key words: heteropoly acid, mesoporous materials, HPW/MCM-41