

## 티타니움이 치환된 Silicalite(TS-1)의 제조 및 특성분석

홍은화 · 김영남 · 정재빈 · 이재성<sup>†</sup> · 정종식 · 김영걸

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부  
(1998년 5월 11일 접수, 1998년 9월 4일 채택)

### Synthesis and Characterization of Titanium Silicalite-1(TS-1)

Eun Hwa Hong, Young Nam Kim, Jae Bin Chung, Jae Sung Lee<sup>†</sup>,  
Jong Shik Chung and Young Gul Kim

Department of Chemical Engineering/School of Environmental Engineering,  
Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea  
(Received 11 May 1998; accepted 4 September 1998)

#### 요 약

과산화수소를 이용한 탄화수소의 선택적인 산화반응에 유용한 촉매인 Titanium Silicalite-1(TS-1)의 제조와 특성분석에 관하여 XRD, FT-IR, Raman, TGA, SEM 등을 이용하여 연구하였다. XRD를 이용하여 MFI구조의 생성을 확인하였으며, FT-IR은 MFI의 구조 생성과 아울러 그 격자내에 Ti가 치환되었음을 확인시켜 주었다. Ti의 양이 2.0 atomic %가 넘을 때는 부산물로서 anatase형의 TiO<sub>2</sub>가 생성됨을 Raman분광법으로써 확인하였다. 생성된 TS-1은 650 °C까지는 열적으로 안정하여 0.25 μm정도의 균일한 입자크기를 가진 원통형 형상을 보였다. 합성과정 중 MFI구조는 170 °C의 결정화 과정에서 형성되며 Ti가 silicalite격자내로 치환되는 시기는 550 °C의 소성단계였다.

**Abstract**—Synthesis and characterization of titanium silicalite-1(TS-1) have been studied by using XRD, FT-IR, Raman, TGA and SEM. The MFI structure of the prepared sample was confirmed by XRD and the results of FT-IR provided evidence of MFI structure and the substitution of Ti into silicalite lattice. When Ti content exceeded 2 atomic %, some Ti formed anatase TiO<sub>2</sub> particles which was characterized by Raman spectroscopy. The product TS-1 was thermally stable up to 650 °C and formed cylindrical particles of uniform size of ca. 0.25 μm. The MFI structure was formed during crystallization step at 170 °C and Ti substitution into silicalite lattice occurred during calcination step at 550 °C.

Key words : Titanium Silicalite-1(TS-1), Characterization, MFI Structure

#### 1. 서 론

Titanium-silicalite-1(이하 TS-1)은 titanium 원자가 MFI 구조를 갖는 silicalite의 격자내의 Si자리에 일부 치환되어 있는 분자체를 말한다. 이 분자체 격자내에 존재하는 독립된 Ti<sup>4+</sup> site가 유기물질의 산화반응에 활성점으로 작용함으로써 과거 수십년간 꾸준한 연구의 대상이 되어 왔다[1, 2]. 특히 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 이용한 유기물질의 산화반응시 비교적 온화한 반응조건에서 매우 우수한 활성을 갖는 것으로 알려져 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 유기물의 산화반응에 TS-1이 효율적으로 이용되고 있는 예는 페놀의 수산화에 의한 hydroquinone과 catechol의 동시제조, cyclohexanone의 ammoxidation에 의한 cyclohexanoneoxime의 제조, 그리고 olefin의 epoxidation반응 등이 있다[1].

위의 반응들은 모두 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하고 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용한 산화반응에 이용할 수 있는 촉매는 기본적으로 원료 탄화수소는 산화시키되 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해반응에는 낮은 활성을 보여야 한다. Tita-

anium silicalite 촉매계는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 peroxo-compound를 생성함으로써 촉매적 활성이 우수할 뿐만 아니라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해 반응에 매우 낮은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 반면에 TS-1 촉매의 제조 시에 부수적으로 발생하는 anatase형태의 TiO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해반응을 촉진하는 것으로 알려져 있으므로 촉매 제조과정에서 TiO<sub>2</sub>의 형성은 매우 지양되어야 한다.

TS-1의 반응활성에 있어 주로 격자내 Ti<sup>4+</sup>의 함량과 입자 크기가 중요한 변수로 작용하게 되고, 이는 TS-1의 생성조건에 의해 영향을 받는다[9, 10]. TS-1은 일반적으로 Si와 Ti의 전구체로 가수분해 가능한 alkoxide형태를 사용하여 염기적 조건하에서 sol-gel법에 의해 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 cogel을 형성한 후 수열처리하여 결정화한다. TS-1 제조 시 반응물 중 알칼리 금속의 유무와 pH가 중요한 역할을 하는데, 반응물에 존재하는 알칼리 금속은 격자 밖에 존재하는 TiO<sub>2</sub> anatase의 생성을 촉진하고, 높은 pH에서는 격자내로 치환되는 Ti의 함량과 입자 크기를 감소시킨다[9, 10]. 그리고 template인 TPAOH를 분해하는 소성 과정 중 고온에서 소성할 경우 Ti가 격자내로 치환되지 않고 TiO<sub>2</sub>로 생성되는 양이 증가한다[3, 9]. TS-1의 촉매적 특성 분

<sup>†</sup>E-mail : jlee@postech.ac.kr

석에 있어서 MFI 구조와 silicalite 격자내에 존재하는  $Ti^{4+}$ 의 존재 유무의 확인과 동시에 격자내에 존재하지 않는  $TiO_2$ 의 분석도 매우 중요하다. MFI 구조는 XRD의 특성 peak와  $550\text{ cm}^{-1}$ 의 IR peak에 의해 확인할 수 있다[3, 4, 6]. 격자내에 존재하는 Ti는 Ti-O-Si의 silanol group에 의한 비대칭 신축에 의해 나타나는  $960\text{ cm}^{-1}$ 의 IR과 Raman peak, 그리고  $210\text{ nm}$ 에서의 UV-Visible peak에 의해 알 수 있다[3, 4, 7]. TS-1의 제조시 부수적으로 발생하는  $TiO_2$ 는  $144\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 Raman peak에 의해 확인된다[4, 5, 7].

본 논문에서는 촉매적 활성실험의 이전에 반드시 선행되어야 할 단계로서 실험실에서 TS-1을 제조하고 여러 가지 물리적 분광법을 이용하여 이의 특성 분석을 수행하였다. 특히 Ti의 양에 따른 변화와 TS-1 생성 과정에서 소성이 미치는 영향을 연구하였다. MFI 구조 형성은 XRD로, 격자내에 존재하는 Ti는 IR, 그리고 격자 밖에 독립적으로 존재하는  $TiO_2$ 는 Raman분광법을 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. TS-1의 제조

TS-1은 sol-gel법에 의해 제조되었다[3, 4]. TS-1의 제조를 위한 Si의 전구체로는 TEOS(tetraethyl-orthosilicate), Ti의 전구체로는 titanium (IV) butoxide를 사용하였다. 9 g TEOS에 template 용액으로서 14 g의 20% TPAOH(tetrapropyl-ammonium hydroxide)를 첨가하고 교반시킨다. Titanium butoxide는 4 g anhydrous isopropyl alcohol에 녹여 위의 TEOS/TPAOH용액에 dropwise로 첨가하여 1시간 동안 교반하면서 가수분해시킨다. 이 혼합액을 3시간 동안  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열하고  $H_2O$ 를 첨가하여 gel을 형성한다. 이것을 autoclave 반응기를 이용하여  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3일간 결정화시킨다. 만들어진 결정은 원심분리, 여과, 세척과정을 거쳐  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조시킨 후  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 소성하여 TS-1을 제조하였다[3, 4]. 이와 같은 방법으로 Ti 함량이 0, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 atomic %인 TS-1을 제조하였고, 이후 Ti 함량이 2.5 %인 TS-1의 경우 TS-1(2.5)과 같이 표기한다.

### 2-2. TS-1 특성분석

X-선 회절(XRD) 분석은 M18XHF(MAC Science) X-선 회절기를 이용하였다. X-선 광원은  $CuK\alpha$  광선( $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ )을 이용하였고, Ni-filter를 사용하였으며  $2\theta$  값은  $5\text{--}60^\circ$ 범위에서 분석하였다.

IR(Infrared)은 Perkin-Elmer 1800 FT-IR double beam spectrophotometer를 이용하여 분석하였다. 분석하고자 하는 시료는 KBr 분말을 시료 1 wt%와 섞은 후 pellet으로 가공하여 분석하였다. 모든 시료는 각각 16번 scanning하였고,  $450\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$  범위에서 분석하였다.

Raman은  $Ar^+$  laser 분석기(model 532-RENS-A01)를 이용하여 분석하였다. 산란된 광선은 Wright 분석기를 이용하여 측정하였으며, 스펙트럼의 기록은 전용컴퓨터인 OMA III를 이용하였다.

TGA(Thermal Gravimetric Analysis)는 Perkin-Elmer TGS-2를 이용하였다. Carrier gas는 TS-1의 소성과 같은 조건을 유지하기 위해서 공기를 이용하였으며, 승온속도는  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여  $60\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  범위에서 관찰하였다.

제조된 TS-1의 형상(morphology)을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, Jeol JSM-840A)를 이용하였다. 시료는 필요한 전도도를 부여하기 위해서 분석전에 금으로 표면 coating을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. XRD 분석

TS-1은 구조격자를 이루고 있는 Si의 일부가 Ti로 치환된 MFI 구

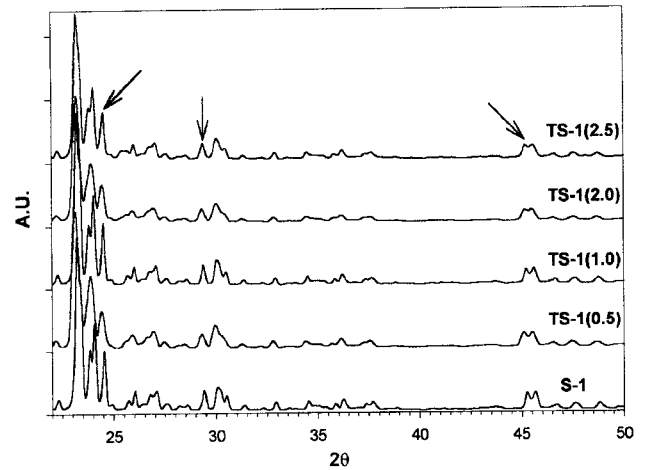


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of S-1 and TS-1.

조의 silicalite이다. MFI 구조를 갖는 silicalite는  $2\theta$ 값이  $24.5^\circ, 29.3^\circ$ 에서 특징적인 peak가 나타나고[3, 5],  $45.3^\circ$ 에서 double peak가 나타난다. 특히  $24.5^\circ$ 와  $29.3^\circ$ 에서 나타나는 peak는 MFI형 분자체의 결정구조를 결정하는데 유용하게 이용할 수 있는데, 이 회절각에서의 peak가 double peak일 경우는 monoclinic 구조를 나타내고, single peak는 orthorhombic 구조를 나타낸다. 일반적으로 S-1은 monoclinic으로 구조가 생성되며, Ti가 silicalite의 격자내에 치환되면 monoclinic 구조가 변형을 일으켜서 orthorhombic 구조를 갖는다고 보고되었다[4, 6]. S-1(순수한 Silicalite)과 Ti content에 따른 TS-1(Ti=0.5-2.5%)의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. S-1과 TS-1 모두 Ti content에 관계없이  $24.5^\circ$ 와  $29.3^\circ$ 에서 peak를 확인할 수 있었고,  $45.3^\circ$ 에서 double peak를 볼 수 있었다. 이로써 실험실에서 제조된 TS-1 분자체는 Ti의 양에 상관없이 silicalite의 MFI 구조가 생성되었음을 알 수 있다. 그리고 XRD 분석결과 본 연구에서 제조된 S-1과 TS-1은 모두  $24.5^\circ$ 와  $29.3^\circ$ 에서 single peak를 나타내었다. 이로써 생성된 MFI 구조는 모두 orthorhombic으로 존재함을 알 수 있었다.

Silicalite격자내에 Ti를 치환시켜서 TS-1을 제조할 때 부수적으로 격자내에 존재하지 않는  $TiO_2$ 가 발생하게 된다. 격자 밖에 존재하는  $TiO_2$ 를 확인하기 위하여 그 존재 가능성이 가장 높은 Ti 치환량 2.5%의 TS-1과 순수한 anatase  $TiO_2$ 의 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. 좀더 정확한 결과를 유도하기 위하여 TS-1(2.5)의 XRD pattern을 10배로 확대하여 확인한 결과  $TiO_2$ 의 주 peak가 나타나는  $25.5^\circ$ 에서

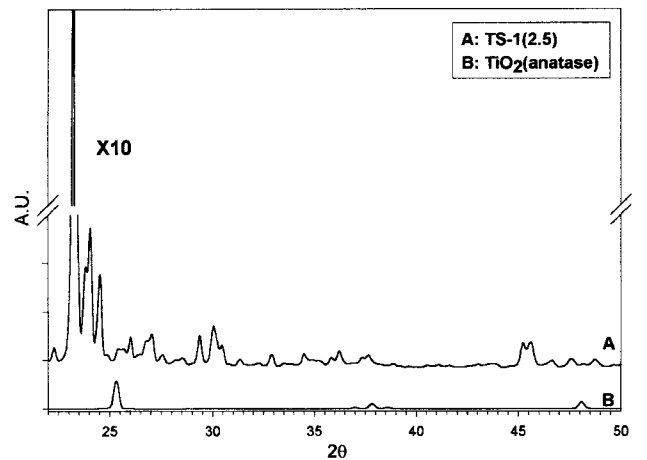


Fig. 2. XRD patterns of anatase  $TiO_2$  and TS-1(2.5).

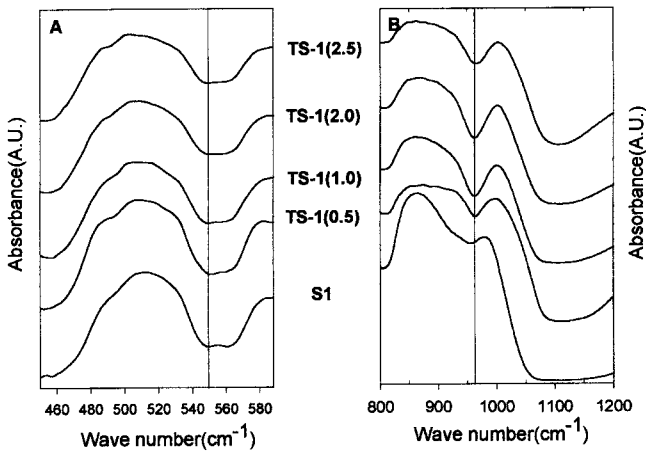


Fig. 3. IR spectra of S-1 and TS-1.  
A: absorption spectra of five membered ring  
B: absorption spectra of Si-O-Ti stretching

TS-1(2.5)시료는 어떤 peak도 보이지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 TiO<sub>2</sub>가 존재하지 않거나 존재하더라도 XRD 분석으로 확인할 수 없는 작은 입자크기를 갖는다는 것을 나타내는 것이다. 가장 높은 Ti 양에서 격자밖에 존재하는 TiO<sub>2</sub>가 나타나지 않는 것으로 보아서 Ti는 대부분 MFI 구조내에 치환되어 있을 것으로 생각된다. 격자 밖에 독립적으로 존재하는 TiO<sub>2</sub>에 대한 분석은 FT-Raman spectra의 분석 결과에서 자세히 다루겠다.

3-2. FT-IR 분석

MFI 구조의 생성과 격자내에 존재하는 Ti의 분석을 위해서 IR 분석을 수행하였다. TS-1에 대한 IR data의 해석은 많은 논란의 대상이 되고 있으며, 다양한 분석결과가 제시되었다[3-7]. 기존의 많은 연구자들이 보편적으로 받아들이고 있는 해석은 다음과 같다. IR의 파수 550 cm<sup>-1</sup>에서 MFI 구조의 오각형ring의 특성 peak가 나타난다고 보고되었고, 파수 960 cm<sup>-1</sup>에서는 MFI 구조내에 치환되어 있는 Ti가 만드는 Si-O-Ti 구조의 비대칭 신축에 의한 독특한 흡수띠가 나타난다고 보고되었다. 본 연구에서 제조한 S-1과 Ti 농도별 TS-1에 대한 IR spectra를 Fig. 3에 나타내었다. 특성 peak만을 확대하여 확인한 결과, S-1과 TS-1 모두 파수 550 cm<sup>-1</sup>에서 동일한 peak를 볼 수 있었다(Fig. 3a). 이로부터 XRD의 분석결과와 마찬가지로 Ti의 치환에 관계없이 silicalite의 MFI 구조는 공통적으로 생성되었음을 확인할 수 있었다.

TS-1의 격자내에 치환되어 있는 Ti를 확인하기 위하여 Si-O-Ti의 비대칭 신축에 대한 특성 peak가 나타나는 부분을 확대하여 확인한 결과(Fig. 3b), TS-1의 Ti 양에 관계없이 960 cm<sup>-1</sup>에서 흡수peak를 확인할 수 있었다. 이는 이 파수에서 S-1의 IR spectrum과 대비되는 확인한 특징이다. 좀더 명확한 확인을 위해서 TS-1의 IR spectrum에서 S-1의 IR spectrum을 뺀 difference spectra를 Fig. 4에 나타내었는데 960 cm<sup>-1</sup>의 peak의 존재를 더욱 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 이로써 MFI 분자체 격자내에 Ti가 치환되었음을 확인할 수 있었고, Ti 양을 늘일수록 peak의 강도가 점점 커지는 것으로부터 치환되는 Ti의 양이 점점 증가함을 알 수 있었다. 그러나 TS-1(2.5)에서는 TS-1(1.0)이나 TS-1(2.0)보다 오히려 960 cm<sup>-1</sup> peak의 강도가 감소함으로써 Ti의 양이 2.0%를 넘으면 격자에 치환되는 Ti양은 오히려 줄어드는 것을 시사하여 주고 있다.

3-3. FT-Raman 분석

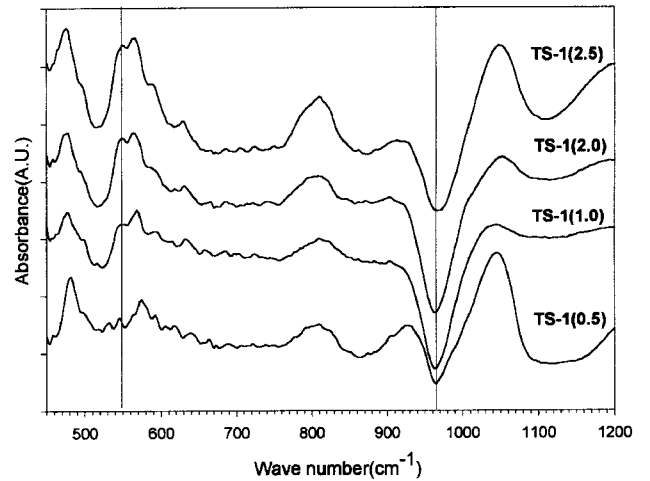


Fig. 4. Difference FT-IR spectra obtained by subtraction of S-1 spectrum from TS-1 spectra.

분자체의 격자내에 silicon대신 전이금속을 치환하여 새로운 성질의 분자체를 제조할 때 격자내에 치환되어 있는 전이금속을 확인하는 과정과 병행하여 격자 밖에 독립적으로 생성되는 금속 산화물을 확인하는 과정도 매우 중요하다. TS-1의 경우에 격자 밖에 독립적으로 존재하는 anatase TiO<sub>2</sub>는 촉매반응시 산화제로 사용되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해반응을 촉진시켜서 촉매의 활성을 저하시키는 주요한 원인이 된다. 일반적으로 매우 소량으로 존재하는 TiO<sub>2</sub>의 분석에는 Raman 분광법이 널리 이용되고 있다. 본 연구에서 제조한 TS-1의 XRD 분석에서는 Ti 양이 가장 높았던 TS-1(2.5)의 경우에도 MFI 구조의 격자 밖에 존재하는 TiO<sub>2</sub>를 확인할 수 없었다. TS-1의 제조시 발생하게 되는 독립적으로 존재하는 TiO<sub>2</sub>를 확인하기 위하여 수행한 Raman 분광법의 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Anatase의 TiO<sub>2</sub> Raman spectrum은 파수 141 cm<sup>-1</sup>에서 가장 큰 흡수띠가 나타나고[4, 5, 7], 640과 510 cm<sup>-1</sup>에서도 약한 흡수 peak가 나타난다. Ti 양이 1.0%인 TS-1에서는 TiO<sub>2</sub>의 특성 peak가 나타나지 않은 반면, 2%에서부터는 TiO<sub>2</sub>의 peak가 모두 나타나기 시작한다. 이로써 격자내에 치환되지 않고 존재하는 TiO<sub>2</sub>는 2% Ti가 치환된 TS-1에서부터 나타나는 것으로 보이고 최대치 치환될 수 있는 Ti 양은 1-2% 사이일 것으로 생각된다. 이것은 Fig. 4에 보인 바와 같이 FT-IR의 960 cm<sup>-1</sup> 흡수띠의 Ti양에 따른 강도변화 경향과도 일치하는 결과이다.

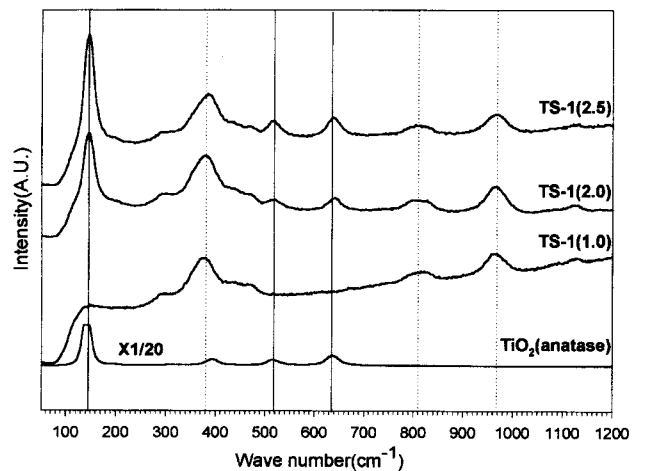


Fig. 5. FT-Raman spectra of TS-1 and TiO<sub>2</sub>(anatase).

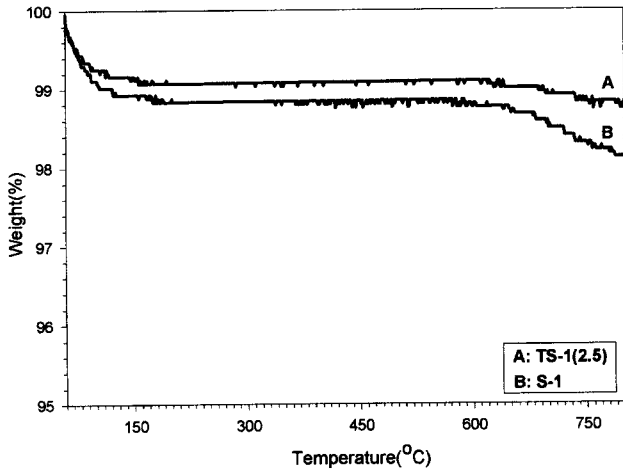


Fig. 6. TGA pattern of S-1 and TS-1(2.5).

Raman 분광법에 의한 분석에서도 IR분석에서와 마찬가지로 960  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Ti의 비대칭 신축에 의한 흡수띠를 관찰할 수 있었고, 이로부터도 MFI 구조내에 Ti가 치환되어 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3-4. TGA와 SEM 분석

제조된 TS-1의 열적 안정성을 측정하기 위하여 TGA(Thermal Gravimetric Analysis)를 수행하였다. TS-1(2.5)과 S-1의 TGA pattern을 Fig. 6에 나타내었다. Carrier gas를  $\text{N}_2$ 로 하여 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 매우 서서히 열을 가하며 TGA 분석을 하였다. 150  $^\circ\text{C}$ 이전에 나타나는 무게감소는 물이 탈착되어 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이후의 온도에서 650  $^\circ\text{C}$ 까지는 무게감소가 나타나지 않았다. 이로써 TS-1은 열적으로 매우 안정한 구조임을 알 수 있다.

TS-1(1.0)의 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 20,000배 확대한 image를 보면 원통형의 매우 균일한 구조로 생성되었음을 알 수 있었고, 입자크기는 약 0.25  $\mu\text{m}$ 였다.

3-5. TS-1 제조시 소성의 영향

일반적으로 TS-1 촉매는 Ti의 precursor와 Si의 precursor를 template와 혼합하여 가수분해반응을 유도한 후 결정화 과정과 산소로 소성하는 과정을 거쳐서 제조한다. 자세한 제조법은 앞절의 TS-1 촉매 제

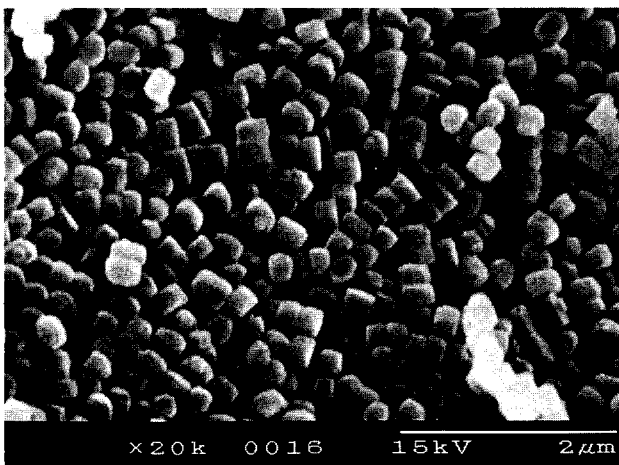


Fig. 7. Scanning Electron Microscope(SEM) image of TS-1(1.0).

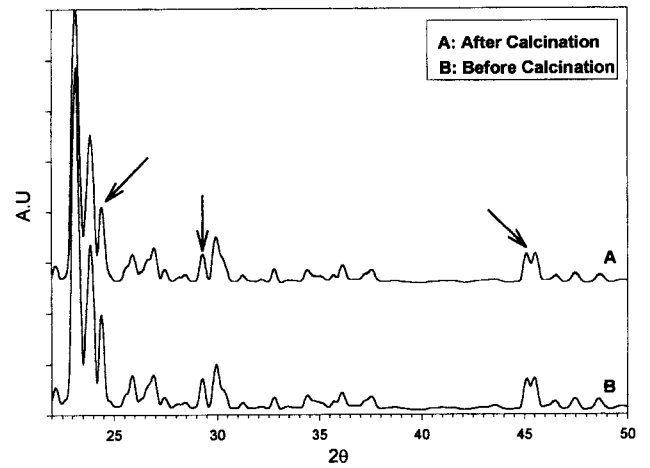


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of TS-1(0.5); A : after calcination, B : before calcination.

조법에서 설명하였다. TS-1 촉매는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 산화제로 사용하는 탄화수소의 산화반응에 우수한 활성을 가질 뿐 아니라 분자체 특유의 형상선택성을 갖고 있기 때문에 TS-1이 처음 합성된 이후 지금까지 수많은 연구자들에 의해서 그 제조법이 개발 혹은 개량되어 왔다. 지금까지의 제조방법은 다분히 연구자들의 경험에 의한 것이 대부분이며, TS-1 생성과정 중 silicalite 격자를 형성하는 과정이나 격자내에 금속이온이 치환되는 과정에 대해서는 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 TS-1의 제조과정시 MFI 구조의 생성과 Ti가 격자내에 치환되는 과정에 대해서 연구하였다. 이를 위해서 Ti양 0.5%의 TS-1을 시료로 선택하여 가수분해 반응을 거친 후 170  $^\circ\text{C}$ 에서 3일간 결정화를 시킨 다음, 소성 전과 550  $^\circ\text{C}$ 에서 12시간 소성한 후의 상태에 대해서 분석하였다. Fig. 8은 소성 전과 소성 후의 TS-1(0.5)에 대한 XRD pattern을 비교한 그림이다. 앞절의 제조된 TS-1의 XRD 분석결과에서 이미 설명하였듯이 TS-1 분자체의 MFI 구조는 24.5 $^\circ$ 와 29.3 $^\circ$ 에서 특성 single peak가 나타나며, 45.3 $^\circ$ 에서 double peak가 나타난다. 소성 전(Fig. 8b)의 XRD pattern을 보면 MFI 구조의 특성 peak가 모두 나타났음을 볼 수 있고, 소성 전과 소성 후의 XRD pattern에 변화가 없음을 볼 수 있다. 이는 TS-1의 제조시 결정화 단계에서 이미 MFI 구조가 완성되었음을 나타내는 것이다. 이와 같은 결론은 소성 전과 소성 후의 IR 분석에 의해서도 내릴 수 있다(Fig. 9a). 소

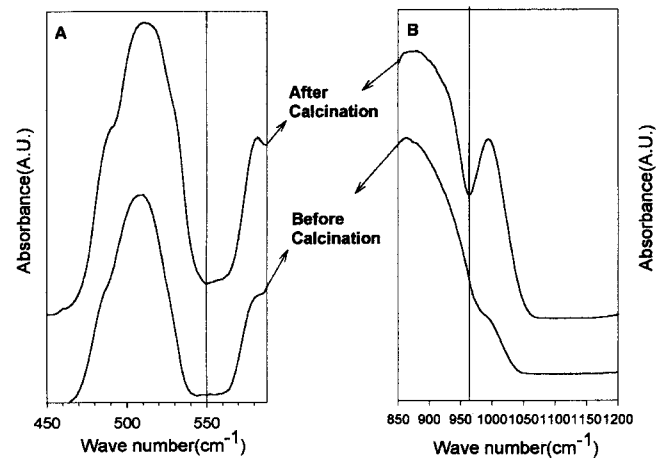


Fig. 9. FT-IR spectra of TS-1(0.5) before and after calcination.

A : absorption spectra of five membered ring  
B : absorption spectra of Si-O-Ti stretching

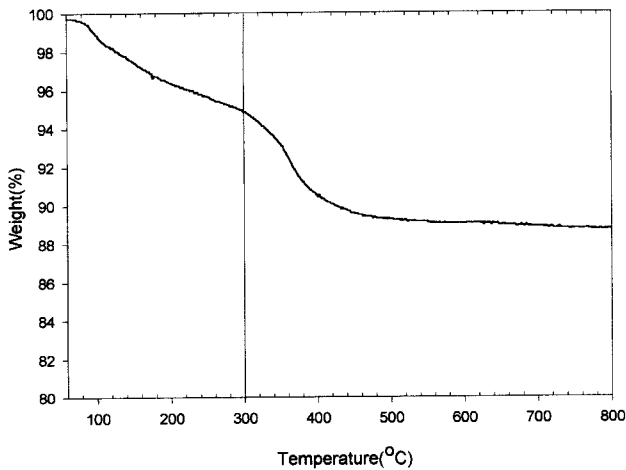


Fig. 10. TGA pattern of dried TS-1(0.5). Carrier gas; air.

성 전과 소성 후 모두  $550\text{ cm}^{-1}$ 에서 MFI 구조의 오각형 ring에 의한 흡수띠가 나타났다. 이상의 결과로서 TS-1의 MFI 구조는  $170^\circ\text{C}$ 에서 3일간 결정화 반응을 일으킬 때 이미 생성되었음을 알 수 있다. TS-1의 제조시 MFI 구조가 생성되는 것과 함께 금속이 격자내로 치환되는 과정도 매우 중요한 단계가 된다. Ti가 격자내로 치환되는 단계를 알아보기 위해서 소성 전과 소성 후의 TS-1에 대해서 Si-O-Ti의 비대칭 신축에 의한 IR 흡수의 특성 peak가 나타나는  $960\text{ cm}^{-1}$  영역의 IR spectra를 비교하였다(Fig. 9b). 소성 전의 IR spectrum에서는 Si-O-Ti구조의 흡수띠를 관찰할 수 없었으나, 소성 후의 TS-1에 대해서는 Si-O-Ti의 신축진동에 의한 흡수띠를 관찰할 수 있었다. 이는 TS-1의 제조에 있어서 Ti가 MFI 구조의 격자내로 치환되어 들어가는 시기가 산소 분위기 하에서 12시간 동안 소성하는 단계임을 나타내는 것이다. 이러한 결과는 Rhee와 Lee[8]가 Ti가 치환된 MCM-41 분자체 제조시 X-ray Absorption Fine Structure(XAFS)를 이용하여 관측한 결과와 동일한 것으로서 두 가지 소재가 비슷한 경로를 거쳐 합성되는 것을 보여주고 있다. 과거의 수많은 연구자들에 의하여 TS-1은 그 제조법을 달리한 다양한 결과들이 보고되었다. 그 중에서도 결정화 과정에 이은 촉매 소성 단계는  $300^\circ\text{C}$ 에서부터  $800^\circ\text{C}$ 까지 매우 광범위한 영역에서 이루어져 왔다. 따라서 본 연구에서는 격자를 구성하는 틀(template)이 되는 TPAOH가 공기와 반응하여 pyrolysis를 일으키는 온도를 관찰하기 위하여 촉매 소성 시와 같은 조건으로 산소를 carrier gas로 사용하여 소성 전의 TS-1에 대하여 TGA 분석을 수행하였다(Fig. 10).  $150^\circ\text{C}$ 이전의 5 wt% 가량의 무게 감소는 물이 탈착하는 것으로 생각되며,  $300^\circ\text{C}$ 이상에서의 무게 감소는 산소와 TPAOH의 반응에 의한 pyrolysis에 기인한 것으로 생각된다. 이로써 금속의 Ti가 격자내로 치환하는데 중요한 단계로 생각되는 TS-1의

소성은  $300^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서만 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

지금까지 논의된 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 유도하였다.

- (1) XRD분석결과 제조된 S-1과 TS-1은 Ti양에 상관없이 silicalite의 orthorhombic MFI 구조가 생성되었다.
- (2) FT-IR Spectra의 분석결과 S-1과 TS-1 모두 파수  $550\text{ cm}^{-1}$ 에서 MFI 구조의 오각형 ring의 특성 peak를 볼 수 있었다. 이로부터 Ti의 치환에 관계없이 silicalite의 MFI 구조는 공통적으로 생성되었음을 확인할 수 있었고,  $960\text{ cm}^{-1}$  흡수 peak로부터 MFI 분자체의 격자내에 Ti가 치환되었음을 확인할 있었다.
- (3) FT-Raman Spectra의 분석결과, Ti양이 2%가 넘으면  $\text{TiO}_2$ 의 peak가 나타나기 시작한다. 따라서  $\text{TiO}_2$ 를 형성하지 않고 최대치로 치환될 수 있는 Ti 양은 1-2% 사이일 것으로 생각된다.
- (4) TGA 분석결과 제조된 TS-1은  $650^\circ\text{C}$ 이하에서는 열적으로 매우 안정함을 알 수 있었고, SEM 분석결과 TS-1은 입자크기  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 의 매우 균일한 결정질로 존재함을 알 수 있었다.
- (5) TS-1의 생성과정에 대한 고찰에서 분자체의 MFI 구조는  $170^\circ\text{C}$ 에서 3일간 결정화시키는 단계에서 생성되었음을 XRD와 IR spectrum을 통해서 확인할 수 있었다. 그러나 MFI 격자내에 Ti가 치환되는 것은 그 이후의 소성 단계에서 었다.

#### 참고문헌

1. Notari, B.: "Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis", Elsevier, p. 243(1991).
2. Notari, B.: *Catal. Today*, **18**, 163(1993).
3. Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P.: *J. Catal.*, **130**, 1(1991).
4. Astorino, E., Peri, J. B., Willey, R. J. and Busca, J.: *J. Catal.*, **157**, 482(1995).
5. Keshavaraja, A., Ramanswamy, V., Soni, H. S., Ramanswamy, A. V. and Ratnasamy, P.: *J. Catal.*, **157**, 501(1995).
6. Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B.: U.S. patent 4 410 501 (1983).
7. Duprey, E., Beaunier, P., Springuel, M. A., Verduraz, F. B., Fraissard, J., Manoli, J. M. and Bregeault, J. M.: *J. Catal.*, **165**, 22(1997).
8. Rhee C. H. and Lee J. S.: *Catal. Today*, **38**, 213(1997).
9. Notari, B.: *Adv. Catal.*, **41**, 253(1996).
10. Uguina, M. A., Serrano, D. P., Ovejero, G., Van Grieken, R. and Camacho, M.: *Appl. Catal. A*, **124**, 391(1995).