

## 저마노실리케이트 CIT-13의 결정상조작과 저마늄의 결정 내 위치가 그에 미치는 영향

강중현, Dan Xie\*, Stacey I. Zones\*, Mark E. Davis\*\*

서울대학교 공과대학 화학생물공학부

美 쉘브런 에너지기술연구소\*

美 캘리포니아공과대학 화학공학과\*\*

## Transformations of Germanosilicate CIT-13 and Influences of Germanium Siting

Jong Hun Kang, Dan Xie\*, Stacey I. Zones\*, and Mark E. Davis\*\*

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Korea

Chevron Energy Technology Company, USA\*

Chemical Engineering, California Institute of Technology, USA\*\*

## 서론

제올라이트 및 제올라이트계열 분자체 촉매의 결정구조는 촉매반응의 형상선택성(shape selectivity)과 밀접한 연관이 있다[1]. 따라서 신규구조 분자체의 합성은 새로운 촉매반응과 산업적 응용가능성 측면에서 항상 주목을 받아왔다[2]. 신규분자체의 합성에는 크게 유기구조유도체(organic structure-directing agent, OSDA)를 이용한 수열합성과 존재하는 분자체를 결정상전이하는 방법이 사용되어 왔다. 본 연구에서는 특대기공(extra-large pore)을 갖는 저마노실리케이트(germanosilicate)계 분자체 CIT-13이 상온의 공기 노출 하에서 역시 특대기공을 가진 CFI 구조의 다른 분자체인 Ge-CIT-5으로 자발적으로 상전이하는 현상이 보고된다. 그리고 해당 결정상전이는 공기중의 물 분자에 의한 격자원소의 가수분해적 재배치에 의해 일어남을 보인다. 또한 CIT-13의 합성조건에서 불화이온(F<sup>-</sup>)을 제거함으로써 Ge의 클러스터화가 유도됨을 보인다. 이를 바탕으로 CIT-13에서 CFI 구조로의 가속된 전이를 구현하였고, Ge의 클러스터화를 이용한 역시그마전이(inverse sigma transformation)를 통해서 신규구조 분자체 CIT-14를 획득하여 그 구조를 또한 보고한다.

## 이론

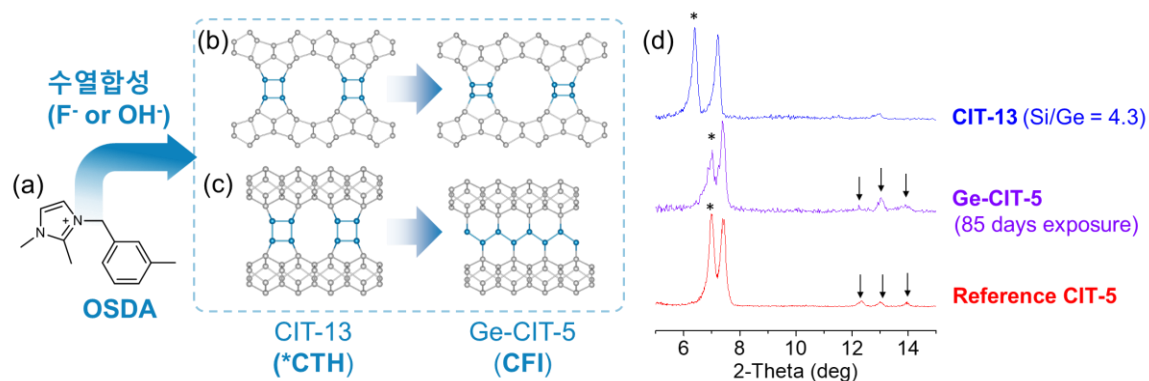


그림 1. CIT-13에서 Ge-CIT-5로의 결정상전이. (a) CIT-13 합성에 사용된 OSDA. (b) x축과 (c) y축 방향에서 본 CIT-13에서 Ge-CIT-5로의 결정상전이가 모식도. (d) 소성한 CIT-13 (청색), 전자로부터 전이되어 생성된 Ge-CIT-5 (보라색), 그리고 직접 수열합성법으로 합성된 CIT-5 (적색).

저마노실리케이트는 Si와 같이 +4의 산화상태를 갖는 Ge이 이종원소로 포함된 규산염계 유사제올라이트(zeotype)를 칭한다. Ge는 Si보다 더 유연한 결합각도를 가질 수 있어 double-4-ring (*d4r*)과 같은 작은 복합결합구조(composite building unit, 이하 CBU)를 잘 안정화 할 수 있다. 따라서 저마노실리케이트 계에서는 더 낮은 격자밀도와 더 큰 세공을 가진 실리케이트계 분자체가 구현될 수 있다 [3]. 또한 저마노실리케이트 내 특정한 위치를 점하는 Ge는 물이나 약한 산과의 접촉을 통해서 용출될 수 있기 때문에 분자체 격자 내에서 위치선택적인 용출이 가능하다[4]. 이를 기반으로 ADOR(assembly-disassembly-organization-reassembly) 변환이라 불리는 분자체 결정 조작법이 개발되었다. ADOR 변환을 통해 특대기공을 가진 UTL 구조의 저마노실리케이트 IM-12로부터 IPC-2 (OKO)와 IPC-4 (PCR)를 포함한 같은 다수의 신규구조 분자체의 합성[5-7]이 보고되었으며, 역시그마전이를 통한 OKO 구조의 분자체 합성법이 또한 보고되었다[8]. 한편 본 연구진은 UTL과 매우 유사한 구조를 가진 새로운 특대기공 분자체인 CIT-13을 이미다졸륨 계열 유기구조유도체를 F 존재하에서 저마노실리케이트계 분자체 합성에 적용하는 과정에서 발견하여 보고하였으며[9], 본 연구에서 그를 기존에 알려진 결정상전이에 적용하여 Ge의 격자 내 위치와 관련하여 종래의 이론을 더욱 확장 및 발전시켰다.

### 실험

시작 물질인 CIT-13은 1,2-dimethyl-3-(3-methylbenzyl)imidazolium을 OSDA로 사용하고 (그림 1(a)), F 또는 OH<sup>-</sup>을 광물화제로 이용하여 수열합성법으로 제조하였다[9]. 합성겔의 조성은 F를 광물화제로 사용한 경우  $x/(x+1) \text{ SiO}_2 : 1/(x+1) \text{ GeO}_2 : 0.5 \text{ ROH} : 0.5 \text{ HF} : y \text{ H}_2\text{O}$  였고[9-10], OH<sup>-</sup>를 광물화제로 사용한 경우에는 위 조성에서 HF가 제외된 조성을 사용하였다[11].  $x$ 는 합성겔의 Si/Ge 몰 비이고 2에서 8사이에서 조절되었다.  $y$ 는 H<sub>2</sub>O/(Si+Ge) 몰 비로 7에서 10 사이에서 조절되었다. F를 광물화제로 사용하여 만들어진 CIT-13은 ‘CIT-13/F’로, OH<sup>-</sup>를 사용하여 만들어진 경우에는 ‘CIT-13/OH’로 표기한다. CIT-13에서 Ge-CIT-5로의 전이는 소성한 시작물질을 통제된 시간동안 통제된 온도와 습도의 공기에 노출하여 수행하였고, 전이의 진행도는 분말상 X-선 회절을 이용하여 평가하였다[10]. CIT-13/OH에서 CIT-14로의 역시그마전이는 12 M HCl 수용액에 소성한 시작물질을 분산하고 섭씨 90도에서 수열처리하여 수행하였다[11].

### 결과 및 토론

소성하여 유기물이 제거된 CIT-13이 상온의 실험실 공기와의 접촉에 의해 CFI 구조를 가진 저마노실리케이트인 Ge-CIT-5로 서서히 변화하는 것이 발견되었다[10] (그림 1(b-d)). CFI 구조는 \*CTH 구조를 가진 CIT-13과 고실리카의 *cfi* 층 구조를 공유하지만, 층과 층을 연결하는 CBU가 다르다. CIT-13 구조는 실리카가 풍부한 *cfi* 층이 Ge이 풍부한 *d4r*의 CBU로 연결되어 있고, CFI 구조는 double-zigzag-chain (*dzc*) 구조로 연결되어 있다. 따라서 CIT-13에서 Ge-CIT-5로의 결정구조 변화는 근본적으로 *d4r* CBU가 *dzc* CBU로 재조립되는 것으로 볼 수 있다. 이 결정상전이의 추진력(driving force)의 원천은 시작 물질인 CIT-13의 *d4r* CBU의 높은 격자간장에너지(lattice strain energy)로 보인다. 해당 결정상전이에 수반되는 격자에너지 변화는 순실리카를 가정하였을 때 -3.56 kJ/mol Si 였으며, 순실리카 *cfi* 층과 순저마니아 *d4r* (층 Si/Ge 비=3)을 가정하였을 때 -2.06 kJ/mol T-atom 였다 [10].

CIT-13의 *d4r* 구조가 Ge-CIT-5의 *dzc* 구조로 재조립되는 것은 공기중에서 흡착된 수분에 의한 Ge-O-T (T = Ge or Si)의 가수분해 및 재결합 메커니즘에 의한 것으로 확인되었다. 수분의 흡착이 저조하거나 시작물질인 CIT-13의 Ge 함량이 저조한 경우 Ge-CIT-5로의 전이는 매우 느리거나 거의 일어나지 않았다. Si/Ge 몰 비가 4.3인 CIT-13을 상온에서 상대습도 30%의 공기에 노출시킨 경우(실험군) 상전이에 85일이 소요되었다. Si/Ge 몰 비가 3.9인 경우에는 전이가 완료되는 데 같은 습도에서 12일

밖에 걸리지 않았으나, Si/Ge 비가 6.4인 경우에는 895일이 지나도 전이가 거의 진행되지 않았다. Si/Ge 비를 4.3으로 고정했을 때 상대습도가 100%인 경우 실험군(30%)에 비해 훨씬 빠르게 전이가 일어난 반면, 완전 건조된 아르곤 분위기에 노출시키거나(상대습도 0), 사이클로헥세인과 같은 소수성 분자를 흡착하거나, 온도를 100도 이상으로 높여서 공기중의 수증기의 응축을 저해하였을 때는 거의 전이가 일어나지 않았다.

CIT-13의 구조적 특이성 또한 Ge-CIT-5로의 전이에 중요한 요인으로 확인되었다. CIT-13과 유사하게 Ge이 풍부한  $d4r$  CBU로 연결된 고실리카의 다층구조로 이루어진 UTL, IWW, 그리고 ITH 구조의 저마노실리케이트를 합성하여 공기중의 습기 노출에 따른 거동을 비교하였다[10]. UTL 구조의 저마노실리케이트는 단 하루만에 구조가 붕괴하여 비정질 층상구조가 되었으며, IWW와 ITH 저마노실리케이트는 높은 Ge 함량(각각 Si/Ge=1.9와 3.1)에도 불구하고 200일 이상 특별한 상전이를 보이지 않았다. CIT-13은  $d4r$  구조 사이의 거리가 평행하면서 3.63 Å에 불과한 반면, UTL, IWW, ITH는  $d4r$  구조 사이의 거리가 5.5 Å 이상으로 멀거나 상호 평행하지 않아서  $dzc$  구조나 그에 상응하는 구조를 재배열을 통해 만들 수 없는 것으로 보인다. 이와 같은 결정상전이를 통해 상온에서 공기중의 습기에 노출되어 자발적으로 상전이는 실리케이트계열 분자체는 현재로서 CIT-13이 유일하다.

\*CTH에서 CFI로 전이하는 속도론에 영향을 끼치는 또 하나의 중요한 인자는 CIT-13의  $d4r$  구조 내 Ge의 위치였다. 여러 차례의 시행착오를 통해서 CIT-13을 기존의 F<sup>-</sup> 광물화제 대신 OH<sup>-</sup>를 사용해서 합성할 수 있는 조건을 찾을 수 있었다[11]. 이렇게 F<sup>-</sup> 이온 없이 수산화 이온하에서 합성된 CIT-13/OH는 놀랍게도 상응하는 Ge 함량을 가진 CIT-13/F에 비해 훨씬 빠르게 Ge-CIT-5로 전이하였다. 위 실험군과 같은 Ge 함량(Si/Ge = 4.3)을 가진 CIT-13/OH는 단 10일만에 Ge-CIT-5로 전이가 완료되었다. Ge 함량이 Si/Ge 비 3.9로 증가된 경우 전이는 더욱 빨리 일어나 단 2일만에 전이가 완료되는 것을 확인하였다.

고체상 <sup>19</sup>F NMR을 통해서 시작 물질인 CIT-13의  $d4r$  구조 내의 Ge의 위치와 배열을 확인한 결과 CIT-13/OH에서는 Ge이 클러스터를 이루고 있는 것을 확인할 수 있었다[11] (그림 2(a-b)). 불산 조건 하에서 만들어진 CIT-13/F의  $d4r$ 의 중심에는 F<sup>-</sup> 이온이 자리하고 있지만[9], 불산 없이 만들어진 경우 그대로 <sup>19</sup>F NMR에 적용할 수 없기 때문에 불화암모늄과 열처리하는 방식으로[12] F<sup>-</sup> 이온을 후처리적으로 CIT-13의  $d4r$ 에 도입하였다. CIT-13/F의  $d4r$ 의 F<sup>-</sup> 이온은 -7.25 ppm에서 강한 공명을 보였다(그림 2(b)). 반면 CIT-13/OH의  $d4r$ 에 도입된 F<sup>-</sup> 이온은 -11 ~ -12 ppm 영역에서 추가적인 공명을 나타냈다. 이는 클러스터화된 Ge의 존재를 뒷받침하는 증거이다[13]. 클러스터화된 Ge-O-Ge 결합은 Ge-O-Si 결합보다 훨씬 더 쉽게 가수분해된다. 따라서 CIT-13/OH이 CIT-13/F보다 훨씬 더 빨리 공기중의 수분에 의해 CFI 구조로 전이하는 것은 불산의 부재로 인한 Ge의 클러스터화를 그 원인으로 지목할

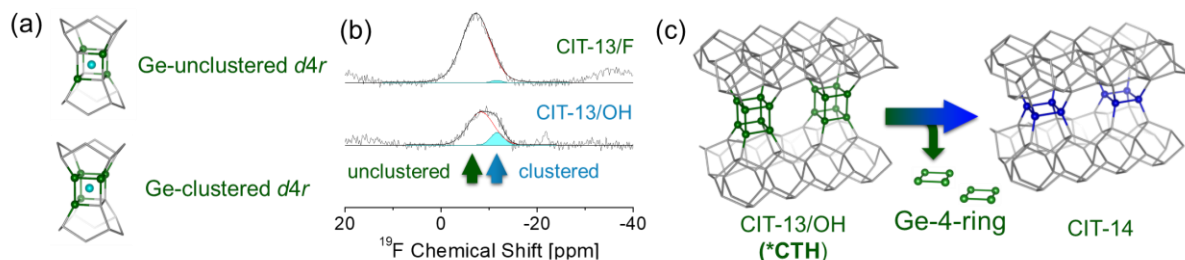


그림 2. (a) Ge이 클러스터화되지 않은  $d4r$ 과 클러스터화된  $d4r$ 의 모식도. (b) 동일한 Si/Ge 비 (4.33)를 갖고  $d4r$  구조의 중심에 F를 포함하는 CIT-13/F와 CIT-13/OH의 고체상 <sup>19</sup>F NMR 스펙트럼[11]. (c) CIT-13/OH에서 CIT-14으로 변환하는 역시그마전이의 모식도.

수 있다.

CIT-13/OH의  $d4r$ 에 Ge의 균집화를 뒷받침하는 또 하나의 강력한 근거는 CIT-13/OH가 역시그마전이를 하여 새로운 구조의 분자체인 CIT-14을 형성한다는 것이다 (그림 2(c)). 소성하여 유기물을 제거한 IM-12 (UTL) 저마노실리케이트를 12 M의 진한 염산으로 처리하면 역시그마전이 생성물인 OKO 구조를 가진 COK-14가 얻어지는 것은 알려져 있었고, 이는 본 연구 이전까지 역시그마전이의 유일한 사례였다[8]. 이는 수산화 이온 조건하에서 합성된 저마노실리케이트인 IM-12가  $d4r$  구조 내에서 클러스터화된 Ge 배열을 가지는 것에 기인한다[13]. 반면 CIT-13/OH와 달리 CIT-13/F는 어떠한 Ge 함량에서도 상응하는 전이를 보여주지 못했다. 이 연구결과는 수열합성 시스템 내 불산의 존재 유무에 따라 Ge의 분포가 달라질 수 있고, 또한 그를 이용해서 저마노실리케이트의 결정상전이의 속도론과 양상을 조작할 수 있음을 보여주는 실례라고 할 수 있다.

### 참고문헌

1. Davis, M. E. and Lobo, R. F., "Zeolite and molecular sieve synthesis", *Chem. Mater.*, **4**, 756-768(1992).
2. Moliner, M., Martínez, C. and Corma, A., "Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3560-3579(2015).
3. Bnmner, G. O. and Meier, W. M., "Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets", *Nature*, **337**, 146-147(1989).
4. Roth, W. J., Shvets, O. V., Shamzhy, M., Chlubná, P., Kubů, M., Nachtigall, P. and Čejka, J., "Postsynthesis Transformation of Three-Dimensional Framework into a Lamellar Zeolite with Modifiable Architecture", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6130-6133(2011).
5. Roth, W. J., Nachtigall, P., Morris, R. E., Wheatley, P. S., Seymour, V. R., Ashbrook, S. E., Chlubná, P., Grajciar, L., Položij, M., Zukal, A., Shvets, O. and Čejka, J., "A family of zeolites with controlled pore size prepared using a top-down method", *Nat. Chem.*, **5**, 628(2013).
6. Wheatley, P. S., Chlubná-Eliášová, P., Greer, H., Zhou, W., Seymour, V. R., Dawson, D. M., Ashbrook, S. E., Pinar, A. B., McCusker, L. B., Opanasenko, M., Čejka, J. and Morris, R. E., "Zeolites with Continuously Tuneable Porosity", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 13210-13214(2014).
7. Mazur, M., Wheatley, P. S., Navarro, M., Roth, W. J., Položij, M., Mayoral, A., Eliášová, P., Nachtigall, P., Čejka, J. and Morris, R. E., "Synthesis of 'unfeasible' zeolites", *Nat. Chem.*, **8**, 58(2015).
8. Verheyen, E., Joos, L., Van Havenbergh, K., Breynaert, E., Kasian, N., Gobechiya, E., Houthoofd, K., Martineau, C., Hinterstein, M., Taulelle, F., Van Speybroeck, V., Waroquier, M., Bals, S., Van Tendeloo, G., Kirschhock, C. E. A. and Martens, J. A., "Design of zeolite by inverse sigma transformation", *Nat. Mater.*, **11**, 1059(2012).
9. Kang, J. H., Xie, D., Zones, S. I., Smeets, S., McCusker, L. B. and Davis, M. E., "Synthesis and Characterization of CIT-13, a Germanosilicate Molecular Sieve with Extra-Large Pore Openings", *Chem. Mater.*, **28**, 6250-6259(2016).
10. Kang, J. H., Xie, D., Zones, S. I. and Davis, M. E., "Transformation of Extra-Large Pore Germanosilicate CIT-13 Molecular Sieve into Extra-Large Pore CIT-5 Molecular Sieve", *Chem. Mater.*, **31**, 9777-9787(2019).
11. Kang, J. H., Xie, D., Zones, S. I. and Davis, M. E., "Fluoride-free Synthesis of Germanosilicate CIT-13 and Its Inverse Sigma Transformation To Form CIT-14", *Chem. Mater.*, **32**, 2014-2024(2020).
12. Liu, X., Ravon, U., Bosselet, F., Bergeret, G. and Tuel, A., "Probing Ge Distribution in Zeolite Frameworks by Post-Synthesis Introduction of Fluoride in As-Made Materials", *Chem. Mater.*, **24**, 3016-3022(2012).
13. Kasian, N., Tuel, A., Verheyen, E., Kirschhock, C. E. A., Taulelle, F. and Martens, J. A., "NMR Evidence for Specific Germanium Siting in IM-12 Zeolite", *Chem. Mater.*, **26**, 5556-5565(2014).