

## 이온교환한 제올라이트 A의 연료기체분자 저장특성

### 1. 수소와 메탄의 저장특성

허남호 · 노병률 · 김동현\* · 김종택

경북대학교 공과대학 공업화학과

\*경북대학교 공과대학 화학공학과

(1990년 12월 18일 접수, 1991년 5월 20일 채택)

## Fuel Gas Encapsulation in Ion-Exchanged Zeolite A

### 1. Encapsulation Characteristics for H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>

Nam Ho Heo, Byung Ryul Rho, Dong Hyun Kim\* and Jong Taik Kim

*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University*

*\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University*

(Received 18 December 1990; accepted 20 May 1991)

## 요 약

제올라이트 결정내에 수소와 메탄의 저장특성을 조사하였다. K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 및 Cs<sup>+</sup>이온을 교환한 제올라이트 A를 제조하여 이들의 연료기체 저장능을 특정조건하에서 연료기체의 최대저장량  $V_{gas}$ 으로 나타내었다. Cs<sup>+</sup>이온이 교환된 제올라이트 A가 통로와  $\alpha$ -cage를 이루는 8-ring을 가장 효율적으로 개폐하여 수소와 메탄기체를 저장 하는데 있어 최적의 제올라이트임을 밝혔으며, Rb<sup>+</sup> 및 K<sup>+</sup>이온으로 block된  $\alpha$ -cage는 상온에서 수소를 방출하며 메탄기체의 저장에는 Cs-A와 Rb-A의 사용이 가능함을 알았다. 저장된 수소와 메탄기체의 양은 저장압력에 비례하고, 저장된 수소와 메탄기체는 제올라이트의 공동들이 가진 제한된 부피에서 자유도의 감소로 인한 순수 기체상태가 아님을 확인하였다. 또한 수소와 메탄기체에 대한 제올라이트의 창문개폐온도가 Cs<sup>+</sup>이온의 수가 3개 이상일 때는 크게 차이가 있음을 확인하였으며, 이와 같이 창문 열림의 온도가 높아지는 것은 Site-I에 Cs<sup>+</sup>이온의 도입으로 인한 Site-III Na<sup>+</sup> 이온의 열진동과 운동성의 감소가 Site-II Cs<sup>+</sup>이온을 가진 8-ring 창문 열림에너지를 높이기 때문이라 생각된다. 그리고 Cs<sub>x</sub>Na<sub>12-x</sub>A 제올라이트에서  $3.0 > x > 2.3$  경우에는  $\alpha$ -cage가  $\beta$ -cage보다 약 5배(수소와 메탄에 대해 각각 5.3과 5.0)의 저장능력을 보였으며,  $x > 3.0$ 에서는  $\beta$ -cage의 Cs<sup>+</sup>이온의 존재로 인해 수소분자의 확산속도를 감소시키고 유효체적을 줄여 저장능력이 감소함을 알았다.

**Abstract**—Encapsulation characteristics of cation-exchanged zeolite A as hydrogen and methane storage media by means of intracrystalline encapsulation was investigated. The storage efficiency of K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> ion-exchanged zeolite A was measured in terms of  $V_{gas}$  ( $V_{H_2}$  and  $V_{CH_4}$ ), the maximum capacity for fuel gas under a defined set of conditions. Cs<sup>+</sup> containing zeolite A seems to be the best one for the encapsulation of hydrogen and methane gas molecules with most efficient control of 8-ring window opening, while K-A and Rb-A show leakage of H<sub>2</sub> at ambient conditions. Encapsulation capacity is proportional to encapsulation pressure and encapsulated gas molecules lose their degrees of freedom as pure gas molecules within limited volume of zeolitic cavities. With more than three Cs<sup>+</sup> ions per unit cell, energy barrier for the window opening increases drastically resulting in decrease of encapsulation capacity due to the decrease in the diffu-

sion rate of the molecules through the zeolite channel.  $\text{Cs}_x\text{Na}_{12-x}\text{A}$  with  $3.0 > x > 2.3$  shows the encapsulation capacity of  $\alpha$ -cage higher than that of  $\beta$ -cage by about 5 times (5.3 and 5.0 times for  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$ , respectively).

## 1. 서 론

제올라이트를 이용한 연료기체 분자들의 저장방법은, 고압기체를 이용한 전통적인 방법이나 극저온을 이용한 액화방법 그리고 그동안 수소의 저장방법으로 각광을 받아온 metal hydrides들의 결점을 보완할 수 있을뿐 아니라, 다른 소형분자 연료기체 및 단원자분자인 희유기체들까지도 확장 사용할 수 있다. 따라서, 이 방법에 의한 수소의 저장은 에너지위기를 맞은 70년대초와 계속적으로 부각되고 있는 공해문제에 관심을 가진 선진국들에 의해 각광을 받게 되었고, 수소를 비롯한 일반적인 에너지의 저장 및 수송 등의 다양한 목적을 두고 개발 중이다[1-4].

제올라이트를 이용한 연료기체 저장은 제올라이트가 가진 기하학적으로 잘 발달된 분자차원의 통로(channel)구조와 이들 통로를 구성하는 기본요소이며 3차원적으로 반복된 공동(cavity)들을 연료기체 분자의 저장용기의 기본단위로 사용하는 것이다[5]. 이 방법은 kinetic diameter가 제올라이트의 통로 입구 직경 크기보다 약간 큰 연료기체 분자들을, 제올라이트가 가진 공동들의 창문(window) 구성원소와 이들에 배위하여 있는 양이온들의 열진동(thermal vibration) 및 열운동성(thermal mobility)을 이용하여, 공동속으로 고온 고압하에서 유입시킨 후 상온으로 냉각시켜 창문의 개폐를 제어함으로써 연료기체 분자들을 저장(encapsulation)시키고 재가열하거나 화학적인 방법으로 다시 창문을 열어 연료기체를 방출(decapsulation)시키는 것이다.

본 연구에서는 무공해 대체에너지[1, 2, 6, 7]인 수소와 천연가스의 주성분인 메탄의 제올라이트내의 저장특성 연구를 위하여, 수소 분자(Lennard-Jones' potential kinetic diameter =  $2.89 \text{ \AA}$ )와 메탄분자(kinetic diameter =  $3.9 \text{ \AA}$ )[8]의 이동을 효과적으로 제어할 수 있는 창문을 구조내에 가지고 있고 또한, 이 창문의 크기를 양이온들로서 쉽게 조절할 수 있으면서 내부 체적이 큰 제올라이트 A( $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_{12}\text{-A} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ )를 저장매체로 선정하였다. 제올라이트 A의 골격구조와 주 통로(main channel)에서 양이온들의 가능한 위치들이 제올라이트 A 결정체의 2차원 모형으로 Fig. 1에 도시되어 있다[9].

제올라이트 A가 가진 주 통로의 구성요소인  $\alpha$ -cage (large cavity)의 창문은 8-ring(16-membered ring,  $\text{Si}_4\text{-Al}_4\text{O}_8$ )이며, 이 창문에 Fig. 1에 제시된 바와 같이  $\text{Na}^+$

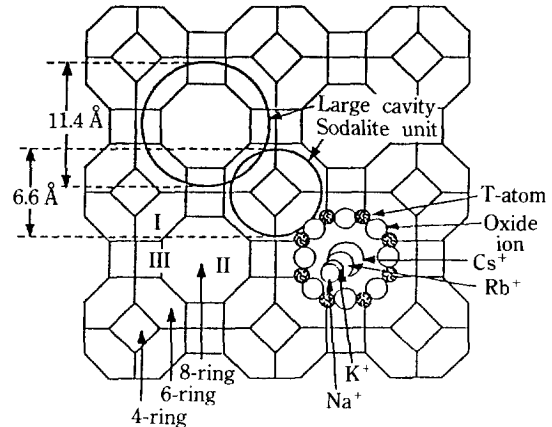


Fig. 1. Two dimensional diagram of framework, primary building units, cavities, cations sites(I, II, and III), and locations of monpositive blocking cations on site-II in synthetic zeolite A.

( $r=0.99 \text{ \AA}$ )[10] 이온이 위치하고 있을 경우( $\text{Na}_{12}\text{-A}$ ) 약  $4.2 \text{ \AA}$ 의 입구반경을 가져, kinetic diameter가  $2.89 \text{ \AA}$ 인 수소분자와  $3.9 \text{ \AA}$ 인 메탄분자는 자유로운 출입이 가능하다. 그러나 이 8-ring에 blocking 양이온으로 거대이온인  $\text{Cs}^+$ ( $r=1.67 \text{ \AA}$ )[10, 11] 이온을 이온교환법으로 도입시키면 상온에서는  $\text{Cs}^+$  이온이 8-ring의 중앙에 위치하여  $D_{4h}$ 의 대칭요소[12-16]를 가지므로 수소와 메탄의 출입이 불가능해진다. 그러나 고온에서는  $\text{Cs}^+$  이온과 8-ring의 열적운동성 및 진동성에 의한 창문의 열림[17, 18]으로 말미암아 수소의 출입이 가능케 된다.

이러한 8-ring은 제올라이트 A의 공간군(space group)  $\text{Pm}3\text{m}$ [9, 19] 단위세포당 3개가 존재하므로 단위세포당 3개의  $\text{Cs}^+$  이온으로( $\text{Cs}_3\text{Na}_9\text{-A}$ ) 주 통로의 구성요소인  $\alpha$ -cage를 막아 이들을 연료기체 저장의 기본단위로 이용할 수 있다. 또한 적은 통로(minor channel)의 구성요소인  $\beta$ -cage(sodalite-unit)는, 이 공동을 이루고 있는 6-ring(12-membered ring,  $\text{Si}_4\text{-Al}_4\text{O}_6$ )들이 이들에 배위되어 있는  $\text{Na}^+$  이온과 함께  $2.2 \text{ \AA}$ 의 입구반경을 가지므로, 연료기체 분자의 저장에 이용될 수 있다. 두 종류의 경쟁 양이온(competing cations)이 있는 제올라이트 A에서,  $\text{Cs}^+$  이온의 위치는 김 등[17, 18]의 X-선 회절을 이용한  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{10}\text{-A}$ ,  $\text{Cs}_{3.35}\text{Ag}_{8.65}\text{-A}$ ,  $\text{Cs}_{6.4}\text{Ag}_{4.6}\text{-A}$  등의 제올라이트 A 단결정 구조연구에서 알려져 있다.  $\text{Cs}_x\text{M}_{12-x}\text{-A}$  (where  $\text{M}$ =small monpositive cation)에서  $x$ 가 3

이내이면 도입된 모든  $\text{Cs}^+$  이온은 8-ring의 중앙에 위치한다.

본 연구에서는 blocking 양이온으로  $\text{Cs}^+$  이온 뿐만 아니라  $\text{Rb}^+$  ( $r=1.47 \text{ \AA}$ ) 및  $\text{K}^+$  ( $r=1.33 \text{ \AA}$ ) [10, 11] 이온들을 이온교환법으로 8-ring 및 6-ring에 도입시킨 제올라이트 A들을 제조하고, 이들 제올라이트들에 대한 수소 및 메탄기체 분자의 저장 및 방출(encapsulation & decapsulation) 특성을 압력, 온도 및 시간 등의 저장조건과 blocking 양이온의 종류 및 단위세포당 이들의 수에 따라 조사하였으며, 이들 연료기체 분자들의 제올라이트 공동내에서의 상태에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. Blocking 양이온을 가진 제올라이트의 제조

본 실험에 사용된 제올라이트는 Union Carbide(P.Q. Corp.) 사로부터 구입한 제올라이트 4A pellet(1/16")으로, 20%의 binder(kaolin)를 함유하고 있으나 이들 binder는 저장 및 방출 공정에서 화학변화를 일으키지 않고 단지 회석제[20]로 작용된다. 또한 pellet에 함유된 제올라이트 A 및 blocking 양이온 도입후의 제올라이트 A의 구조는 Charnell의 제올라이트 A 합성법[21]을 이용, 합성한 제올라이트 A 결정분말들의 x-ray diffraction pattern[22]과 비교 확인하였다.

$\text{Na}_{12}\text{-A}$  (Pm3m 공간군)의 단위세포당 존재하는 12개의  $\text{Na}^+$  이온[23] 중  $\alpha$ -cage의 blocking을 위해 필요한 수만개의  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{Cs}^+$  이온을 이온교환방법으로 도입시켰다.  $\text{Cs}_x\text{Na}_{12-x}\text{-A}$ 의 제조는 Fraenkel에 의해 보고된 이온교환 등온성(ion-exchange isotherm)[20]으로부터 실험조건을 찾았고,  $\text{Rb}_y\text{Na}_{12-y}\text{-A}$  및  $\text{K}_z\text{Na}_{12-z}\text{-A}$ 는  $\text{Rb}^+$ 와  $\text{Na}^+$  이온 그리고  $\text{K}^+$ 와  $\text{Na}^+$  이온을 가진 수용액으로부터 정적 이온교환(static ion-exchange)법으로 이온교환 등온선을 구한 다음 이를 이용하여 제조하였다.

각 이온의 이온교환은 5.0 g의 제올라이트 4A pellet을 냉각기가 달린 250 mL 둥근 플라스크에 담고, 25 mL의 양이온 수용액을 넣어 2시간 동안  $98^\circ\text{C}$ 에서 환류시킨 후 증류수로 세척하였다. 완전한 평형을 얻기 위해 위와 같은 공정을 6회 반복한 후 pellet을 세척한 여액에  $\text{Cl}^-$  이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하였다. 각 양이온 수용액은 0.4 N chloride salt 용액으로 이들 중 blocking 양이온인  $\text{M}^+$  ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{K}^+$ ) 이온의  $\text{Na}^+$  이온에 대한 mol%를 변화시켜 사용했고, 이온교환시킨 후 제올라이트에 도입된  $\text{M}^+$  이온의 농도를 XRF(x-ray fluorescence)를 이용하여 각 원소들의 특성 peak ( $\text{K}_\alpha$ 와  $\text{K}_\beta$ )로부터 정량적으로 분석하여 각 이온에 대한

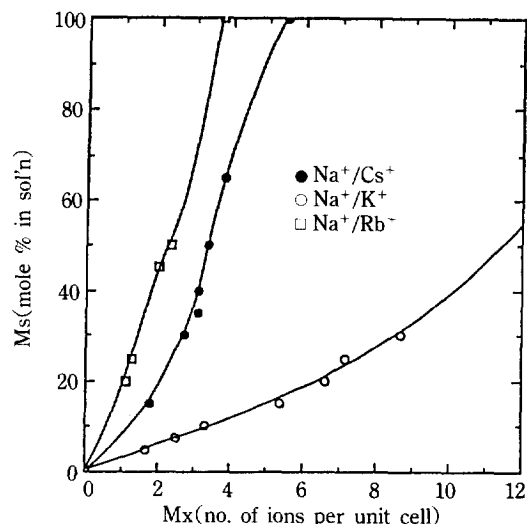


Fig. 2. Ion-exchange isotherms of zeolite A at  $98^\circ\text{C}$  with 0.4 N cationic solution. Ms represents molar ratio of the blocking cations to  $\text{Na}^+$  ions in the ion-exchange solution with two competing cations and Mx does the number of blocking cations introduced per unit cell of ion-exchanged zeolite A.

등온선을 얻었으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

얻어진 이온교환 등온선들로부터 원하는 조성의 제올라이트 A를 얻을 수 있는 이온교환 용액의 농도를 구하고 이들 용액으로 저장 및 방출 실험에 필요한  $\text{Cs}_x\text{Na}_{12-x}\text{-A}$  ( $x=1.0, 2.3, 2.5, 2.7, 3.1$  및  $3.7$ )와  $\text{Rb}_y\text{Na}_{12-y}\text{-A}$  ( $y=1.0, 1.5, 2.3$  및  $3.7$ ) 그리고  $\text{K}_z\text{Na}_{12-z}\text{-A}$  ( $z=1.7, 2.5, 3.3, 6.6$  및  $8.7$ ) 등의 제올라이트 4A를 위와 동일한 조건에서 이온교환법으로 제조하였다.

### 2-2. 연료기체의 저장 및 방출 실험

본 연구에 사용된 저장 및 방출 실험장치는 크게 고압부분과 고진공부분으로 구분되어지며, 이들은 서로 차단 및 연결되어 제올라이트의 진공탈수에 의한 활성화(activation) 및 연료기체의 저장과 방출 실험에 병행하여 사용되었다.

#### 2-2-1. 고압장치와 기체의 저장

고압장치에 사용한 모든 밸브 및 부품들은  $500^\circ\text{C}$ 와 1500 atm까지 사용 가능한 고온고압용으로 AE사(Autoclave Engineering Co.)의 제품을 구입해 조립하였으며, 저장 용기(encapsulation chamber)는 내부직경이 11 mm, 외부직경이 18 mm이며 길이가 40 cm인 Cone Closure Tubing Reactor를 사용하였다. 고압장치는 그 외에 700 atm까지 측정할 수 있는 고압측정계기, 연료기체 실린더와 관상전기로 및 이들의 온도조절기 등으로

구성되어 있다.

이온교환한 제올라이트를 적은 유리관(pyrex tube)에 넣고 이것을 다시 저장 용기에 넣은 다음 용기의 누출을 확인한 후 350°C에서  $10^{-3}$  Torr의 조건으로 10시간이상 진공탈수시켜 제올라이트에 수착(sorption)된 수분을 완전히 제거시켰다. 완전한 진공탈수 후 저장용기를 고진공부분과 차단하고  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 조절능력을 갖춘 광상전기로를 이용 일정온도( $T_E$ )로 조절하였다. 일정온도로 조정된 제올라이트에 고압의 연료기체를 실린더로부터 고압기체 조절장치를 이용 유입시키고, 압력측정장치와 저장용기를 포함한 부분을 다른 부분과 고립시켜 일정시간( $t_E$ ) 동안 유지시킨 후 압력( $P_E$ )을 측정하였다. 기체저장이 끝나면 고온 고압상태의 저장용기를 실온으로 냉각시키므로써 유입된 연료기체 분자들은 제올라이트의 공동내에 저장시켰다.

#### 2-2-2. 고진공 장치와 기체방출

고진공 장치는 고압부분과 연결되어 제올라이트의 활성화와 방출된 연료기체의 양을 일정부피의 용기속에서 증가하는 압력으로 측정하는 부분이며, 이는 진공펌프, 마노미터, Mcleod 진공측정장치 및 computer에 연결된 pressure transducer(OMEGA, PX176) 등을 고압부분과 공유하도록 연결되어 있다. 모든 고진공 장치는 고진공밸브와 pyrex로 만들어져 있다.

연료기체가 저장되어 실온으로 냉각된 제올라이트를 포함하고 있는 용기의 고압기체를 제거한 후, 용기를 고진공부분과 연결하여 실온에서 진공펌프를 이용  $10^{-3}$  Torr까지 감압시켜 물리적으로 흡착된 연료기체를 완전히 제거한다. 저장용기를 포함한 고압장치부피를 일정부피의 진공부분과 연결한 후 용기를 광상전기로로 일정온도(400°C)까지 다시 가열하여 제올라이트의 공동에서 방출되는 연료기체의 양을 volumetric method로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 저장 시간(encapsulation time, $t_E$ )에 대한 영향

제올라이트의 공동내에 저장된 연료기체의 양( $V_{gas}$ )은 저장온도( $T_E$ ) 및 저장시간( $t_E$ )과 밀접한 관계가 있다. 일정압력하에서 일정온도이상(제올라이트 공동들의 창문이 연료기체에 대한 개폐작용을 할 수 있는 온도이상)에서 충분히 긴 시간동안 저장하면 공동내부의 연료기체와 공동밖의 연료기체가 평형에 도달할 것이다. 시간( $t_E$ )와 온도( $T_E$ )의 영향을 보기 위해  $\text{Cs}_{2.7}\text{Na}_{0.3}\text{-A}$  제올라이트에 대해서 여러 온도에서 저장시간( $t_E$ )에 따른 저장된 연료기체량의 변화를 조사하였고 이 결과를 Fig.

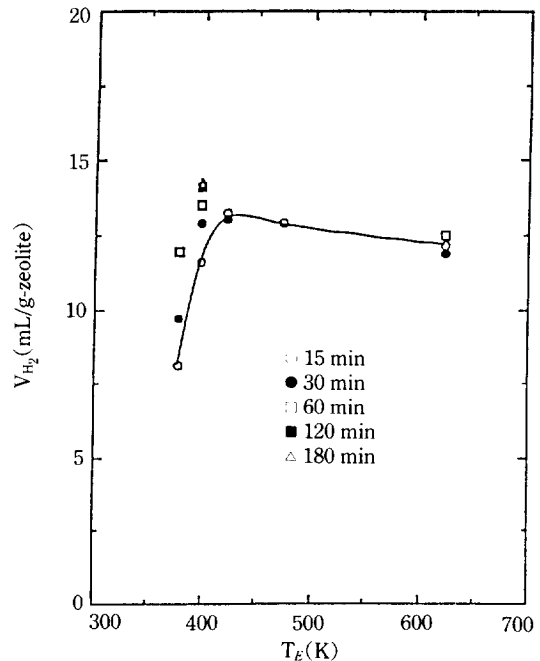


Fig. 3. Encapsulation time( $t_E$ ) dependence of  $V_{H_2}$  at various encapsulation temperature( $T_E$ ) for  $\text{Cs}_{2.7}\text{-A}$ .

3에 나타내었다. 373과 400 K 사이에서  $t_E$ 가 길어짐에 따라  $V_{H_2}$ 가 증가하나 400 K 이상에서는  $t_E$ 가 15분 이상인 경우  $V_{H_2}$ 에 차이를 보이지 않고 있다. 그것은 400 K 이하에서는 창문의 열림이 불충분하여 평형에 도달하는데 많은 시간이 소요되는 것으로 해석할 수 있고, 반면에 400 K 이상에서는 창문의 열림이 순조로와 저장 시간이 빨리 진행되는 것으로 설명할 수 있다. 또한 400 K 이상에서  $T_E$ 의 증가에 따라  $V_{H_2}$ 가 감소하는 추세를 보이고 있는 것은 저장에 이용되는 제올라이트 내부체적은 온도에 따라 거의 일정하고 압력도 80기압으로 일정하게 유지시켰으므로 제올라이트 내부체적에 저장되는 수소의 양을 표준조건(STP)으로 환산하면  $T_E$ 가 증가함에 따라 감소하기 때문이다. 제올라이트내 주 통로 및 이들에 위치한 blocking 양이온의 열진동은 온도가 증가함에 따라 크고 빨라지며 이로 인하여 수소의 통과는 온도가 증가함에 따라 쉬워진다. 즉, 온도가 증가함에 따라 수소가 제올라이트 구조 내부로 확산, 침투하는 속도가 빨라진다. 이것에 대한 자세한 해석은 김등[24]에 잘 제시되고 있다.

#### 3-2. 저장압력(encapsulation pressure, $P_E$ )의 영향

제올라이트 A에 존재하는 두 가지의 공동( $\alpha$  및  $\beta$ -cage)들은 각각 크기나 구성 창문 및 이들의 blocking

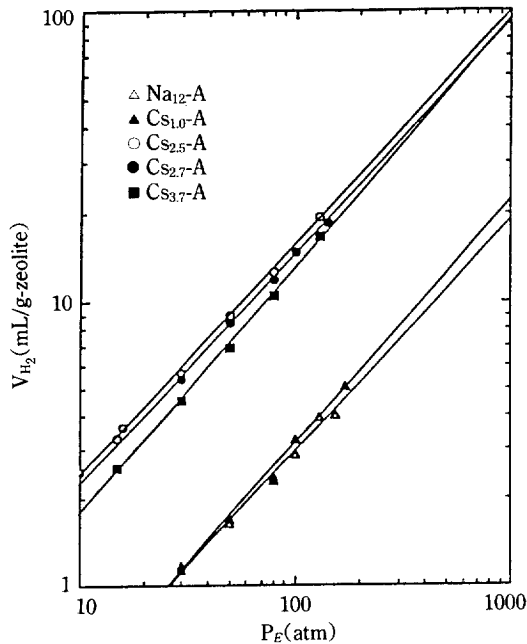


Fig. 4. Pressure dependence( $P_E$ , encapsulation pressure) of  $V_{H_2}$  for  $Na_{12}$ -A,  $Cs_{10}$ -A,  $Cs_{2.5}$ -A,  $Cs_{2.7}$ -A, and  $Cs_{3.7}$ -A at encapsulation conditions of 623 K( $T_E$ ) and 15 min( $t_E$ ).

양이온의 차이로 인해 연료기체 분자에 대한 저장특성의 차이를 나타낸다.  $Na_{12}$ -A에 존재하는  $\beta$ -cage는, 8개의 모든 주 창문(main window)들이  $Na^+$ 이온으로 막힌 6-ring으로 2.2 Å의 입구반경을 가져, 수소(2.89 Å)와 메탄분자(3.9 Å)에 대한 저장특성을 나타낸다. 반면에  $Na_{12}$ -A가 가진  $\alpha$ -cage는 주 창문인  $Na^+$ 이온을 가진 8-ring들이 4.2 Å의 입구반경을 가지므로 저장특성을 나타내지 않을 것이다. 그러나  $Cs_{3.7}Na_{9.3}$ -A인 경우  $Na_{12}$ -A와 같은  $\beta$ -cage와 더불어  $\alpha$ -cage 역시 8-ring에 배워진  $Cs^+$ 이온의 blocking작용으로 저장능력을 가진다. Fig. 4에는  $\beta$ -cage만이 저장능력을 가진  $Na_{12}$ -A와  $CsNa_{11}$ -A, 그리고  $\alpha$ - 및  $\beta$ -cage 모두가 저장능력을 가진  $Cs_{2.5}Na_{9.5}$ -A,  $Cs_{2.7}Na_{9.3}$ -A 및  $Cs_{3.7}Na_{8.3}$ -A 제올라이트들의 저장압력( $P_E$ )에 따른 수소의 저장능력을 나타내고 있다. 완전히 활성화된 각각의 제올라이트시료를 350°C에서 15분동안 각 압력조건에 따라 수소를 저장시킨 후 상온으로 냉각시키고, 다시 방출시켜 생성하는 수소의 양을 STP조건에서의 부피로 환산하여 저장능력( $\bar{V}_{H_2}$ )으로 표시하였다.

각 공동의 저장압력( $P_E$ )에 따른  $V_{H_2}$ 의 양은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 Freundlich 형[25]의 logarithmic scale( $V_{H_2} = aP^b$ :  $\log(V_{H_2}) = \log a + b \log P$ )에 잘 일치하며,

Table 1. Possible relationship between void fraction( $V_f$ , mL/g-zeolite) of the zeolite and the constants derived from Freundlich type isotherms

Zeolite	$a^d$	$b^d$	$R^b$	$V_f^c$	$100(a - V_f)/a$
$Na_{12}$ -A	0.0735	0.810	0.996	0.0405 <sup>d</sup>	42.4
$CsNa_{11}$ -A	0.0610	0.853	0.993	0.0405 <sup>d</sup>	33.6
$Cs_{2.5}Na_{9.5}$ -A	0.3819	0.804	0.999	0.2501 <sup>e</sup>	34.5
$Cs_{2.7}Na_{9.3}$ -A	0.3543 <sup>f</sup>	0.804	0.999	0.2501 <sup>e</sup>	29.4
$Cs_{3.7}Na_{8.3}$ -A	0.2459 <sup>g</sup>	0.860	0.999	0.222 <sup>h</sup>	9.72

<sup>a</sup> From least-square fitting with data in Fig. 4( $V_{H_2} = aP^b$ ).

<sup>b</sup> Regression coefficient.

<sup>c</sup> Calculated void fraction(mL/g-zeolite).

<sup>d</sup>  $(V_\beta/V_{uc})/D_{200} = (150 \text{ Å}^3/1861 \text{ Å}^3)/1.99$ , where  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$ ,  $V_{uc}$ , and  $D_{200}$  represent volume of  $\alpha$  and  $\beta$ -cage, unit cell, and density of zeolite A, respectively.

<sup>e</sup>  $\{(V_\alpha + V_\beta)/V_{uc}\}/D_{200} = \{(776 + 150)/1861\}/1.99$ .

<sup>f</sup> A value close to the crystallographically calculated void fraction.

<sup>g</sup> A value close to the void fraction reported in literatures.

<sup>h</sup>  $\{[0.7V_\alpha + 0.3(V_\alpha + V_\beta)]/V_{uc}\}/D_{200} = \{[0.7 \times 776 + 0.3 \times (776 + 150)]/1861\}/1.99$ .

이는 multilayer 흡착과 유사한 현상을 나타내는 것이다. Fig. 4에서 이들 직선들이 가진 특징은 모든 공동에 대해 유사한 기울기(b)를 보여주며(0.804-0.860) 이 값들은 제올라이트가 가진 구조에 대한 수소기체 분자의 특성으로 간주된다[20]. 그러나  $\alpha$ -와  $\beta$ -cage를 동시에 저장에 이용하는  $Cs_{2.5}Na_{9.5}$ -A 및  $Cs_{2.7}Na_{9.3}$ -A인 경우 a값이  $\beta$ -cage만을 이용하는  $Na_{12}$ -A 및  $CsNa_{11}$ -A보다 약 5.3 배의 값을 가진다. Table 1에 보다 상세한 이들 상수와 제올라이트 A의 내부체적과의 관계가 요약되어 있으며, 여기서  $(a - V_f)/a$ 의 값은 저장된 수소 중에 기체로서의 자유도(degree of freedom)를 잃어버린 수소의 분율이라 간주할 수 있다.

Table 1의 결과로 볼 때 저장된 수소기체의 자유도가  $Na_{12}$ -A에서  $CsNa_{11}$ -A로, 즉  $Cs^+$ 이온 한 개가 8-ring에 배워짐으로 해서 약 9% 감소한 다음(42.4%에서 33.6%)로, 8-ring이 거의 다 찰 때까지( $Cs_{2.7}Na_{9.3}$ -A) 큰 변화가 없다. 그러나 4번째  $Cs^+$ 이온이  $\beta$ -cage로 도입됨에 따라( $Cs_{3.7}Na_{8.3}$ -A) 운동에 제한을 받는 수소는 급격히 감소한다(9.7%). 이러한 현상은  $Cs^+$ 이온의 8-ring(Site II)에의 도입에 따른  $Cs^+$  및  $Na^+$ 이온으로 block된 다른 8-ring과  $Na^+$ 이온으로 block된 6-ring(Site I)의 창문 열림(window opening)에너지 장벽이 높아진 때문이라 생각된다. 이것은 운동성이  $Na^+$ 이온보다 적은  $Cs^+$ 이온의 도입으로 인한 6-ring 창문을 block하는  $Na^+$ 이온의 진동 및 운동성의 감소 때문이라 추측된다. 특히,  $\beta$ -cage에  $Cs^+$ 이온이 들어간 경우, 이들 sodalite의 주 창

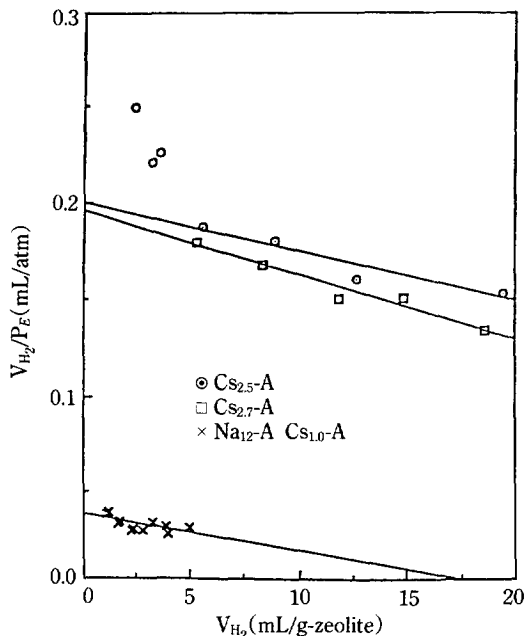


Fig. 5. Plots of  $V_{H_2}/P_E$  vs.  $V_{H_2}$  of modified van der Waals gas equation(see text) for  $Cs_{1.0}-A$ ,  $Cs_{2.5}-A$ ,  $Cs_{2.7}-A$ , and  $Na_{12}-A$ .

문에 위치한  $Na^+$  이온들의 급격한 진동 및 운동성의 감소를 초래한다.

그러나 저장된 수소기체를 단순히 압축된 기체상태로 가정하여 Van der Waals 상태방정식을 이용하면 저장된 수소의 부피와 압력의 관계는,

$$V_{H_2} = k(n/V_{200}) \quad (k = \text{비례상수}) \quad (1)$$

으로 가정하면,

$$[P + a(V_{H_2}/k)^2][1 - b(V_{H_2}/k)] = (V_{H_2}/k)RT \quad (2)$$

로 표현된다. 또한 수소와 같은 비극성 기체 분자인 경우 이들의 분자간 인력을 무시하면, (2)식은

$$P[1 - b(V_{H_2}/k)] = (V_{H_2}/k)RT \quad (3)$$

혹은,

$$V_{H_2}/P = k/RT - (b/RT)V_{H_2} \quad (4)$$

로 표현된다. Fig. 5에서와 같이  $V_{H_2}/P$ 와  $V_{H_2}$ 가 도시되었을 때 나타나는 직선성으로부터 제올라이트의 내부 체적은

$$V_{200} = k(n/V_{H_2}) \text{ or } k/V, \text{ where } V = V_{H_2}/n \quad (5)$$

의 방법으로 계산되어 질 수 있다[20]. 이 방법의 특징은

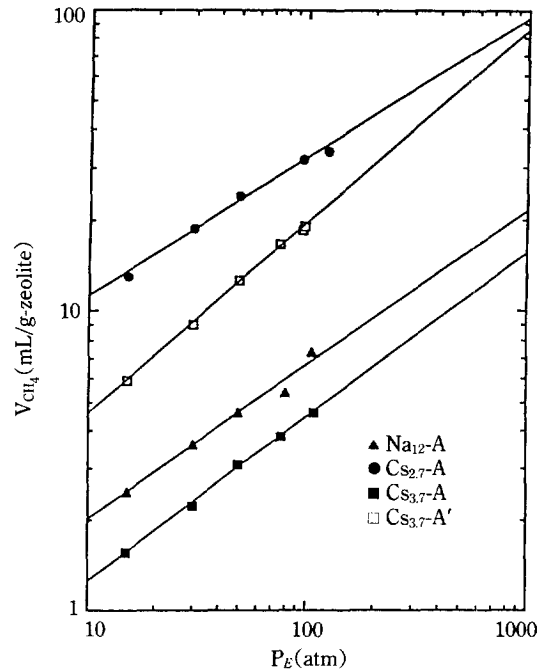


Fig. 6. Pressure( $P_E$ , encapsulation pressure) dependence of  $V_{CH_4}$  for  $Na_{12}-A$ ,  $Cs_{2.7}-A$ ,  $Cs_{3.7}-A$  at encapsulation conditions of 473 and 573 K(only for  $Cs_{3.7}-A'$ ) ( $T_E$ ) and 30 min( $t_E$ ).

Fig. 5에서 나타나듯이  $Cs_{2.5}Na_{9.5}-A$ 의 경우, 저압에서는 편차가 커진다. 이는 이 영역에서는 Van der Waals 기체 상태방정식이 적용되지 않음을 의미한다. 그러나 저압의 측정을 무시할 경우, 이들 직선으로부터 구한 절편에서 ( $k/RT$ ), 이들 제올라이트의 공간율(void fraction)을 구하면  $\alpha$ - 및  $\beta$ -cage 모두가 저장에 참여하는 경우는 0.456, 그리고  $\beta$ -cage만 이용되는 경우는 0.0806으로 실제 보고된 각각의 값인 0.25 및 0.0431[26] 보다 훨씬 큰 값을 보여준다. 이것은 이들 제올라이트들이 보고된 것보다 훨씬 큰 빈공간을 가지거나, 저장된 수소기체들은 순수한 기체상태가 아님을 시사한다.

그러나, 이들 공동들의 상대적인 저장능력(ratio of calculated void fraction,  $(V_\alpha + V_\beta)/V_\beta = 0.456/0.086$ )은 5.3으로 이들의 내부체적의 비( $V_\alpha + V_\beta$ )/ $V_\beta = 6.17$  및  $V_\alpha/V_\beta = 4.84$ [25]와 유관하며  $\alpha$ -cage가 월등히 큰 저장능력을 가짐을 알 수 있다.

메탄기체의 경우에는 수소에 비해 월등히 많은 저장량을 보여주며  $Cs^+$  이온의 수에 따라  $V_{CH_4}$ 에 많은 차이가 있었다. Fig. 6은 473 K( $T_E$ )에서 30분( $t_E$ ) 동안 저장한 경우 압력( $P_E$ )에 대한 메탄기체의  $V_{CH_4}$ 를 나타낸 것으로 수소와 마찬가지로  $\beta$ -cage만을 이용하는  $Na_{12}-A$ 보다  $\alpha$ -

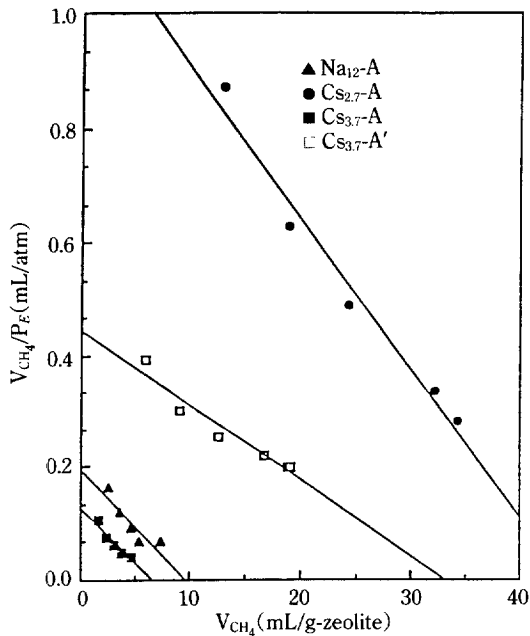


Fig. 7. Plots of  $V_{CH_4}/P_E$  vs.  $V_{CH_4}$  of modified van der Waals gas equation(see text) for Cs<sub>2.7</sub>-A, Cs<sub>3.7</sub>-A, Cs<sub>3.7</sub>-A', and Na<sub>12</sub>-A.

및  $\beta$ -cage를 이용하는 Cs<sub>2.7</sub>-A인 경우 훨씬 많은  $V_{CH_4}$ 를 나타내고 있다. Cs<sub>3.7</sub>-A일 경우  $P_E$ 에 따른  $V_{CH_4}$ 가 473 K에서는 Na<sub>12</sub>-A보다 더 적어 메탄이 수소보다 저장에 어려움을 가지나 573 K에서는 증가를 보여준다. 이는 473 K에서는 메탄기체에 대한 제올라이트의 창문 열림이 거의 일어나지 않았음을 의미하며, Cs<sub>3.7</sub>-A인 경우가 온도에서  $\beta$ -cage에의 저장에도 어려움이 있음을 의미한다. Fig. 6에서 기울기(a)의 값은 0.46-0.54로 수소보다 적은 값을 가지며 이것은 약 1 Å이나 큰 메탄의 제올라이트 통로속으로의 확산이 수소보다 어려움에 기인한다. 또한 573 K인 경우 기울기의 증가(0.63)를 나타내고 있다.

그리고 수소와 같이 메탄기체에 대해서도 제올라이트내의 기체상태를 알기 위하여 Van der Waals 상태 방정식을 적용시켜본 결과 이들의 직선성(Fig. 7)으로부터 구한 공간율은  $\alpha$ - 및  $\beta$ -cage가 모두 사용되는 Cs<sub>2.7</sub>-A인 경우에는 수소에 비해 월등히 큰 2.02(mL/g-zeolite)이며,  $\beta$ -cage만 사용되는 Na<sub>12</sub>-A인 경우는 0.4로 그 비는 5.05이다. 이것은 수소의 경우(5.3)와 유사한 값을 보여주며  $\alpha$ - 및  $\beta$ -cage의 상대적인 부피비와 연관함을 입증한다. 그러나 메탄의 경우 수소보다 훨씬 많은 저장량을 보이며, 이는 더 많은 분자의 저장된 메탄이 기체상태의 자유도를 잃어버린 것으로 메탄이 수소에

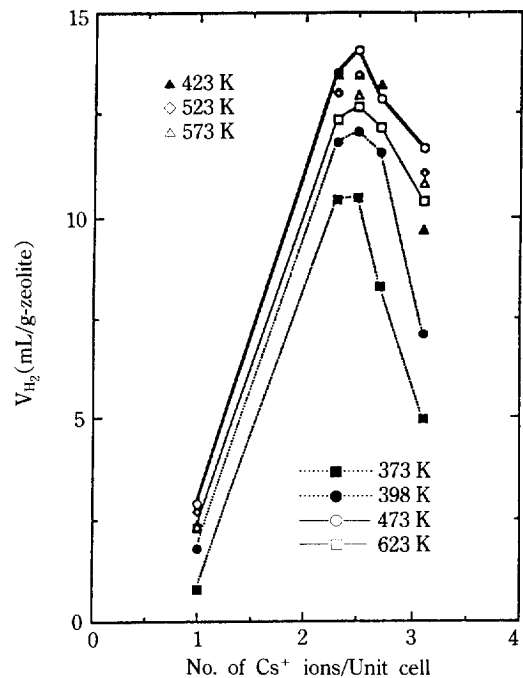


Fig. 8. Compositional dependence(x, where x is in Cs<sub>x</sub>-Na<sub>12-x</sub>-A) of  $V_{H_2}$  at various encapsulation temperature( $T_E$ ).

비해 액화가 용이하기 때문으로 사료된다.

### 3-3. Cs<sup>+</sup>이온의 수와 저장온도(encapsulation temperature, $T_E$ )에 대한 영향

Fig. 8은 Cs<sub>x</sub>Na<sub>12-x</sub>A 제올라이트에서 x가 1.0, 2.3, 2.5, 2.7 및 3.1(Cs-A)일 경우 이들의  $V_{H_2}$ 를  $T_E$ 와 x에 따라 도시한 것이다. 모든 실험은 80 atm( $P_E$ ), 15분( $t_E$ )의 저장조건에서 행하여졌다. Fig. 8에 의하면 x가 1.0인 경우에는  $\beta$ -cage만이 저장능을 가지나, x가 2.3인 경우에는 최고치를 보여주는 Cs<sub>2.5</sub>-A와 거의 가까운 수소충진량을 나타낸다. 이것은 비극성 및 극성분자들의 제올라이트 흡착연구[27-30]에서 이들의 흡착능에 나타나는 cut-off현상의 설명에 도움을 주는 percolation theory [31]에 의해, 이론적으로 제안된 8-ring의 jump에 대한 최적의 blocking 양이온 수로서, 제안된 2.3과 거의 일치한다.

또한 Fig. 8에 요약되어 있듯이  $\beta$ -cage만이 저장 능력을 가진 CsNa<sub>11</sub>-A를 제외한 모든 조성의 Cs-A 제올라이트는 423 K와 473 K 사이에서 수소의 충분한 확산속도와 제올라이트의 완전한 수소저장 현상을 보이며, 그보다 낮은 온도에서는 완전히 못한 창문 열림에 의한 수소의 느린 확산속도로 저장이 완결되지 않았음을 알

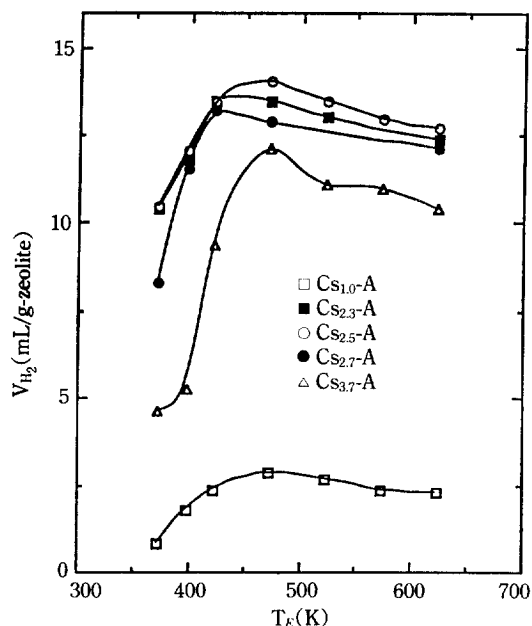


Fig. 9. Temperature dependence( $T_E$ , encapsulation temperature) of  $V_{H_2}$  with zeolites A containing various number of blocking cation,  $Cs^+$ .

수 있다.

그러나 단위세포당  $Cs^+$ 이온의 수가 2.5개 이상일 경우( $Cs_{2.7}$ -A와  $Cs_{3.1}$ -A)에는  $Cs^+$ 이온의 수가 증가함에 따라 저장되는 수소의 양이 감소함을 보여준다. 또한 이들 제올라이트는  $T_E$ 가 473 K 이하에서 저온에서 고온으로 온도가 올라감에 따라  $V_{H_2}$ 의 점진적인 증가를 보여주며  $Cs^+$ 이온이 증가함에 따라 온도감소에 의한  $V_{H_2}$ 의 급격한 감소를 보여준다. 이것은 첨가된  $Cs^+$ 이온에 의한 창문 열림을 위한 에너지 장벽의 증가나 수소 분자들이 과량의  $Cs^+$ 이온과의 충돌에 의한 확산속도의 감소와 관련한 것으로 보인다. 그러나 이러한 결과에 의한 총체적 확산속도의 감소가 수소충진량의 감소로 나타난다면  $Cs_{3.1}$ -A와  $Cs_{2.7}$ -A인 경우 473 K 이상의 고온에서  $V_{H_2}$ 의 극대값을 보여야 할 것이나, 고온에서 일정압력 조건을 유지하기 위해 저장용기내의 적어지는 수소량에 의한  $V_{H_2}$ 의 감소를 보여주고 있다.

또한 확산 및 창문 열림의 에너지장벽을 넘을 수 있는 충분한 고온에서도  $Cs_{2.7}$ -A 및  $Cs_{3.1}$ -A들이  $Cs_{2.5}$ -A경우보다 적은  $V_{H_2}$ 를 나타낸 것은, 이들 추가된  $Cs^+$ 이온에 의한 제올라이트 동공내의 유효체적의 감소에 의한 것과  $\beta$ -cage내의  $Cs^+$ 이온으로 인한 Site-III  $Na^+$ 이온의 열운동성과 진동의 감소로 Site-II  $Cs^+$ 이온을 가진 8-ring 창문 열림의 에너지장벽을 높이며, Site-I  $Na^+$ 이온의 진동감소에 영향을 주어  $\beta$ -cage가 저장능력을 잃기 때

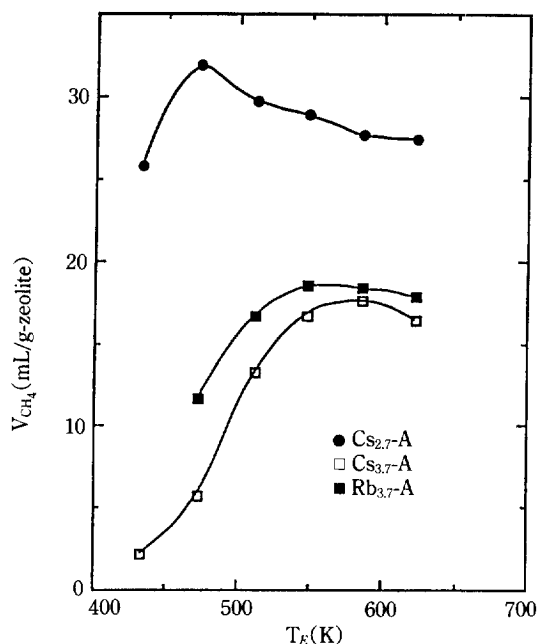


Fig. 10. Temperature dependence( $T_E$ , encapsulation temperature) of  $V_{CH_4}$  with zeolites A containing various number of blocking cation,  $Cs^+$  and  $Rb^+$ .

문이라고 생각된다.

Fig. 9는  $Cs^+$ 이온수가 다른 여러 제올라이트를 저장 온도에 따른  $V_{H_2}$ 의 양을 나타낸 것으로, 모든 제올라이트는 거의 473 K에서 최대의 수소충진량을 가지며 473 K 이상에서는 점차로 줄어든다. 이것으로 수소에 대한 제올라이트의 완전한 창문 열림은 423 K에서 473 K 사이에서 이루어진다는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 메탄에 대한 저장온도에 대한 영향으로  $Cs_{2.7}$ -A인 경우 473 K에서 최대의 저장능력을 가지나,  $Cs_{3.7}$ -A와  $Rb_{3.7}$ -A 제올라이트는 각각 573 K와 548 K에서 최대의 저장능력을 가진다. 그 이유는  $Cs^+$  및  $Rb^+$ 이온의 첨가에 따른 Site-III(Fig. 1 참조)  $Na^+$ 이온의 운동성의 변화로 설명된다.

제올라이트 A내에서  $Cs^+$ 이온의 위치는  $\alpha$ -cage의 창문이며 주 통로의 구성요소인 8-ring(Site-II)이며, 이 자리가 완전히 채워질 때까지( $3Cs^+$ ) 선택적으로 들어가고, 4번째인 경우  $\beta$ -cage에 들어간다[17, 18]. 그러나 이 4번째  $Cs^+$ 이온 역시 6-ring의 oxide-ion에 배위되어야 하기 때문에  $Na^+$ 이온을 가진 8개의 6-ring 중에 하나의  $Na^+$ 이온은 새로이  $\alpha$ -cage에 유입된  $Cs^+$ 이온과 치환이 되어야 한다. x가 3보다 적은  $Cs_xNa_{12-x}$ -A 단위 세포에서 Site-III에 위치한  $Na^+$ 이온의 열운동성은  $\alpha$ -cage내의 고른 전하분포 및 양이온간의 반발때문에



Site-I  $\text{Na}^+$  이온이나 Site-II  $\text{Cs}^+$  및  $\text{Na}^+$  이온들의 운동성을 동반한다. 이들중  $\text{D}_{4h}$ 의 대칭요소를 가지며 8-ring의 중앙에 위치한 거대이온인  $\text{Cs}^+$  이온의 운동성은 Site-I이나 Site-III의  $\text{Na}^+$  이온들이 가지는 운동성보다 상당히 적을 것이며 8-ring평면에 벗어날 정도의 증가된 진동성을 가질 것이다. 그러므로 고온에서 Site-III  $\text{Na}^+$  이온의  $\alpha$ -cage내에서의 운동성의 증가는, Site-I  $\text{Na}^+$  이온의 열진동과 운동성을 증가시킬 뿐 아니라 Site-II  $\text{Cs}^+$  이온과의 접근에 의한 반발력때문에 수소나 메탄기체의 이동을 위한 8-ring의 열림에 필요한 에너지 장벽이 낮아져, 낮은 온도( $T_E$ )에서도 저장이 가능하다.

그러나 이들 Site-I  $\text{Na}^+$  이온들의 운동성은 Site-II  $\text{Cs}^+$  이온의 수가 증가하면 감소되므로, 8-ring의 열림에 필요한 에너지장벽이 높아진다. 그리고  $\text{Cs}_{3.7}\text{-A}$  및  $\text{Rb}_{3.7}\text{-A}$ 의 경우 473 K에서 확산속도 및  $V_{\text{CH}_4}$ 의 급격한 감소는 4번째 거대 이온( $\text{Cs}^+$ 와  $\text{Rb}^+$ )의  $\beta$ -cage의 유입에 따른 유효부피 감소와 이 이온의  $\beta$ -cage내 존재로 인한 Site-II  $\text{Na}^+$  이온의 진동 및 운동성의 감소, 그리고 이로 인한 Site-III  $\text{Na}^+$  및 Site-II  $\text{Cs}^+$  이온의 진동 및 운동성의 감소가,  $\alpha$ - 및  $\beta$ -cage의 저장능을 감소시킨 때문이다. 이로 인해  $\text{Cs}_{3.7}\text{-A}$  및  $\text{Rb}_{3.7}\text{-A}$ 의 경우 높은 창문 열림 에너지를 필요로 해 530 K와 580 K 사이에서 완전한 창문 열림이 일어난다.

### 3-4. Blocking 양이온종에 의한 영향

Blocking 양이온으로  $\text{Cs}^+$  이온을 가진 제올라이트 A와는 달리  $\text{Rb}^+$  및  $\text{K}^+$  이온을 가진 제올라이트( $\text{Rb-A}$  및  $\text{K-A}$ )로써, 연료기체 분자에 대해 8-ring 창문을 효과적으로 block할 수 있다면, 이들의 적은 이온크기로 인해 유효체적이 증가하여 더 많은 연료기체 충전량을 보여줄 것으로 예상된다. 그러나 수소저장실험에서  $\text{Rb-A}$  및  $\text{K-A}$ 를 사용한 결과는  $\beta$ -cage만이 사용 가능한  $\text{Na-A}$ 와 유사한 저장능력을 나타내었으며, 이것은  $\text{Rb}^+$  또는  $\text{K}^+$  양이온을 가진 8-ring을 통한 수소기체 분자의 이동이 용이하여  $\text{Rb-A}$  및  $\text{K-A}$ 의  $\alpha$ -cage에 충전된 수소기체의 출입을 효과적으로 제어할 수 없음을 의미하고 있다. 메탄기체의  $\text{K-A}$  제올라이트를 이용한 실험에서는  $\alpha$ -cage에 저장된 메탄기체가 상온에서도 방출됨을 확인하였고,  $\text{Rb-A}$  제올라이트의 경우에는 메탄기체가 상온에서  $\alpha$ -cage로부터 방출되지 않음을 확인하였다. 그러므로, 메탄기체는  $\text{Cs-A}$ 와  $\text{Rb-A}$ 를 사용하여 저장할 수 있음이 확인되었다.

## 4. 결 론

지금까지의 실험에서  $\text{Cs}^+$  이온을 가진 제올라이트 A가 통로와  $\alpha$ -cage를 이루는 8-ring을 가장 효율적으로 개폐하여 수소와 메탄기체를 저장하는데 있어 최적의 제올라이트임을 밝혔으며,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{K}^+$  이온으로 block된  $\alpha$ -cage는 상온에서 수소를 통과시키나 메탄기체에 대해서는  $\text{Cs-A}$ 와  $\text{Rb-A}$ 의 사용이 가능함을 알았다. 그리고 저장된 수소와 메탄기체의 양은 저장압력에 비례하고 저장된 수소와 메탄기체는 제올라이트의 공동들이 가진 제한된 부피에서 자유도의 감소로 인한 순수 기체상태가 아님을 확인하였다. 또한 수소와 메탄기체에 대한 제올라이트의 창문 열림 온도가  $\text{Cs}^+$  이온의 수가 3개 이상일 때는 크게 차이가 남을 확인하였으며, 메탄기체에 대한 제올라이트의 창문 열림의 온도가 높아지는 것은 Site-I의  $\text{Cs}^+$  이온으로 인한 Site-III  $\text{Na}^+$  이온의 열진동과 운동성의 감소로 Site-II  $\text{Cs}^+$  이온을 가진 8-ring 창문 개폐에너지가 높아진 때문이라 생각된다. 그리고  $\text{Cs}_x\text{Na}_{12-x}\text{-A}$  제올라이트에서  $3.0 > x > 2.3$  경우에는  $\alpha$ -cage가  $\beta$ -cage보다 약 5배(수소와 메탄에 대해 각각 5.3과 5.0)의 저장능력을 보였으며  $x > 3.0$ 에서는  $\beta$ -cage의  $\text{Cs}^+$  이온의 존재로 인해 수소분자의 확산속도가 감소되고 유효체적이 줄어 저장능력이 감소함을 알았다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의한 1989년 도 목적기초연구 수행결과와 일부입니다. 당 재단에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

- $x$  :  $x$  in  $\text{M}_x\text{Na}_{12-x}\text{Si}_{12}\text{Al}_2\text{O}_{48}$
- $P_E$  : encapsulation pressure [atm]
- $T_E$  : encapsulation temperature [K]
- $t_E$  : encapsulation time [min]
- $V_{\text{H}_2}$  : volume(mL) of encapsulated  $\text{H}_2$  at STP/g-zeolite
- $V_{\text{CH}_4}$  : volume(mL) of encapsulated  $\text{CH}_4$  at STP/g-zeolite

## REFERENCES

1. Fraenkel, D.: *CHEMTECH.*, **1**, 60(1981).
2. Boekris: *J. O. M. Sci.*, **176**, 1323(1976).
3. Schoepel, R. J.: *CHEMTECH.*, **2**, 476(1972).
4. Hoffman, K. C., Reilly, J. J., Salazano, F. J., Waide, C. H., Wiswall, R. H. and Winsche, W. E.: *Internat.*

- J. Hydrogen Energy*, **1**, 133(1976)
5. Sensny, W. J. and Shaffer, L. H.: U. S. Pat., 2950972 (1960).
6. Veziroglu, T. N.: "Hydrogen Energy", Plenum Press, New York, N. Y.(1975).
7. 김연상, 조춘구: "수소와 대체에너지", 숭실대학 출판부, 서울(1989).
8. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieve", Wiley, New York. pp.634-641(1974).
9. Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **76**, 2601(1972).
10. "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Co., Cleveland, O. H., 64th Ed., pp. F-187 (1983).
11. Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **B25**, 925(1969).
12. Heo, N. H., Dejsupa, C. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **91**, 3943(1987).
13. Heo, N. H. and Seff, K.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1225(1987).
14. Heo, N. H. and Seff, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7986(1987).
15. Heo, N. H. and Seff, K.: *J. Am. Chem. Soc. Symposium Ser.*, **368**, 177(1988).
16. Heo, N. H., Dejsupa, C. and Seff, K.: *Zeolites*, **9**, 46(1989).
17. Kim, Y., Han, Y. W. and Heo, N. H.: *J. Sci., Pusan National University*, **45**, 69(1988).
18. Kim, Y. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5593 (1988).
19. Seff, K. and Mellum, M. D.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 3560(1988).
20. Fraenkel, D., Lazar, R. and Shabtai, J.: "Alternative Energy Source", Hemisphere Publishing Corp., Washington D. C., p. 3771(1978).
21. Charnell, J. F.: *J. Crystal Growth*, **8**, 192(1971).
22. Roland Von Ballmos: "Collection of Simulated XRD Powder Pattern for Zeolite", Butterworth Scientific Ltd., Princeton, N.J.(1984).
23. Subramanian, V. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **81**, 2249(1977).
24. Kim, D. H., Heo, N. H. and Kim, J. T.: to be published.
25. Barrer, R. M.: "Zeolite and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves", Academic Press, London, p. 140(1978).
26. Reference 8, p. 133.
27. Rees, L. V. C. and Berry, T.: Proc. Conf. Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London, p. 149(1968).
28. Quig, A. and Rees, L. V. C.: *J. C. S. Faraday I*, **72**, 771(1976).
29. Yusa, A., Ohgushi, T. and Takaishi, T.: *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1233(1977).
30. Ohgushi, T., Yusa, A. and Takaishi, T.: *J. C. S. Faraday I*, **73**, 613(1977).
31. Hammersley, J. M.: "Methods in Computational Physics", Academic Press: New York, Vol. 1, p. 281 (1963).