

## 이온교환한 제올라이트 A의 연료기체 분자 저장 특성

### III. A-zeolite의 8원환 window상에서의 CO 흡착이론

이종렬\* · 허남호 · 김동현\*\* · 김종택

경북대학교 공업화학과(\*\*화학공학과)

\*산업과학기술연구소

(1992년 6월 23일 접수, 1992년 10월 16일 채택)

## Fuel Gas Encapsulation in Ion-exchanged Zeolite-A

### III. CO Adsorption on the 8-Membered Ring Window

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

Department of Industrial Chem. (\*\*Dept. of Chem. Eng.), Kyungpook National Univ.

\*Research Inst. of Sci. and Tech.

(Received 23 June 1992; accepted 16 October 1992)

## 요 약

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  그리고  $\text{Ca}^{2+}$ 로 포화되어진 A-zeolite의 8원환에 CO가 흡착되어지는 과정에서 일어나는 atomic 전하와 결합차수 그리고 안정화 에너지들을 CNDO/2 M.O. 방법으로 계산하였다. 8원환 평면 내에서  $\text{Na}^+$  이온과  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 배치는 중요한 의미를 지닌다. 양이온에 흡착되어진 CO분자들의 이면각들은  $\text{Na}^+$ -A에서  $75^\circ$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ -A에서  $62.7^\circ$ ,  $\text{K}^+$ -A에서  $48.5^\circ$  그리고  $\text{Ca}^{2+}$ -A에서  $89^\circ$ 였다.  $\text{Na}^+$ -A에서 CO의 흡착과정은 2단계 접근으로써 이루어지고, 양이온과의 공유 결합에 의해 가장 높은 흡착 에너지를 나타낸다. 양이온에 대한 CO흡착 에너지들은  $\text{Na}^+$ -A >  $\text{Mg}^{2+}$ -A >  $\text{K}^+$ -A >  $\text{Ca}^{2+}$ -A와 같은 순서로 감소한다.

**Abstract**—Atomic charges, bond order, stabilization energies of 8-membered ring window structures on  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  saturated A-zeolites, in the course of CO adsorption process, have been calculated by CNDO/2 MO method. Localization of  $\text{Na}^+$  ion and  $\text{Mg}^{2+}$  ion within the 8-membered ring plane was calculated. Dihedral angles of CO molecules adsorbed on the cations were  $75^\circ$  for  $\text{Na}^+$ -A,  $62.7^\circ$  for  $\text{Mg}^{2+}$ -A,  $48.5^\circ$  for  $\text{K}^+$ -A and  $89^\circ$  for  $\text{Ca}^{2+}$ -A. Adsorption process of CO on the  $\text{Na}^+$ -A was performed by two step approach and the indicated highest adsorption energy due to the covalent bond with the cation. Adsorption energies of CO on the cation were in the decreasing order;  $\text{Na}^+$ -A >  $\text{Mg}^{2+}$ -A >  $\text{K}^+$ -A >  $\text{Ca}^{2+}$ -A.

## 1. 서 론

CO의 zeolite표면에서의 흡착이론은 촉매 반응 메카니즘 연구에 있어서 매우 중요한 위치를 차지해 왔다.

본인들은 zeolite의 극히 적은 부위에 지나지 않는 silicate와 alumina의 dimer model에 대한 CO흡착을

CNDO/2 분자궤도론적으로 계산하여 그 결과를 보고한 [1] 바 있다.

그 결과 CO는 silicate표면의 Si-OH와 그리고 zeolite에 포화된 양이온 site에 흡착함을 밝혔으며, 특히 OH site에서의 흡착열은 12 Kcal/mol 정도였고, 거리는  $2.64 \text{ \AA}$ 이었다. 그에 비해서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  등의 양이온

과의 상호작용에 의한 결합 에너지는 1.55-3.1 Kcal/mole 정도였으며, 흡착안정화 에너지는  $H^+$ 의 경우 18.3 Kcal/mol,  $Li^+$ 의 경우 120.6 Kcal/mol,  $Na^+$ 의 경우 26.5 Kcal/mol이었다. 그러나 이 model은 zeolite의 구조 특성과 무관하여 이론에 문제가 제기되었었다.

그 이후 X, Y zeolite의 site II에 해당하는 6원환과 양이온 종류에 대한 CO의 상호작용을 분자궤도론적으로 계산하여 보고한[2, 3] 바 있다.

Hexagonal model에 대한 계산방법은 X, Y구조의 6원환의 Beran[4-6]의 model을 이용하였으며, 1가 및 2가 양이온에 대해서 흡착 에너지를 계산한 바 있다. 이 때 CO분자를 포함하여 27개 원자에 대한 계산을 P. C. 286으로 어려움없이 시행할 수 있었다.

그러나 zeolite-A의 특징적인 window인 8원환에 관한 CNDO/2계산은 아무도 시행한 바가 없으며, 거대한 8원환 골격구조에 대한 계산을 시도하여 결합의 크기, 양이온 및 CO분자 결합 방향 등에 대해 연구, 보고한 바가 없다.

이 연구는 51개 원자구조물인 8원환 window에 대한 흡착을 양자화학적으로 시도해 보았다.

## 2. 실험과 계산

CNDO/2계산은 A-zeolite의  $\alpha$ -cage의 8원환을 나타내는  $T_8O_8(OH)_{16}$ 의 48개의 원자와 양이온 X, 그리고 흡착되는 CO분자에 대해서 계산하였다. 사용한 COORD program은 QCPE No. 261과 No. 226을 80개 원자까지 계산 가능하도록 확장시킨 것을 사용하였다. 사용한 P. C.는 386-AT로써 8 mega RAM과 103 mega memory 용량을 갖춘 것이었다. 기타 계산조건은 이전 보고[3]와 동일하다. 8원환의 골격구조와 원자번호는 Fig. 1과 같다.

Window내부에 49번 원자, 즉 양이온이 자리하게 되며 흡착기체분자 CO의 C가 50번, O가 51번 원자가 된다.

그리고 원자간 거리와 결합각은 X-Ray data[7]를 이용하였다. 즉 8원환의 골격구조는 4개의 Al과 4개의 Si, 그리고 4개의  $O_1$ 형 산소와 4개의  $O_2$ 형 산소로 되어 있다.  $O_1$ 산소원자는 4, 8, 12, 16번 원자이며,  $O_2$ 산소원자는 6, 10, 14, 18번 원자이다. Al- $O_1$ -Si는  $146.4^\circ$ , Al- $O_2$ -Si는  $157.1^\circ$ 이다. O-H의 산소를  $O_3$ 라 하면  $O_3$ -T(Al, Si)- $O_1$ 이  $112^\circ$ 이고,  $O_3$ -T(Al, Si)- $O_2$ 는  $107.3^\circ$ ,  $O_3$ -T(Al, Si)- $O_3$ 는  $111.2^\circ$ 이다. 그리고 결합길이는 T- $O_1$ 이 1.653 Å, T- $O_2$ 가 1.661 Å, T- $O_3$ 가 1.676 Å이었다.

그리고 CO의 흡착 에너지는 CO가 무한대 거리에 있을 때와 8원환 window에 접근했을 때의 total 에너지의 차로부터 계산하여 얻었다.

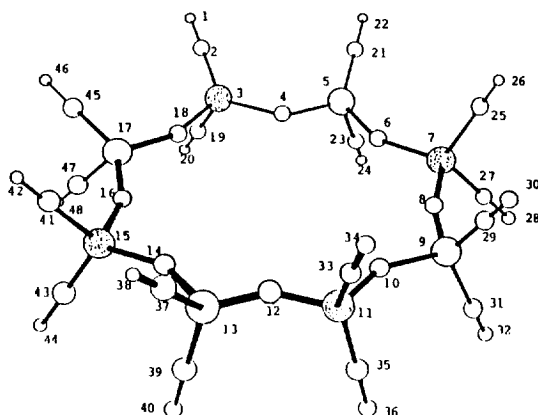


Fig. 1. Schematic diagram of 8-member window model for the  $\alpha$ -cage of A-zeolite.

기체의 흡착 에너지는 B.E.T.장치를 이용하였으며, 25  $^\circ C$ 에서 50  $^\circ C$  사이의 흡착량을 측정하여 그 기율기로부터 흡착 에너지를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 전하 밀도

Total 에너지가 가장 낮은 값이 되도록 양이온의 위치와 CO분자의 위치, 그리고 CO분자의 배향을 변화시켰을 때 얻어진 각 원자의 전하 밀도는 Table 1과 같다.

Table 1에 의하면 49번 원자인 양이온의 전하가  $Na^+$ -A는 0.5158인데 비해  $K^+$ -A는 0.1279로서 potassium이 sodium보다 강한 결합을 일으켜 zeolite골격으로부터 전하이동(electron transfer)이 심하게 일어나고 있음을 알 수 있다.  $Ca^{2+}$ -A 역시 1.0458로써  $Mg^{2+}$ -A의 1.240보다 훨씬 심한 전하이동을 확인할 수 있다.

CO분자가 접근하였을 때  $Na^+$ -A는 0.452로 (+)전하가 감소하였고,  $K^+$ -A는 0.13으로 (+)전하가 오히려 증가하고 있다. 그러나  $Ca^{2+}$ -A와  $Mg^{2+}$ -A의 경우는 각각 1.0379와 1.1567로서 CO로 인하여 더욱 (+)전하가 감소하고 있으며, 이것은 양이온의 전기 음성도에 비례하여 감소하고 있다.

Al과 Si의 atomic 전하가 1.25-1.34부근이었으나 역시 양이온과 CO흡착으로 인하여 심하게 흔들리고 있음을 알 수 있다. Table 3에서 보면 양이온의 포화(saturation)에 의하여 Al은 (+)전하가 다소 감소하고 Si는 일반적으로 증가하고 있다. 이것은 양이온이 골격 산소와 결합할 때 전자의 이동이 양이온쪽으로 일어나고 있음을 보여주고 있다. 다시 말하면 이와 같은 증가현

Table 1. Atomic charges,  $q$ , for interaction of CO molecules with the model cluster I

	I	INa	INaCO	IMg	IMgCO		I	IK	IKCO	ICa	ICaCO
q( 1)	-.0197	-.0097	-.0112	-.0017	-.0019	q( 1)	-.0197	-.0036	-.0051	-.0032	-.0039
q( 2)	-.5747	-.5654	-.5596	-.5295	-.5338	q( 2)	-.5747	-.5646	-.5581	-.5474	-.5447
q( 3)	1.3365	1.3175	1.3287	1.2931	1.2967	q( 3)	1.3365	1.3304	1.3409	1.3148	1.3221
q( 4)	-.6882	-.7029	-.7089	-.7805	-.7370	q( 4)	-.6882	-.6684	-.6757	-.7111	-.7063
q( 5)	1.2581	1.2956	1.2866	1.3313	1.3159	q( 5)	1.2581	1.3214	1.3164	1.3364	1.3208
q( 6)	-.7054	-.6932	-.7097	-.6650	-.7171	q( 6)	-.7054	-.6718	-.6920	-.7042	-.7182
q( 7)	1.3346	1.3199	1.3340	1.3004	1.3111	q( 7)	1.3346	1.3276	1.3393	1.3105	1.3183
q( 8)	-.6892	-.6966	-.7007	-.7402	-.7356	q( 8)	-.6892	-.6778	-.6753	-.7224	-.7040
q( 9)	1.2550	1.2908	1.2812	1.3031	1.2912	q( 9)	1.2550	1.3219	1.3122	1.3337	1.3151
q(10)	-.7040	-.6985	-.7269	-.6890	-.7329	q(10)	-.7040	-.6641	-.6860	-.6948	-.7235
q(11)	1.3353	1.3155	1.3672	1.3052	1.3166	q(11)	1.3353	1.3276	1.3401	1.3104	1.3240
q(12)	-.6893	-.6874	-.5881	-.7174	-.7308	q(12)	-.6893	-.6770	-.6781	-.7270	-.7166
q(13)	1.2557	1.3143	1.3993	1.3100	1.2917	q(13)	1.2557	1.3234	1.3133	1.3336	1.3147
q(14)	-.7040	-.7063	-.7000	-.7055	-.7368	q(14)	-.7040	-.6635	-.6883	-.6907	-.7097
q(15)	1.3358	1.3100	1.3265	1.2927	1.3021	q(15)	1.3358	1.3275	1.3399	1.3109	1.3196
q(16)	-.6882	-.7150	-.7038	-.7162	-.7029	q(16)	-.6882	-.6665	-.6747	-.7134	-.7091
q(17)	1.2513	1.3109	1.2991	1.3319	1.3110	q(17)	1.2513	1.3196	1.3077	1.3268	1.3101
q(18)	-.7067	-.6900	-.6968	-.7783	-.7570	q(18)	-.7067	-.6847	-.6935	-.7178	-.7186
q(19)	-.5687	-.5616	-.5562	-.5387	-.5426	q(19)	-.5687	-.5604	-.5558	-.5531	-.5512
q(20)	-.0227	-.0089	-.0093	-.0160	-.0148	q(20)	-.0227	-.0041	-.0037	-.0099	-.0103
q(21)	-.5238	-.5267	-.5171	-.5054	-.5011	q(21)	-.5238	-.5224	-.5123	-.5091	-.5034
q(22)	.0185	.0402	.0359	.0705	.0649	q(22)	.0185	.0449	.0410	.0616	.0584
q(23)	-.5229	-.5262	-.5173	-.5054	-.4998	q(23)	-.5229	-.5220	-.5119	-.5089	-.5030
q(24)	.0186	.0402	.0358	.0706	.0653	q(24)	.0186	.0450	.0411	.0617	.0586
q(25)	-.5698	-.5695	-.5648	-.5611	-.5594	q(25)	-.5698	-.5621	-.5567	-.5540	-.5527
q(26)	-.0246	-.0127	-.0117	.0086	.0084	q(26)	-.0246	-.0062	-.0055	.0081	.0090
q(27)	-.5697	-.5694	-.5658	-.5612	-.5575	q(27)	-.5697	-.5621	-.5567	-.5540	-.5525
q(28)	-.0246	-.0127	-.0122	.0086	.0090	q(28)	-.0246	-.0062	-.0055	.0081	.0090
q(29)	-.5242	-.5257	-.5144	-.5181	-.5104	q(29)	-.5242	-.5233	-.4905	-.5092	-.5037
q(30)	.0193	.0384	.0349	.0586	.0553	q(30)	.0193	.0456	.0731	.0636	.0606
q(31)	-.5241	-.5257	-.5183	-.5181	-.5066	q(31)	-.5241	-.5233	-.5115	-.5092	-.5029
q(32)	.0193	.0383	.0327	.0586	.0552	q(32)	.0193	.0456	.0438	.0636	.0602
q(33)	-.5697	-.5640	-.5575	-.5620	-.5640	q(33)	-.5697	-.5622	-.5579	-.5539	-.5364
q(34)	-.0243	-.0113	-.0152	.0022	.0034	q(34)	-.0243	-.0059	-.0039	.0095	.0254
q(35)	-.5697	-.5640	-.5629	-.5620	-.5566	q(35)	-.5697	-.5622	-.5582	-.5539	-.5502
q(36)	-.0243	-.0113	-.0119	.0022	.0046	q(36)	-.0243	-.0059	-.0040	.0095	.0119
q(37)	-.5241	-.5161	-.4894	-.5122	-.5070	q(37)	-.5241	-.5231	-.5130	-.5100	-.5053
q(38)	.0195	.0468	.0538	.0584	.0543	q(38)	.0195	.0461	.0424	.0643	.0622
q(39)	-.5241	-.5161	-.5101	-.5122	-.5046	q(39)	-.5241	-.5231	-.5134	-.5100	-.5041
q(40)	.0195	.0468	.0588	.0584	.0542	q(40)	.0195	.0461	.0423	.0643	.0617
q(41)	-.5696	-.5576	-.5555	-.5520	-.5519	q(41)	-.5696	-.5627	-.5572	-.5562	-.5537
q(42)	-.0242	-.0018	.0031	.0066	.0063	q(42)	-.0242	-.0054	-.0046	.0093	.0104
q(43)	-.5695	-.5576	-.5586	-.5520	-.5507	q(43)	-.5695	-.5627	-.5573	-.5562	-.5534
q(44)	-.0241	-.0018	.0031	.0066	.0064	q(44)	-.0241	-.0054	-.0047	.0093	.0104
q(45)	-.5236	-.5173	-.5115	-.4911	-.4946	q(45)	-.5236	-.5206	-.5127	-.5080	-.5047
q(46)	.0190	.0495	.0475	.0660	.0639	q(46)	.0190	.0441	.0410	.0603	.0583
q(47)	-.5234	-.5172	-.5126	-.4911	-.4935	q(47)	-.5234	-.5205	-.5126	-.5080	-.5044
q(48)	.0188	.0495	.0474	.0663	.0643	q(48)	.0188	.0441	.0410	.0606	.0585
q(49)	-	.5158	.4520	1.2400	1.1567	q(49)	-	.1279	.1301	1.0456	1.0379
q(50)	-	-	-.0059	-	.1643	q(50)	-	-	.0973	-	.1305
q(51)	-	-	-.2435	-	-.0019	q(51)	-	-	-.1661	-	-.1418

Table 2. Bond orders,  $p$ , for interaction of CO molecules with the model cluster I

	I	INa	INaCO	IMg	IMgCO	IK	IKCO	ICa	ICaCO
q(3-2)	.6059	.6250	.6310	.6763	.6698	.6140	.6202	.6461	.6484
q(3-18)	.6450	.5900	.5627	.5658	.5634	.6176	.6042	.5980	.5872
q(3-4)	.6431	.6633	.6622	.5763	.5879	.6154	.6016	.5888	.5844
q(5-4)	1.0084	.9755	.9670	.8733	.8921	.9633	.9588	.9407	.9414
q(5-21)	.6810	.6927	.7042	.7454	.7461	.6949	.7031	.7305	.7345
q(5-6)	1.0156	1.0161	1.0088	1.0048	.9882	.9730	.9621	.9426	.9382
q(7-6)	.6509	.6494	.6232	.5928	.5713	.6323	.6182	.6163	.6004
q(7-8)	.6427	.6308	.6243	.6277	.6241	.6070	.5886	.5707	.5705
q(7-25)	.6071	.6209	.6287	.6545	.6588	.6163	.6248	.6514	.6543
q(9-8)	1.0074	1.0051	.9982	.9474	.9606	.9617	.9685	.9325	.9403
q(9-10)	1.0172	.9892	.9805	1.0023	.9617	.9766	.9766	.9438	.9336
q(9-29)	.6814	.6966	.7072	.7230	.7316	.6948	.6451	.7316	.7360
q(11-10)	.6483	.6813	.6528	.6444	.5849	.6333	.5933	.6087	.5897
q(11-12)	.6435	.5811	.4130	.5942	.5882	.6055	.6024	.5742	.5790
q(11-33)	.6076	.6267	.6249	.6475	.6490	.6158	.6232	.6516	.6026
q(13-12)	1.0071	.9909	.7832	.9900	.9838	.9601	.9553	.9244	.9269
q(13-14)	1.0170	.9358	.9828	.9438	.9444	.9754	.9651	.9522	.9475
q(13-37)	.6817	.7115	.7493	.7292	.7327	.6949	.7032	.7314	.7357
q(15-14)	.6490	.6261	.5645	.6636	.6459	.6312	.6086	.6049	.5834
q(15-16)	.6412	.5902	.6167	.5409	.5452	.6080	.5986	.5845	.5848
q(15-41)	.6080	.6329	.6428	.6621	.6631	.6150	.6232	.6501	.6549
q(17-16)	1.0084	.9278	.9206	.9604	.9645	.9651	.9580	.9389	.9372
q(17-18)	1.0148	.9923	.9891	.8882	.8995	.9681	.9634	.9457	.9467
q(17-45)	.6816	.7115	.7169	.7569	.7523	.9658	.7023	.7307	.7333
q(49-18)	—	.0877	.0835	.1902	.1983	.1109	.1085	.1321	.1298
q(49-4)	—	.0487	.0480	.2001	.2158	.1191	.1163	.1460	.1449
q(49-3)	—	.0205	.0196	.0464	.0471	.0513	.0503	.0447	.0439
q(49-12)	—	.0832	.0350	.0762	.0393	.1189	.1164	.1596	.1529
q(49-50)	—	—	.2176	—	.3458	—	.0427	—	.0644

Table 3. Atomic charge variation of Al &amp; Si in zeolite due to the cation and CO adsorption

Atomic No.	3(Al)	7(Al)	11(Al)	15(Al)	5(Si)	9(Si)	13(Si)	17(Si)
-Na <sup>+</sup>	-0.0190	-0.0147	-0.0198	-0.0258	-0.0375	0.0358	0.0586	0.0596
-Na <sup>+</sup> -CO	-0.0078	-0.0006	-0.0319	-0.0093	-0.0285	0.0262	0.1436	0.0478
-Mg <sup>2+</sup>	-0.0434	-0.0342	-0.0301	-0.0431	-0.0732	0.0481	0.0543	0.0806
-Mg <sup>2+</sup> -CO	-0.0398	-0.0235	-0.0187	-0.0337	-0.0578	0.0362	0.0360	0.0597
-K <sup>+</sup>	-0.0061	-0.0070	-0.0077	-0.0083	-0.0633	0.0669	0.0677	0.0683
-K <sup>+</sup> -CO	-0.0144	-0.0163	-0.0113	-0.0162	-0.0627	0.0601	0.0590	0.0588
-Ca <sup>2+</sup>	-0.0144	-0.0163	-0.0113	-0.0162	0.0627	0.0601	0.0590	0.0588
-Ca <sup>2+</sup> -CO	-0.0144	-0.0163	-0.0113	-0.0162	0.0627	0.0601	0.0590	0.0588

상은 Si 13번 원자와 17번 원자가 더욱 현저함을 보여 주고 있으며, 양이온 종에 따라 window내에 어느 한쪽에 편재(localization)해 있는 경향이 뚜렷함을 나타내고 있다.

Potassium의 경우가 다른 이온에 비해서 전자를 당기는 경향이 크고, 그에 비해서 Si의 electron donation도

증가하고 있다.

CO분자가 흡착되었을 때는 Ca를 제외하고는 Al와 Si의 전자기동이 현저하며 K<sup>+</sup>-A이온의 경우 Si는 전자를 주는 경향이 감소하고, Al는 전자를 받는 경향이 증가했다. Mg<sup>2+</sup>-A의 경우는 Si와 Al가 공히 감소하고 있으며 Na<sup>+</sup>-A는 13번 원자인 Si만이 현저한 증가를

Table 4. Bond order of cation-skeletal atoms

	A-Na <sup>+</sup>	A-Mg <sup>2+</sup>	A-K <sup>+</sup>	A-Ca <sup>2+</sup>
49-3	.0205	.0464	.0513	.0447
49-4	.0487	.2001	.1191	.1460
49-5	.0078	.0232	.0641	.0531
49-6	.0269	.1417	.1126	.1459
49-7	.0059	.0170	.0509	.0496
49-8	.0252	.0887	.1153	.1539
49-9	.0070	.0050	.0641	.0606
49-10	.0425	.0762	.1146	.1577
49-11	.0178	.0091	.0522	.0533
49-12	.0832	.0762	.1189	.1596
49-13	.0469	.0075	.0667	.0605
49-14	.1456	.1293	.1180	.1516
49-15	.0592	.0273	.0535	.0493
49-16	.1531	.1694	.1211	.1478
49-17	.0535	.0347	.0667	.0532
49-18	.0877	.1902	.1109	.1321

Table 5. Bond length of cation-skeletal atoms

	A-Na <sup>+</sup>	A-Mg <sup>2+</sup>	A-K <sup>+</sup>	A-Ca <sup>2+</sup>
49-3	4.226	3.720	4.191	4.266
49-4	3.775	3.028	3.417	3.472
49-5	4.811	3.965	4.216	4.244
49-6	4.337	3.501	3.565	3.561
49-7	5.068	4.346	4.226	4.190
49-8	4.245	3.721	3.435	3.373
49-9	4.890	4.620	4.215	4.137
49-10	4.000	4.018	3.545	3.461
49-11	4.333	4.664	4.189	4.114
49-12	3.229	3.802	3.388	3.332
49-13	3.675	4.456	4.165	4.137
49-14	2.770	3.626	3.498	3.504
49-15	3.312	4.086	4.155	4.192
49-16	2.585	3.126	3.370	3.433
49-17	3.574	3.774	4.165	4.245
49-18	3.242	3.046	3.519	3.602

보여주고 있다.

특기할 것은 Ca<sup>2+</sup>-A나 Mg<sup>2+</sup>-A와 같은 2가 이온은 CO분자가 접근할 때 비교적 안정된 Si와 Al의 전자 보유경향을 볼 수 있으나 K<sup>+</sup>-A나 Na<sup>+</sup>-A의 경우 CO의 접근으로 흔들림(perturbation)이 심하게 일어나고 있음을 본다.

CO분자가 zeolite 8원환 평면에 접근할 때의 이면각  $\phi$ 는 양이온 종에 따라 모두 다르게 나타난다. 즉, Na<sup>+</sup>-A평면에 대해서는 75°, Mg<sup>2+</sup>-A에 대해서는 62.7°, K<sup>+</sup>-A면에 대해서는 48.5°, 그리고 Ca<sup>2+</sup>-A평면에 대해서는 89°로서 가장 수직에 가깝다.

### 3-2. 결합 차수와 결합 길이

Table 2의 여러 가지 결합 중에서 골격 8원환 입자들의 결합 크기를 비교해 보기 위하여 그 중에서 몇 가지를 골라내어 Table 4에 나타내었다. Window 골격 산소원자인 4번, 6번, 8번, 12번, 14번, 16번, 18번 원자와 금속간의 결합이 양전하를 띠고 있는 Si나 Al원자들보다 강한 결합을 하고 있음을 쉽게 알 수 있다.

특히 Na<sup>+</sup>-A경우는 14번과 16번 원자와 강한 결합을 나타냄으로 window 공간 내에서 한쪽에 치우쳐 있는 편재성을 나타내고 있다. Mg<sup>2+</sup>의 경우는 4번과 18번 원자와 가까이 결합되어 있음을 알 수 있다. 그에 비해서 K<sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>는 거의 중앙에 위치하고 있음을 보여주고 있다.

이 사실은 Table 5의 결합 길이로부터 잘 비교된다. 양이온과 주변 산소와의 거리는 Na<sup>+</sup>-A의 경우 가장 가까운 2.6 Å에서 멀게는 4.34 Å에 이르는 현저한 차이를 보여

주고 있다. Mg<sup>2+</sup>-A 역시 4번 산소와는 3.03 Å였으나, 10번 산소와는 4.02 Å에 달하고 있다. K<sup>+</sup>-A의 경우는 3.37 Å에서 3.57 Å사이의 값을 가지고 있으나, 역시 정 중앙은 아니었고 16번 산소에 치우쳐 있다. Ca<sup>2+</sup>-A 역시 산소와의 거리가 3.33 Å에서 3.60 Å의 작은 범위내에서 16번 원자쪽으로 편재해 있다. 이와 같은 양이온의 편재는 양이온의 유효반지름과 관계된다.

### 3-3. 흡착 에너지

흡착 에너지, Fig. 2는 CO분자가 M<sup>n+</sup>-A 평면상에 접근할 때 C와 양이온과의 거리에 따라 total potential 에너지가 어떻게 변하는가를 나타내고 있다. Mg<sup>2+</sup>-A와 Ca<sup>2+</sup>-A의 경우 평면상에서 각각 2.748 Å와 4.612 Å에서 가장 안정된 값을 갖으며 안정화 에너지가 -62.7 Kcal와 -39.5 Kcal이었다. 그에 비해서 1가 이온인 Na<sup>+</sup>-A와 K<sup>+</sup>-A의 경우 2단계 접근을 하고 있으며 K<sup>+</sup>-A의 경우도 작은 어깨(shoulder) 형태를 볼 수 있다.

Angell과 Schaffer는 X- 및 Y-zeolite에 대한 CO 흡착 실험을 실시한 결과 X-, Y-zeolite의 super cage 내에서만 흡착이 일어나고, 2가 이상의 다가 이온에 의해서만 흡착이 일어난다고 보고하였다[8].

그러나 A-zeolite의 경우에 의하면 흡착량은 Fig. 3과 같았다. 즉 Na<sup>+</sup>-A의 경우 상당량의 흡착이 가능하며 K<sup>+</sup>-A의 경우도 흡착이 일어나고 있다.

CO분자가 무한대의 거리에서 점차 접근하였을 때 생기는 total에너지의 변화치로부터 흡착 에너지와 흡착 거리를 얻을 수 있다. 물론 이 때 8원환 window 평면에 대하여 수직에 가까운 배향으로 양이온 상에 접근하는

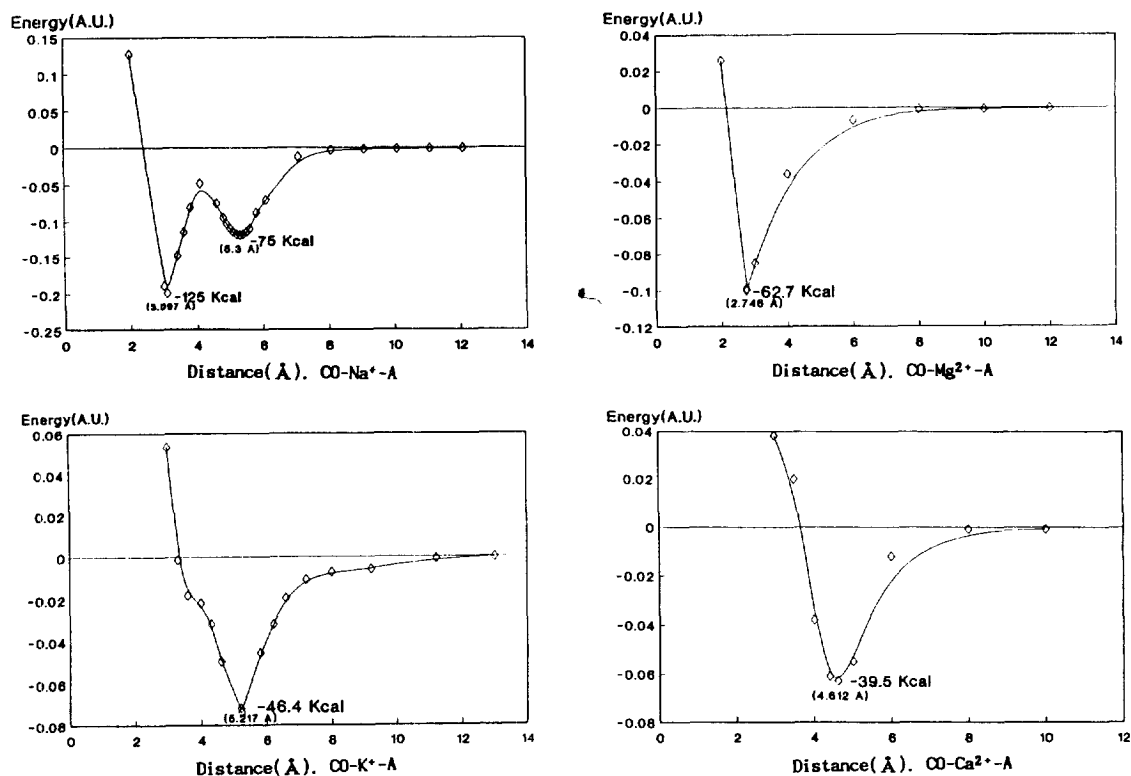


Fig. 2. Total potential energy curves of CO adsorption on cation-zeolite A in terms of CO approaching to the 8-R window.

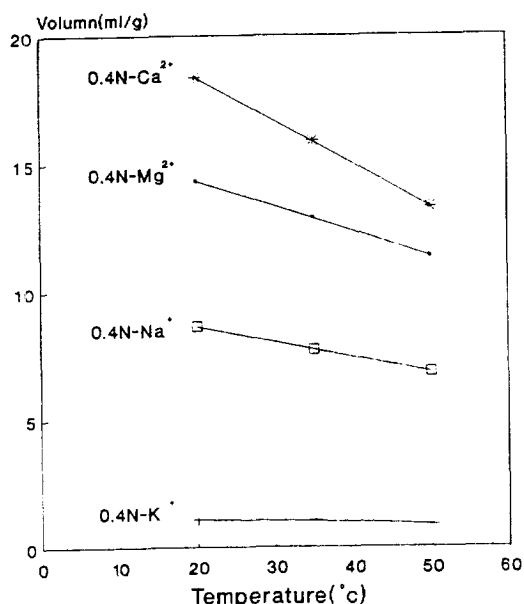


Fig. 3. Adsorption of CO on cation-A zeolites at different temperature.

것으로 계산하였으나, CO의 평면에 대한 이면각은 가장 최적의 조건이 되도록 하여 거리를 계산한 것이다. 흡착 에너지와 흡착 거리는 반드시 비례하는 것이 아니었으며, Fig. 2에서 나타난 것과 같이 1가 이온의 경우와 2가 이온의 경우는 다른 경향을 나타내고 있다. 매우 흥미 있는 사실은 potential 에너지 curve가 1가 이온과 2가 이온은 다른 모양을 나타내고 있으며, 특히 Na<sup>+</sup>-A는 CO가 접근할 때 5.3 Å에서 준안정상태를 형성하면서 잠깐 머물렀다가 그 일부가 여기되어 다시 불안정상태를 거쳐 3.097 Å로 접근하고 있음을 볼 수 있다. K<sup>+</sup>-A의 경우는 5.217 Å까지 접근했을 때 가장 안정된 흡착을 이루고 있으며 그 때의 안정화 에너지가 46.4 Kcal에 달하고 있다.

이것은 20-50°C 사이에서 양이온 교환된 zeolite-A상에서 CO흡착에 대한 실험결과인 Fig. 3의 값을 Langmuir model을 적용하여 흡착량  $b_t = b_0 \cdot e^{Q/RT}$ 와 같이 표현할 수 있고 20°C와 50°C에서의 흡착량  $b_t$ 로부터  $\ln(b_2/b_1) = Q/R[1/T_2 - 1/T_1]$ 의 공식을 이용하여 얻어진 흡착량  $Q$ 는 다음과 같았다. 즉 0.4 N-Na<sup>+</sup>의 경우 1.47 Kcal, 0.4 N-Mg<sup>2+</sup>의 경우 1.46 Kcal, 0.4 N-K<sup>+</sup>의 경우

1.36 Kcal 그리고 0.4 N- $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우 2.04 Kcal였으며 이 값을 이론치와 비교하여 볼 때 적은 값이었다. 이론치에 비해  $\text{Ca}^{2+}$ 를 제외하고 약 30-40분의 1에 해당하는 적은 실측치를 나타내는 원인은 단적으로 설명하기 어려우나 zeolite-A상의 흡착은 8원환 이외의 6원환과 silicate edge, Al-edge 및 Si-OH상의 직접 흡착과 O- $\text{H}_2\text{O}$ -에 의한  $\text{H}_2\text{O}$  bridge 흡착 등 다양한 흡착상태가 동시에 일어나고 있으며 이들 복합체의 평균값으로 나타난 것이기 때문에 단순한 한 model의 7이론치와 비교하는 것은 무의미하다고 하겠다. 그러나 이론적 계산치를 비교할 때 많은 흡착특성 중에서 가장 큰 값으로 나타났으며 순수한 8원환의 양이온과의 흡착 에너지가 40-125 Kcal/mol에 달하고 있어 화학반응과 유사한 강도이며 따라서 촉매특성과도 직접적으로 관계된다고 보여진다.

Site II에 해당하는 6원환 평면상의 흡착에 대한 6원환 window model의 계산치[2]인 18.5 Kcal( $\text{Na}^+$ -A), 183.0 Kcal( $\text{Mg}^{2+}$ -A), 23.0 Kcal( $\text{Ca}^{2+}$ -A)와 비교해 보면 일반적으로  $\text{Mg}^{2+}$ -A의 경우를 제외하고는 8원환의 경우가 훨씬 큰 값을 가지고 있으며, 그 크기의 차이에 있어서도  $\text{Ca}^{2+}$ 가 높은 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 따라서 8원환은 매우 특이한 흡착현상을 나타내고 있음을 보여주고 있다. 특히 8원환의 경우  $\text{Na}^+$ -A의 강한 흡착력과 potential curve는 매우 특이하다고 하겠다.

$\text{Na}^+$ -A에 대한 2단계 흡착의 특성을 알아보기 위하여 CO분자가 평면에 접근할 때 일어나는 C와 O원자의 전하 변화와 C-O의 결합 차수의 변화를 Fig. 4에서 비교해 볼 수 있다.

즉, CO분자로 단독으로 존재할 때 C-O의 거리는 1.289 Å, 결합 차수는 2.6751, 전하는 C가 -0.0760, O가 +0.0760이다. CO분자가  $\text{Na}^+$ -A에 접근하면 C-O의 결합 차수가 2.0부근에서 감소하면서 C의 전하는 O으로 O의 전하는 -0.2로 접근된다. 즉, CO분자가  $\text{Na}^+$ -A의 인력권에 들어오면서 결합 차수는 2.6751에 점차 감소하는 동시에 C와 O가 분극화되어 전하가 0.35로 증가했다가 C는 전자를 금속이온에게 주어 전하가 0으로 감소하고 있음을 보여주고 있다. 즉, 가장 안정된 결합 거리에 있을 때 C의 전하가 0에 가깝다는 것은 C가  $\text{Na}^+$ 와 공유결합을 일으키고 있음을 의미한다.

이와 같은 공유결합 형성은 C가  $\text{Na}^+$ 에 5.3 Å에 접근했을 때 어느 정도 이루어졌다가 더 접근되면서 공유결합성이 감소하는 경향을 나타내다가 다시 증가한다. 이러한 전자의 이동의 역제경향이 1가 이온의 경우에 특이하게 나타나고 있다. 이 현상은 6원환의 경우에도 나타나 있다[2]. O의 (-)전하의 감소 역시  $\text{Na}^+$  쪽으로의 ( $\text{Na}^+$ - $\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{O}}$ ) 전자의 이동을 나타내고 있다.

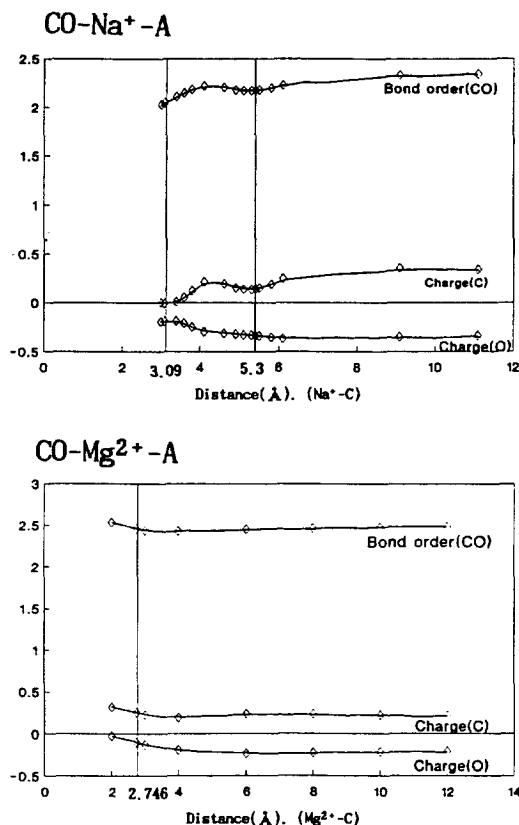


Fig. 4. Bond order and atomic charge variation due to the CO approach to the cation-8 R window.

그러나  $\text{Mg}^{2+}$ -A의 경우 CO가 접근함에 따라 CO 결합 차수는 미약하게 증가하고 있으며, C의 전하는 0.164로 증가하였다. 이것은 흡착거리  $r_a$ 에서 C가 높은 이온성 상호작용을 하고 있음을 나타내고 있다. 이와 같은 사실은  $\text{K}^+$ -A의 경우도 C의 (+)전하가 0.097로 떨어지는데 반해  $\text{Ca}^{2+}$ -A는 +0.1305로서 O에서 C로의 전자 이동이 심하지 않음을 보여준다.

#### 4. 결 론

이상으로 A-zeolite의 8원환 window의 금속이온이 SI흡착 site로 작용할 때 SII흡착 site에 비해서 강한 흡착 에너지를 보였으며, 그 크기의 경향은  $\text{Na}^+$ -A >  $\text{Mg}^{2+}$ -A >  $\text{K}^+$ -A >  $\text{Ca}^{2+}$ -A와 같았다.

8원환 평면에 CO분자가 흡착 접근할 때 수직으로 접근하는 경우는  $\text{Ca}^{2+}$ -A에 한하며  $\text{Na}^+$ -A의 경우 75°,  $\text{Mg}^{2+}$ -A의 경우 62.7°,  $\text{K}^+$ -A의 경우 48.5°로 기울어져 있다.

$\text{Na}^+$ -A는 2단계 흡착을 일으키고 있음이 밝혀졌으며 1가 이온들이 공유결합성을 가졌음에 비해 2가 이온은 이온결합성이 주로 흡착에 작용하고 있음이 분명하다.

그리고 1가 이온과의 흡착상호작용은  $\text{M}^+-\text{C}-\text{O}$ 와 같은  $\text{M}^+$  방향으로 전자 이동이 일어났으며 2가 이온의 경우는 반대방향으로  $\text{M}^{2+}-\text{C}-\text{O}$ 와 같은 전자기동이 일어나고 있음을 볼 수 있었다.

### 참고문헌

1. Kim, J. T. and Park, D.S.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**(1), 14(1987).
2. 박두선, 이종렬, 김종택 : 화학공학, **27**(5), 662(1989).
3. Kim, J. T., Kim, M. C., Hang, S. P. and Park, D. S.: *Kor. J. Chem. Eng.*, **7**(3), 169(1990).
4. Beran, S., Jiru, P. and Wichterlova: *J. Phys. Chem.*, **85**, 1951(1981).
5. Beran, S.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 5589(1985).
6. Beran, S.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 5589(1985).
7. Heo, N. H. and Seff, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1009**, 7986(1987).
8. Rabo, J. A.: *ACS Monograph*, **V171**, 195(1976).

1. Kim, J. T. and Park, D.S.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**(1),