

CNDO/2 MO 이론에 의한 H₂ 및 CO기체의 A-zeolite의 α -cage 투과성에 대한 고찰

김영훈 · 김명철* · 김동현** · 허남호 · 김종택

경북대학교 공업화학과(**화학공학과)

*경북산업대학교

(1992년 8월 3일 접수, 1993년 2월 2일 채택)

CNDO/2 MO Studies of H₂ and CO Gas Penetration through the α -Cage of the Cation Saturated A-Zeolite

Young Hoon Kim, Myung Chul Kim*, Dong Hyun Kim**, Nam Ho Hoe and Jong Taik Kim

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

**Dept. of Kyungpook San-Up University*

(Received 3 August 1992; accepted 2 February 1993)

요 약

기체분자가 A-zeolite의 α -cage를 투과하는 현상을 이론적으로 연구하였다. 이런 기체분자의 침투계에 대한 전 potential 에너지는 8원환 모델에 대한 CNDO/2 MO 이론에 의하여 계산되었다. Na⁺으로 이온교환된 8원 환계에 대한 수소와 일산화탄소 분자의 potential curve로부터 이들 기체의 투과가 용이할 것임을 알 수 있고 K⁺와 Ca²⁺로 교환된 8원환에 대해서는 기체투과가 상당히 어려울 것을 나타내 주었다. 양이온의 위치는 침 입분자들을 허용하기 위하여 스프링과 같이 탄력적이었으며, 양이온과 기체분자의 상호작용의 크기에 따라 이들 분자의 통과를 위하여 각각 다른 활성화 에너지를 필요로 하고 있다. 기체분자의 침입시에 일어나는 양이온의 쏠림을 양이온 Mⁿ⁺와 16번 산소와의 거리의 변화로 표현하였는데 대칭분자인 H₂와 비대칭분자인 CO의 침투에 따른 양이온의 쏠림 경향이 각각 다르게 나타났으며, 2원자 분자의 첫 원자가 침입할 경우와 마지막 원자가 침입할 경우 일어나는 쏠림 경향은 침입분자의 종류에 따라 특징있게 나타났다.

Abstract—Penetration of gas molecules through the α -cage of A-zeolite was studied theoretically. Total potential energies of the gas penetrating the system were calculated by means of CNDO/2 MO theory with the 8-R window model. Potential curves for the Na⁺-8R with H₂ and CO molecules indicated high possibilities of their penetration and those for the K⁺- and Ca²⁺-8R illustrated the difficulties of their going through the plane. Cation position was flexible as spring to allow intruding molecules but required certain amount of activation energies according to the cation gas molecule interaction. The dislocation of the cations within the 8-R window due to the foreign gas penetration were visualized by the variation of distance between cation to O₁₆ atom and the extent of the dislocation of cations and their characteristics were very dependent on the constituents of the gas molecule.

1. 서 론

A형 제올라이트($\text{Na}_{12}\text{-A}$)의 경우 단위격자의 12개의 Na 중 3개가 8원환, 8개가 6원환에, 마지막 1개가 4원환에 위치해 있다[1]. 양이온은 다른 양이온으로 교환이 가능하며 교환된 양이온의 종류에 따라 구멍크기(pore size)가 달라지게 된다.

Zeolite A는 그 구조적 특성때문에 기체 및 액체의 분리, 기체의 저장, 기체의 흡착, 촉매특성을 가지고 있어서 화학공학의 이론 및 이용면에 있어서 흥미있는 재료로 알려져 왔다. 그러나 이들 이론이 α -cage 내의 6원환의 흡착 site I에서 주로 일어나거나 α -cage의 8원환 창문(8-membered ring window)을 통과하는 것을 전제로 논의되어져 왔다. 다시 말해서 어떤 기체가 zeolite A에 많이 흡착되었다는 사실이 α -cage 내의 site I의 양이온종이 원인이 되기도 하지만 8원환 창문의 중앙에 위치해 있는 양이온의 크기, 양이온의 쏠림, 그리고 양이온 자체의 침입기체와의 전기적 상호작용 그리고 양이온과 골격 8원환과의 틈(aperture)의 크기 등에 대한 고찰이 거의 없었다.

제올라이트 A를 이용한 기체의 분리, 기체의 흡착, 기체 저장, 촉매반응, 액체분리 등의 현상들은 8원환을 반드시 통과하여야만 가능하다. 즉 기체의 저장 및 흡착이 일어날 경우 기체는 8원환이라는 문을 통과하여서 골격 구조 안으로 들어감을 말한다. 이 때 유효 세공크기(pore size)가 중요한 인자가 된다. $\text{K}^+\text{-A}$ zeolite에 의한 H_2O , CO_2 , ethylene, ethane 그리고 ethanol의 흡착에 대한 보고[2]가 있다. 그리고 그들은 유효 기공크기가 중요한 요인인 것을 설명하고 있다. 분자의 흡착이 3중층 이내일 때는 B.E.T.설이, 그 이상에서는 Frenkel-Halsey-Hill[3]의 설이, 그리고 meso-pore의 다중층흡착에 대한 Kelvin 이론은 흡착의 기본형 다섯가지 중에서 IV형 흡착에 대해서만 잘 맞는 것으로 알려져 있으나 이들 이론은 7-8 Å 미만의 micro-pore에 대해서는 전혀 의미가 없다. 그리고 micro-pore 내에서의 흡착에 대한 이론[4-6]들이 있으나 A-zeolite의 window특성과 관련지은 논문은 없다.

$\text{Cs}^+\text{-A}$ zeolite 내 H_2 기체의 확산에 대한 연구[7] 결과에 의하면 8원환을 통한 확산속도가 6원환을 통한 확산속도에 비해 약 100배에 달하고 있었다. Silicate광물에 대한 기체확산계수를 흡착량에서 계산하는 이론이 있다[8]. 제올라이트결정 내로의 확산에 대한 연구[9-11]는 몇 가지 있어 왔으나 양이온이 교환된 8원환에 대한 기체의 확산 및 기체의 통과에 대한 연구는 거의 없다.

제올라이트 A에 관해 살펴보면 Na-A의 경우 N_2 , SO_2 , Kr, Xe 기체까지의 투과가 가능하며, 세공의 크기는 4 Å

정도라고 알려져 있다[12]. K-A의 경우 Cl_2 , H_2 와 같은 크기의 분자는 통과가 가능하다. 상온에서 $\text{K}^+\text{-A}$ 의 실험적 세공크기는 3.3 Å 정도이며, 온도에 따라 0.3-0.4 Å의 변화가 가능하기 때문에 77°K가 되면 2.9 Å 이하의 분자만이 통과가 가능한 것으로 보고되어 있다[13]. Ca-A의 경우 세공크기는 4.2 Å이나 4.3 Å인 n-paraffin과 4.4 Å인 CF_2Cl_2 의 통과가 150°C 에서 가능하다. C₁화합 및 촉매반응에서 흔히 사용되는 CO의 kinetic diameter는 3.76 Å, H_2 는 2.89 Å이다. H_2 는 $\text{Na}^+\text{-A}$, $\text{Ca}^{2+}\text{-A}$, $\text{K}^+\text{-A}$ 모두 상온에서 통과가 가능할 것이며, CO는 $\text{K}^+\text{-A}$ 를 제외하면 통과가 가능할 것이다. 실험적 결과를 보면 CO가 $\text{K}^+\text{-A}$ 안으로 고온에서 침투가 가능하며, 이것은 8원환을 막고 있는 양이온이 움직여야만 가능하다. 그러나 양이온의 움직임을 실제로 확인할 수 없고 양자화학적으로만 계산이 가능하다. 각각의 양이온에 대하여 기체분자 침투시 활성화 에너지를 계산하는 것은 기체분자의 침투의 어려움정도를 나타내는 척도가 되리라 예상할 수 있다. 세공크기 뿐만이 아니라 양이온의 전기적 성질도 고려되어질 수 있다.

교환된 양이온종에 따라 침투하는 기체의 종류에 따라 투과특성을 연구하는 것은 매우 의미있는 것이라 생각한다. 왜냐하면 이제까지는 주로 세공크기(pore size)와 분자의 kinetic diameter만을[14] 고려해 왔으며 8원환과의 관계 및 양이온의 이동에 대한 가능성은 고려되지 않았으며 통과시 필요한 활성화 에너지는 생각되지 않았다.

본 연구는 CO 및 H_2 분자가 양이온이 포화된 8원환을 통과하기 위하여 접근하는 순간부터 완전히 통과한 후까지 8원환 내에 존재하는 양이온과 기체분자가 어떻게 상호작용을 하는지 CNDO/2 MO이론에 의하여 상세히 밝혀 보았다.

2. 계 산

CNDO/2 MO계산은 전보[15]와 동일한 방법으로 실시하였다. 단지 H_2 와 CO 등 α -cage 침입분자가 8원환평면의 가장 안정한 위치를 접근 및 통과하는 과정에서 일어나는 전하, 결합차수, 결합길이, potential energy변화 등을 계산하였다. 침입하는 기체분자와 8원환 평면과의 거리는 H_2 와 CO분자의 중심에서 잡았고 침투분자는 평면에 대해 수직으로 서서 접근하여 통과하는 것으로 보았다. 그리고 이 때 8원환골격구조는 A-zeolite 내에서 3차원 망상구조를 하고 있기 때문에 고정된 것으로 가정하였다. 단, 양이온과 침입분자만이 8원환평면 공간 내에서 자유롭게 이동할 수 있으며, 항상 total energy가 가장 적은 안정위치를 차지하기 위하여 이들이 위치를

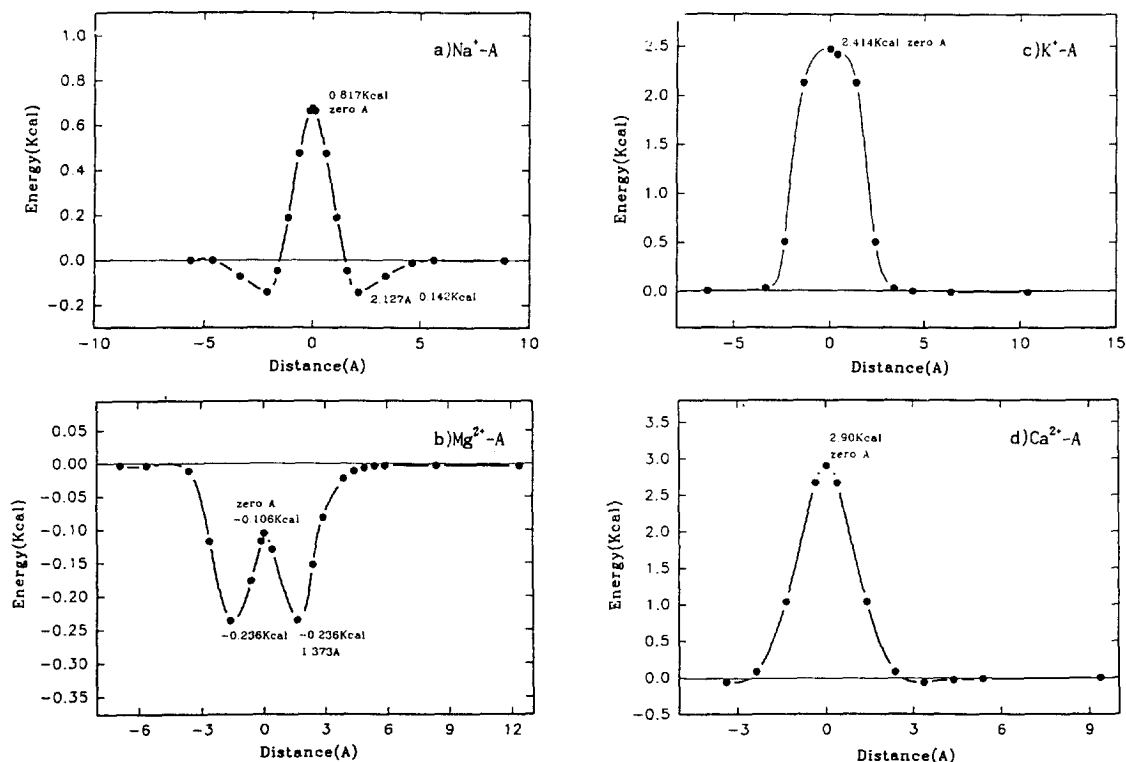


Fig. 1. Total potential energy variation due to the H₂ penetration through the cation exchanged 8-R plane.

움길 수 있다고 가정하고 계산하였다. 이 때 얻어진 활성화 에너지는 1 A.U.당 $627.34 \times f$ Kcal로 계산하였으며, f 는 실험치와 근사값을 얻기 위한 비교상수로서 0.02였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1, 2는 각각 H₂ 및 CO가 8원환을 통과할 때의 potential 에너지 그림이다. 이 그림은 기체분자와 8원환이 무한대의 거리에 있을 때의 total energy를 기준으로 하여 기체분자가 접근할 때의 total energy변화를 나타낸 것이다. 즉 기체분자와 8원환이 무한대의 거리에 있을 때보다 total energy가 크게 활성화 에너지를 필요로 하는 것이며, 작을 때는 안정화되었음을 의미한다. H₂분자가 8원환평면에 접근할 때 potential 에너지가 어떻게 변하고 있는가를 Fig. 1에 나타내었다.

Na⁺-A zeolite의 경우 H₂ 분자의 중심이 무한대의 거리에서 8원환평면으로 접근하기 시작하여 점차 평면에 접근함에 따라 potential 에너지가 안정화되었다가 2.127 Å인 접근 거리에서 0.142 Kcal라는 최저 에너지를 나타내고 있다. 이 지점을 수소분자의 중심이 통과하는 $r=0$

인 점, 즉 8원환평면에 분자 중심이 도달하였을 때 에너지는 다소 증가하여 0.817 Kcal에 도달하고 약 0.817 Kcal의 활성화 에너지를 나타낸다.

Mg²⁺-A의 경우 Na⁺-A의 경우와 달리 8원환평면에서 5 Å 떨어진 지점까지 수소분자는 아무런 인력작용을 받지 못하다가 5 Å 이내에서 갑자기 potential 에너지의 감소를 볼 수 있으며, 1.37 Å의 지점에서 -0.236 Kcal의 최대 안정화 에너지를 나타내고 정 통과지점에서 -0.106 Kcal로 감소하면서 약 0.130 Kcal의 활성화 에너지를 나타내고 있다.

즉, Na⁺-와 Mg²⁺-의 경우 H₂분자가 8원환평면을 통과할 때 미약한 활성화 에너지가 소요되며, 이 두 이온의 경우는 H₂분자의 통과가 매우 자연스러우며, 아무 어려움없이 기체가 드나들고 있음을 의미하고 있다.

그러나 K⁺와 Ca²⁺의 경우는 접근초기에는 다소의 안정화 에너지가 있어서 H₂분자를 평면이 당기는 경향을 나타내었으나, K⁺의 경우 약 4 Å, Ca²⁺의 경우 3 Å 부근에서 반발력을 나타내어 상당한 활성화 에너지가 소요되고 있다. 이것은 K⁺와 Ca²⁺의 H₂기체에 대한 window blocking effect를 나타내고 있다. 그러나 이들 양이온의 8원환을 수소기체 분자가 통과하는데 요하는 활성화 에

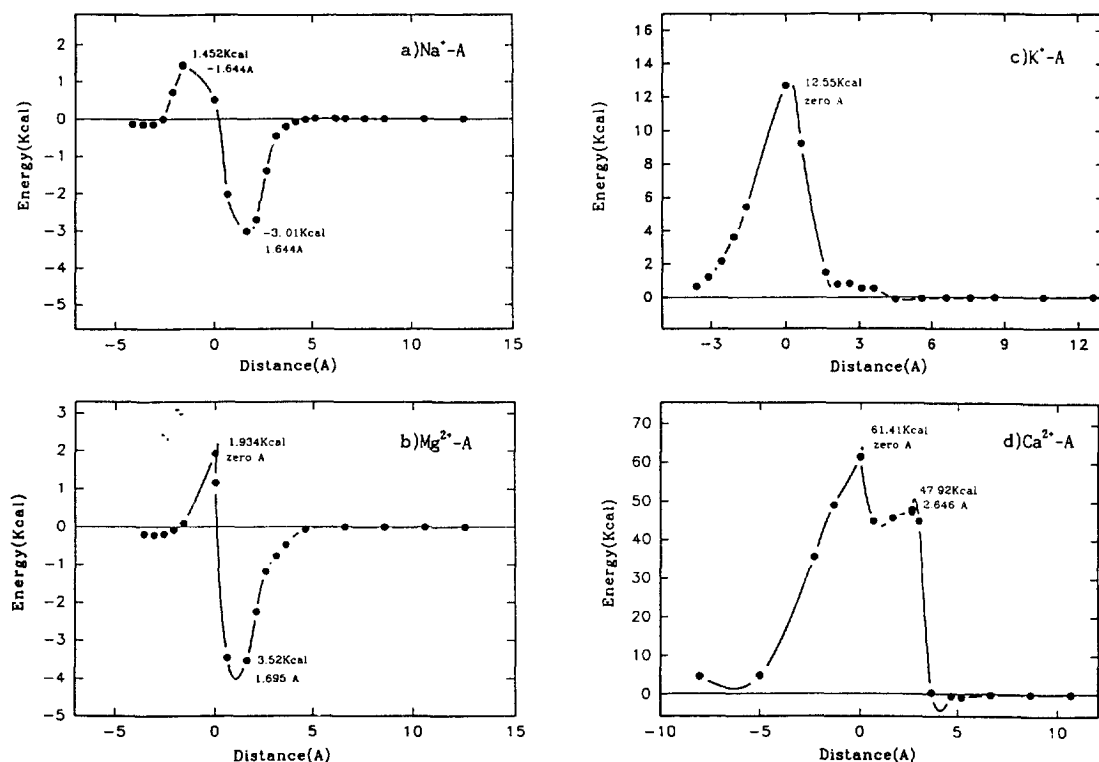


Fig. 2. Total potential energy variation due to the CO penetration through the cation exchanged 8-R plane.

너지가 2.4 Kcal 정도여서 별 어려움없이 흡열반응으로 이 에너지를 얻을 수 있다.

특기할 사실은 수소와 같은 대칭성 분자의 침투시에 일어나는 potential 변화는 8원환평면을 통과하기 전과 후에 있어서 대칭성을 볼 수 있다.

Fig. 2는 CO 분자가 8원환을 통과하는데 요하는 potential curve이다. 이 그림에 의하면 수소의 경우와 전연 다르게 통과전후의 potential curve가 비대칭성을 나타내고 있다.

CO 분자의 경우는 (-)charge를 띠고 있는 C가 머리가 되고 (+)charge를 띠고 있는 O가 꼬리가 되어 8원 환평면을 통과하게 되며, 머리부분이 금속 양이온 가까이 통과할 때보다 양전하를 띠고 있는 꼬리가 평면을 통과할 때 강한 반발력을 나타내어 potential 에너지가 급격히 증가하게 되고 상당한 활성화 에너지를 요구하게 된다.

Fig. 2에 의하면 CO분자가 $\text{Na}^+ - \text{A}$ 의 6번 산소로부터 1.644 Å까지 접근했을 때 -3.01 Kcal의 안정화가 일어났다. 이 1.644 Å의 거리는 C-O의 중심에서의 거리이기 때문에 C원자 자체는 거의 평면에 닿아 있는 상태이다. 그러나 (-)charge를 띠고 있는 산소가 통과하는 -1.64

Å거리에서는 1.452 Kcal라는 활성화 에너지가 소요되고 있다.

Mg^{2+} 의 경우 CO의 중심이 평면에서 1.695 Å 떨어진 곳까지 안정화가 일어났다가 평면을 통과하는 순간에 1.934 Kcal의 높은 활성화 에너지를 소요하고 있다. 그에 비해서 K^+ 의 경우는 5.217 Å에서 미약한 결합을 일으키나 0점에서 12.55 Kcal의 활성화 에너지가 소요된다. Ca^{2+} 의 경우 5.2 Å 지점에서 미약한 흡착열을 나타내다가 다음 순간에 엄청난 활성화 에너지가 소요되고 있다.

이 활성화 에너지가 Na^+ 의 경우 1.45 Kcal, Mg^{2+} 의 경우 1.93 Kcal를 소요하고 있으나 K^+ 와 Ca^{2+} 의 경우 상당히 많은 활성화 에너지를 필요로 하고 있다. 그와 반면에 C가 평면을 통과하는 (+)지점에서는 상당한 안정화 에너지를 나타내고 있다. 그러나 K^+ 와 Ca^{2+} 의 경우에는 금속이온의 크기 탓으로 C가 평면을 통과하기 전부터 상당한 활성화 에너지를 요구하고 있음을 볼 수 있다.

전반적으로 이와 같은 potential 변화는 H_2 가 침입하는 경우의 Fig. 1과 비교하여 볼 때 비대칭이며, 이것은 수소의 대칭성과 매우 대조적이다. 이와 같은 기체 분자 침투시 potential curve의 대칭성은 침입분자의 구조와

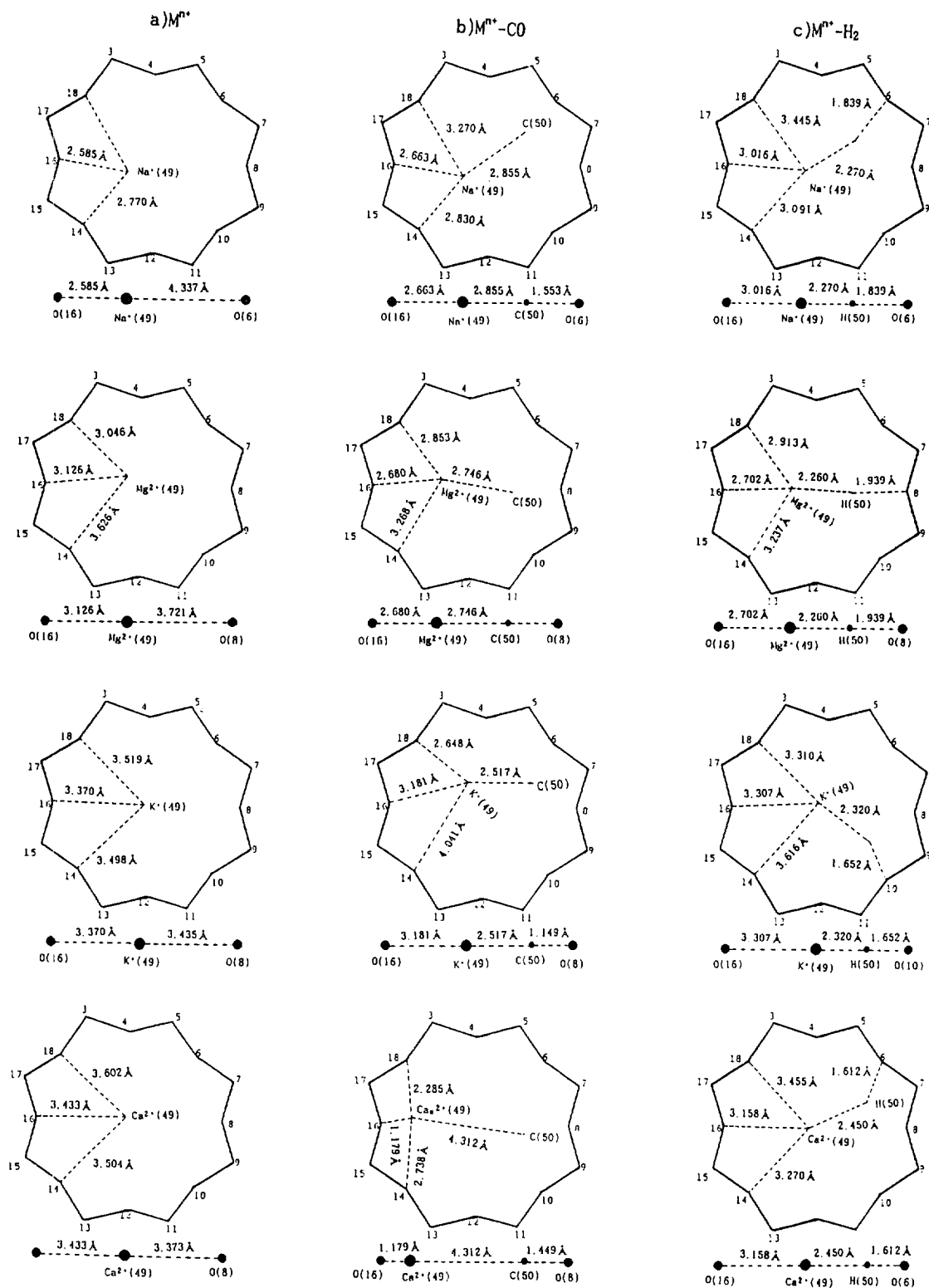


Fig. 3. Position of the cation as the gas approached in the 8-R window.

성분에 상관된다.

여기에서 볼 때, 양이온의 위치 변동은 상당한 에너지가 소요되고 있음을 뜻하며, Na^+ 와 Mg^{2+} 의 경우처럼 안정화 energy가 활성화 에너지보다 클 경우에는 기체의 자연침투가 가능하며, 그와 반대로 활성화 에너지가 더 클 경우에는 그 크기에 따라 자연침투는 그만큼 어려워진다. 따라서 K^+ 나 Ca^{2+} 와 같은 이온이 8원환의 문지기로 버티는 한 저온에서는 CO기체의 내부침투나 α -cage 내의 흡착 또는 분자체(molecular sieve) 역할 등이 불가능함을 알 수 있다. 그러나 상당한 고온에서는 활성화 에너지를 공급받으면서 그것이 가능해진다.

양이온과 8원환의 frame사이의 빈틈(aperture)을 H_2 와 CO분자가 통과하게 되는 평면상의 위치도 이온의 종류에 따라 다르다. Fig. 3은 CO의 C와 H_2 의 H가 8원환의 평면에 도달했을 때의 양이온의 위치를 CNDO/2의 거리(distance) 데이터를 이용하여 나타내었다.

50번 원자인 C가 8원환평면에 닿았을 때의 가장 안정된 위치를 보면 Na^+ -A의 경우 C는 Na^+ 이온으로부터 2.855 Å 떨어진 점으로써 6번 산소원자쪽으로 치우쳐 있다. 그리고 C가 이 점에 도달했을 때 Na^+ 의 위치도 변하였으며, CO가 접근하지 않았을 때 보다 더 8원환의 중앙쪽으로 당겨져 있음을 볼 수 있다. 즉, Na^+ 와 O_{14} 와의 거리가 2.77 Å이던 것이 CO의 접근시에는 2.83 Å로 멀어져 있음을 본다. 이와 같은 현상은 Mg^{2+} -와 K^+ -, 그리고 Ca^{2+} -의 경우는 정반대로 나타난다. 다시 말하면 CO가 접근함에 따라 금속이온은 16번 원자쪽으로 밀리게 되는 현상을 볼 수 있으며, 그와 동시에 18번 산소쪽으로 쏠리는 결과를 가져온다.

이와 같은 현상은 K^+ 와 Ca^{2+} 의 경우 더욱 심해지며, Ca^{2+} 의 경우는 O_{16} 과 3.433 Å이나 떨어져 있던 것이 1.177 Å으로 접근함을 볼 수 있다.

H_2 분자의 통과 시에는 먼저 H_2 의 통과 지점이 CO의 경우와 다르다. 특히 K^+ 와 Ca^{2+} 의 경우 현저한 차이를 나타내고 있다. K^+ -A의 경우 H_2 의 위치는 10번 산소쪽으로 치우쳐 있다. 그러나 Ca^{2+} -A의 경우는 H_2 분자가 6번 산소쪽으로 치우쳐 있다. 그리고 H_2 의 경우 뚜렷한 한 가지 차이점은 H_2 분자의 접근 때문에 양이온이 한쪽으로 밀리는 효과가 거의 없다는 사실이다. 그리고 Na^+ 와 K^+ 의 경우는 양이온의 위치가 H_2 침입분자로 말미암아 더 중앙으로 끌려나오고 있다. 이와 같은 현상은 H_2 의 원자반지름이 작기 때문에 8원환평면의 여백의 공간이 분자침투에 충분하다는 이유와 H_2 와 M^{n+} 와의 결합강도로부터 설명되어질 것이다.

이상은 침입하는 분자의 첫원자가 평면상에 도달했을 때의 금속이온의 위치변화를 설명한 것이다. 그러나 제일 원자가 접근하면서, 그리고 통과하는 연속적 변화에

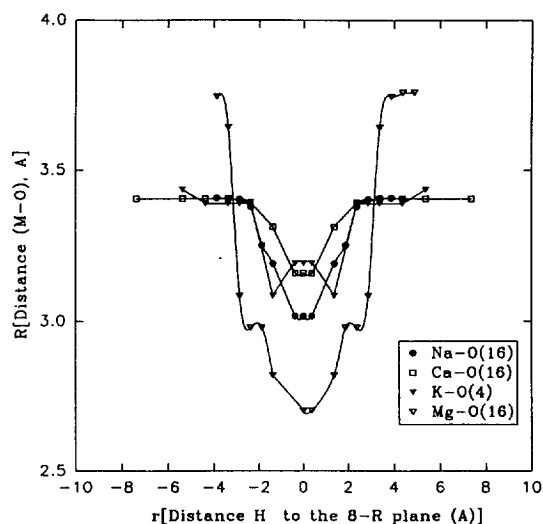


Fig. 4. Position variation of cation in the 8-R due to the penetration of H_2 molecule through the 8-R plane.

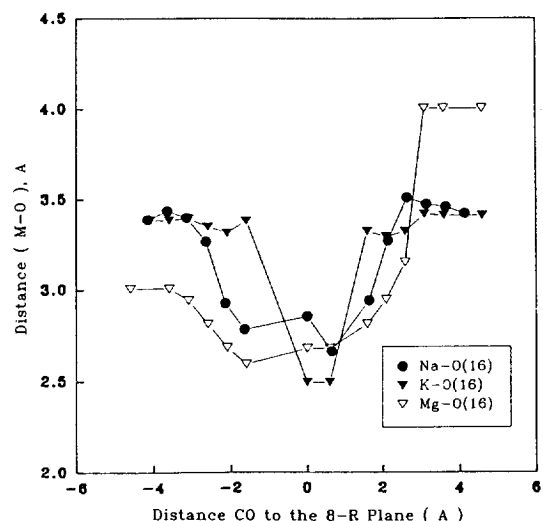


Fig. 5. Position variation of cation in the 8-R due to the penetration of molecule through the 8-R plane.

대해 금속이온은 어떻게 그 위치를 변화시킬 것인가 하는 문제에 대해 생각해 볼 필요가 있다. 그리고 이와 같이 양이온이 매우 유동성이 있어 침입분자에 의하여 일어나는 위치의 변화가 상온에서 쉽게 가능할 것인가 하는 문제에 대해서 고찰해 보고자 한다.

Fig. 4, 5 및 Table 1, 2는 기체분자가 8원환을 통과할 때 기체분자와 8원환의 접근거리에 따른 양이온의 위치에 관한 그림과 표이다.

Table 1. Variation of cation distance to the neighbouring oxygen(R)

(r : Distance of H₂ to the 8-R plane in Å)

R _[Na⁺-O₁₆]	(r)	R _[Mg²⁺-O₁₆]	(r)	R _[K⁺-O₄]	(r)	R _[Ca²⁺-O₁₆]	(r)
2.585	(∞)	3.245	(∞)	3.417	(∞)	3.518	(∞)
3.403	(4.373)	3.760	(4.873)	3.435	(5.373)	3.405	(7.373)
3.407	(3.873)	3.759	(4.373)	3.389	(4.373)	3.405	(5.373)
3.405	(3.373)	3.745	(3.873)	3.389	(3.373)	3.405	(4.373)
3.402	(2.873)	3.642	(3.373)	3.389	(2.873)	3.405	(3.373)
3.378	(2.373)	3.082	(2.873)	3.389	(2.373)	3.391	(2.373)
3.250	(1.873)	2.978	(2.373)	-	(1.873)	3.312	(1.373)
3.189	(1.373)	2.978	(1.873)	3.083	(1.373)	3.158	(0.373)
3.016	(0.373)	2.819	(1.373)	3.191	(0.373)	3.158	(0.000)
3.016	(0.000)	2.702	(0.373)	3.191	(0.000)	3.158	(-0.373)
3.016	(-0.373)	2.702	(0.000)	3.083	(-1.373)	3.312	(-1.373)
3.189	(-1.373)	2.819	(-1.373)	-	(-1.873)	3.391	(-2.373)
3.250	(-1.873)	2.978	(-1.873)	3.389	(-2.373)	3.405	(-3.373)
3.378	(-2.373)	2.978	(-2.373)	3.389	(-2.873)	3.405	(-4.373)
3.402	(-2.873)	3.082	(-2.873)	3.389	(-3.373)	3.405	(-5.373)
3.405	(-3.373)	3.642	(-3.373)	3.389	(-4.373)	3.405	(-7.373)
3.407	(-3.873)	3.745	(-3.873)	3.435	(-5.373)	-	-

Table 2. Variation of cation distance(R) between cation and closest oxygen atom due to the CO penetration

(r : Distance of CO to the 8-R plane in Å)

R _[Na⁺-O₁₆]	(r)	R _[Mg²⁺-O₁₆]	(r)	R _[K⁺-O₄]	(r)
2.585	(∞)	3.245	(∞)	3.417	(∞)
3.420	(4.144)	4.004	(4.595)	3.408	(4.595)
3.456	(3.644)	4.004	(3.595)	3.408	(3.595)
3.471	(3.144)	4.004	(3.095)	3.416	(3.095)
3.508	(2.644)	3.149	(2.595)	3.318	(2.595)
3.267	(2.144)	2.946	(2.095)	3.290	(2.095)
2.941	(1.644)	2.812	(1.595)	3.319	(1.595)
2.663	(0.644)	2.680	(0.595)	2.494	(0.595)
2.855	(0.000)	2.680	(0.000)	2.494	(0.000)
2.784	(-1.644)	2.594	(-1.595)	3.380	(-1.595)
2.926	(-2.144)	2.685	(-2.095)	3.311	(-2.095)
3.263	(-2.644)	2.813	(-2.595)	3.346	(-2.595)
3.397	(-3.144)	2.943	(-3.095)	3.394	(-3.095)
3.435	(-3.644)	3.007	(-3.595)	3.383	(-3.595)
3.386	(-4.144)	3.007	(-4.595)	3.383	(-4.095)

침투기체분자가 8원환평면을 접근하여 통과할 순간순간에 각 양이온의 위치가 어떻게 변하고 있는가를 Fig. 4와 Table 1에서 확인할 수 있다.

H₂ 분자가 8원환평면에 3 Å 가까이 접근했을 때 양이온과 16번 산소와의 사이의 거리가 급격히 감소하고 있으며, 이 때 Mg²⁺는 2단계로 Na⁺는 1단계로 감소하고 있다. 그에 비해서 K⁺의 경우는 4번 산소에 접근했다가

다시 멀어졌다가 다시 가까워지는 스프링과 같이 연속 진동하는 현상을 보이고 있다.

활성화 에너지와 양이온의 거리 수축현상은 반드시 정비례하는 것이 아니라고 하는 것은 Na⁺의 경우 potential변화와 양이온 위치변화가 비례하지 않는 것이나 Ca²⁺의 potential변화와 양이온 거리변화가 일치하지 않는 것으로부터 알 수 있다. 어쨌든 여기서 분명한 것은 양이온의 size만이 문제가 아니며 그보다 양이온의 전기적 특성 및 통과기체의 전하, 그리고 골격구조원자와의 상호작용 특성 등이 중요한 요소가 된다. 그리고 통과하는 기체 역시 오늘날까지는 분자의 유효크기나 동적반경(kinetic diameter) 등 고정개념으로 설명해 왔으나 침투분자와 양이온간의 유기적 상호관계에 의하여 결정되는 것임이 근본적으로 증명된 것이다.

Fig. 5와 Table 2는 CO분자가 8원환을 통과할 때 일어나는 금속이온과 산소원자간의 거리 R(Mⁿ⁺-O₁₆)의 변화를 나타낸 것이다. CO분자가 8원환평면에 3 Å 가까이 접근했을 때부터 R은 급격히 감소하기 시작하였으며 16번 산소쪽으로 약 1 Å 쏠리게 되는 것을 볼 수 있다. 특기할 것은 CO분자의 비대칭성 탓으로 CO의 통과전후에 있어서 일어나는 변화가 비대칭적이며, Mⁿ⁺와 O₁₆의 최접근점이 Na⁺와 K⁺의 경우 C가 8원환평면에 당도한 r값이 약 1 Å 전후(CO 중심에서의 거리 r)에서 일어나고 있음을 볼 수 있으며 Mg²⁺의 경우도 C보다 O가 평면을 통과할 때 최접근점이 이루어짐을 볼 수 있다.

그리고 Na⁺와 Mg²⁺의 경우는 접근거리 r의 값에 대하여 비교적 완만한 R변화를 볼 수 있으며, K⁺의 경우

Table 3. Kinetic diameter(\AA) of the α -cage of cation saturated zeolite A in the case of H_2 and CO penetration

	Na^+ -	Mg^{2+} -	K^+ -	Ca^{2+} -
CO	4.141(2.663)	4.210(2.594)	4.310(2.494)	5.625(1.179)
H_2	3.788(3.016)	4.102(2.702)	3.721(3.083)	3.646(3.158)

number within the parenthesis are $R(\text{M}^{n+}-\text{O}_{16})$

는 매우 급격한 신축진동을 보이고 있음을 확인할 수 있다.

X선 결정학으로도 양이온의 평균위치를 측정할 수 있다. 그러나 그렇게 측정된 위치는 정적위치에 불과하며, 기체분자가 통과하는 순간적인 변화에 대해서는 전연 증명할 길이 없다.

따라서 우리가 흔히 사용해 온 어떤 양이온 zeolite의 양이온의 위치나 통과기체의 kinetic diameter는 양자화학적으로만이 가능하다고 보여진다.

Dehydrate된 zeolite A의 free aperture는 4.2 \AA , kinetic diameter는 3.9 \AA 인 것과 α -cage의 내경이 11.4 \AA 임이 알려져[16] 왔다.

그러나 엄격하게 말한다면 zeolite A의 free aperture는 양이온의 종류에 따라 달라야 하며 kinetic diameter 역시 통과기체의 종류에 따르는 상호조건에 의해 결정되는 값을 알 수 있다.

이론적인 kinetic diameter, q 는 $\text{O}_{16}-\text{O}_8$ 의 원자간 거리 6.804 \AA 에서

$$q = 6.804 - R(\text{M}^{n+} - \text{O}_{16})$$

와 같이 표현할 수 있다.

계산에 의하면 얻어진 kinetic diameter, q 는 Table 3에 주어져 있으며 CO의 경우 $4.14-4.31 \text{ \AA}$ 으로 이온에 따라 다르다. H_2 의 경우 $3.79-4.10 \text{ \AA}$ 으로 역시 이온의 종류에 따라 다르게 나타나고 있다.

그러나 이상의 이온종의 A-zeolite의 8원환의 kinetic diameter는 순전히 이론적인 값이며, 실제의 경우에는 양이온의 hydroxylate 또는 hydrate되는 경우가 있어 이 값과 다소의 차이를 내게 된다.

4. 결 론

Na^+ -A, Mg^{2+} -A, K^+ -A, Ca^{2+} -A zeolite의 8원환을 H_2 분자와 CO분자가 통과할 경우 일어나는 potential의 변화와 양이온의 위치 변경 현상 그리고 유효 통과 공간(effective aperture) 등에 대해서 CNDO/2의 MO의 이

론으로 고려해 보았다.

H_2 의 분자의 경우 이들 양이온-A zeolite의 α -cage 내로의 침투가 용이하였으나 CO 분자의 경우 K^+ -A와 Ca^{2+} -A의 침투가 매우 어려운 것으로 나타났다. 그리고 그 이유가 첫째는 양이온의 특성, 둘째는 통과기체의 전기적 특성 때문이었다.

침투기체의 접근에 의하여 금속이온의 위치변화가 $0.5-1 \text{ \AA}$ 정도 일어났으며 양이온의 종류에 따라 다르게 나타났다.

M^{n+} -A zeolite의 kinetic diameter는 통과기체의 종류에 따라 그리고 양이온종에 따라 변화를 보이고 있었다.

참고문헌

- Kim, Y. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1071(1978).
- Donald, W. B.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 642(1974).
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area, and Porosity", 2nd Ed., Academic Press London, p. 89(1982).
- Kadlec, O. and Dubinin, M. M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 479(1969).
- Flood, E. A.: "The Solid-Gas Interface", Vol. 1, Dekker, New York, p. 54(1967).
- Burgess, C. G. V. and Everett, D. H.: *J. Colloid Sci.*, **33**, 611(1970).
- 김동현, 허남호, 김종택: 화학공학, **29**(6), 717(1991).
- Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, p. 48(1975).
- Stejskal, E. O. and Tanner, J. E.: *J. Chem. Phys.*, **42**, 288(1965).
- Karger, J. and Pfeifer, H.: *Z. Chemie*, **16**, 85(1976).
- Karger, J. and Caro, J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **73**, 1363(1977).
- Donald, W. B.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 635(1974).
- Donald, W. B.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 638(1974).
- Donald, W. B.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 633(1974).
- 김종택, 허남호, 이종렬, 김동현: 화학공학 투고 중 (1992).
- Donald, W. B.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 84(1974).