

## 2가 이온 치환 제올라이트 A 의 구조와 열적 성질

朴鍾烈<sup>1</sup>·金 洋·金恩植·崔相九  
부산대학교 자연과학대학 화학과  
(1988. 7. 26 접수)

### The Structures and Thermal Properties of Divalent Ion Exchanged Zeolite A

Jong Yul Park<sup>1</sup>, Yang Kim, Un Sik Kim, and Sang Gu Choi  
Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received July 26, 1988)

**요 약.** 제올라이트 A( $\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ;  $\text{Na}_{12}\text{-A}$ )를  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  및  $\text{Co}^{2+}$  등의 2가 이온으로 치환하여 얻어진  $\text{Mg}_4\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$  ( $\text{Mg}_4\text{Na}_4\text{-A}$ ),  $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$  ( $\text{Ca}_6\text{-A}$ ),  $\text{Zn}_6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$  ( $\text{Zn}_6\text{Na}_2\text{-A}$ ) 및  $\text{Co}_4\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$  ( $\text{Co}_4\text{Na}_4\text{-A}$ )의 수화구조와 탈수구조에 있어서 골조원자, 양이온 및 물분자들의 위치와 에너지를 몇가지 퍼텐셜 함수를 써서 계산하여 구하였다. 탈수가 될 때 양이온은 수화구조에서의 6-ring이나 8-ring의 골조산소 쪽으로 이동하였으며 일반적으로 2가 이온치환 제올라이트 A가 완전탈수될 때는 그 골조가 제올라이트 A의 골조보다 불안정하였다. 수화상태의 경우 골조내에는 인접물 분자 또는 골조산소원자와 수소결합하는 물; W(III),  $\text{Na}^+$  이온에 배워진 물; W(II) 및 2가 이온에 배워진 물; W(I) 등이 존재하였으며 이들 세 그룹의 물분자들의 탈수에 대응하는 세개의 DTA 흡열피크를 관측하였다.

**ABSTRACT.** The positional parameters of framework atoms, cations, and water molecules in hydrated and dehydrated  $\text{Mg}_4\text{Na}_4\text{-A}$ ,  $\text{Ca}_6\text{-A}$ ,  $\text{Zn}_6\text{Na}_2\text{-A}$  and  $\text{Co}_4\text{Na}_4\text{-A}$  were determined by the optimization technique using some potential energy functions and VAIOA optimization program. Upon dehydration, cations in hydrated states move toward the framework oxygens of 6 rings. Frameworks of fully dehydrated zeolite A are more stable than those of fully dehydrated divalent cation exchanged Zeolite A. There are three different kinds of water molecules in divalent cation exchanged Zeolite A; W(III) (water molecules having hydrogen bonds), W(II) (water molecules associated with  $\text{Na}^+$  ions), and W(I) (water molecules associated with divalent cations). Three different DTA endothermic peaks were observed corresponding to the dehydration of three different kinds of water molecules in divalent cation exchanged Zeolite A.

### 서 론

제올라이트 A는 입방정계에 속하는 결정으로서 단위세포의 조성은  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  이고 격자상수  $a=12.32 \text{ \AA}$ 이다. 제올라이트 A의 골조를 이루는 기본단위는  $\text{AlO}_4$ 와  $\text{SiO}_4$ 의 정사면체로서 이들 두 정사면체의 각 꼭지점이 한 개의 산소원자에 의하여 공유되면서 두 정사면체가 교대로 연결되어 가면 결국 거대한 제올라이트

A의 골조가 형성된다. 각 정사면체 꼭지점에 있는 산소는 모두 인접 정사면체의 꼭지점을 공유하고 있으므로 각 정사면체의 실제 조성은  $\text{AlO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 와 같게 된다.  $\text{AlO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 는  $\text{Al}^{3+}$  및  $\text{Si}^{4+}$  이온과  $\text{O}^{2-}$  이온간의 화합물로 볼 수 있으므로 결국 제올라이트 A 골조의 축소계(reduced small system)인  $\text{AlO}_2\text{SiO}_2$ 는 한 단위의 음하전을 가지게 된다. 따라서 12개의 축소계가 연결되어 형성되는 제올라이트 A 골조의 단위세포는  $[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}$ .

$Si_{12}O_{40}]^{12-}$ 로서 12 단위의 음하전을 갖는다. 위와 같은 방법으로 정사면체들이 연결되어 가면 제올라이트 A의 골조내에는 6-ring과 8-ring 그리고 4-ring 등으로 둘러싸여진 직경 11.4 Å 크기의  $\alpha$ -cage (large cavity)와 6-ring과 4-ring으로 둘러싸인 직경 6.6 Å 크기의  $\beta$ -cage (sodalite unit) 등이 형성된다.

정사면체 꼭지점에 있는 산소는 세가지 종류로 구별되는데 그 중 8-ring에 참여하면서 동시에 4-ring에도 참여하는 산소를 O(1), 8-ring과 동시에 6-ring에도 참여하는 산소를 O(2), 6-ring은 물론 4-ring에도 참여하는 산소를 O(3) 등으로 표시하며 한개의 정사면체에는 O(1): 1개, O(2): 1개, O(3): 2개가 있게 된다. 한편 제올라이트 A 골조내에는 12개의  $Na^+$  이온이 존재하는데 이 중 8개의  $Na^+$ 는  $\alpha$ -cage를 이루는 8개의 6-ring 중심부근에 위치하고 3개의  $Na^+$ 는  $\alpha$ -cage를 이루는 6개의 8-ring중 3개의 8-ring 중심부근에 있으며 나머지 하나는  $\alpha$ -cage 중심부근에 위치하는 것으로 밝혀져 있다. 제올라이트 A 내의 이들 12개의  $Na^+$  이온은 다른 이온으로 이온교환될 수가 있는데 교환된 이온이 위치하는 자리는 대개 6-ring의 면 중심 부근이나 8-ring의 면 중심부근 또는  $\alpha$ -cage 중심부근 등이다. 따라서 이온의 위치를 구별하기 위하여 6-ring 중심부근을 site 1, 8-ring 중심부근을 site 2,  $\alpha$ -cage 중심부근을 site 3 등으로 나타내고 이들 각 위치에 있는 이온을 M(1), M(2), M(3) 등으로 구별하여 표시한다. 이와 같이 제올라이트는  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2x+2y}]^{x-} \cdot zH_2O$ 의 일반식을 갖는 aluminosilicate 염으로서 거대한 polyanion인 제올라이트 골조 자신의 구조적 및 물리 화학적 특성 때문에 분자체, 촉매제 및 흡착제 등 산업면에서 널리 이용되고 있음은 물론 학문적으로도 이에 관한 연구가 국내 외적으로 활발히 진행되고 있다. 최근의 제올라이트에 관한 이론적 연구<sup>1-5,19</sup>의 대부분은 고전적인 퍼텐셜에너지 함수 또는 분자궤도 함수법을 써서 제올라이트 골조와 그것에 결합되어 있는 분자 또는 이온간의 상호작용에너지의 계산에 주안점을 두고 연구되고 있다.

본 연구에서는  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  및  $Co^{2+}$  등

으로 치환된 제올라이트 A의 탈수 및 수화상태에 대하여 몇가지 퍼텐셜에너지 함수와 최적화 프로그램을 사용하여 제올라이트 A의 골조원자, 이온 및 물분자들의 위치와 에너지를 계산함으로써 이들 치환 제올라이트 A의 탈수 및 수화구조를 밝힘과 동시에 이 계산결과를 열분석 실험결과와 비교 검토하고자 한다.

### 치환 제올라이트 A의 에너지 계산

$M_xNa_{12-2x}Al_{12}Si_{12}O_{40} \cdot zH_2O$ 로 표현되는 2가 이온 치환 제올라이트 A의 골조원자, 이온 및 물분자들의 에너지를 계산하기 위하여 본 연구에서 사용한 퍼텐셜에너지 함수는 정전기적 에너지 ( $V_{el}$ ), 편극에너지 ( $V_{pot}$ ), 분산 및 반발에너지 ( $V_{a-r}$ ) 및 조화진동에너지 ( $V_{T-o}$ )이고 전 위치에너지 ( $V$ )는

$$V = V_{el} + V_{pot} + V_{a-r} + V_{T-o} \quad (1)$$

로 주어지고 n 원자의 i 좌표에서의 알짜 힘은

$$\begin{aligned} \vec{F}_i^n &= -(\partial V / \partial \vec{q}_i^n) q_1^1 q_2^1 \cdots q_n^n \\ n &= 1, 2, 3, \cdots, N \\ i &= 1, 2, 3 \text{ (or } x, y, z) \end{aligned} \quad (2)$$

로 표현되며 힘 상수는 다음과 같이 주어진다.

$$K_{ij}^{m,n} = (\partial^2 V / \partial q_i^m \partial q_j^n) q_1^1 q_2^1 \cdots q_n^n \quad (3)$$

한편, 각 퍼텐셜에너지 함수들은 다음과 같다.

#### 정전기적 에너지 ( $V_{el}$ )

$$V_{el} = \sum_{m>n} \sum_m \delta_m \delta_n / r_{mn}$$

여기서  $\delta_m$ ,  $\delta_n$ 은 m 원자와 n 원자의 알짜 전하이고  $r_{mn}$ 은 m 원자와 n 원자간의 거리이다. 제올라이트 A의 각 골조원자의 알짜 전하는 골조의 반복단위의 축소계인  $AlO_2SiO_2$  ( $T_1O_2T_2O_2$ )에 대하여 전기음성도 평균화원리<sup>6</sup>와 전기 중성원리를 적용하여 구하였다.

$$a_i + b_j \delta_i = a_j + b_j \delta_j, \quad i, j \neq Na \quad (4)$$

$$\sum_{i=Na} \delta_i = -\delta_{Na} \quad (5)$$

#### 편극에너지 ( $V_{pot}$ )

$$V_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \alpha_i \left[ \left( \sum_{j \neq i}^N \tilde{\epsilon}_{ij}^x \right)^2 + \left( \sum_{j \neq i}^N \tilde{\epsilon}_{ij}^y \right)^2 + \left( \sum_{j \neq i}^N \tilde{\epsilon}_{ij}^z \right)^2 \right] \quad (6)$$

$\alpha_i$ 는  $i$ 원자의 편극률이고  $\tilde{\epsilon}_{ij}^x$ 는  $j$ 원자에 의하여 형성되는  $i$ 원자의  $x$ 방향에서의 전기장의 세기이다. 각 원자의 편극률은 Kirkwood<sup>7</sup>법으로 구하였다.

#### 분산 및 반발에너지 ( $V_{d-r}$ )

O-O, O-Na, O-M(II) 등의 원자쌍에 있어서 nonbonding interaction을 기술하기 위하여 Lennard-Jones 타입의 퍼텐셜 함수를 사용하였다.

$$V_{d-r} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \sigma_{ij}/r_{ij} \right)^{12} - \left( \sigma_{ij}/r_{ij} \right)^6 \right] \quad (7)$$

여기서  $\epsilon_{ij}$ 와  $\sigma_{ij}$ 는 L-J 파라미터이고  $r_{ij}$ 는 원자간 거리이다.

**조화진동 퍼텐셜에너지 ( $V_{T-O}$ ).** T-O 결합에 대한 조화진동에너지는 다음과 같은 함수를 사용하였다.

$$V_{T-O} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (8)$$

여기서  $K_{ij}$ 는 조화진동 퍼텐셜 파라미터이고  $r_{ij}$ 는 원자간 거리이다.

**Kitaigorodskii 퍼텐셜 함수 ( $V_{\text{Kit}}$ ).** 제올라이트 골조내의 이온 및 골조원자와 물분자간에 작용하는 분산 및 반발에너지는 Kitaigorodskii<sup>8</sup>가 제안하고 Caillet와 Claverie<sup>9</sup>가 보완한 다음과 같은 반실험식을 써서 계산하였다.

$$V_{\text{Kit}} = \sum_{i,j} k_i k_j \left( -\frac{A}{Z^6} + (1 - \delta_i/N_i^{v_{\text{Kit}}}) (1 - \delta_j/N_j^{v_{\text{Kit}}}) C \exp(-LZ) \right) \quad (9)$$

여기서  $Z = R_{ij}/R_{ij}^0$ ,  $R_{ij}^0 = [(2R_i^0)(2R_j^0)]^{1/2}$ 이고  $R_i$ ,  $R_j$ 는  $i$ ,  $j$  원자의 반데르발스 반경이다. 파라미터  $A$ ,  $C$ ,  $L$ 은 각각 0.214 kcal/mol, 47.000 kcal/mol, 12.35로 주어지며  $N_i^{v_{\text{Kit}}}$ ,  $N_j^{v_{\text{Kit}}}$ 은  $i$ 원자와  $j$ 원자의 원자가 전자수이며  $k$ 는 원자의 종류에 의존하는 곱셈인자이다.

**퍼텐셜에너지 함수의 파라미터 결정.** 제올라이트

A에 대한 각 퍼텐셜에너지 함수의 파라미터들은 constraint method<sup>10</sup>로서 결정하였다. 즉 결정내에 위치하는 각 원자의 에너지는 퍼텐셜에너지 표면에 있어서 에너지 최소점에 대응하므로 퍼텐셜 파라미터들은 다음 함수의 최소화에 의하여 구하여진다.

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^3 \partial/\partial \alpha_i (\partial V^0/\partial q_i^k) = f \quad j=1,2,3 \quad (10)$$

여기서

$$V = V(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, q_1^1, q_1^2, \dots, q_1^N) \quad (11)$$

$$V^* = V(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, q_1^{01}, q_1^{02}, \dots, q_1^{0N}) \quad (12)$$

로 주어지고  $\alpha_i$ 는  $i$ 번째 퍼텐셜 파라미터이고  $q_j^k$ 은  $j$ 원자의  $k$ 좌표를, 그리고  $q_j^{0k}$ 은 평형상태에서의 그것을 나타내며  $V$ 와  $V^*$ 는  $(q_1^1, q_2^1, \dots, q_n^N)$ 과  $(q_1^{01}, q_2^{01}, \dots, q_n^{0N})$ 에서의 안정화 에너지이다.

본 연구에서는 각 치환 제올라이트 A의 125개의 unit cell에 포함되어 있는 모든 골조원자 및 이온과의 상호작용에너지를 계산하였으며 에너지 및 퍼텐셜 파라미터를 최적화할 때는 Fletcher<sup>11</sup>가 개발한 VA10A 최적화 프로그램을 사용하였다.

본 계산을 위하여  $\text{Ca}_6\text{-A}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Na}_2\text{-A}$  및  $\text{Co}_4\text{-Na}_4\text{-A}$  등의 geometry는 X-선에 의한 결정학적 연구결과들<sup>12-14</sup>을 인용하였으며  $\text{Mg}_2\text{Na}_4\text{-A}$ 는  $\text{Ca}_6\text{-A}$ 의 파라미터를 원용하여 최적화하였다.

각 치환 제올라이트 A의 탈수상태에서 구한 퍼텐셜 파라미터들을 Table 1에 그리고 탈수상태에서의 최적화된 골조원자 및 이온의 위치와 결합에너지를 Table 2에 나타내었다.

## 실 험

**제올라이트 A의 이온교환.** Toyo Soda Ind. Co.제의 제올라이트 A의 일정량을 취하여 0.1N  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ 의 용액으로써 정치법으로 이온교환시켰으며 교환된 이온의 양은 EDTA 법으로 적정하여 단위세포당의 화학조성을 구하였다.

**열분석 실험.** Rigaku thermal analyzer TAS 100 system의 열분석기를 사용하여 TG, DTA 실험을 행하였다.

Table 1. The refined potential parameters of zeolite A(Na<sub>12</sub>-A) and M<sup>2+</sup> ion exchanged zeolite A (M<sub>x</sub>Na<sub>12-2x</sub>-A)

Parameter	Na <sub>12</sub> -A	Ca <sub>6</sub> -A	Co <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> -A
r <sub>T-O(1)</sub> <sup>2</sup>	1.6588	1.6684	1.9621
r <sub>T-O(2)</sub> <sup>2</sup>	1.6310	1.6112	1.7440
r <sub>T-O(3)</sub> <sup>2</sup>	1.6851	2.1239	2.2122
σ <sub>O-O</sub>	2.7012	2.2091	2.8702
σ <sub>O-Na</sub>	2.4828		2.4967
σ <sub>O-M<sup>2+</sup></sub>		2.7617	2.2433
ε <sub>O-O</sub>	0.2302	0.2218	0.2260
ε <sub>O-Na<sup>+</sup></sub>	0.2420		0.2086
ε <sub>O-Ma<sup>2+</sup></sub>		0.2374	0.2153
K <sub>T-O(1)</sub>	4.1250	0.4509	0.4498
K <sub>T-O(2)</sub>	4.3000	0.5321	0.5432
K <sub>T-O(3)</sub>	4.3035	0.1745	0.1817

### 결과 및 고찰

2가 이온 치환 제올라이트 A가 탈수되었을 때의 골조원자 및 이온의 위치에 관한 결정학적 연구결과와 본 연구에서 에너지 계산을 통하여 얻은 결과를 Table 2에 함께 나타내었다.

Mg<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A와 Zn<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>-A의 경우는 아직 결정학적으로 연구된 보고가 없기 때문에 본 연구결과와 직접 비교해 볼 수 없었으나 Co<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A와 Ca<sub>6</sub>-A의 경우는 본 연구에서 에너지 계산으로 구한 골조원자 및 이온의 위치와 X-선 회절법을 써서 결정학적으로 구한 위치는 비교적 잘 일치하였다. 한편 탈수 제올라이트 A의 골조원자들의 안정화에너지의 합은 -419.68 kcal/mol이나 2가 이온으로 치환된 경우는 Mg<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A: -386.76

Table 2. The optimized positions and energies of framework atoms and ions in dehydrated zeolite-A(Na<sub>12</sub>-A) and M<sup>2+</sup> ion-exchanged zeolite A (data in parenthesis; crystallographic data)

	Na <sub>12</sub> -A				Mg <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> -A				Ca <sub>6</sub> -A			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Energy (kcal/mol)	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Energy (kcal/mol)	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Energy (kcal/mol)
T <sub>1</sub>	(1.5701)	(6.1320)	(3.8630)	(-163.47) <sup>20)</sup>	1.5770	6.1390	3.8946	-183.55	1.5777	6.1390	3.8946	-179.79
O(3)	(1.9100)	(7.5260)	(4.7380)	(-23.61)	1.9854	7.5092	4.7688	-1.92	(1.9854)	(7.5092)	(4.7688)	(-2.43)
O(2)	(2.5980)	(6.1320)	(2.5980)	(-25.82)	2.6005	6.1390	2.6005	-6.88	(2.6005)	(6.1390)	(2.6005)	(-15.67)
T <sub>2</sub>	(3.8630)	(6.1320)	(1.5701)	(-163.87)	3.8946	6.1390	1.5777	-183.35	(3.8946)	(6.1390)	(1.5777)	(-176.89)
O'(3)	(4.7380)	(4.7380)	(1.9100)	(-23.61)	4.7688	4.7688	1.9854	-13.82	(4.7688)	(4.7688)	(1.9854)	(11.09)
O(1)	(3.3550)	(6.1320)	(0.0000)	(-18.90)	3.4501	6.1390	0.0000	2.76	(3.4501)	(6.1390)	(0.0000)	(-2.98)
E <sub>tot</sub>	-419.68				-386.76				-373.02 (-365.83)			
Na(1)	(3.6789)	(3.6789)	(3.6789)	(-121.02)	3.3867	3.2897	-3.5247	-143.38	-	-	-	-
Na(2)	(0.8710)	(6.1320)	(0.8710)	(-103.02)	-3.7108	-3.7634	-3.7111	-139.80	-	-	-	-
Na(3)	(-3.630)	(-3.630)	(0.0000)	(-55.68)	3.2519	-3.6205	3.2374	-140.77	-	-	-	-
Na(4)	-	-	-	-	-3.5341	3.2920	3.3828	-143.42	-	-	-	-
M <sup>2+</sup> <sub>(1)</sub>	-	-	-	-	3.5073	3.2929	3.5047	-365.97	3.5127	-3.4637	3.5027	-384.96
	-	-	-	-	-	-	-	-	(3.5447)	(-3.5447)	(3.5447)	(-382.79)
M <sup>2+</sup> <sub>(2)</sub>	-	-	-	-	-3.6163	-3.7963	3.6000	-360.45	3.7406	3.7406	-3.7480	-412.42
	-	-	-	-	-	-	-	-	(3.7964)	(3.7964)	(-3.7964)	(-411.04)
M <sup>2+</sup> <sub>(3)</sub>	-	-	-	-	3.6103	-3.7886	-3.6247	-361.00	-4.1210	-4.1471	4.1779	-360.57
	-	-	-	-	-	-	-	-	(-4.2015)	(-4.2015)	(4.2015)	(-359.19)
M <sup>2+</sup> <sub>(4)</sub>	-	-	-	-	-3.5616	3.3827	-3.5570	-363.62	0.4819	6.1163	0.3619	-345.37
	-	-	-	-	-	-	-	-	(0.3892)	(6.1390)	(0.3892)	(-344.01)

Table 2. Continues

	Co <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> -A				Zn <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> -A			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Energy (kcal/mol)	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Energy (kcal/mol)
T <sub>1</sub>	1.6076 (1.6076)	6.0435 (6.0435)	3.8316 (3.8316)	-187.88 (-187.88) <sup>15)</sup>	1.6062	6.0980	3.8698	-233.09
O(3)	2.1400 (2.1394)	7.4335 (7.4335)	4.6535 (4.6535)	-1.93 (-1.90)	2.0535	7.4627	4.7333	43.84
O(2)	2.4747 (2.4416)	5.9525 (6.0435)	2.4660 (2.4416)	2.76 (3.54)	2.4823	6.0124	2.5262	34.93
T <sub>2</sub>	3.8316 (3.8316)	6.0435 (6.0435)	1.6076 (1.6076)	-180.99 (-180.99)	3.8370	6.1423	1.6679	-220.72
O'(3)	4.6535 (4.6535)	4.6535 (4.6535)	2.1394 (2.1394)	-15.60 (-15.60)	4.7038	4.7028	2.1429	13.56
O(1)	3.6192 (3.6140)	6.0454 (6.0435)	0.0063 (0.0000)	18.62 (18.64)	3.5112	6.098	0.0009	40.71
E <sub>tot</sub>				-365.39 (-364.19)				-320.77
Na(1)	4.1445 (4.1338)	4.1342 (4.1338)	-4.1019 (-4.1338)	-143.49 (-143.45)	6.0925	-0.7798	0.7830	-214.28
Na(2)	-	-	-	-	-0.7965	6.0713	0.7947	-216.74
M <sup>2+</sup> <sub>(1)</sub>	3.5638 (3.6261)	3.5524 (3.6261)	3.6064 (3.6261)	-393.00 (-391.65)	-3.6911	3.3757	-3.6811	-551.10
M <sup>2+</sup> <sub>(2)</sub>	-	-	-	-	6.0947	6.0853	6.1223	-336.36
M <sup>2+</sup> <sub>(3)</sub>	-	-	-	-	0.0054	0.0012	-3.4840	-471.20

kcal/mol, Ca<sub>6</sub>-A : -373.02 kcal/mol, Co<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A : -365.39 kcal/mol, 그리고 Zn<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>-A : -320.00 kcal/mol 등으로서 탈수가 될 때는 2가 이온 치환 제올라이트 A (M<sub>x</sub>Na<sub>12-2x</sub>-A)의 골조가 제올라이트 A (Na<sub>12</sub>-A)의 그것보다 더 불안정해 짐을 알 수 있었다.

이와 같은 현상은 다음과 같은 원인들에 기인하는 것으로 생각된다. 그 한 원인은 치환 제올라이트 A에 있어서 2가 이온 주위에 배워되어 있는 물분자의 결합에너지는 제올라이트 A에서의 Na<sup>+</sup>이온에 배워된 물분자의 그것보다 크므로 탈수로 인한 불안정화가 2가 이온 치환 제올라이트 A 쪽이 더 큰 때문이라 생각되며 다른 한 원인은 탈수로 인한 양이온의 이동으로 인한 영향 때문인 것으로 생각된다. 즉 수화상태의 제올라이트 A 및 치환 제올라이트 A에 있어서 양이온은 일반적으로 6-ring의 O(3)면 중심 부근의 C<sub>3</sub> 축상이나 8-ring면 중심부근 또는 α-cage 중심부근에 위치하는 것으로 알려져 있는데<sup>16,17</sup>, 이때 이들 양이온은 대개 6-ring이나 8-ring의 산소원자 및 물분자들을

배워하여 변형된 정팔면체 또는 정사면체의 중심에 위치하게 된다. 그러나 수화구조를 가열 탈수시키면 양이온은 그들 주위에 배워되어 있던 물분자들을 잃으므로 배워수가 감소되어 더욱 불안정하게 된다. 이러한 상태에 있는 양이온은 제올라이트 A 골조의 산소와 보다 강한 결합을 하기 위하여 수화상태의 위치로부터 6-ring 또는 8-ring의 산소쪽으로 더 가까이 이동하는 현상이 결정학적 연구에 의해서 밝혀져 있는데 위와 같은 양이온의 이동현상은 본 연구에서의 에너지 계산으로도 확인할 수 있었는데 그 계산결과를 Table 3에 나타내었다.

본 계산에 의하면 탈수상태의 Ca<sub>6</sub>-A에서의 Ca(1)는 수화상태에서의 위치로부터 6-ring의 중심 쪽으로 약 1.31 Å 정도 이동한 것으로 나타났는데 이는 결정학적 연구결과<sup>12</sup>에서의 이동거리 1.402 Å와 비슷하였다. 또한 Co<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A의 경우도 Co(1)는 수화시의 위치로부터 6-ring면쪽으로 1.23 Å 이동한 것으로 계산되었는데 결정학 연구에<sup>15</sup> 의한 이동거리 1.32 Å과 유사하였다.

Table 3. The positions of ions in hydrated and dehydrated  $M^{2+}$ -exchanged zeolite A (in parenthesis; crystallographic data)

		Hydrated state			Dehydrated state		
		x(Å)	y(Å)	z(Å)	x(Å)	y(Å)	z(Å)
$Ca_6-A$	Ca(1)	2.9866	2.9866	2.9866	3.7406 (3.7964)	3.7406 (3.7964)	3.7480 (3.7964) <sup>12)</sup>
$Ca_4Na_4-A$	Co(1)	2.8643	2.8643	2.8643 <sup>14)</sup>	3.5638 (3.6261)	3.5524 (3.6261)	3.6064 (3.6261) <sup>15)</sup>
$Zn_2Na_2-A$	Zn(1)	3.5356	3.5356	3.5356 <sup>13)</sup>	3.6911	3.3757	3.6811

이와 같이 탈수로 인하여 배워되었던 물분자를 잃고 이동한 이온은 골조의 산소원자, 특히 6-ring의 O(3)에 접근하여 배워되므로써 이온과 O(3)간의 결합이 보다 강화되나 동시에 골조의 (Si, Al)-O(3)간의 결합은 상대적으로 약화되기 때문에 제올라이트 A의 골조는 보다 불안정하게 되는 것으로 생각된다.

탈수상태의 2가 이온 치환 제올라이트 A가 탈수 제올라이트 A 보다 불안정해지는 또 하나의 원인으로서는 탈수로 인한 유전상수의 감소를 들 수 있을 것이다. 즉 제올라이트가 가열 탈수될 때는 유전상수가 감소하게 되고 이로인하여 양이온과 골조 음이온( $Al_{12}Si_{12}O_{48}^{12-}$ )간에 작용하는 정전기적 인력이 더욱 강화되므로써 제올라이트 골조는 보다 큰 electrostriction을 받게 되어 불안정하게 되는 것으로 생각되는데 이로 인한 불안정화 역시 1가의  $Na^+$ 를 양이온으로 하고 있는 제올라이트 A 보다는 2가 이온 치환 제올라이트 A 쪽이 보다 클 것으로 생각된다.

지금까지의 연구결과에 의하면 2가 이온 치환 제올라이트 A 중  $Ba^{2+}$  이온 치환 제올라이트 A는 열적 불안정성이 매우 커서 가열 또는 진공 탈수시킬 때는 그 구조가 파괴된다고 보고되어 있다<sup>17,18</sup>.

$Ba^{2+}$  이온을 제외하고는 2가 이온 중에서 이온 반경( $r_{Ba^{2+}}=1.34\text{Å}$ )이 가장 큰  $Ba^{2+}$  이온은 탈수가 됨에 따라 골조의 6-ring 쪽으로 이동하려고 하나 이것의 큰 크기 때문에 6-ring 의 골조산소로의 접근이 어려워 결국 큰 공간의 8-ring 산소쪽으로 일부 이동하게 된다. 그러나 배워환경이 좋지 않은 8-ring 중심부근의  $Ba^{2+}$  이온은 자신의 일반적인 배워수 6을 만족하지 못하고 골조산소 원자를 통하여 배워수 3만을 만족하고 있는 상태에 있게

되므로  $Ba^{2+}$ -치환 제올라이트 A가 불안정하게 된다고 보고되어 있다<sup>17</sup>.

그러나 본 연구에서의 2가 이온 치환 제올라이트 A는 그 양이온이  $Ba^{2+}$  이온처럼 큰 크기가 아니므로 탈수될 때 6-ring의 골조 산소쪽으로 쉽게 접근하여 안정화될 수 있기 때문에  $Ba^{2+}$ -치환 제올라이트 A와 같은 심한 열적 불안정성은 나타나지 않으나 위에서 언급한 몇가지 이유로 인하여 이온 교환이 되지 않은 제올라이트 A 보다는 약간 불안정해지는 것으로 생각된다.

한편 2가 이온 치환 제올라이트 A의 수화구조에 있어서 계산으로 최적화하여 구한 각 그룹별 물분자의 수와 그들의 평균 결합에너지를 Table 4에 나타내었다.

이 표를 보면 2가 이온 치환 제올라이트 A의 수화구조내에는 결합형태와 결합에너지가 서로 다른 세가지 그룹의 물분자들이 있음을 알 수가 있다. 즉 2가 이온에 배워되면서 인접 물분자와 수소결합을 하는 W(I) 그룹의 물과  $Na^+$  이온에 배워되면서 인접 물분자와 수소결합을 하는 W(II) 그룹의 물, 그리고 인접 물분자 또는 골조의 산소원자와 수소결합만을 하는 W(III) 그룹의 물 등으로 분류할 수 있었으며 이들 그룹별 물분자의 평균 결합에너지는 예상한대로 2가 이온에 배워되어 있는 W(I) 그룹의 물이 가장 컸으며,  $Na^+$  이온에 결합되어 있는 W(II) 그룹의 물이 그 다음이고 물분자끼리 또는 골조산소와 수소결합만을 하고 있는 W(III) 그룹의 물이 가장 약하게 결합되어 있었다. 즉 그룹별 물의 평균 결합에너지의 크기 순서는  $W(I) > W(II) > W(III)$ 이었다. 한편 본 연구에서의 2가 이온 반경은  $r_{Mg^{2+}}=0.65\text{Å}$ ,  $r_{Zn^{2+}}=0.74\text{Å}$ ,  $r_{Co^{2+}}=0.74\text{Å}$ ,  $r_{Ca^{2+}}=0.99\text{Å}$ 이

Table 4. The mean binding energy of optimized water molecule in each water group of M<sup>2+</sup>-exchanged zeolite A (in parenthesis: number of water molecules)

	Mean binding energy of water molecule (kcal/mol)		
	W(I)	W(II)	W(III)
Mg <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> -A	-44.73 (9H <sub>2</sub> O)	-38.00 (7H <sub>2</sub> O)	-23.83(14H <sub>2</sub> O)
Co <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> -A	-43.93(12H <sub>2</sub> O)	-29.30(6H <sub>2</sub> O)	-22.50(12H <sub>2</sub> O)
Zn <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> -A	-41.07(11H <sub>2</sub> O)	-33.16(5H <sub>2</sub> O)	-20.66(8H <sub>2</sub> O)
Ca <sub>6</sub> -A	-40.03(10H <sub>2</sub> O)	-	-23.06(20H <sub>2</sub> O)

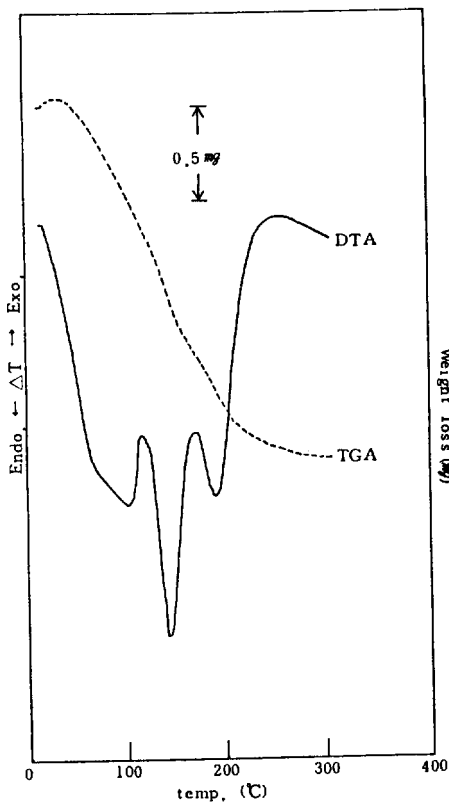


Fig. 1. The TGA and DTA thermograms of hydrated Zn<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>-A.

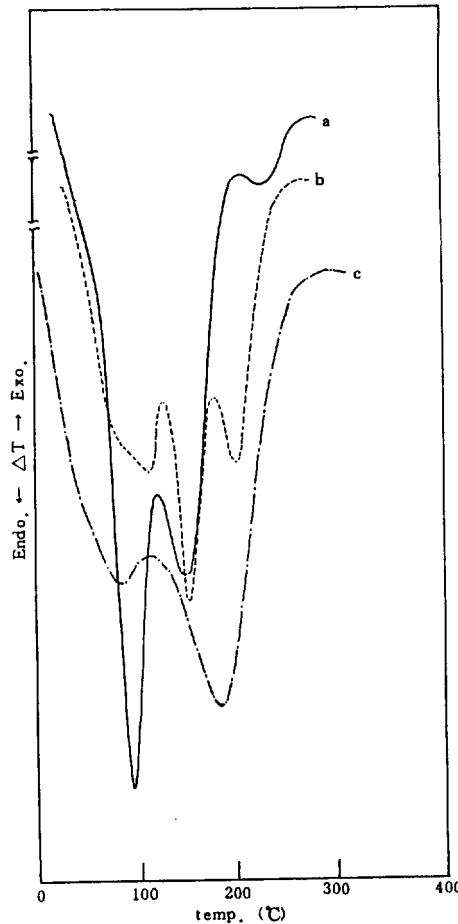


Fig. 2. The DTA thermogram of hydrated divalent cation exchanged zeolite A. a; Mg<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A, b; Zn<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>-A, c; Ca<sub>6</sub>-A.

고 이들 2가 이온에 배위되어 있는 W(I) 그룹 물의 평균 결합에너지는 Mg<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A > Co<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-A > Zn<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>-A > Ca<sub>6</sub>-A의 순서임을 볼 수 있는데 이 경향은 2가 이온의 ionic potential ( $\phi = Z^+ / r_+$ )의 크기에 기인하는 것으로 생각된다.

한편 계산결과에 의하여 밝혀진 각 그룹별 물분자들을 확인해 보기 위하여 TG와 DTA 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 1, 2에 나타내었다.

Fig. 1에는 수화상태의 Zn<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>-A에 관한 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA) 실험결과를 나타내었다. Heating rate를 10°C/min, 으로 하여 시료를 계속 가열해감에 따라 질량감소는 완만

한 커브를 그리면서 연속적으로 일어났으며 뚜렷하지는 않지만 질량감소율이 변하는 완만한 step 이 세군데 있음을 TGA 그림에서 볼 수가 있다.

한편 가열로 인한 질량감소에 대응하는 DTA 그림은 3개의 흡열피크를 나타내었는데 이들 흡열 피크의 최대시차온도( $\Delta T_{max}$ )는 제 1흡열피크; 111°C, 제 2흡열피크; 149°C, 제 3흡열피크; 194°C 였다. TGA 실험으로 구한 수화  $Zn_5Na_2-A$ 의 단위세포당 물분자 수는 25개였으며 TGA로서 구한 각 흡열피크에 대응하는 탈수 물분자 수는 단위세포당 제 1흡열피크; 8.2  $H_2O$ , 제 2흡열피크; 5.4  $H_2O$ , 제 3흡열피크; 11.4  $H_2O$  였다. 이는 Table 4의 계산으로 구한 물분자수 즉 W(III): 8 $H_2O$ , W(II): 5 $H_2O$ , W(I): 11 $H_2O$ 와 거의 일치함을 알 수 있었다.

또한 수화 치환 제올라이트 A 에는 가열로서 증발되어 질량감소를 일으킬 수 있는 성분은 물분자 밖에 없으므로 결국 DTA thermogram에 나타난 세개의 흡열피크는 결합에너지가 서로 다른 세 가지 그룹 물의 탈수반응에 대응하는 것으로 생각된다. 즉 가장 낮은 온도인 111°C 부근에서 나타나는 제 1흡열피크는 결합에너지가 가장 작은 W(III) 그룹물의 탈수에, 그리고 149°C에서 나타나는 제 2흡열피크는  $Na^+$  이온에 보다 강하게 결합되어 있는 W(II) 그룹물의 탈수에, 그리고 가장 높은 온도(194°C)에서 나타나는 제 3흡열피크는  $Mg^{2+}$  이온에 배위되어 가장 강하게 결합되어 있는 W(I) 그룹물의 탈수에 각각 대응하는 것으로 생각된다. 수화  $Mg_4Na_4-A$ 와  $Ca_6-A$  및  $Co_4Na_4-A$ 에 관한 TGA, DTA 실험결과도  $Zn_5Na_2-A$ 와 유사한 thermogram 을 보였으며 열분석으로 구한 각 그룹별 물분자수는 계산으로 구한 그것과 거의 일치하였다. 수화  $Mg_4Na_4-A$ 와  $Ca_6-A$  및  $Zn_5Na_2-A$ 의 DTA 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.  $Mg_4Na_4-A$ 와  $Zn_5Na_2-A$ 에서는 3개의 흡열피크가 나타났으나  $Ca_6-A$ 에서는 제 2흡열피크는 나타나지 않고 제 1흡열피크와 제 3흡열피크 2개만이 나타나있다.

$Ca_6-A$ 에는  $Na^+$  이온이 없으므로 이 이온에 배위되어 있는 W(II) 그룹의 물분자가 없기 때문에

제 2흡열피크가 나타나지 않는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 2에서 보는 바와 같이 W(III) 그룹물의 탈수 피크인 제 1흡열피크는 약 100°C 부근에서, 그리고 W(II) 그룹물의 탈수에 대응하는 제 2흡열피크는 약 150°C 부근에서 나타나나 2가 이온에 배위되어 있는 W(I) 그룹물의 탈수로 인한 제 3흡열피크는  $Ca_6-A$ ; 185°C,  $Zn_5Na_2-A$ ; 195.6°C,  $Mg_4Na_4-A$ ; 222.9°C에서 각각 나타나고 있다.  $Ca_6-A$ 에서  $Mg_4Na_4-A$ 로 감에 따라 이 흡열피크가 보다 높은 온도에서 나타나는 것은 이 순서대로 증대되는 ionic potential로 인하여 ion-dipole(water) interaction 이 커지기 때문이라 생각된다.

이상과 같이 수화상태의 2가 이온 치환 제올라이트 A 골조내에는 결합형태와 결합에너지가 서로 다른 세가지 그룹의 물분자들이 있음을 에너지 계산을 통하여 알 수 있었으며 열분석실험으로 이들 각 그룹별 물분자들을 확인할 수 있었다.

## 결 론

2가 이온 치환 제올라이트 A 인  $Mg_4Na_4-A$ ,  $Zn_5Na_2-A$ ,  $Co_4Na_4-A$ ,  $Ca_6-A$ 의 탈수상태에서의 골조원자 및 이온의 위치와 그들의 결합에너지를 몇가지 퍼텐셜 함수를 써서 계산하여 구한 결과 그들의 위치는 X-선회절법으로 구한 결정학적 위치와 비교적 잘 일치하였으며 이들 2가 이온 치환 제올라이트 A 가 탈수될 때는 골조의 안정화에너지의 감소가 수반되고 그 감소의 크기는 탈수 제올라이트 A 에 비하여 컸다. 탈수상태가 될 때 이온의 이동현상을 에너지 계산을 통해서도 확인할 수 있었다.

위의 치환 제올라이트 A 의 수화구조내에 있는 물분자들의 위치와 에너지를 계산하여 구한 결과 제올라이트 골조내에는 3가지 결합형태의 물, W(I), W(II), W(III)가 있었으며 이들 세가지 부류의 물의 존재를 시차열 분석 실험으로서도 확인할 수 있었다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것임.



## 인용문헌

1. J. Datka, P. Geerling, W. Mortier, and P. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3483 (1985).
2. K. T. NO, H. Chon, T. Ree, and M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2065 (1981).
3. E. Press, G. Linden, and M. Peuckert, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2955 (1985).
4. E. C. de Lara, and R. Zahradnik, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1917 (1976).
5. W. J. Mortier, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1982 (1980).
6. J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965).
7. J. G. Kirkwood, *Physik. Zeitschr.*, **33**, 57 (1932).
8. N. A. Anmed and Kitaigorodskii, *A. I., Acta Cryst.*, **B28**, 739 (1972).
9. J. Caillet and P. Claverie, *Acta Cryst.*, **A31**, 448 (1975).
10. S. Califano, "Lattice Dynamics and Intermolecule forces", Academic Press, New York and London.
11. R. Fletcher, "Fortran Subroutines for minimization by Quasi Newton methods, A. E. R. E. Report", R7125 (1972).
12. Roger L. Firor and Karl Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3091 (1978).
13. Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2823 (1980).
14. Paul E. Riley and Karl Seff, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1594 (1975).
15. Paul E. Riley and Karl Seff, *J. Inorg. Chem.*, **13**, 1355 (1974).
16. R. Y. Yanagida, A. A. Amaro, and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **77**, 805 (1973).
17. Y. Kim, V. Subramanian, L. Firor, and Karl seff, ACS Symposium Series, NO. 135 Adsorption and ion exchange with synthetic zeolites, 137 (1980).
18. J. Y. Park, Thesis of Ph.D., Pusan Natl. Univ. (1985).
19. K. T. NO and M. S. Jhon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 374 (1979).
20. V. Subramaian and Karl Seff, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2249 (1977).