

제올라이트 X 착물의 결정구조

이석희[†] · 김용권 · 정경화* · 김남석** · 박근호**

부산교육대학교 과학교육학과

*부산대학교 화학과

**창원대학교 화학시스템공학과

(2004년 11월 19일 접수 ; 2005년 1월 13일 채택)

Crystal Structure of a Carbon Monoxide Sorption Complex of Fully Ca²⁺-Exchanged Zeolite X

Seok-Hee Lee[†] · Yong-Gwon Kim · Gyoung-Hwa Jeong*
Nam-Seok Kim** · Keun-Ho Park**

*Dept. of Elementary Science Education, Busan National University of Education,
Busan 611-736, Korea*

**Dept. of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

***Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea*

(Received November 19, 2004 ; Accepted January 13, 2005)

Abstract : The structure of a carbon monoxide sorption complex of dehydrated fully Ca²⁺-exchanged zeolite X, |Ca₄₆(CO)₂₇|[Si₁₀₀Al₉₂O₃₈₄]-FAU, has been determined in the cubic space group *Fd* $\bar{3}$ at 21°C (*a* = 24.970(4)) by single-crystal X-ray diffraction techniques. The crystal was prepared by ion exchange in a flowing stream of 0.05 M aqueous Ca(NO₃)₂ for three days, followed by dehydration at 400 °C and 2 x 10⁻⁶ Torr for two days, and exposure to 100 Torr of zeolitically dry carbon monoxide gas at 21°C. The structure was determined in this atmosphere and was refined, using the 356 reflections for which *F*_o > 4σ(*F*_o), to the final error indices *R*₁ = 0.059 and *wR*₂ = 0.087. In this structure, Ca²⁺ ions occupy three crystallographic sites. Sixteen Ca²⁺ ions fill the octahedral site I at the centers of hexagonal prisms (Ca-O = 2.415(7) Å). The remaining 30 Ca²⁺ ions are found at two nonequivalent sites II (in the supercages) with occupancies of 3 and 27 ions. Each of these Ca²⁺ ions coordinates to three framework oxygens, either at 2.276(10) or 2.298(8) Å, respectively. Twenty-seven carbon monoxide molecules have been sorbed per unit cell, three per supercage. Each coordinates to one of the latter 16 site-II Ca²⁺ ions: C-Ca = 2.72(8) Å. The imprecisely determined N-C bond length, 1.26(14) Å, differs insignificantly from that in carbon monoxide(g), 1.13 Å.

Keywords : zeolite X, crystal structure, CO gas.

1. 서 론

제올라이트는 결정성 알루미늄 규산염(crystalline aluminosilicates)을 지칭하는 일반명이다. 제올라이트의 결정구조가 밝혀지고 세공크기의 제한으로 인하여 분자크기에 따라 선택적으로 흡착된다는 현상이 알려지면서, 흡착제와 촉매 분야에서 많이 연구되고 있다. 제올라이트 고유의 성질은 다공성 골격구조로 인해 나타나는 것으로, 제올라이트의 결정성 분자체의 열린 골조에서 수많은 양이온들이 교환되고, 다양한 작은 분자들이 흡착할 수 있다. 일반적으로, 제올라이트 안에서 전이금속 이온들이 이온교환 한 후에 탈수하면 배위 위치가 변화하는데, 그 결과로 화학적 특성을 알 수 있다. 제올라이트 안의 금속이온은 합리적인 위치에 배위되어야 하고 site의 한정된 수에 맞게 포함되어야 한다[1].

Angell과 Schaffer[2,3]는 제올라이트 X, Y에 전이금속으로 이온교환한 후 CO 착물을 흡착해서 연구하였다. 그 결과 금속이온과 CO가 서로 정전기적으로 상호작용하여 원래의 CO 기체보다 C-O 스트레칭 진동수가 더 크게 나타났다. Fenelon과 Rubalcava[4]는 약 10 Torr 압력하에서 Na-A, Ca-A, Na-X, Ca-X와 CO의 상호작용에 대해 제올라이트 안에서 CO분자의 자유 회전도와 동공 벽의 충돌수를 계산하여 연구하였다. 장세복[5]은 제올라이트 X에 Ca^{2+} 로 완전히 이온 교환한 후 탈수 건조시킨 구조에 CO를 흡착하여 X선 단결정 회절 방법으로 구조를 해석하였다. $Ca_{46}\text{-X} \cdot 28CO$ 결정구조에서는, Ca^{2+} 이온이 3개의 결정학적 자리에 위치해 있다. 13개의 Ca^{2+} 이온들은 팔면체적 자리 I에서 위치해 있고, 5개의 Ca^{2+} 이온들은 자리 I'에 채워져 있다. 나머지 28개의 Ca^{2+} 이온들은 각각 CO분자와 배위되어 자리 II에 채워져 있다. 최근에는 제올라이트 X에 Mn^{2+} 이온으로 이온 교환하여 탈수한 후 CO를 흡착한 결정구조로 자리 I에 16개의 Mn^{2+} 이온이 배위되어 있다[6]. 30개의 Mn^{2+} 이온은 자리 II에 채워져 있으며, 단위세포당 각각 CO분자가 흡착되어 있다. CO의 탄소원자와 Mn^{2+} 이온의 결합 거리는 2.57(3) Å이다.

2. 실험

2.1. 이온교환, 진공탈수와 흡착과정

러시아의 St. Petersburg[7]가 합성한 크기가 비교적 큰 제올라이트 X, $Na_{92}Si_{100}Al_{92}O_{384}$,를 준비하였다. Ca^{2+} 이온으로 교환하기 위해 모세관 내에 준비된 합성 제올라이트 X의 단결정을 넣고, 농도가 0.05M인 $Ca(NO_3)_2$ 수용액을 이용하여 1cm/sec의 속도로 흐름법을 통해 3일간 흘려 보내어 이온 교환시켰다. 이온 교환 후 결정이 든 모세관을 수은 확산펌프가 장착된 진공라인에 붙혀 2×10^{-6} Torr의 진공 하에 결정을 자동 온도조절장치로 400(2)°C를 유지하면서 진공탈수 시켰다. 그런 다음 진공 상태를 그대로 유지하면서 실온으로 결정을 식힌 후 CO분자를 100 Torr 정도 라인을 통해 주입시켜 90분동안 결정에 흡착시켰다. 불꽃으로 모세관을 봉한후 X-선 회절실험을 하였다.

2.2. X-선 단결정 회절 실험

X-선 단결정 회절 실험은 입방 공간군, $Fd\bar{3}$ 을 사용하여 구하였다[8]. 회절 데이터는 파고 분석기(pulse-height analyzer)와 흑연 monochromater가 부착된 PDP Micro 11/73 컴퓨터로 조절되는 Enraf-Nonius제의 CAD40 자동 4축 단결정 X-선 회절장치를 이용하여 21(1)°C에서 Mo K α 선 ($K\alpha_1$, $\lambda = 0.70930$; $K\alpha_2$, $\lambda = 0.71359$ Å)을 써서 회절데이터를 수집하였다.

단위세포 상수는 21(1)°C에서 $14^\circ < 2\theta < 22^\circ$ 사이에 있는 25개의 강도가 큰 반사(reflection)를 사용하여 최소자승법으로 구했다. $Ca_{46}\text{-X} \cdot 27CO$ 결정구조에서의 단위세포 상수 $a = 24.970(4)$ Å 이었다. 데이터 수집은 역공간의 서로 동등한 강도를 가진 영역에서 두 개의 데이터 세트($2\theta < 50^\circ$, $l > h$, $k > h$)를 ω - 2θ scan 방법을 사용하여 회절데이터를 수집하였다. 역공간의 여러 영역 속해 있는 3개의 반사의 강도를 매 3시간마다 기록하여 제올라이트 결정과 X-선 회절기의 안정성을 검토하였다. $Ca_{46}\text{-X} \cdot 27CO$ 에서는 독립인 반사 1155개를 측정하였으며 이중에서 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 인 반사는 356개를 얻었다. Mo X-선에 대한 $Ca\text{-X} \cdot 27CO$ 결정의 선형 흡수계수(μ)는 0.80 mm^{-1} 이다.

† 주저자 (e-mail : seok@bnue.ac.kr)

2.3. 구조결정

제올라이트 X의 골조(-framework)는 음이온성 골조로서 단단하고 안정하여 이온이나 기체흡착에 의해서도 변하지 않는다. 따라서 $\text{Ca-X} \cdot 27\text{CO}$ 구조의 full-matrix 최소 자승법에 의한 정밀화는 탈수한 $\text{Ca}_{46}\text{-X} \cdot 30\text{C}_3\text{H}_6^9$ 골조 원자 (Si, Al, O(1), O(2), O(3), O(4))의 파라미터를 써서 계산을 시작하였다. 이들 골조원자만을 넣고 이방성 온도 (anisotropic temperature)인자의 파라미터를 사용한 정밀화 계산에서 $R_1 = 0.24$, $wR_2 = 0.30$ 의 오차 지수값을 얻었다. 즉 위의 골조원자만의 위치를 넣고 계산한 difference Fourier map에서 (0.00, 0.00, 0.00)과 (0.22, 0.22, 0.22) 위치에서의 2개의 peak을 얻을 수 있었다. 이 위치를 포함시키고 동시에 위치, 점유수(occupancy) 및 이방성 온도인자의 파라미터를 최소 자승법으로 정밀화시켜 계산을 하였더니 오차지수 $R_1 = 0.120$, $wR_2 = 0.257$ 로 수렴하였다. 이 때, (0.00, 0.00, 0.00)은 Ca^{2+} 이온의 위치, 즉 Ca(1)으로 점유수가 16.3개로 나타나 이를 16개로 고정하였고 (0.22, 0.22, 0.22) 역시 Ca^{2+} 이온의 위치, 즉 Ca(2)으로 점유수가 29.3개로 나타났다. 다시 이들을 포함시키고 계산한 difference Fourier map에서 (0.21, 0.21, 0.21) 위치에서 또 하나의 피크를 찾았다. Ca(2)의 위치와 유사한 자리에 있는 것으로 Ca^{2+} 이온들이 CO 기체와 흡착하기 위해 Ca(2)가 결정학적으로 분리되었다는 것을 알 수 있다. 그리하여 Ca(2) 위치를 (0.21, 0.21, 0.21)과 (0.225, 0.225, 0.225)로 분리시켜 각각 Ca(2)와 Ca(3)로 포함시켜 최소 자승법으로 계산하였더니 오차지수값이 $R_1 = 0.088$, $wR_2 = 0.149$ 로 나타나고, 점유수는 3.4개와 26.5개로 나타났다. (Ca(2)와 Ca(3)의 점유수 합이 29.3개이므로 30개가 넘지 않는 범위로 고정시켜 값을 없앴다.(constrain)) 마지막으로 C원자와 O원자의 일반적인 위치, (0.26, 0.29, 0.32)와 (0.34, 0.30, 0.26)을 각각 C와 O(5)의 위치로 넣고 최소 자승법을 이용해서 계산하여 정밀화시켰다. 결과적으로 C의 점유수는 26개, O(5)의 점유수는 27.4개로 나타났다. 이들의 점유수는 Ca(3)의 점유수와 유사한 값을 가지므로 Ca(3)와 흡착되어 있다 생각해도 무방할 것이다. 그러므로 이들, 즉 Ca(3), C, 그리고 O(5)의 점유수를 Ca(3)의 점유수인 26.5개로 모두 고정하여 계산하였다. 다시 말해 Ca(3)의 점유수가 변함에 따라 Ca(3)의 점유수와 같은 값

으로 변하도록 하여 정밀화 하였다. 최종 최소 자승 정밀화 계산에서 얻어진 오차지수값은 $R_1 = 0.059$, $wR_2 = 0.087$ 로 수렴하였다.

최종적으로 제올라이트의 골조원자와 Ca(1), Ca(2), Ca(3), C, O(5)의 위치와 점유수, 원자간의 거리 등은 Table 1, 2 그리고 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에서 보는 바와 같이 $\text{Ca-X} \cdot 27\text{CO}$ 의 구조에서 Si-O와 Al-O 거리의 평균값은 각각 1.651 Å, 1.694 Å이다. 이들 값은 평범하다. 하지만 각각의 결합길이는 많은 변화를 보여준다. Si-O의 결합길이는 1.629(9)에서 1.674(10) Å까지, Al-O의 결합길이는 1.660(10)에서 1.734(10) Å까지. Si-O와 Al-O의 결합길이는 골조 산소, O(2)와 O(3)와 Ca^{2+} 이온들의 배위에 의존하기 때문에 Si-O(2), Si-O(3), Al-O(2), 그리고 Al-O(3)의 결합길이가 다소 길어진 것이다.

46개의 Ca^{2+} 이온은 결정학적으로 다른 3개의 자리를 각각 채우고 있다. Ca(1)에 위치한 16개의 Ca^{2+} 이온들은 육각형 프리즘의 중앙인 자리 I에서 발견되었다. Ca(1)-O(3)의 결합길이는 2.415(7) Å이며 이는 이온 반지름 간의 합, $0.99 + 1.32 = 2.31$ Å, 에 해당하는 값에 비해 다소 길지만 합리적인 무난한 값이다. $\text{Ca}_{46}\text{-X}^{10}$ 에서의 Ca(1)-O(3)의 결합길이, 2.429(8) Å, 와 유사하다. O(3)-Ca(1)-O(3)의 결합각은 $86.3(2)/93.7(2)^\circ$ 이다. 나머지 30개의 Ca^{2+} 이온들은 단위 세포당 각각 소달리트 동공 밖에 자리하고 있는 결정학적 자리가 서로 다른 자리 II의 Ca(2) 위치에 3개, Ca(3) 위치에 27개씩 채워져 있다. 이들 각각의 Ca^{2+} 이온들은 3개의 O(2) 골조 산소와 2.276(10), 2.298(8) Å으로 배위하고 있다. O-Ca-O의 결합각은 각각 119.1(6), 117.2(2) $^\circ$ 이다. CO 기체와 결합하기 위해 Ca(3)에 위치해 있는 28개의 Ca^{2+} 이온들은 큰 동공 (supercage)내로 단순 탈수 구조인 $\text{Ca}_{46}\text{-X}$ 에서 Ca^{2+} 이온의 자리에 상응하는 위치에 골조산소인 O(2)와의 결합길이를 비교하였을 때 0.18 Å 움직였다. Ca(3)-C의 결합길이는 2.71(18) Å으로 van der Waals 간의 결합길이의 합, $0.99 + 1.16 = 2.15[11]$ Å에 비해 길어졌다. $\text{Cd}_{46}\text{-X} \cdot 28\text{CO}$ 과 $\text{Mn}_{46}\text{-X} \cdot 30\text{CO}$ 의 결정구조에서 각각의

Table 1. Positional, Thermal, and Occupancy Parameters^a

| Atom | Wyc. Pos. | x | y | z | U _{isob} or U _{11c} | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ | varied | fixed |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|-------|
| Si | 96(g) | -548(1) | 341(1) | 1227(2) | 128(17) | 134(18) | 92(17) | 15(16) | -18(18) | 92(17) | | 96 |
| Al | 96(g) | -563(1) | 1218(2) | 358(1) | 153(19) | 102(18) | 111(19) | -1(17) | -5(15) | 2(19) | | 96 |
| O(1) | 96(g) | -1087(3) | -11(4) | 1120(3) | 156(50) | 266(50) | -81(45) | -55(41) | 55(35) | -81(45) | | 96 |
| O(2) | 96(g) | -32(3) | -39(4) | 1424(3) | 112(45) | 198(50) | 203(49) | 29(39) | 83(39) | 33(40) | | 96 |
| O(3) | 96(g) | -364(3) | 620(4) | 647(3) | 165(46) | 223(54) | 84(48) | 8(40) | 19(38) | -53(37) | | 96 |
| O(4) | 96(g) | -601(3) | 772(4) | 1713(4) | 363(56) | 174(52) | 192(51) | -51(46) | 71(47) | 2(39) | | 96 |
| Ca(1) | 16(c) | 0 | 0 | 0 | 136(15) | 136(15) | 136(15) | 16(16) | 16(16) | 16(16) | | 16 |
| Ca(2) | 32(e) | 2116(17) | 2116(17) | 2116(17) | 336(175) | | | | | | 3.4(2) | 3 |
| Ca(3) | 32(e) | 2254(2) | 2254(2) | 2254(2) | 221(16) | | | | | | 26.5(4) | 27 |
| C | | 2670(50) | 2921(53) | 3323(48) | 1408(440) | | | | | | 26(2) | 27 |
| O(5) | | 3428(102) | 3022(118) | 2575(106) | 3567(1808) | | | | | | 27.4(6) | 27 |

^a $a = 24.970(4)$ Å, space group $Fd\bar{3}$ origin at center of symmetry. Positional and anisotropic thermal parameters are given $\times 10^4$. Numbers in parentheses are the esd's in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter. ^bOccupancy factors are given as the number of atoms or ions per unit cell. ^c $U_{iso} = (B_{iso}/8\pi^2)$

Table 2. Selected Interatomic Distances(Å) and Angles(deg)^a

| | | | |
|------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Si-O(1) | 1.629(9) | O(1)-Si-O(2) | 112.3(5) |
| Si-O(2) | 1.674(10) | O(1)-Si-O(3) | 108.1(5) |
| Si-O(3) | 1.671(10) | O(1)-Si-O(4) | 114.3(5) |
| Si-O(4) | 1.629(10) | O(2)-Si-O(3) | 106.2(4) |
| | 1.651 | O(2)-Si-O(4) | 102.5(5) |
| Al-O(1) | 1.670(9) | O(3)-Si-O(4) | 113.1(4) |
| Al-O(2) | 1.711(10) | O(1)-Al-O(2) | 106.6(5) |
| Al-O(3) | 1.734(10) | O(1)-Al-O(3) | 138.6(9) |
| Al-O(4) | 1.660(10) | O(1)-Al-O(4) | 115.8(5) |
| | 1.694 | O(2)-Al-O(3) | 106.0(4) |
| Ca(1)-O(3) | 2.415(7) | O(2)-Al-O(4) | 100.4(5) |
| Ca(2)-O(2) | 2.276(10) | O(3)-Al-O(4) | 114.0(4) |
| Ca(3)-O(2) | 2.298(8) | Si-O(1)-Al | 125.3(5) |
| Ca(3)-C | 2.72(8) | Si-O(2)-Al | 141.5(5) |
| C-O(5) | 1.26(24) | Si-O(3)-Al | 129.9(5) |
| | | Si-O(4)-Al | 168.5(6) |
| | | O(3)-Ca(1)-O(3) | 86.3(2)/93.7(2) |
| | | O(2)-Ca(2)-O(2) | 119.1(6) |
| | | O(2)-Ca(3)-O(2) | 117.2(2) |
| | | Ca(3)-C-O(5) | |

^aNumbers in parentheses are in the units of the least significant digit given for the corresponding value.

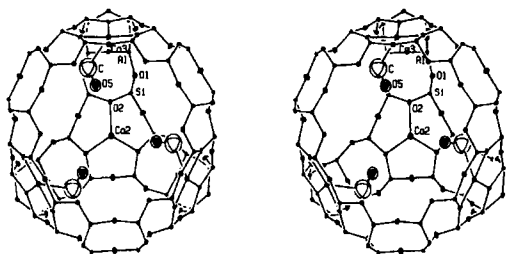


Fig. 3. Stereoview of a supercage. One Ca^{2+} ion at Ca(2) (site II) are shown. The three Ca^{2+} ions at Ca(3) (site II) each coordinate to a carbon monoxide molecule. three of the eight supercages per unit cell have only Ca^{2+} ion at Ca(2). Ellipsoids of 20% probability are used.

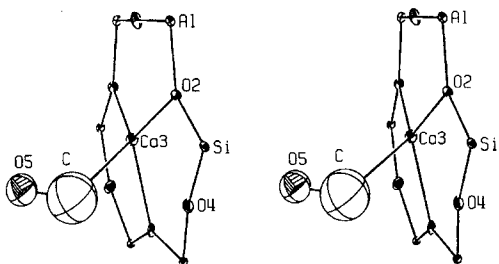


Fig. 4. A $\text{Ca}(\text{CO})^{2+}$ complex on the inner surface of a supercage is shown. Each of the 27 Ca^{2+} ions per unit cell (two per supercage) at Ca(3) coordinates to a carbon monoxide molecule in this manner.

4. 결론

칼슘이온으로 이온교환된 zeolite X에 일산화탄소를 흡착시킨 결정을 X-선 회절기로 구조 해석한 결과는 다음과 같다.

1. 칼슘이온은 총 46개가 이온교환 되었고 그 자리는 결정학적으로 다른 3개의 자리를 차지하고 있었다. Fig. 1에서 I 자리에 16개의 칼슘이 이온교환 되었으며 II 자리에 동공의 안쪽으로 30개의 칼슘이온이 자리하고 있었으며 27개의 칼슘이온은 조금 더 안 쪽에 위치하였다.

2. 일산화탄소를 흡착시킨 결과 단위 구조당 27개의 일산화탄소 분자가 흡착되어 있었으며, 그 위치는 Fig. 1의 II 자리의 칼슘이온 27개와 결합을 하고 있었다.
3. 제올라이트는 분자 크기 정도의 균일한 세공을 가지고 있으므로 그 세공의 크기에 따라 분자들을 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 특성을 가지고 있다.

참고문헌

1. S. H. Lee and Y. Kim, Cationic Rubidium Continuum in Zeolite X, *J. Phys. Chem.*, **104**, 11162 (2000).
2. C. L. Angell and C. P. Schaffer Infrared Spectroscopic Investigations of Zeolites and Adsorbed Molecules. II. Adsorbed Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3463 (1965).
3. C. L. Angell and C. P. Schaffer, Infrared Spectroscopic Investigations of Zeolites and Adsorbed Molecules. I. Adsorbed Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem.*, **70**, 1413 (1966).
4. J. P. Fenelon and E. H. Rubalcava, Infrared Spectra of Carbon Monoxide in Zeolites, *J. Phys. Chem.*, **51**, 961 (1969).
5. S. B. Jang, J. H. Kwon, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structure of Dehydrated Fully Cd^{2+} -Exchanged Zeolite X and of Its Carbon Monoxide Sorption Complexes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **105**, 1819 (1997).
6. N. M. Bae, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structure of a Carbon Monoxide Sorption of Manganese(II) -Exchanged Zeolite X, *Micro. Meso. Mater.*, **26**, 101 (1998).
7. E. Y. Choi, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structure of a Mesitylene Sorption Complex of Dehydrated Ca^{2+} -Exchanged Zeolite X, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5827 (2002).
8. D. Bae and K. Seff, Some Chemical Treatments Diminish the Long-range Ordering in the Aluminosilicate Framework

- of Zeolite X, *Micro. Meso. Mater.*, **42**, 299 (2001).
9. E. Y. Choi, Y. Kim, and S. H. Song, Crystal Structure of a Cyclopropane Sorption Complex of Dehydrated Fully Ca^{2+} -Exchanged Zeolite X, *Bull. Korean Soc.*, **20**, 791 (1999).
10. Y. H. Yeom, S. B. Jang, S. H. Song, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structure of Vacuum Dehydrated Zeolite X, $\text{M}_{46}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}$, $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , and Ba^{2+} , *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6914 (1997).