

## X-선 회절을 이용한 기체 저장제의 연구

— A Study on Gas Storage Medium by Using X-ray Diffraction —

대구보건대학 방사선과

박중삼 · 이준일

### — 국문초록 —

기체 저장제로서 제올라이트의 구조와 기체분자의 유출입 기전을 이해하기 위해 완전히 탈수된  $K_3$ -A들을 제조하고  $K_3Na_8H-A$  ( $R_1 = 0.0478$ ,  $R_2 = 0.0458$  및  $a = 12.257(1) \text{ \AA}$ )의 결정구조들을  $Pm\bar{3}m$  입방 공간군에서 단결정 X-ray 회절 방법으로 연구하였다.

진공 탈수된  $K_3Na_8H-A$ 의 결정구조에 있어서, 단위세포 당 3개의  $K^+$  이온들이 8-ring(0.0, 0.4531, 0.4531) 상에 존재하였고, 단위세포 당 8개의  $Na^+$  이온들이 6-oxygen ring들의 중앙에 위치하였다. 8-ring 상에 존재하는 각  $K^+$  이온들은 두 가지 종류의 골격산소 원자들로 부터 각각 2.87(2) Å과 2.79(1) Å의 거리를 가지고 있었다. 이러한 값들은 이미 기존에 알려진  $K_{12}Na-A$ 의 값들보다 더 짧은 값으로 이들의 이온 반경들을 고려할 때 더 타당한 값들이었다.  $K^+$  이온들의 정확한 위치들은 8-ring들의 중앙으로부터 약 0.8 Å 떨어져 있었다.

이러한 결과는 제올라이트 골격을 안전화시켜 기체분자들의 효과적인 유출입 통제와 저장을 가능하게 하며, 유효 부피 극대화를 이루어 더 많은 기체 저장을 할 수 있으므로 병원에서 사용하는 산소 저장 용기를 더욱더 소형입은 물론 산소가 필요한 응급환자 들을 위한 휴대하기 간편한 용기를 만들어 줄 것으로 예상된다.

**중심 단어:** 제올라이트, 결정구조, X-ray 회절, 유출입

## I. 서 론

알루미늄-실리콘 광물의 일종으로 알려진 제올라이트는 이온 교환제, 건조제, 흡착제, 촉매, 토질 개량제 등으로 널리 사용되며, 근래에는 수소를 비롯한 기체의 저장 및 수송재료로서의 개발이 진행 중이다. 제올라이트 공동 내에 저장된 기체 분자들은 저온에서의 물리적 흡착 현상과는 달리 상온에서는 안정한 상태로 저장될 수 있다. 이

방법에 의한 기체의 저장은 Figure 1에 요약되어 있듯이 제올라이트가 가진 물리적인 특성, 즉 분말이라는 특성으로 인하여 기체들의 미량 및 정량적인 분배 및 사용을 가능하게 할 뿐만 아니라, 저장 및 수송을 용이하고 안전하게 한다. 특히 제올라이트 A는 Figure 2에서 볼 수 있듯이 그 구조적 특성상 부피의 반 이상이 빈 공간으로 형성되어 있고, 이러한 공간은 3차원 적으로 연결되어 있어서 기체 유출입이 가능하다.

이러한 빈 공간을 기체 저장 용기로 사용하기 위해서 기체 분자들의 유출입 통제가 가능한 blocking cation이 사용되어야 한다고 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 이러한 제올라이트 A 구조를 3차원 적으로 살펴보면 Figure 2와 같이 11.4 Å의 지름을 가진 large cavity와 6.6 Å의 지름을 가진 sodalite unit로 이루어져 있다. 이중에 기체 유출입의 주 통로는

\* 이 논문은 2006년 7월 28일 접수되어 2006년 9월 11일 채택 됨.  
 책임저자: 박중삼, (702-722) 대구광역시 북구 태전동 산 7번지  
 대구보건대학 방사선과  
 TEL: 053-320-1316, 010-8560-1316  
 FAX: 053-320-1449, E-mail: chongs@mail.dhc.ac.kr

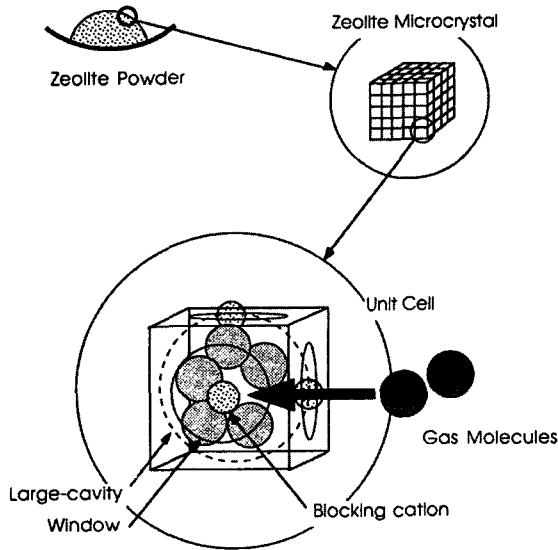


Figure 1. Schematic diagram for the encapsulation of gas molecules in the crystalline cavities of zeolite powder.

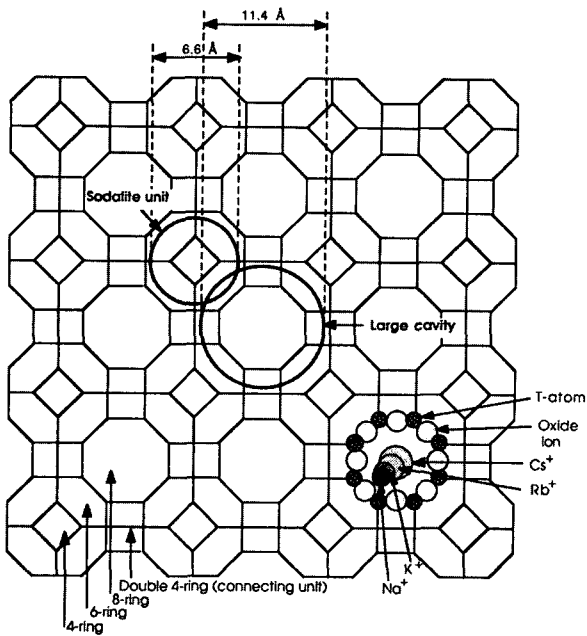


Figure 2. two-dimensional drawing of framework, building units, cavities, and location of monovalent blocking cations of main channel system(8-rings) in synthetic zeolite A.

large cavity의 주창문인 8-ring으로 이 8-ring에 각종 크기의 양이온을 도입함으로써 특정기체의 유출입을 통제할 수 있다고 알려져 있다.

그러므로, 제올라이트 A를 기체 저장재로 사용하기 위

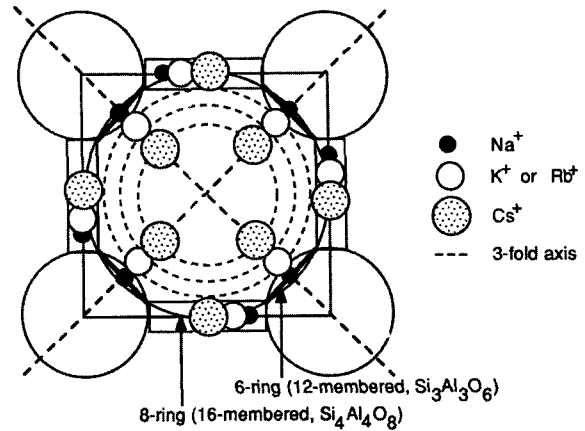


Figure 3. Monovalent Cations in the large cavities of zeolite A.

해서는 Figure 3과 같이 기체 분자의 유출입을 통제할 수 있는 수단이 있어야 하고 유효 부피를 극대화 하여야 한다. 그렇게 하기위한 수단으로 주 통로인 8-ring은 큰 양이온으로 blocking하고 6-ring에는  $\text{Na}^+$ 과 같은 작은 양이온을 위치시킬 경우 유효 부피가 최대가 되고 동시에 기체의 유출입 통제가 가능하다. 한편, 제올라이트의 분자체 효과(molecular sieve effect)는 이러한 제올라이트 골격구조의 산소 이온에 배워된 양이온의 크기를 조정함으로써 입구들의 크기를 조정하여 미세한 분자들의 물리적인 분리를 가능케 하는 것이다.

제조된 제올라이트에 분자 운동직경(kinetic diameter)<sup>3)</sup>이 제올라이트의 입구직경보다 약간 큰 분자들은 상온 및 상압 하에서는 동공 속으로 유입되지 않는다. 그러나 고온에서 제올라이트 골격구조의 구성 원자들과 양이온들의 증가한 열 진동(thermal vibration) 및 열운동성(thermal mobility)으로 넓어지는 창문과 입구들을 통해 압축된 기체분자들은 제올라이트 동공 속으로 확산 유입될 수 있고, 상온으로 냉각(quenching)시키면 유입된 기체분자들은 동공 내에서 고압을 유지하며 농축된 상태로 외부로의 방출이 차단된다(encapsulation)<sup>4)</sup>.

이렇게 제올라이트의 동공들 속에 캡슐화 된 기체분자들은 제올라이트를 다시 가열함으로써 생기는 골격구조와 양이온들의 열 진동을 이용하거나, 통로를 blocking하고 있는 양이온들의 구조를 변화시켜 통로의 입구와 창문들을 크게 하여 기체들을 외부로 방출(decapsulation) 가능케 하므로 보관 및 수송을 원활히 할 수 있을 뿐만 아니라 후에 회수할 수도 있다<sup>5,6)</sup>. 저장기체의 상온방출방법으로 기체분자를 저장하고 있는 제올라이트를 극성 분자인 물 분자에 노출시킬 경우, blocking 양이온들의 물 분자

배위에 의한 기하학 변화로 인한 창문 열림 현상을 이용할 수도 있다.

기체 원자 혹은 분자들의 동공 내로의 유출입은 주 통로(main channel)이며 창문인 8-ring을 통하여 이루어지며, 이러한 8-ring 창문의 크기조정에 필수적인 blocking 양이온으로  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{K}^+$  등이 이온 교환된 제올라이트  $A(\text{M}_3\text{Na}_{9-x}\text{H}_x\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} : \text{M}_3\text{Na}_{9-x}\text{H}_x-A, \text{ where } M = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{ or } \text{K}^+ \text{ and } x = 0 \text{ or } 1)$ 의 각종 기체저장 및 방출 특성이 연구된 바 있다<sup>7-9)</sup>. 이러한 경우, 제올라이트 A 단위세포 당 blocking 양이온의 수가  $2.3 \leq x \leq 3.0$ 인 경우가 기체저장에 최적임이 실험적으로 밝혀졌고, 이보다 많은 양의 blocking 양이온이 도입되었을 경우 이들의 과량의 양이온들은 제올라이트의 유효 부피를 줄임과 동시에 기체분자의 확산속도를 줄여 저장 및 방출시간을 길게 하는 것으로 알려져 있다.

창문의 크기는 이들 8-ring 위에 도입된 1가 이온의 크기에 따라 달라진다. 특히,  $\text{Cs}^+$  이온의 경우에 8-ring의 중앙에 위치한다는 것이 많은 결정학적 연구에 의해 증명되었으며<sup>10-12)</sup>, 이 경우  $\text{Cs}^+-\text{O}$  거리는 약  $3.45 \text{ \AA}$ 으로써  $\text{Cs}^+$  및  $\text{O}^{2-}$  이온의 반경의 합( $r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{O}^{2-}} = 1.67 + 1.32 = 2.99 \text{ \AA}$ )<sup>13)</sup> 보다 긴 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>. 이러한  $\text{Cs}^+$  이온의 경우 8-ring의 중앙에 energy minimum이 있다는 것은 이론적 계산에 의해서도 증명된 바 있다<sup>15,16)</sup>. 그러나,  $\text{Na}^+$  및  $\text{Rb}^+$ 의 경우 Figure 2에 표시된 것처럼 8-ring의 중앙에서 벗어나 골격산소에 더 가까이 위치하며  $\text{Na}^+-\text{O}$ 와  $\text{Rb}^+-\text{O}$ 의 거리는 각각  $2.4 \text{ \AA}$  및  $3.1 \text{ \AA}$ 으로 알려져 있으며, 각각의 이온반경들의 합은  $\text{Cs}^+-\text{O}$  경우보다 는 가까운 일치를 보여준다.

$\text{K}^+$  이온들이 8-ring과 6-ring의 oxide이온에 배위하고 있을 경우  $\text{Na}^+$  이온보다는 큰 많은 양의  $\text{K}^+$  이온들이 제올라이트 골격 내에 배위하므로, 골격을 이루는 원자들 주위의 기하학이 상당히 상이하게 나타날 것으로 예상되며, 이것은 동공의 모양과 입구 크기를 다르게 하여 기체 저장 특성 및 각종 물리화학적 성질을 변화시킨다. 이러한 제올라이트 A의 구조에 대한 연구는  $\text{Cs}_3-A$ 와  $\text{Rb}_3-A$ 에 관해서는 밝혀져 있으나  $\text{K}_3-A$ 의 구체적인 구조는 밝혀져 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 제올라이트 동공부피를 극대화한  $\text{K}_3-A$ 를 제조하고, 제조된  $\text{K}_3-A$ 의 구조를 단결정 X-선 회절방법을 이용하여 결정학 적으로 연구하여 이미 밝혀진  $\text{K}_{12}-A$ 의 구조와 비교 분석하여  $\text{K}_3-A$ 가 가진 양이온 주위의 원소들 간의 거리와 병원에서 사용하는 기체 저장 용기로서의 가능 정도를 알아보았다.

## II. 실험

### 1. 시약, 재료 및 장치

Charnell 합성법<sup>17)</sup>으로 제조된 무색단결정인  $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_{12}-A \cdot 27\text{H}_2\text{O})$ 는 한 면이 약  $80 \mu\text{m}$ 의 크기를 가진 정육면체 모양의 투명한 결정이다. 이것을 이용하여 기체저장제인  $\text{K}_3\text{Na}_{9-x}\text{H}_x\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}(x = 0 \text{ or } 1)$ 를 제조하였다.  $\text{K}_3\text{Na}_{9-x}\text{H}_x-A$ 를 제조하기 위해 사용한 이온교환 용액은 두 종류로 Aldrich Chemical Co.의  $\text{NaNO}_3$  (99.99%) 및  $\text{KNO}_3$  (99.995%)의 고 순도(nitrate 수용액) 시약을 사용하여 제조하였다.

이온 교환된 단결정들의 진공탈수는 Oil diffusion pump가 부착되어  $10^{-6}$  Torr의 진공이 가능한 진공라인에서 수행하였고, 각 단결정의 X-선 회절 데이터는 Enraf-Nonius사의 rotating anode X-선 generator가 부착된 CAD4/Turbo Diffractometer를 사용하였다.

### 2. $\text{K}_3-A$ 단결정의 제조

#### 1) 수화된 $\text{K}_3\text{Na}_9\text{H}-A$ 의 제조

무색 결정인 제올라이트 A를 이온교환을 하여  $\text{K}_3\text{Na}_{9-x}\text{H}_x-A$  zeolite를 제조하였다. 먼저 이온교환의 정도와 속도를 극대화하기 위해 단결정을 제작한 pyrex 모세관에 넣고 dynamic method(flow method)<sup>18)</sup> 방식으로  $21^\circ\text{C}$ 에서 3일 동안 이온교환 용액을 통과시켰다. 이온교환에 사용한 용액의 농도들은 문헌에 발표된 이온교환 등온선으로부터 구하였다<sup>19)</sup>. 이 방법에 사용된 이온교환 용액은 0.1N이며 10 mol%의  $\text{K}^+$  이온과( $\text{KNO}_3$ ) 90 mol%의  $\text{Na}^+$  이온( $\text{NaNO}_3$ )으로 구성된 용액이며 pH는 6.8로서 약 산성이다.

#### 2) $\text{K}_3\text{Na}_9\text{H}-A$ 의 진공탈수

필요한 용액으로 이온 교환한 제올라이트의 단결정을 pyrex 모세관에 넣고 모세관 끝을 밀봉한 후 진공장치에 연결시킨다. 이 모세관을 보호하기 위해 보호 유리관으로 둘러싼 후 결정이 전기로의 중간정도에 오도록 조정하여  $25^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 조심스럽게 온도를 올린다.  $\text{Na}_{12}-A$ 의 경우 완전한 진공탈수가 일어난다고 알려진 온도인  $350^\circ\text{C}$ <sup>20)</sup>까지 천천히 올린 후, 2일 동안  $5 \times 10^{-6}$  Torr가 될 때까지 완전히 진공탈수 시킨다. 서서히 실온으로 식힌 다음 단결정의 형태와 위치를 현미경하에서 확인한 후 결정이 포함된 모세관의 양쪽을 약한 불꽃으로 밀봉(sealing)시

킨다. 진공탈수가 완전히 된 결정을 현미경으로 관찰해본 결과 무색의 깨끗한 정육면체였다. 각각의 실험 조건과 데이터는 Table 1에 나타나 있다.

**Table 1.** Crystallographic Data and Experimental Conditions

Reaction / Crystal	Dehydrated $K_3Na_8H-A$
Ion exchange solution pH	0.1 N 10 mol% ( $NaNO_3 + KNO_3$ ) 6.8
Dehydration temperature period	350°C 2 days
Space Group	$Pm\bar{3}m$
Unit cell parameter ( $a$ ), Å	12.257(3)
No. of reflections obsd.(No. of variable)	206(28)
Final error index $R_1^a$ $R_2^b$ Goodness of fit <sup>c</sup>	0.0478 0.0458 1.27

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  <sup>b</sup>  $R_2 = (\sum \omega(F_o - F_c)^2 / \omega F_o)^{1/2}$  <sup>c</sup> Goodness of fit =  $(\sum \omega(F_o - F_c)^2 / (m - s))^{1/2}$

### 3. X-선 회절실험 및 결정구조 분석

#### 1) X-선 회절실험

X-선 회절 데이터는 rotating anode generator와 흑연 monochromator가 부착된 computer로 조정되는 자동 X-선 회절장치(CAD4/Turbo diffractometer)를 이용하여 항온(21°C)과 항습(40%)조건에서 연속적으로 수집하였다. 모든 데이터는 MoK $\alpha$ 선( $K\alpha_1$ ;  $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_2$ ;  $\lambda = 0.71359 \text{ \AA}$ )을 써서 수집하였다. 단위세포상수(unit cell constant)는  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$  사이에 있는 15개의 강도가 큰 reflection들로부터 최소자승법을 이용하여 구했고, systematic absences를 살펴본 결과  $Pm\bar{3}m$  입방공간군(cubic space group, No. 221)에 속함을 확인하였다<sup>21,22)</sup>. 모든 데이터는  $\omega$ - $2\theta$  scan 방법으로 수집하였고 각 reflection은 일정한 속도(0.515 deg/min in  $2\theta$ )로 scan하여 그 강도를 구했으며 역 공간(reciprocal space)영역이  $hkl(h \leq k \leq l)$ 인 영역에서 데이터를 수집하였다. 역공간의 넓은 공간에 퍼져있는 강도가 큰 3개의 reflection을 매 3시간마다 그 강도를 기록하여 제올라이트 결정과 X-선 회절기의 안정성을 조사하였으나, 실험 전 과정동안 강도의 변화는 거의 없었다.  $2\theta$ 가  $70^\circ$  이하에 속하는 모든 격자점(lattice point)의 회절강도를 조사하였다. 이들 중  $I_o > 3\sigma(I_o)$  이상인 데이터를 결정 구조해석에 사용하였다.

#### 2) 회절세기 분석

모든 결정에 대하여 실제의 세기는  $I_{raw} = ATN * (C - R * B) / NPI$ 이다. 여기에서 C는 peak 전체 적분 카운터이고, R은 배경 카운터(background counting) 시간에 대한 peak scan 시간의 비이고, NPI는 가장 빠르게 scan한 것에 대한 scan의 속도 비를 말하며, ATN은 attenuation factor이다.

관측되어진 강도들은 여러 가지 요소(factor)들에 의해 영향을 받는다. 이 요소들 중의 하나가 Lorentz factor인데 이들은 회절 geometry에 의존한다. 이 요소는 각각의 reflection에 대하여  $2\theta$ 값에만 좌우된다. 다른 한 요소는 polarization factor이며 이것 또한 diffractometer geometry에 의존하며 diffracted beam이 부분적으로 편광된 면이기 때문이다. Monochromator가 사용되었기 때문에 이 요소는 reflection에 대한  $2\theta$ 값과 monochromator angle에 의존된다. Lorentz의 편광에 대한 보정은 식에서 보통  $L_p$  factor로서 표시된다.

$$L_p = \frac{P}{\sin 2\theta}$$

$$= \frac{1}{\sin 2\theta} \left\{ \frac{\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_M} \right\} (F) + \left\{ \frac{\cos 2\theta_M + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_M} \right\} (1-F)$$

여기서,  $2\theta_M$ 은 monochromator 결정에 의한 incident beam의 diffraction angle을 표시한다( $2\theta_M$ 는 Mo K $\alpha$  radiation에 대한 graphite crystal의 (002)면에 대하여  $12.16^\circ$ 의 값을 가지고 있다). F는 graphite crystal의 fractional mosaic character를 말하며,  $2\theta$ 는 primary와 diffracted beams 사이의 각을 말한다.

$L_p$ -보정된 세기들은 결정속의 원자들에 의한 X-선의 흡수에 대한 영향도 보정해줄 필요가 있다. 투과된 강도 I와 incident 강도  $I_o$ 의 관계는  $I = I_o \cdot \exp(-\mu t)$ 로 나타낼 수 있다. 여기에서 t는 결정 속을 통과한 길이(cm)이고  $\mu$ 는 선형흡수계수(linear absorption coefficient,  $cm^{-1}$ )이다.  $\mu$ 의 값은 조성, 단위세포의 부피(V), 그리고 각각의 요소에 대한 atomic cross section( $\sigma_j$ )의 값으로부터 아래 식으로 나타내어 진다.

$$\mu = \frac{1}{V} \sum n_j \sigma_j$$

여기서,  $n_j$ 는 j번째 화학종의 원자수를 말하고, 그 합은 단위세포안에 있는 모든 원자들이다. 그러나 단결정들의 크기와 형태 때문에, 또한 molybdenum radiation이 상

대적으로 쉽게 통과해 버리기 때문에, 이 시스템에서 흡수 보정(absorption corrections)<sup>23)</sup>은 거의 불필요하다<sup>11,24)</sup>. 예를 들면 Cs<sub>3</sub>Tl<sub>3</sub>-A( $\mu_a \cong 113 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\mu_R \cong 0.62$ )의 결정 구조에 대하여서는 흡수보정을 적용했을 경우에 구조나 error index들의 변화는 거의 나타나지 않았다. 실제로 진공 탈수된 Cs<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A의 semi-empirical  $\psi$ -scan에서 관찰되었듯이 모든 결정에 대하여 무시해도 좋음이 판단되었다<sup>14)</sup>.

각 reflection의 관측된 structure factor의 크기( $F_o$ )는 Lorentz-polarization(Lp)에 대하여 보정한 후에  $I_{\text{raw}}$ 의 root square로 얻어졌다. 관측된 structure factor의 표준 편차( $\sigma(F_o)$ )는 각각의 reflection에 대하여  $(\sigma(I)^2 + (p \cdot F_o^2))^{1/2} / F_o$ 의 식으로 표시되어 졌다.  $\sigma(I)$ 는 계수통계에 의한  $I_{\text{raw}}$ 의 표준편차(standard deviation)이며  $p = 0.04$ 라는 값이 사용한 기계에 대한 적절한 값을 알았다.

### 3) 구조해석 및 정밀화(refinement)

구조의 정밀화는 초기 모델에 의해 시도되어진 파라미터(trial set of parameters)들의 계산된 구조인자(structure factor)가 관측되어진 구조인자에 가장 근접하도록 최소자승법에 의해 변화되는 순환 과정이다. Full-matrix least-squares program은 다음의 양을 최소화 하는데 사용되어 졌다.

$$\sum w(F_o - |F_c|)^2$$

여기서,  $w$ 는 각 관측(observation)의 신빙도(weight)를 나타내며 표준편차인  $\sigma$ 의 제곱의 역수이다.

제올라이트 A의 allumino-silicate골격은 비교적 단단하고 양이온 교환이나 진공탈수에 의해서도 잘 변화하지 않는다. 골격원자들[(Si, Al), O(1), O(2), 및 O(3)]의 대략적인 위치는 이미 이전에 잘 알려져 왔다. 그래서 phase-problem은 쉽게 해결되었고 full-matrix least-squares의 정밀화는 곧 착수할 수가 있었다. 초기 least-squares의 정밀화에서는 골격구조의 파라미터들을 포함하고 있으며 양이온들은 종종 3-fold 축 혹은 4-fold 축 위치에 한 개 내지 두 개가 발견된다. 정밀화의 중간 단계에서, Fourier electron density synthesis혹은 Fourier difference electron density synthesis는 새로운 원자의 위치를 찾거나 정밀화의 방향제시를 위해서 계산되어 졌다. 이 식들은 보통 어떤 첨가된 양이온의 위치를 밝혀주고 때때로 양이온 주위의 배위 환경을 보여 주었다. 아래와 같은 일반적인 범주가 이식들에 나타난 peak들로부터

가능한 양이온과 원자들의 위치를 찾는데 사용되어 졌다.

- ① peak는 안정된 위치로 정밀화가 되어야만 한다.
- ② 그것의 열적 파라미터는 적당한 값으로 수렴되어야 한다.
- ③ least-squares 정밀화에서 peak를 포함하였을 때 error index들이 감소하여야 한다.
- ④ 지정된 위치와 원자는 화학적 논리에 맞아야 한다.

Least-squares 정밀화에서 새로운 위치를 포함함으로써 일반적으로 모델은 두드러지게 개선되었으며 처음보다 더 상세함을 보여주는 difference function이 생성되어 졌다. 이러한 방법은 연속되는 least-squares 정밀화들과 difference Fourier synthesis들로 완전한 구조로 도달하는데 사용되어 졌다. Least-squares의 수렴은 이때에 나타난 error index들인  $R_1$ ,  $R_2$ , 그리고 goodness-of-fit 값이 작아졌을 때 만족하는 값에 도달할 수 있었다.

$$R_1 = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum F_o}$$

$$R_2 = \frac{|\sum w(F_o - |F_c|)^2|^{1/2}}{|\sum wF_o|}$$

$$\text{Goodness-of-fit} = \frac{|\sum w(F_o - |F_c|)^2|^{1/2}}{|(m-s)|}$$

여기서,  $m$ 은  $F_o$ (observation)의 수이며  $s$ 는 least-squares 정밀화에서 variable한 parameters의 수를 말한다. 이 오차 식들과 goodness-of-fit값들이 최소화되고 최소자승(least-squares)에 의해 첨가한 화학적으로 위치가 더 이상 difference function에서 관측되지 않을 때 모든 원자들과 이온들이 위치되어지고 정밀화 되어진 후에 마지막 difference function이 만들어 졌다. 만약 그 구조가 옳다면 difference function의 값이 적어야 한다.

각 원자들의 atomic scattering factor들은 "International Tables for X-ray Crystallography"에 나타난 값을 사용하였다<sup>25,26)</sup>. Cubic space group  $Pm\bar{3}m$ 은 Al과 Si 위치 사이에 구별을 두지 않기 때문에  $Al^0$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^0$ , 그리고  $Si^{4+}$ 의 평균값을 의미하는  $(Si, Al)^{1.75+}$ 가 결합된 T 원자들의 tetrahedral 골격에 사용되었으며  $O^-$ 는 골격의 산소원자로 사용되었다. 모든 scattering factor들은 anomalous dispersion에 의한 보정을 하였다<sup>27,28)</sup>. 최종 구조 모형으로부터 결정된 분자 geometry는 computer program MolEN을 사용하여 계산하였으며 그 구조는 ORTEP을 사용하여 나타내었다<sup>29)</sup>.

4) 진공탈수된 K<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A의 결정구조 해석

nitrate 용액으로 이온교환된 것으로 결정구조 분석을 위한 초기 full-matrix least-squares 정밀화<sup>29)</sup>는 Cs<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A<sup>14)</sup>에 있는 모든 골격구조의 원자들과 [(Si, Al), O(1), O(2), 및 O(3)] Na(1)으로 표시된 Na<sup>+</sup> 이온으로 시작하였다. 초기의 정밀화로 error index들이 R<sub>1</sub> = 0.230 와 R<sub>2</sub> = 0.324로 되었으며 이 모델을 이용하여 계산한 difference Fourier function으로 부터 3-fold 위치인 (0.204, 0.204, 0.204) 위치에서 양이온인 Na<sup>+</sup> 이온이 도입되었다. 이로 인한 error index는 R<sub>1</sub> = 0.104와 R<sub>2</sub> = 0.153으로 되었으며, 이때의 Na<sup>+</sup> 이온의 개수는 8.58(3)로 안정화 되었다.

계속된 difference Fourier function으로부터 8-ring의 중심에서 약간 벗어난 위치인 (0.0, 0.461, 0.461)을 K<sup>+</sup> 이온으로 도입시켜 정밀화 하였다. 이때의 error index는 R<sub>1</sub> = 0.0481과 R<sub>2</sub> = 0.0461이며, Na<sup>+</sup> 이온은 7.8(1), K<sup>+</sup> 이온은 3.07(5)의 점유를 나타내었다.

모든 원자에 대하여 이방성 열적 파라미터의 정밀화에서 error index들은 각각 R<sub>1</sub> = 0.0473과 R<sub>2</sub> = 0.0454로 수렴되었으며 Na<sup>+</sup>과 K<sup>+</sup> 이온은 각각 7.8(1), 3.07(5)의 점유를 가지고 있었다. 정밀화의 마지막 단계에서 Na의 대칭에 의한 최대의 점유수는 8이므로 8로 고정시켰고, K<sup>+</sup> 이온은 1개의 8-ring에 1개의 K<sup>+</sup> 이온만 위치할 수 있고 단위세포당 8-ring의 수가 3개이므로 3으로 고정시켰다. 이때의 error index들은 각각 R<sub>1</sub> = 0.0478과 R<sub>2</sub> = 0.0458이었다. 그러므로 pH = 6.8의 이온교환 용액에 존재하는 H<sup>+</sup>의 양과 Si/Al = 1.04<sup>30)</sup>로 알려진 작은 편차를 고려해 보면 이 단결정의 단위세포의 식은 K<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>Hx-A(x ≅ 1)이므로, 간단하게 표시해서 K<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A로 사용하였다.

최종 결정구조의 파라미터들은 Table 2에 주어져 있으며, 선택된 원자간 결합거리와 결합각은 Table 3에 나타나 있다.

Table 3. Selected interatomic Distances(Å) and Angles(deg) of Fully Dehydrated K<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A

Bond and Angle	K <sub>3</sub> Na <sub>8</sub> H-A
(Si,Al)-O(1)	1.652(4)
(Si,Al)-O(2)	1.650(6)
(Si,Al)-O(3)	1.672(4)
Na(1)-O(3)	2.304(6)
Na(1)-O(2)	2.930(5)
K-O(1)	2.87(2)
K-O(2)	2.79(1)
Na(2)-O(3)	-
Na(2)-O(1)	-
O(1)-(Si,Al)-O(2)	108.5(4)
O(1)-(Si,Al)-O(3)	111.8(3)
O(2)-(Si,Al)-O(3)	106.8(2)
O(3)-(Si,Al)-O(3)	110.8(3)
(Si,Al)-O(1)-(Si,Al)	145.0(6)
(Si,Al)-O(2)-(Si,Al)	162.0(4)
(Si,Al)-O(3)-(Si,Al)	143.8(4)
O(3)-Na(1)-O(3)	118.3(2)

III. 결과 및 고찰

0.1N nitrate 용액(10 mol% KNO<sub>3</sub> 및 90 mol% NaNO<sub>3</sub>)으로 이온교환한 후 진공 탈수한 K<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A의 결정구조에는 단위세포 당 3개의 K<sup>+</sup> 이온들이 Figure 4에 나타나 있듯이 8-ring들의 중앙(0.0, 1/2, 1/2)에서 약간 벗어난 위치인(0.0, 0.4531, 0.4531)에 위치하고 있다. 이 위치는 8-ring의 중심에서 약 0.5 Å 떨어져 8-ring의 골격산소에 알려진 것보다 더 가까이 위치하고 있음을 나타낸다. 이러한 현상은 거대 양이온인 Cs<sup>+</sup>(rCs<sup>+</sup> = 1.67 Å) 이온은 8-ring의 중심의 의치에서 존재하는 반면에, Rb<sup>+</sup> 이온(rRb<sup>+</sup> = 1.47 Å) 및 K<sup>+</sup>(rK<sup>+</sup> = 1.33 Å) 이온의 경우 8-ring의 중앙을 벗어나 8-ring의 골격 산소에 가까이 위치하였으며, K<sup>+</sup> 이온보다 크기가 작은 Na<sup>+</sup>(rNa<sup>+</sup> = 0.99 Å)이온

Table 2. Positional, Thermal, and Occupancy Parameters for K<sub>3</sub>Na<sub>8</sub>H-A<sup>a</sup>

	Wyckoff Position	x	y	z	β <sub>11</sub> <sup>b</sup> or β <sub>33</sub> <sup>c</sup>	β <sub>22</sub>	β <sub>33</sub>	β <sub>12</sub>	β <sub>13</sub>	β <sub>23</sub>	Occupancy <sup>d</sup>	
											fixed	varied
(Si,Al)	24(k)	0	1834(2)	3714(2)	28( 1)	27( 1)	16( 1)	0	0	8( 3)	24 <sup>d</sup>	
O(1)	12(h)	0	2239(6)	5000 <sup>e</sup>	53( 7)	60( 7)	33( 6)	0	0	0	12	
O(2)	12(i)	0	2923(4)	2923(4)	75( 7)	36( 4)	36( 4)	0	0	39(10)	12	
O(3)	24(m)	1123(3)	1123(3)	3406(4)	49( 3)	49( 3)	45( 4)	2(6)	2(6)	2( 6)	24	
Na(1)	8(g)	2025(3)	2025(3)	2025(3)	68( 2)	68( 2)	68( 2)	57(5)	57(5)	57( 5)	8	7.8 (1)
K	3(c)	0	4531(8)	4531(8)	191(21)	150(14)	150(14)	0	0	-61(26)	3	3.07(5)

<sup>a</sup> Positional and anisotropic thermal parameters are given x 10<sup>4</sup>. Numbers in parentheses are the estimated standard deviations in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter. The anisotropic temperature factor is exp[-(β<sub>11</sub>h<sup>2</sup> + β<sub>22</sub>k<sup>2</sup> + β<sub>33</sub>l<sup>2</sup> + β<sub>12</sub>hk + β<sub>13</sub>hl + β<sub>23</sub>kl)]

<sup>b</sup> R.m.s. displacements can be calculated from β<sub>i</sub> values using formula μ<sub>i</sub> = 0.255a(β<sub>i</sub>)<sup>1/2</sup>, where a = 12.257 Å

<sup>c</sup> Occupancy factors are given as the number of atoms or ions per unit cell.

<sup>d</sup> Occupancy for (Si) = 12, occupancy for (Al) = 12.

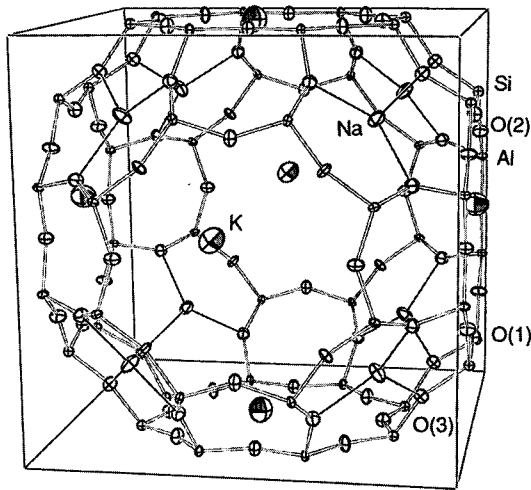


Figure 4. A view of large cavity of  $K_3Na_8H-A$ . Ellipsoids of 20% probability are shown.

의 경우는 더욱 8-ring의 중앙에서 벗어나 8-ring의 골격산소에 더 가까이 위치한다는 결정학적 연구 결과발표에 의해 예상되어 온 것이다.

각각의  $K^+$  이온은  $K_3Na_8H-A$ 의 8-ring을 구성하고 있는 O(1) 산소로부터 2.87(2) Å, O(2) 산소로부터는 2.79(1) Å 떨어져 있다. 이것은  $K_{12}-A$  제올라이트에서 알려진 2.86(3) Å 과 3.37(5) Å보다 더 짧게 나왔고 특히  $K^+$ 와 O(2)와의 거리는 훨씬 짧은 거리로 나타났다. 이 거리들은  $O^{2-}$ 와  $K^+$  이온반경의 합(1.32 + 1.33 = 2.65)보다는 여전히 길다. 이러한 현상은 8-ring 위에 위치한  $Na^+$ ,  $K^+$ , 및  $Cs^+$  이온의 경우에 항상 관찰되고 있다(Table 4 참조).

그리고, 진공 탈수된  $Na_{12}-A$ 의 결정구조에서 볼 수 있듯이  $K_3Na_8H-A$ 의 단위세포 당 존재하는 8개의  $Na^+$  이온들은 8개의 6-ring 중앙에 위치하고 있다. 각각의  $Na^+$  이온들은 O(3) 원자들과 2.304(6) Å 떨어져 있어서, 이들

$Na^+$  이온들은 6-ring의 3개의 O(3) 산소들로 만들어지는 (111)면으로부터 0.299 Å 만큼 large-cavity 안쪽으로 치우쳐 있다.

O(3)-Na-O(3) 결합각은 118.3(2)° 로써 거의 120° 에 근접하고 있어,  $Na^+$  이온의 주위는 trigonal 구조이며, 물 분자와 같은 강하게 배위하는 guest 분자가  $Na^+$  이온의 1차 배위영역(primary coordination sphere)내에 없는 것으로 보아 완전히 탈수되어 있는 것을 알 수 있다.

단위세포 당 12번째 위치의 양이온은 결정학적으로 찾을 수가 없었기 때문에  $H^+$  이온으로 추정되어 진다. 이것은 이온교환에 사용한 용액이 약산성(pH = 6.8)이어서  $[H^+]$  농도가 크기 때문이라 생각되며, 이러한 결과는  $Cs_3Na_8H-A$ 의 결정구조 연구에서도 밝혀진 바 있고, 기체분자의 유출입 통제에 직접적인 관련이 없는 양이온인  $H^+$  이온으로의 치환은 부피 최소화에 의한 기체저장을 위한 동공 유효 부피의 극대화를 위해 바람직한 일이다.  $K_3Na_8H-A$ 의 단위세포가 가진 large-cavity( $\alpha$ -cage) 및 sodalite-unit( $\beta$ -cage)는 각각 Figure 4에 나타내었으며 진공탈수로 공동내부가 완전히 비어있음을 알 수 있었다.

#### IV. 결론

기체 저장재로 사용하는  $K_3-A$  제올라이트 동공과 기체분자의 유출입 통제를 위해 도입된 양이온들의 화학적 구조 연구를 위하여 진공 탈수된  $K_3Na_8H-A$ ( $R_1 = 0.0478$ ,  $R_2 = 0.0458$  및  $a = 12.257(1)$  Å) 결정을 이용하여  $Pm\bar{3}m$ 의 입방공간군에서 단결정 X-선 회절방법을 이용하여 결정구조를 연구하였다.

결정구조에서 단위세포 당 3개의  $K^+$  이온들이 8-ring 상의 중앙에서 약간 벗어난 위치에서 발견되어 졌으며,

Table 4. Location and Interatomic Distance of Monopositive Cations on the 8-oxygen-ring of Zeolite A

Cation	Ionic radii (Å) <sup>a</sup>	Position	M <sup>+</sup> -O(1)	M <sup>+</sup> -O(2)	$r_M + r_O$ <sup>2</sup> (Å) <sup>a</sup>	$\Delta$ <sup>b</sup>	Reference
$Na^+$	0.99	(0.0, 0.4290, 0.4290)	2.64(3)	2.40(6)	2.31	0.09	32
$K^+$	1.33	(0.0, 0.4531, 0.4531)	2.87(2)	2.79(1)	2.65	0.14	this study
$K^+$	1.33	(0.0, 0.4770, 0.4770)	2.86(3)	3.37(5)	2.65	0.72	16
$Rb^+$	1.47	(0.0, 0.4771, 0.4771)	3.11(3)	3.16(2)	2.79	0.37	33
$Rb^+$	1.47	(0.0, 1/2, 1/2) <sup>c</sup>	3.18(1)	3.69(1)	2.79	0.90	17
$Cs^+$	1.67	(0.0, 1/2, 1/2) <sup>c</sup>	3.40(1)	3.56(1)	2.99	0.57	14

<sup>a</sup> Ionic radii from reference

<sup>b</sup> Difference between experimental and calculated (based on the sums of known ionic radii) M<sup>+</sup>-O distance

<sup>c</sup> Center of 8-oxygen ring

O(1) 골격산소와는 2.87(2) Å 떨어져 있고 O(2) 골격산소와는 2.79(1) Å의 거리에 있었다. 이들  $K^+$ (1.32 Å) 이온들은 이온 반경이 1.67 Å인  $Cs^+$  이온과 1.47 Å의 이온반경을 가진  $Rb^+$  이온보다 작고  $Na^+$ (0.99 Å) 보다는 크기 때문에  $Cs^+$ 의 경우와 같은 8-ring의 중심이 아니라 8-ring의 중심부에서 약 0.8 Å 벗어난 위치인 (0.0, 0.4531, 0.4531) 위치에서 존재하는 것이 밝혀졌다. 이것은 현재 까지 문헌에 보고된  $K_{12}$ -A에서 나타난 8-ring 상의  $K^+$  이온의 위치(0.0, 0.4770, 0.4770)와는 다르며, 골격산소와의 거리 및 골격원자 주위 결합들의 찌그러짐(distortion)이 최소화된  $K^+$  이온의 위치이다. 단위세포 당 8개의  $Na^+$  이온들은 6-ring의 거의 중앙에 위치하여 3개의 골격산소들과 2.304(6) Å 떨어져 있으며, 이들  $Na^+$  이온들은 골격 산소인 O(3)로 만들어진 (111)면으로 부터 large-cavity 안으로 0.299 Å 거리에 있다. O(3)-Na-O(3) 각은 118.3(2)° 로써 거의 120° 에 근접하고 있어 이들  $Na^+$  이온들은 각각 trigonal 구조를 가짐을 알 수 있었다.

이와 같이 완벽한 cationic arrangement 즉, 모든 큰 8-ring들에는 큰  $K^+$  이온들이, 작은 6-ring들에는 작은  $Na^+$  이온들이 위치한 양이온 배열을 가진  $K_3$ -A 제올라이트의 골격구조는 상당히 안정되어 있음을 알 수 있었다. 이로 인하여 T atom과 골격산소 주위의 각도는 매우 안정하다고 알려진 Na 형태의 제올라이트 A와 유사하여,  $K^+$  이온 농도가 높은  $K_{12}$ -A 보다 훨씬 정상적인 구조를 가지고 있었다. 그리고  $K^+$  이온과 골격 산소와의 결합거리를 보면  $K_{12}$ -A보다 훨씬 짧은 결합 거리로 강한 결합이었다. 따라서  $K_3$ -A 제올라이트의 유효 부피는 최대화 되어 있고, large-cavity의 주 창문인 8-ring의  $K^+$  이온과 sodalite unit와 통하는 6-ring의 거의 중앙에 위치한  $Na^+$  이온들은 이들 공동 속에서 기체분자들의 효과적인 유출입 통제와 저장을 가능하게 하며, 이들의 작은 이온 크기로 인해 제올라이트 동공의 유효 부피 극대화를 이루어 더 많은 기체 저장을 할 수 있으므로 병원에서 사용하는 산소 저장 용기를 더욱더 소형임은 물론 산소가 필요한 응급환자들을 위한 휴대하기 간편한 용기를 만들어 줄 것으로 예상된다.

## 참 고 문 헌

- Mabain, J. W. : The sorplier of Gases and vapors by solids, Rutledge and Sons, London, Chapter 5, 1932
- Breck, D. W. : Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use : John Wiley & Sons, New York, NY, 83, 1974
- Mabain, J. W. : The sorplier of Gases and vapors by solids, Rutledge and Sons, London, Chapter 1, 1932
- Fraenkel, D. : Encapsulate hydrogen, Chem. Tech, 1, 60, 1981
- Sensney, W. J., Shaffer, L. H. : International tables for X-ray crystallography, U. S. Patent, 6691, 1967
- Breck, D. W. : Crystalline molecular sieves, J. Chem. Educ, 41, 678, 1964
- Fraenkel, D., Lazer, R., Shabtai, J. : The potential of zeolite molecular sieves as hydrogen storage media, Alternative Energy Sources, Hemisphere Publishing Corp., Washington D. C., 3771, 1978
- Heo, N. H., Kim, J. T., Kim, D. H., Rho, B. R. : Fuel gas encapsulation in ion-exchanged zeolite A. Encapsulation characteristics for hydrogen and methane, Journal of Korean Chemical Engineering, 29, 407, 1991
- Kwon, J. H., Cho, K. H., Heo, N. H. : Encapsulation characteristics of gas molecules in the cavities of zeolite A, Bull. Kor. Chem. Soc., 14, 583, 1993
- Heo, N. H., Seff, K. : The reactions of cesium with dehydrated calcium zeolite A : crystal structures of  $Cs_6Ca_3$ -A,  $Cs_{11}Ca_{0.5}$ -A.0.5Cs, and  $Cs_{12}$ -A.0.5Cs, Zeolite, 12, 819, 1992
- Heo, N. H., Seff, K. : Reaction of dehydrated  $Na_{12}$ -A with cesium. Synthesis and crystal structure of fully dehydrated, fully cesium ion-exchanged zeolite A, J. Am. Chem. Soc., 109, 7986, 1987
- Heo, N. H., Seff, K. : Preparation and structure of fully cesium exchanged zeolite A and of the linear cesium cation( $Cs_4$ )<sup>+</sup>, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 109, 1225, 1987
- Handbook of Chemistry Physics : 74th 12, 1993
- Heo, N. H., Cho, K. H., Kwon, J. H., Kim, H. W., Park, C. S. : Crystal structures of zeolitic water molecules in  $Cs_3Na_9$ -A and  $Cs_3Na_8H$ -A, Bull. Kor. Chem. Soc., 15, 297, 1994
- Ogama, K., Nitta, M., Aomura, K. : A theoretical study of the site selectivity of the zeolite cation. 1. Site selectivities of alkali and alkaline earth metal cations in zeolite A, J. Phy. Chem., 82, 1665, 1978
- Leung, P. C. W., Kunz, K. B., Seff, K. : Crystal structures of hydrated and dehydrated potassium-exchanged zeolite A, J. Phys. Chem., 79, 2157, 1975



17. Firor, R. L., Seff, K. : Zero-coordinate rubidium( $1^+$ ) ion. The dehydrated and hydrated crystal structures of eleven-twelfths rubidium-exchanged zeolite A, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1112, 1977
18. Heo, N. H. : A crystallographic study of the reactions of dehydrated zeolite A with alkali metals, Ph. D. Thesis, University of Hawaii at Manoa, 1987
19. Rho, B. R. : 이온 교환한 제올라이트 A의 연료기체 분자 저장 특성, ME Thesis, Kyungpook National University, 1991
20. Subramanian, V., Seff, K. : A near zero coordinate sodium ion in dehydrated zeolite 4A,  $\text{Na}_{12}\text{-A}$ , *J. Phys. Chem.*, 81, 2249, 1977
21. Cruz, W. V., Leung, P. C. W., Seff, K. : Crystal structures of cyclopropane complexes of cobalt(II) and manganese(II) in partially exchanged zeolite A, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6997, 1978
22. Mellum, M. D., Seff, K. : The silicon/aluminum ratio and ordering in zeolite A, *Journal of Physical Chemistry*, *J. Phys. Chem.*, 88, 3560, 1984
23. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press: International tables for X-ray crystallography, Brimingham, England, 61, 1974
24. Vance, T. B. jr, Seff, K. : Hydrated and dehydrated crystal structures of seven-twelfths cesium-exchanged zeolite A, *J. Phys. Chem.*, 79, 2163, 1975
25. Doyle, P. A., Turner, P.S. : Self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions, *Acta Crystallogr.*, 2, 65, 1949
26. Vance, T. B. jr, Seff, K. : International tables for X-ray crystallography, *J. Phys. Chem.*, 73, 1152, 1975
27. Cromer, D. T. : Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions, *Acta Crystallogr.*, 18, 17, 1965
28. Vance, T. B. jr, Seff, K. : International tables for X-ray crystallography, *J. Phys. Chem.*, 149, 3172, 1975
29. Calculations were preformed with Structure Determination System, MolEN, Enraf-Nonius, Netherlands, 1990
30. Blackwell, C. S., Pluth, J. J., Smith, J. V. : The silicon/aluminum ratio of single crystals of zeolite A used for crystal structure analysis, *J. Phys. Chem.*, 89, 4420, 1985

---

• Abstract

---

## A Study on Gas Storage Medium by Using X-ray Diffraction

Jong-Sam Park · Joon-Il Lee

*Dept. of Radiologic Technology, Daegu Health College*

The crystal structures of fully dehydrated  $\text{K}_3\text{Na}_8\text{H-A}$  ( $R_1 = 0.0478$ ,  $R_2 = 0.0458$  and  $a = 12.257(1)\text{\AA}$ ) have been studied by single-crystal x-ray diffraction methods in the cubic space group.

$Pm\bar{3}m$  in order to understand the structure of the zeolite as a gas storage medium and the mechanisms based on the encapsulation and decapsulation processes of gas molecules.

In the crystal structures of dehydrated  $\text{K}_3\text{Na}_8\text{H-A}$ , three  $\text{K}^+$  ions per unit cell are located on the 8-oxygen ring(0.0, 0.4531, 0.4531) and eight  $\text{Na}^+$  ions per unit cell are located near the centers of 6-oxygen rings. Each  $\text{K}^+$  ions on the 8-ring is 2.87(2) $\text{\AA}$  and 2.79(1) $\text{\AA}$  away from two kinds of framework oxygen atoms. These values are more realistic than previously known values in  $\text{K}_{12}\text{Na-A}$ . The exact positions of  $\text{K}^+$  ions are ca. 0.8 $\text{\AA}$  away from the centers of the 8-rings which are previously reported as the preferred location of  $\text{K}^+$  ions.

Because the zeolites frameworks are stabilized as the results, more effective controls of gas molecules at encapsulation, decapsulation, and storage are achieved. Additionally, the available storage volumes are also maximized and more volume of gases can be stored in the materials. Therefore, oxygen storage bottles in hospital can be minimized and portable oxygen bottles for patients in emergency can be developed by using the materials.

---

**Key Words:** Zeolite, Crystal structures, X-ray diffraction, Encapsulation, Decapsulation