

제올라이트-W의 압력전달매개체에 따른 체적탄성률 비교 연구

성동훈¹ · 김현수¹ · 김표상¹ · 이용문^{2*}

¹전남대학교 지구환경과학부, ²부산대학교 지질환경과학과

Comparative Compressional Behavior of Zeolite-W in Different Pressure-transmitting Media

Donghoon Seung¹, Hyeonsu Kim¹, Pyosang Kim¹, and Yongmoon Lee^{2*}

¹Department of Earth and Environmental Sciences, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

²Department of Geological Sciences, Pusan National University, Busan 46241, Korea

요약: 본 연구는 압력을 이용한 제올라이트 내 중금속 양이온 또는 CO₂ 기체 포집 등의 응용연구를 하기 위한 기초 단계로 제올라이트의 압력 및 압력전달 매개체(Pressure-transmitting medium, PTM)에 따른 결정구조의 변화를 알아보기 위한 목적으로 실험을 진행하였다. 천연 제올라이트 멜리노이트(Merlinoite, (K,Ca_{0.5}Ba_{0.5}Na)₁₀Al₁₀Si₂₂O₆₄ × 22H₂O)와 동일한 골격구조를 가지는 합성 물질인 제올라이트-W(K_{6.4}Al_{6.5}Si_{25.8}O₆₄ × 15.3H₂O, K-MER)의 압력 하 압력전달 매개체에 따른 선형 압축률 및 체적 탄성률의 변화에 대한 X선 회절연구를 진행하였다. 합성된 시료는 정방정계에 속하는 I4/mmm 공간군으로 확인되었다. 압력전달 매개체 중 제올라이트의 동공 및 채널을 투과할 수 있는 투과 매개체(Penetrating medium)로 물, 이산화탄소를, 비투과 매개체로 실리콘 오일(Silicone-oil)을 각각 사용하였으며, 상압에서 최대 3 GPa까지 약 0.5 GPa 간격으로 가압하였다. 다이아몬드 고압유도장치 및 방사광 X-선원을 이용하여 압력 하 시료의 분말 회절을 측정하였고, 르바일(Le-Bail)법 및 버치-머네한 상태방정식을 이용하여 격자상수 및 체적탄성률의 변화를 관찰하였다. 모든 실험에서 c축의 선형압축률(β)은 0.006(1) GPa⁻¹ 또는 0.007(1) GPa⁻¹의 값을 보여 압력 증가 대비 유사한 압축률을 보인 반면, a축의 압축률(β')은 실리콘 오일 실험에서 0.013(1) GPa⁻¹을 보여 물과 이산화탄소 ($\beta'=0.006(1)$ GPa⁻¹) 실험결과에 비해 압축률이 약 두 배정도 큰 것으로 확인할 수 있었다. 체적탄성률(K_0)은 물, 이산화탄소, 실리콘 오일의 실험에서 각각 50(3) GPa, 52(3) GPa, 29(2) GPa로 도출되었다. 압력 증가에 따른 ac면의 orthorhombicity를 측정된 결과 물과 이산화탄소 실험에서는 0.350~0.353의 비교적 일정한 값을 보였으나, 실리콘 오일의 실험에서는 $y = -0.005(1)x + 0.351(1)$ 의 함수를 만족시키며 압력이 증가할수록 값이 점차 작아졌다.

핵심어: 제올라이트, 멜리노이트, 고압분말회절, 선형압축률, 체적탄성률

Abstract: This study aimed to fundamentally understand structural changes of zeolite under pressure and in the presence of different pressure-transmitting media (PTM) for application studies such as immobilization of heavy metal cation or CO₂ storage using pressure. High-pressure X-ray powder diffraction study was conducted on the zeolite-W (K_{6.4}Al_{6.5}Si_{25.8}O₆₄ × 15.3H₂O, K-MER) to understand linear compressibility and the bulk moduli in different PTM conditions. Zeolite-w is a synthetic material having the same framework as natural zeolite merlinoite ((K, Ca_{0.5}, Ba_{0.5}, Na)₁₀Al₁₀Si₂₂O₆₄ × 22H₂O). The space group of the sample was identified as I4/mmm belonging to the tetragonal crystal system. Water, carbon dioxide, and silicone-oil were used as pressure-transmitting media. The mixture of sample and each PTM was mounted in a diamond anvil cell (DAC) and then pressurized up to 3 GPa with an increment of ca. 0.5 GPa. Pressure-induced changes of powder diffraction patterns were measured using a synchrotron X-ray light source. Lattice constants, and bulk moduli were calculated using the Le-Bail method and the Birch-Murnaghan equation. In all PTM conditions, linear compressibility of c-axis (β) was 0.006(1) GPa⁻¹ or 0.007(1) GPa⁻¹. On the other hand,

*Corresponding author

Tel: +82-51-510-2254

E-mail: lym1229@pusan.ac.kr

the linear compressibility of $a(b)$ -axis (β^a) was 0.013(1) GPa^{-1} in silicone-oil run, which is twice more compressible than the $a(b)$ -axis in water and carbon dioxide runs, $\beta^a = 0.006(1) \text{GPa}^{-1}$. The bulk moduli were measured as 50(3) GPa, 52(3) GPa, and 29(2) GPa in water, carbon dioxide, and silicone-oil run, respectively. The orthorhombicities of ac -plane in the water, and carbon dioxide runs were comparatively constant, near 0.350–0.353, whereas the value decreased abruptly in the silicone-oil run following formula, $y = -0.005(1)x + 0.351(1)$ by non-penetrating pressure fluid condition.

Keywords: zeolite, merlinoite, high-pressure powder diffraction, linear compressibility, bulk modulus

서 론

멜리노이트($(\text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Na})_{10} \text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \times 22\text{H}_2\text{O}$)는 다공성 함수 광물인 천연 제올라이트로 1976년 이탈리아 리에티(Rieti) 지역의 칼실라이트-멜릴리타이트 모암에서 발견되어 Passaglia *et al.*에 의해 처음 보고되었다(Passaglia *et al.*, 1976). 구조적으로 규소와 알루미늄 사면체(T)를 일차골격단위(primary building unit, PBU)으로 하는 석영과 동일한 망상구조/framework structure)의 형태를 띠고 있다. 구조적으로 발생하는 망상구조의 음전하를 상쇄하기 위해서 대체적으로 소듐, 포타슘, 칼슘, 바륨이 비구조 양이온(extra-framework cation, EFC)이 동공 내 배위결합을 하고 있으며, unit cell 당 약 22개의 물분자가 동공 내 존재한다. 사방정계의 $Immm$ 공간군에 속하며 격자상수는 $a = 14.116 \text{ \AA}$, $b = 14.229 \text{ \AA}$, $c = 9.946 \text{ \AA}$ 로 pseudo-tetragonal로 알려져 있다(Passaglia *et al.*, 1976). 현재까지 멜리노이트 광물을 발견한 사례는 매우 제한적으로 해서 현무암 상부 퇴적층이나 알칼리성분이 높은 호수 등에서 일부 보고가 되고 있다(Smith *et al.*, 1983; Tazaki and Fyfe, 1992; Vitali *et al.*, 1995). 그 이유는 멜리노이트 광물이 생성되는 환경에서 혼재하여 발견되는 필립사이트 제올라이트의 X-선 회절패턴이 멜리노이트의 패턴과 유사하여 구분이 힘들거나 필립사이트로 혼동하는 경우가 많기 때문이다(Donahoe *et al.*, 1984).

제올라이트-W는 멜리노이트 광물과 골격구조가 동일한 합성 제올라이트로 1977년 Sherman에 의해서 처음으로 합성법이 보고되었다(Sherman, 1977). 합성에 따라서 사방정계의 $Immm$ 공간군에 속하거나, 정방정계의 $I4/mmm$ 공간군에 속한다(Bieniok *et al.*, 1996). 멜리노이트와 동일하게 규소 및 알루미늄 사면체(T)가 PBU를 형성하고, 사면체 양이온의 비율은 $2 < \text{Si}/\text{Al} \leq 5$ 의 범위 내에서 disordered 분포를 띤다. $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 시스템을 바탕으로 한 합성법이 일반적이며, 이를 통해 골격의 화학조성이나 동

공의 크기를 조절하는 방법이 보고되고 있다(Bieniok *et al.*, 1996; C. Quirin *et al.*, 1997; A. Barrett *et al.*, 1998). PBU의 결합으로 형성된 이차골격단위(secondary building unit, SBU)는 4-ring(4r), 8-ring(8r), double 8-ring(d8r)이다. 제올라이트-W의 채널은 8r의 3차원적 결합이나, 8r과 4r의 결합으로 형성되는 pau composite unit에 의해서 형성된다. 대부분의 물분자는 pau 채널에 분포하고 있고 양이온은 pau 채널 및 c 축 방향으로 정렬된 2개의 pau 사이에 연결된 d8r에 배위결합을 하고 있다(Fig. 1). 제올라이트-W는 미세 동공 제올라이트 중 하나로 다양한 합성법을 통하여 만들어진 물질로 CO_2 흡착이나 Cs^+ 제거 등의 응용 가능성에 대한 보고가 이루어져 왔다(Munthali *et al.*, 2015; Georgieva *et al.*, 2019; Choi *et al.*, 2021). 따라서 제올라이트-W와 관련된 대부분의 연구는 합성 방법에 대한 내용이 주를 이루고 만들어진 물질의 기본적인 물리화학적 특성을

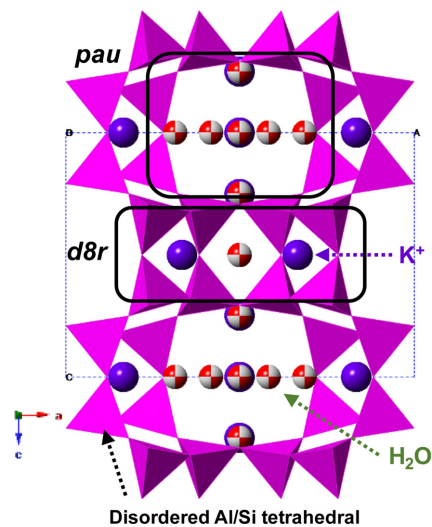


Fig. 1. Polyhedral representations of the zeolite-W along [010] direction. Tetrahedra, solid balls and beach balls represent disordered Al/Si framework, K^+ cations and water molecules, respectively.

밝히는데 중점을 두고 있으나 결정구조에 대한 연구는 미진한 상태이다. 특히 온도나 압력과 같은 열역학적 변수 조건에서의 구조적인 변화에 대한 보고는 거의 없는 상태이다.

본 연구에서는 최근 새롭게 합성한 제올라이트-W ($K_{6.4}Al_{6.5}Si_{25.8}O_{64} \cdot 15.3H_2O$)에 대하여 열역학적 변수 중 하나인 압력과 압력매개체에 따른 압축특성을 살펴보았다. 압력매개체로 물, 실리콘오일, 이산화탄소를 사용하였으며, 최대 약 3.0 GPa까지 상온에서 가압을 하면서 일어나는 구조적인 변화를 X-선 분말회절을 통해서 측정하였다. 측정된 회절데이터의 분석을 통해서 압력매개체에 따른 격자상수의 변화, 선형압축률 및 체적탄성률을 비교하였다.

연구방법

시료

본 실험에 사용된 제올라이트-W(K-MER)은 수열합성방법으로 합성되었다(Itabashi *et al.*, 2008). 가열판에서 KOH와 $Al(OH)_3$ 수용액 50 wt.%를 혼합 후 가열하여 알루미늄네이트 칼륨 용액을 제조하였다. 이후 콜로이드성 실리카(colloidal silica)와 계산된 양의 물을 알루미늄네이트 칼륨 용액에 첨가하였다. 배치 조성은 $3K_2O:1.5Al_2O_3:5SiO_2:100H_2O$ 를 사용하여 합성하였다. 결정화를 위해 혼합물을 오토클레이브(autoclave)에 넣고 150 °C에서 48시간 동안 가열하였다. 최종 생성물은 필터를 통해 분리하였고, 3차 증류수를 이용하여 세척한 후 상온에서 건조되었다. K-MER 시료에 대한 EDS(Energy dispersive spectrometer) 화학 성분 분석과 TGA(Thermogravimetric analysis) 중량 분석을 통해서 화학식 도출을 하였다. EDS는 분말 시료에 총 5회 측정을 한 원자량의 백분율 값을 평균하였다. 그 결과 Al, Si, K, O 원소의 순서로 6.28(5)%, 25.14(5)%, 5.93(5)%, 62.65(5)%로 도출되었다. TGA는 질소 가스의 분위기에서 약 800 °C까지 10 °C/min의 속도

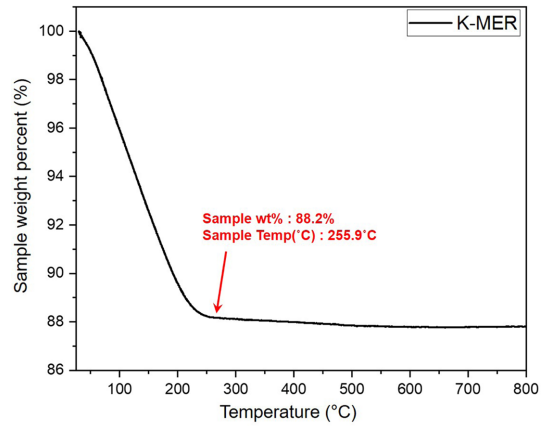


Fig. 2. Thermogravimetric analysis result of the zeolite-W.

로 승온하며, 무게의 변화를 측정하였다. 2차 미분법을 통해서 TGA곡선의 변곡점을 찾고, EDS결과와 종합하여 구조식으로 계산하였을 때 $K_{6.4}(Al_{6.5}Si_{25.8}O_{64}) \cdot 15.3H_2O$ 임을 보였다. TGA 결과 및 EDS 결과는 기존 Seoung *et al.*에 의해 보고된 결과와 동일하며, 각각 Fig. 2와 Table 1에 정리되었다(Seoung *et al.*, 2020). 상동정 분석은 포항가속기연구소 분말 회절 고분해능 빔라인인 9B 빔라인에서 분말 회절법을 사용하였다. 측정된 피크들에 대한 동정(indexing)을 통해 정방정계 공간군 $I4/mmm$ 에 해당하는 제올라이트-W (MER)임을 확인하였다. 구해진 격자상수는 $a = 14.1927(4) \text{ \AA}$, $c = 9.9560(5) \text{ \AA}$ 이며, 기존에 보고된 MER의 격자상수와 비교하였을 때 비슷한 값을 나타내는 것을 확인하였다(Itabashi *et al.*, 2008). 제올라이트-W를 합성하는 과정에서 형성된 불순물은 asterisk로 표시하였다(Fig. 3a).

고압 회절 실험

고압 X-선 회절 실험은 다이아몬드 앤빌셀 (Diamond anvil cell, DAC)을 이용하여 포항방사광

Table 1. Energy dispersive X-ray spectroscopy result of zeolite-W

		K-MER					
Measurement		1	2	3	4	5	Average
Atomic percent (%)	Al	6.48(5)	6.17(5)	6.25(5)	6.22(5)	6.26(5)	6.28(5)
	Si	25.25(5)	25.49(5)	24.61(5)	25.00(5)	25.34(5)	25.14(5)
	K	5.37(5)	5.39(5)	7.03(5)	6.31(5)	5.56(5)	5.93(5)
	O	62.9(5)	62.94(5)	62.11(5)	62.48(5)	62.84(5)	62.65(5)

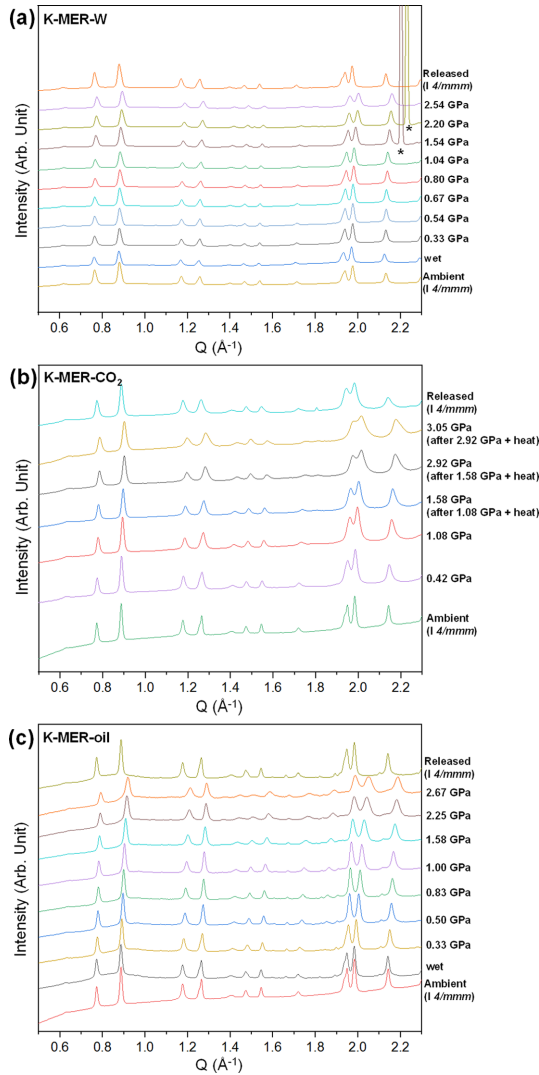


Fig. 3. Pressure-induced changes of powder diffraction pattern of the zeolite-W in a presence of (a) water, (b) CO₂ and (c) silicone oil.

가속기연구소(Pohang Light Source, PLS-II) 3D 빔 라인에서 수행하였다. 휨자석(Bending magnet)으로부터 발생된 X-선의 파장은 0.6888(1) Å (18.000 keV)이다. 핀홀(Pinhole)로 X-선의 크기를 100 μm 크기로 조정하였다. X-선 회절데이터는 Image plate 검출기(Mar345, marXperts, 3450 × 3450 pixels)로 측정했으며 실험 전 CeO₂(SRM 674b)를 사용하여 보정을 진행하였다. 모든 압력실험의 단계마다 30초 동안 X-선을 시료에 조사하여 데이터를 얻었다.

압력 실험장치는 대칭형 다이아몬드 앤빌셀(Symmetric Diamond Anvil Cell, DAC)을 사용하였고, 텅스텐-카바이드(Tungsten carbide, WC)판에 쿨릿(Culet)의 지름이 500 μm인 한 쌍의 type 1 다이아몬드 앤빌(anvil)을 부착하여 사용했다. 시료를 담은 개스킷(gasket)은 스테인리스 스틸 재질에 예비 압입(Pre-indentation)을 가하여 두께를 약 100 μm로 줄인 후, 약 250 μm 크기의 지름으로 전기방전법 EDM(electrical discharge method)을 이용하여 시료를 담은 공간을 마련했다. 시료에 가해지는 압력을 측정하기 위해 수 μm 크기의 루비 단결정을 시료와 함께 넣어서 루비 형광과 R1 피크($\lambda = 694.2$ nm)의 압력에 따른 파장의 변화 값 $\Delta\lambda$ 에 대한 계산식 $P(\text{GPa}) = 19.04/7.665((1 + (\Delta\lambda/\lambda_0))^{7.665} - 1)$ 을 이용하여 시료에 가해지는 압력을 측정하였다(Mao *et al.*, 1986). 압력전달매체로 순수한 3차 증류수와 CO₂, silicone-oil을 이용하였다. 3차 증류수와 silicone-oil의 경우 개스킷에 시료를 담은 후 주사기를 이용하여 담았으며, CO₂의 경우 상온에서 기체 상태이기 때문에 고체 이산화탄소인 드라이아이스를 이용하였다. 회절 자료의 처리는 Dioptas 프로그램을 사용하여 2D 이미지를 1D 회절 패턴으로 전환한 후 분석을 진행했다(Prescher and Prakapenka, 2015). 모든 압력구간에서의 MER의 격자상수와 unit cell 부피에 대한 계산은 GSAS 프로그램(Toby, 2001)의 LeBail 방법(Le Bail *et al.*, 1988)을 사용하였다. 구해진 격자상수 값으로부터 버치-머내한 상태방정식(Birch-Murnaghan equation of state)을 적용한 체적 탄성률과 선형압축률은 EOSFIT 프로그램과 다음의 계산식을 사용하였다(Birch, 1947; Angel *et al.*, 2014).

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{-5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4) \right] \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{-2/3} - 1 \right]$$

결과 및 토의

K-MER 시료에 대한 3가지 PTM 환경에서의 압력 실험을 진행하며 실시간으로 획득한 X-선 회절패턴은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. CO₂의 실험에서는 압력 증가에서도 CO₂가 유체상태의 PTM 역할을 할 수 있도록 고체화 곡선을 고려하여 약 1 GPa 이상부터 시료에 가열을 하였다. H₂O의 경우에도 이론 상 약 1 GPa에서 고체화가 되는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 Ice 피크가 관찰되지 않았고, PTM의 고체화에 따른 K-MER 회절 피크의 급격한 broadening

이 관찰되지는 않아 CO₂ 실험과는 달리 추가적인 가열없이 실험을 진행하였다. 실험에서는 K-MER 시료는 세가지 환경에서 모두 압력이 증가함에 따라 X-선 회절의 모든 회절 피크가 높은 $Q(2\pi/d, \text{\AA}^{-1})$ 방향으로 전이하고 있음이 확인되며, 이를 통해 압력이 증가함에 따라 부피가 감소하는 압축율을 보임을 유추할 수 있다. 압력을 해제한 후에는 회절 패턴의 위치와 강도가 상압 패턴과 비슷하여 3가지 실험 모두 가역적인 반응이 일어났음을 확인하였다.

압력 하에서의 X-선 회절패턴에 대하여 Whole profile fitting method를 사용하여 각각의 PTM 환경에서의 압력 별 격자상수(unit-cell parameter)와 격자 부피를 구하고, 이를 통해 unit cell 내 결정축에 대한 선형압축률(linear compressibility, β) 및 unit cell 부피를 이용하여 체적탄성계수(bulk modulus, K_0)를 계산하였다(Murnaghan, 1944; Birch, 1947). Table 1에서 상압에서 K-MER의 격자상수가 미세하게 서로 다른 것을 확인할 수 있는데, 이는 물을 잘 흡수하는 제올라이트의 특성상 실험 시 주변 습도의 영향을 받은 것으로 판단된다. 세가지 다른 PTM(H₂O, CO₂, silicone-oil) 환경을 조성한 후, 상압에서부터 약 3.0 GPa까지 압력을 증가시키면서 *a(b)*- 및 *c*-축의 변화를 관찰하였다. *a(b)*-축의 경우 투과 매개체에 해당하는 H₂O, CO₂의 실험 모두 약 98.5%까지 감소하였으며, 압축률 또한 $\beta^a = 0.006(1) \text{ GPa}^{-1}$ 으로 두 실험 모두 동일하게 나타났다. 반면, 비투과 매개체인 silicone-oil의 경우 *a(b)*-축은 약 97%까지 감소하였고, $\beta^a = 0.013(1) \text{ GPa}^{-1}$ 의 압축률을 보여 앞선 두 실험의 경우보다 압력증가 대비 *a(b)*-축의 감소가 더 많이 일어났음을 확인할 수 있었다. *pac* 채널을 구성하는 *4r*, *8r* 그리고 *d8r*에 수직인 *c*-축의 경우 세 실험 모두 약 98.5%까지 감소하였으며, 압축률 또한 H₂O, CO₂, silicone-oil 실험의 순서로 $\beta = 0.006(1) \text{ GPa}^{-1}$, $0.006(1) \text{ GPa}^{-1}$, $0.007(3) \text{ GPa}^{-1}$ 로써 유사한 값을 보였다. 각 선형탄성계수를 *a(b)*-축과 *c*-축의 방향으로 비교한 결과, H₂O, CO₂ 환경에서는 약 1:1의 비율로 비슷한 선형탄성계수를 보여, 축 방향에 상관없이 거의 동일한 압축율을 나타내고 있다. 이에 반해, silicone-oil 환경하에서는 *a(b)*-축과 *c*-축 방향에서 약 2:1의 선형탄성계수를 보여주며, 이를 통해 *a*축 방향으로 약 2배 높은 탄성율을 보이고 있음을 알 수 있다. H₂O, CO₂, silicone-oil 환경하에서 각각의 선형탄성계수의 비교를 통해 보았을 때, 일반적으로 제올라이트의 미세공내로의 유

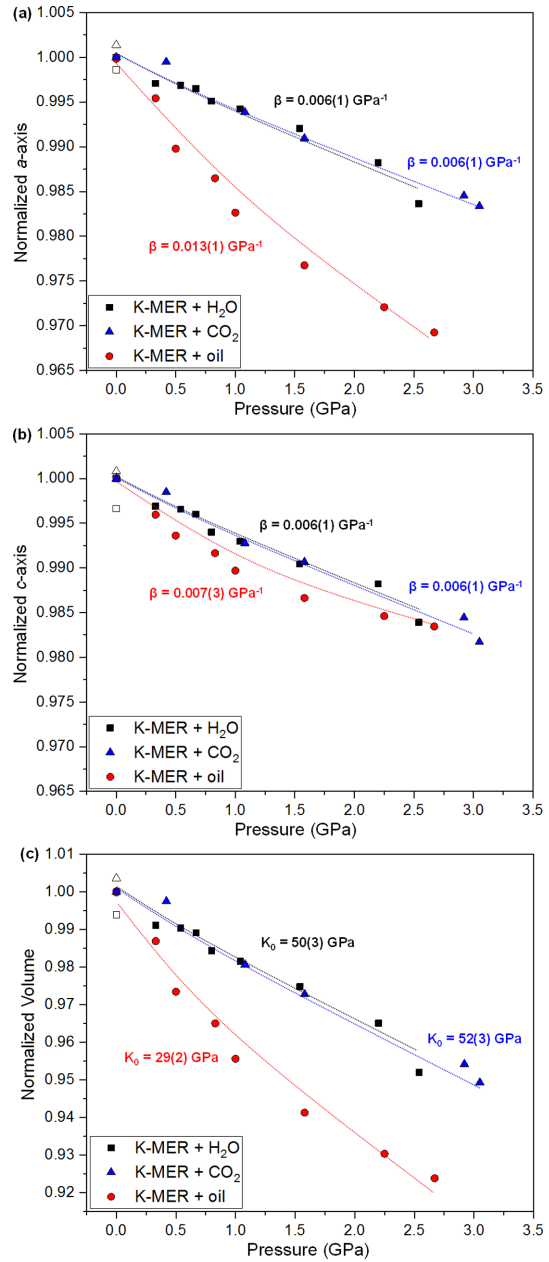


Fig. 4. Pressure-induced changes of (a) a-axis, (b) c-axis and (c) unit cell volume normalized to ambient value. Open symbols denote cell parameters of recovered phases.

입이 가능한 것으로 알려진 정압 매개군(hydrostatic-PTM)에 해당되는 H₂O와 CO₂는 unit cell 내 각 축방향에서 등방적 압축 거동을 보이는 반면, 분자크기와 그 속성으로 인해 미세공 내부로의 유입이 없는 비투

Table 2. Refined unit-cell parameters, normalized parameters, volumes, and normalized volumes of K-MER under different pressure media, H₂O, CO₂, and silicone-oil respectively

Pressure (GPa)	H ₂ O					
	<i>a</i> (Å)	<i>n a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>n c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>n V</i> (Å ³)
0.00(5)	14.228(1)	1	9.990(1)	1	2202.243(1)	1
0.33(5)	14.186(1)	0.99708	9.959(1)	0.99690	2004.216(1)	0.99109
0.54(5)	14.183(1)	0.99685	9.956(1)	0.99658	2002.656(1)	0.99031
0.67(5)	14.178(1)	0.99650	9.950(1)	0.99602	2000.148(1)	0.98907
0.80(5)	14.158(1)	0.99510	9.923(1)	0.99400	1990.473(1)	0.98429
1.04(5)	14.146(1)	0.99423	9.920(1)	0.99298	1984.962(1)	0.98156
1.54(5)	14.115(1)	0.99206	9.895(1)	0.99045	1971.234(1)	0.97478
2.20(5)	14.060(1)	0.98822	9.972(1)	0.98821	1951.604(1)	0.96507
2.54(5)	13.995(1)	0.98365	9.829(1)	0.98391	1925.152(1)	0.95199
0.00(5) (release)	14.208(1)	0.99960	9.956(1)	0.99664	2009.817(1)	0.99386
Pressure (GPa)	CO ₂					
	<i>a</i> (Å)	<i>n a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>n c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>n V</i> (Å ³)
0.00(5)	14.166(1)	1	9.932(1)	1	1993.225(1)	1
0.42(5)	14.159(1)	0.99949	9.917(1)	0.99848	1988.185(1)	0.99747
1.08(5)	14.080(1)	0.99388	9.860(1)	0.99277	1954.693(1)	0.98067
1.58(5)	14.038(1)	0.99094	9.840(1)	0.99067	1938.990(1)	0.97279
2.92(5)	13.947(1)	0.98453	9.778(1)	0.98444	1901.960(1)	0.95421
3.05(5)	13.931(1)	0.98336	9.950(1)	0.98171	1892.184(1)	0.94931
0.00(5) (release)	14.186(1)	1.00137	9.940(1)	1.00082	2000.343(1)	1.00357
Pressure (GPa)	Silicone-oil					
	<i>a</i> (Å)	<i>n a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>n c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>n V</i> (Å ³)
0.00(5)	14.168(1)	1	9.935(1)	1	1994.275(1)	1
0.33(5)	14.103(1)	0.99542	9.894(1)	0.99592	1967.981(1)	0.98682
0.50(5)	14.023(1)	0.98979	9.871(1)	0.99358	1941.214(1)	0.97339
0.83(5)	13.976(1)	0.98648	9.852(1)	0.99161	1924.411(1)	0.96497
1.00(5)	13.922(1)	0.98264	9.832(1)	0.98965	1905.684(1)	0.95558
1.58(5)	13.839(1)	0.97676	9.802(1)	0.98660	1877.134(1)	0.94126
2.25(5)	13.772(1)	0.97208	9.782(1)	0.98457	1855.363(1)	0.93034
2.67(5)	13.732(1)	0.96924	9.770(1)	0.98341	1842.388(1)	0.92384
0.00(5) (release)	14.165(1)	0.99982	9.936(1)	1.00015	1993.859(1)	0.99979

과매개체(non-penetrating medium)에 속하는 silicone-oil의 경우 K-MER의 구조적 특징인 *pau* 채널의 방향성에 의해, 직층방향인 *c*-축 방향으로 낮은 압축율을 보이며, *4r*, *8r*, 그리고 *d8r*의 채널 입구가 형성되는 방향인 *a*-축 방향으로 더 유연한 높은 압축율을 보이는, 비등방적 압축거동을 하는 것으로 확인되었다(Fig. 1, 4a, 4b, and Table 2).

압력에 따른 unit cell 부피감소 측정을 통해 계산된 체적탄성계수는 투과 매개체인 H₂O 환경에서는 50(3) GPa, CO₂ 환경에서는 52(3) GPa로 계산되었으나, 비 투과 매개체인 silicone-oil 환경에서는 29(2) GPa로 분석되었다(Fig. 4c). H₂O, CO₂ 환경에서 유사한 체적탄성계수를 보이는 반면, silicone-oil 환경에서는 급격한 부피감소에 야기되어 낮은 체적탄성계수를 보이는

차이를 확인할 수 있다. 결과적으로 체적탄성계수의 결과는 $a(b)$ -축의 압축률의 경향과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이처럼(비)투과 압력매개체의 특성에 의한 압축거동의 차이는 제올라이트-W에서만 일어나는 현상은 아니며, 3차원 다공성 합성물질 중 하나인 Zeolitic Imidazolate Framework(ZIF)에서도 비슷한 결과가 보고된 바 있다. 투과매개체인 물, 에탄올, 메탄올의 경우 비투과매개체인 silicone-oil 환경에서의 체적탄성계수가 약 2배 가까이 높게 나타났으며, 투과 매개체가 동공 내부로 유입이 일어나면서 압력 증가에도 상대적으로 수축되는 정도가 작아지는 것으로 보고가 되었다(Im *et al.*, 2016). 투과 매개체인 H₂O, CO₂ 실험에서 압력을 해제한 후 상압과 비교할 때 격자상수의 변화가 1% 이내로 미세하게 나타났으며, 이는 실험 간 압력 매개체의 분자가 K-MER 구조 내부로 유입이 되었다가 압력해제 후 급격하게 빠져나가면서 생겨나는 격자상수 변화로 예상된다.

비투과매개체에서 특징적으로 K-MER의 미세공이 적층방향이 아닌 미세공 입구의 모양을 결정짓는 a -축 방향으로 높은 압축율을 보이는 것은, silicone-oil 압력 하에서 a -축 방향으로 형성된 미세공 입구(zeolitic micropore entrance)의 축소나 팽창, 찌그러짐 등과 같은 기하학적 모양의 변화를 야기하게 된다. 이를 확인하기 위해 각 PTM 환경하에서 정방정계 결정인 K-MER의 사방비율(orthorhombicity, $2(a-c)/(a+c)$)을 측정된 결과, 투과매개체에 해당하는 H₂O, CO₂ 환경에서는 압력증가에도 사방비율이 0.350(1)~0.353(1)의 범위내의 값을 보이는 반면, 비투과매개체에 속하는 silicone-oil의 경우 $y = -0.005(1)x + 0.351(1)$ 의 일차함

수를 따르는 변화율을 보여 압력증가에 따라 ac -평면이 지속적으로 변화되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5).

결론

미세동공을 가지는 제올라이트 멜리노이트와 동일한 골격구조를 가지는 합성물질인 제올라이트-W에 대한 H₂O, CO₂, silicone-oil의 서로 다른 압력전달 매개체에 따른 압축거동에 대하여 X-선 회절 실험을 수행하였다. 약 3 GPa까지 승압을 하면서 회절패턴의 변화를 관찰하고, 격자상수의 변화와 이를 이용한 선형압축률 및 체적탄성률을 계산하였다. 투과압력전달 매개체의 경우는 선형압축률이 거의 동일한 등방적 압축거동을 보였으나, 비투과매개체 환경에서는 $a(b)$ -축의 선형압축률이 c -축에 2배정도 더 큰 것으로 확인하였다. 체적탄성률은 $a(b)$ -축의 거동과 비슷한 양상을 띄었으며, H₂O 환경에서는 50(3) GPa, CO₂ 환경에서는 52(3) GPa silicone-oil 환경에서는 29(2) GPa로 비투과 매개체에서의 탄성계수가 절반정도 줄어들었음을 확인하였다. 미세 동공의 토폴로지를 확인하기위한 사방비율의 변화에서는 일정한 범위의 값을 보이는 투과 매개체의 실험과는 달리 비투과매개체를 사용한 실험에서는 $y = -0.005(1)x + 0.351(1)$ 의 일차함수를 따르며, 압력의 증가에 따라서 ac -평면이 지속적으로 변형이 일어남을 알 수 있었다. 본 연구는 해당 물질에 대한 열역학적 변수 중 하나인 압력에 대한 거동을 처음 이해하는 것으로 향후 압력을 이용한 촉매제, Cs⁺, Sr²⁺와 같은 중금속 양이온 포집 및 CO₂ 또는 CH₄ 등의 저감이나 저장체로 물질을 활용 하는데 있어서 기초자료가 될 것으로 사료된다.

사사

본 연구는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었다. 방사광가속기를 이용한 고압 회절 실험은 포항가속기연구소의 지원으로 수행되었다.

REFERENCES

A. Barrett, P., Valencia, S. and A. Cambor, M., 1998, Synthesis of a merlinoite-type zeolite with an enhanced Si/Al ratio via pore filling with tetraethylammonium cations. *Journal of Materials Chemistry*, 8, 2263-2268.
Angel, R.J., Alvaro, M. and Gonzalez-Platas, J., 2014, Eos-

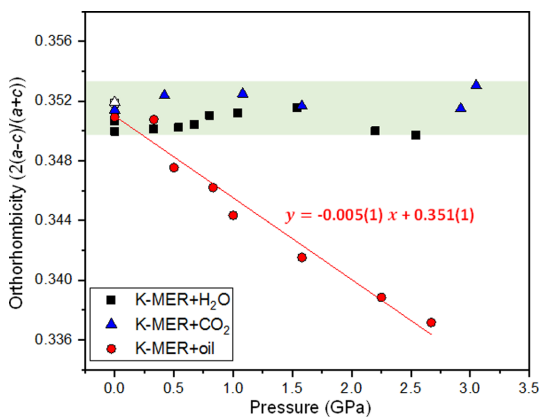


Fig. 5. Changes of orthorhombicity as a function of pressure.

- Fit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229, 405-419.
- Bieniok, A., Bornholdt, K., Brendel, U. and Baur, W.H., 1996, Synthesis and crystal structure of zeolite-W, resembling the mineral merlinoite. *Journal of Materials Chemistry*, 6, 271-275.
- Birch, F., 1947, Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71, 809-824.
- C. Quirin, J., Yuen, L. and I. Zones, S., 1997, Merlinoite synthesis studies with and without organocations. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 2489-2494.
- Choi, H.J., Jo, D., Min, J.G. and Hong, S.B., 2021, The origin of selective adsorption of CO₂ on merlinoite zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 4307-4314.
- Donahoe, R., Liou, J. and Guldman, S., 1984, Synthesis and characterization of zeolites in the system Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Clays and Clay Minerals*, 32, 433-443.
- Georgieva, V.M., Bruce, E.L., Verbraeken, M.C., Scott, A.R., Casteel, W.J., Brandani, S. and Wright, P.A., 2019, Triggered gate opening and breathing effects during selective CO₂ adsorption by merlinoite zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 12744-12759.
- Im, J., Yim, N., Kim, J., Vogt, T. and Lee, Y., 2016, High-pressure chemistry of a zeolitic imidazolate framework compound in the presence of different fluids. *Journal of the American Chemical Society*, 138, 11477-11480.
- Itabashi, K., Ikeda, T., Matsumoto, A., Kamioka, K., Kato, M. and Tsutsumi, K., 2008, Syntheses and structural properties of four Rb-aluminosilicate zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 495-506.
- Le Bail, A., Duroy, H. and Fourquet, J.L., 1988, Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23, 447-452.
- Mao, H.K., Xu, J. and Bell, P.M., 1986, Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 91, 4673-4676.
- Munthali, M.W., Johan, E., Aono, H. and Matsue, N., 2015, Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, 245-250.
- Murnaghan, F.D., 1944, The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244-247.
- Passaglia, P. and Rinaldi, R., 1976, Merlinoite, a new mineral of the zeolite group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, 355-364.
- Prescher, C. and Prakapenka, V.B., 2015, Dioptas: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research*, 35, 223-230.
- Seoung, D., Kim, H., Kim, P., Song, C., Lee, S., Chae, S., Lee, S., Lee, H. and Lee, Y., 2020, Structural characterization and comparison of monovalent cation-exchanged zeolite-W. *Materials*, 13, 3684-3693.
- Sherman, J.D., 1977, Identification and characterization of zeolites synthesized in the K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. *Molecular Sieves - II*, 40, 30-42.
- Smith, G.I., Barczak, V.J., Moulton, G.F. and Liddicoat, J.C., 1983, Core KM-3, a surface-to-bedrock record of late Cenozoic sedimentation in searles valley, California. *Professional Paper*, 1256, 1-29.
- Tazaki, K. and Fyfe, W.S., 1992, 6. Diagenetic and hydrothermal mineral alteration observed in Izu-Bonin deep-sea sediments, Leg 126. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 126, 101-112.
- Toby, B.H., 2001, EXPGUI, A graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34, 210-213.
- Vitali, F., Blanc, G. and Larqué, P., 1995, Zeolite distribution in volcanoclastic deep-sea sediments from the Tonga trench margin (SW Pacific). *Clays and Clay Minerals*, 43, 92-104.

Received August 22, 2021

Review started August 28, 2021

Accepted September 28, 2021

[저자 정보]

- 성동훈 : 전남대학교 지구환경과학부/교수
- 김현수 : 전남대학교 지구환경과학부/대학원생
- 김표상 : 전남대학교 지구환경과학부/대학원생
- 이용문 : 부산대학교 지질환경과학과/교수