

## Y 제올라이트내에서 $^{129}\text{Xe}$ 핵자기 공명의 화학적 이동을 근거로 한 알칼리 토금속 양이온의 Xe 흡착 현상 연구

朴燦鎬 · 劉 龍\*

한국과학기술원 화학과 분자과학연구센터

(1991. 11. 11 접수)

## Study of Xenon Adsorption on Alkaline-Earth Cation in Y Zeolite Based on Chemical Shift in $^{129}\text{Xe}$ NMR Spectrum

Chanho Pak and Ryong Ryoo\*

Department of Chemistry and Center for Molecular Science

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

(Received November 11, 1991)

**요 약.** 알칼리 토금속 양이온을 함유하고 있는 Y 제올라이트와 Xe간의 상호 작용을 이해하기 위하여 Xe의 흡착과  $^{129}\text{Xe}$  핵자기 공명(NMR) 분광법을 이용하였다. 고순도의 NaY 제올라이트 시료를 합성하여 여기에  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Ba}^{2+}$ 를 각각 이온 교환시켜서 CaY와 BaY 제올라이트 시료들을 얻었다. 부피 흡착 실험방법에 따라서 260~320 K 사이에서 이 시료들의 Xe 흡착 등온선을 측정하였으며 296 K에서  $^{129}\text{Xe}$  NMR의 화학적 이동을 측정하였다. 이 시료들에 흡착된 Xe 기체가 제올라이트 표면과 알칼리 토금속 이온들로 구성된 흡착 자리들 사이를 매우 빠르게 움직인다고 가정하였을 때 Xe의 화학적 이동을 정량적으로 설명할 수 있었다. 이 결과는 알칼리 토금속 이온들이  $\text{Na}^+$  이온이나 제올라이트 골격 표면보다도 Xe를 훨씬 더 강하게 흡착한다는 것을 의미한다. 이 연구에서는 이와 같은 흡착 세기의 차이를 이용하여 Xe 흡착 등온선을 분석하면 Y 제올라이트 수퍼케이지 속에 존재하는 알칼리 토금속 이온의 갯수를 구할 수 있다는 사실을 밝혀내었다.

**ABSTRACT.** Interaction of xenon with alkaline-earth cations in Y zeolite supercage was studied by xenon adsorption and  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments. The CaY and the BaY samples were prepared by exchanging  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  into a high-purity NaY zeolite. Xenon adsorption isotherms of these samples were obtained by using a conventional volumetric gas adsorption apparatus in the range of 260 to 320 K and the chemical shift in the  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectrum of the adsorbed xenon was measured at 296 K. The chemical shift against pressure was quantitatively explained assuming that the xenon gas exchanged very rapidly between various adsorption sites consisting of zeolite-framework surface and alkaline-earth ion. From this analysis, it was found that the alkaline-earth ion adsorbed xenon more strongly than  $\text{Na}^+$  ion and zeolite-framework surface. Baring on the difference of the adsorption strength, the number of the alkaline-earth cations present in the zeolite supercage could be estimated by analyzing the adsorption isotherm.

### 서 론

제올라이트는 산화 실리콘 알미늄 계통의 무기화합물로서, 그 구조와 Si/Al 비에 따라서 A, X, Y, ZSM 등 여러 가지 종류로 분류된다. 이러한 제올라이트는 결정 구조내에 형성된 세공의 크기에 따

라서 알맞은 크기의 분자만을 선택적으로 흡착할 수 있는 분자체의 기능을 가지고 있을 뿐만 아니라 세공속에 여러 가지 전이금속을 이온 교환시킬 수 있으므로 촉매재료로서 매우 적합한 특성을 갖추고 있다. 그리하여 1960년대부터 화학 공업에서 빼놓을

수 없는 촉매의 위치를 차지하게 되었으며 흡착과 촉매 분야에서 매우 중요한 연구대상으로 대두되었다.

1980년에 Ito와 Fraissard가 제올라이트 결정내의 환경 변화에 민감한  $^{129}\text{Xe}$  핵자기 공명(NMR) 분광법<sup>2</sup>을 발표한 이후로 이것은 제올라이트의 이온 교환<sup>3</sup>, 전이금속의 클러스터 형성<sup>4~10</sup>, 제올라이트에 흡착된 화학종들의 분포<sup>11~14</sup>, 제올라이트의 결정성<sup>15</sup> 등 여러 가지 연구에 유용하게 이용되고 있다. 이 방법이 이처럼 널리 이용되는 이유는  $^{129}\text{Xe}$  동위원소의 핵 스핀이 1/2이고, 자연에 존재하는 양이 전체 Xe의 26.44%나 되고 NMR에 대한 감도가 수소에 비해서  $2.12 \times 10^{-2}$  정도로 탄소-13 동위원소보다 좋아서 NMR 스펙트럼을 얻는 것이 비교적 쉽기 때문이다. 또한 Xe은 직경이 0.43 nm이나 되는 큰 원자이기 때문에 Fig. 1과 같은 구조를 가진 Y 제올라이트의 소달라이트 케이지(sodalite cage, 직경 0.6 nm, 입구 직경 0.22 nm)내에는 들어갈 수 없어 결국 수퍼케이지(super cage, 직경 1.3 nm, 입구 직경 0.74 nm)에만 존재하는 이온이나 다른 화학종 및 금속 입자와 접촉하여 큰 화학적 이동을 나타내기 때문이다. 그리고, 제올라이트 결정의 외부 표면에 흡착된 Xe이나 결정들 사이의 빈 공간에 존재하는 기체 상태의 Xe의 화학적 이동에의 영향은 이러한 Xe의 양이 수퍼케이지 내부에 흡착된 Xe의 양에 비하여 훨씬 작기 때문에 무시된다<sup>7~10,14,24</sup>. 최근까지의 연구 결과<sup>3,16,17</sup>에 따르면 일정한 온도에서 제올라이트에 흡착된 Xe의 화학적 이동은 (1)식과 같이 표현된다.

$$\delta = \delta_0 + \delta_1\rho + \delta_2\rho^2 + \dots \quad (1)$$

여기서  $\delta_0$ 는 Xe이 제올라이트 세공 표면에 충돌하거나 흡착과 탈착 과정을 신속하게 되풀이 할 때 발생하는 Xe의 편극화 정도에 기인하는 항이고  $\delta_1$ 과  $\delta_2$ 는 각각 비례 상수이며  $\rho$ 는 흡착된 Xe의 농도를 나타낸다.  $\rho$ 의 일차항은 표면에서 Xe들 사이의 2분자 상호 작용(binary interaction)에 의해서 나타나는 것이고 더 높은 차수의 항들은 3분자 이상의 동시 상호 작용을 나타내는 것으로서 매우 높은  $\rho$ 에서만 중요해 진다. 따라서 (1)식은 낮은  $\rho$ 에서  $\delta = \delta_0 + \delta_1\rho$ 와 같이 줄여 쓸 수가 있으며 그 결과 이

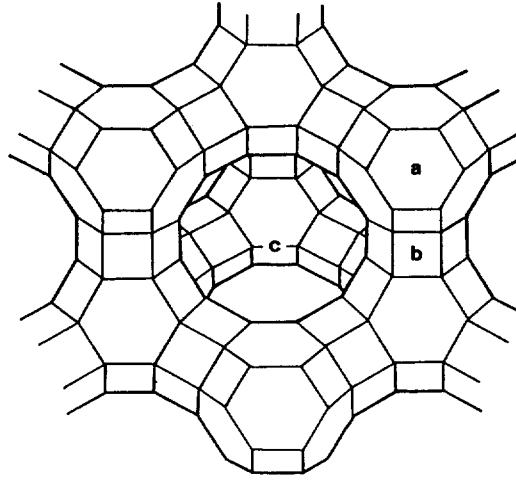


Fig. 1. The framework of faujasite-type zeolite containing (a) sodalite cage, (b) hexagonal prism and (c) supercage. Vertices represent oxygen bridges between silica and alumina tetrahedra. The silica and aluminum atoms are located at the intersections of these vertices.

식은 무정형 담체<sup>17~20</sup>와 NaY 제올라이트에 흡착된 Xe의 화학적 이동이 Xe의 농도에 따라서 직선으로 증가함을 나타낸다<sup>3</sup>.

1987년에 Ito와 Fraissard<sup>21</sup>는 NaY 제올라이트에 여러 가지 알칼리 토금속 양이온을 이온 교환시킨 후에 Xe의 화학적 이동을 흡착된 Xe의 농도에 따라서 표시하였다. 그들은  $\text{Mg}^{2+}$ 나  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Ba}^{2+}$ 가 50% 이상 이온 교환되면 이온들이 제올라이트의 수퍼케이지 속에 존재하게 되어 Xe의 화학적 이동이 전체적으로 상당히 증가한다고 보고하였다. 이 결과에서 특이한 것은 MgY나 CaY 제올라이트인 경우에는 Xe의 화학적 이동이 농도에 따라서 최소점을 나타내면서 변화하지만 BaY 제올라이트에서는 이러한 최소점을 나타내지 않고 화학적 이동이 낮은 농도에서는 기울기가 큰 직선으로 증가하고 농도가 높아질수록 기울기가 작은 직선으로 증가한다는 것이었다. 이들은 (1)식에 양이온들에 의해서 형성되는 전기장에 의한 화학적 이동의 변화를 나타내는  $\delta_E$ 를 첨가하여  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$  이온들이  $\text{Na}^+$ 보다 훨씬 강한 국부 정전기장을 형성하기 때문에 흡착 농도에 따른 Xe의 화학적 이동의 변화가 최소점을 나타낸다고 설명하였다. 그러나 이들의 정성적인 설명은

$\text{Ba}^{2+}$  이온이 교환된 Y 제올라이트 시료에 대해서는 적용하기가 곤란하였다. 더군다나  $\text{Ni}^{2+}$  이온이 교환된 Y 제올라이트<sup>22,23</sup>에서도 위와 비슷한 경향이 얻어졌으며 Pt와 Pd 및 Ru과 같은 8족 금속 원자들의 클러스터(cluster)를 담지하고 있는 Y 제올라이트 시료<sup>8-10</sup>들에서도 유사한 현상이 뚜렷하게 나타나고 있기 때문에, 정전기장 효과만으로써 이것을 설명하기가 어렵게 되었다. 예를 들어서 10 wt%의 백금이 담지된 제올라이트(Pt/NaY)인 경우에는 Fig. 2a와 같이 Xe의 화학적 이동이 변화한다.

최근에 Ryoo와 공동 연구자들은 이러한 현상이 백금 클러스터에 대한 Xe의 강한 흡착과 Xe의 빠른 운동<sup>14,24</sup>으로부터 기인한다고 보고하였다<sup>8,9</sup>. 즉, Xe은 제올라이트 표면에 비하여 백금 클러스터 표면에 상대적으로 강하게 흡착되기 때문에 낮은 압력에서 이미 Xe이 백금 클러스터 표면에 거의 포화 흡착된다. 백금에 흡착된 Xe은 흡착 현상 자체 때문에 심하게 편극화되고 이 때 백금의 자유 전자에 의한 핵스핀 차폐 효과(Knight 이동)도 아울러 나타나기 때문에 상당히 큰 화학적 이동을 보여준다. 압력이 높아짐에 따라서 제올라이트 표면에 흡착된 Xe의 양이 상대적으로 많아지며 이 때 Xe의 활발한 교환으로 인하여 화학적 이동이 평균되어 점차 줄어들게 되는 것이다. 이러한 것은 정량적으로 (1)식으로는 표현할 수 없고 제올라이트내에서 Xe이 거치는 무수한 흡착 자리들을 두 개의 집단(즉 백금 클러스터 표면과 그 밖의 나머지 부분)으로 묶어서 이 두 가지 사이를 빠르게 이동하고 있다고 단순화하면 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\delta = (n_{\text{Pt}}/n_{\text{ad}}) \cdot \delta_{\text{Pt}} + (n_{\text{support}}/n_{\text{ad}}) \cdot \delta_{\text{support}} \quad (2)$$

여기서  $\delta_{\text{Pt}}$ 과  $\delta_{\text{support}}$ 는 각각 백금 클러스터와 시료의 나머지 부분에 흡착되어 있는 Xe의 화학적 이동인데  $\delta_{\text{Pt}}$ 는 흡착 농도에 무관한 상수로 취급되며,  $\delta_{\text{support}}$ 는 NaY 제올라이트로부터 얻은  $\delta_{\text{NaY}}$ 로 근사되어 (1)식과 동일하게 흡착 농도에 의존한다고 취급한다.  $n_{\text{Pt}}$ 와  $n_{\text{support}}$ 는 각각 백금 클러스터와 그 나머지 부분에 흡착된 Xe 원자들의 수이다. Ryoo 등은  $n_{\text{Pt}}$ 가 Pt/NaY에 수소를 흡착시키기 전후에 얻어지는 Xe 흡착량의 차이와 같으며,  $n_{\text{support}}$ 는 수소나 산소 흡착 후에 얻어지는 Xe 흡착량이고,  $n_{\text{ad}}$ 는 그 전에 얻어

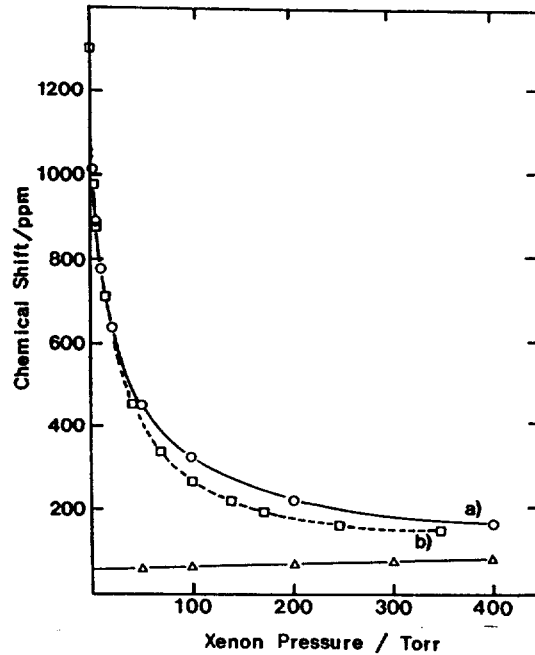


Fig. 2. The chemical shift in  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectrum of adsorbed xenon on NaY and Pt/NaY plotted against pressure at 296 K: NaY( $\Delta$ ), Pt/NaY a) experiment ( $\circ$ ) and b) calculated by eq. 2) with the assumption of rapid xenon exchange between Pt cluster and zeolite surfaces and  $\delta_{\text{Pt}} = 1300$  ppm ( $\square$ ).

지는 Xe 흡착량과 같으므로  $n_{\text{ad}} = n_{\text{Pt}} + n_{\text{support}}$ 라고 가정하고,  $\delta_{\text{Pt}} = 1300$  ppm을 (2)식에 대입하여 얻은 계산값(Fig. 2b)과 실험값(Fig. 2a)이 서로 잘 일치한다는 것을 보여주었다.

이상에서 소개된 것처럼 제올라이트에 흡착된 Xe에서 얻어지는  $^{129}\text{Xe}$  NMR의 화학적 이동은 제올라이트의 수퍼케이시 내부에 존재하는 흡착자리와 정량적인 관계가 있었다. 본 연구에서는 알칼리 토 금속 이온이 교환된 Y 제올라이트에 이와 같은 정량적인 관계가 성립될 수 있는지의 여부를 조사하여 제올라이트 시료의  $^{129}\text{Xe}$  NMR 현상에 대한 이해를 확대시키려고 시도하였다. 만약에 이 관계가 성립된다면, 이것은 압력에 따른  $^{129}\text{Xe}$  NMR의 화학적 이동의 변화를 설명할 때 애매 모호한  $\delta_{\text{E}}$  항이 필요하지 않음을 분명히 밝혀주게 되는 것이며 아울러  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Ba}^{2+}$ 에 강하게 흡착되는 Xe을 정량하여 이 값으로부터 수퍼케이시 내부에 존재하는 이들 알칼리 토금속 이온의 개수를 결정할 수 있게 할 것이다.

### 실 험

NaY 제올라이트는 Breck의 방법<sup>1</sup>에 따라서 고순도의 NaOH(Aldrich, 97+)와 Al(OH)<sub>3</sub>(J. T. Baker, 99%)을 사용하여 만든 NaAlO<sub>2</sub> 용액 및 40% silica sol(Ludox HX 40, Du Pont)을 실온에서 심하게 교반하여 얻은 겔을 상온에서 48시간 동안 숙성시킨 후에 370 K 정도의 항온조 속에 넣어 72시간 동안 결정화시켜서 합성하였다. 이렇게 합성된 NaY 제올라이트의 조성은 Na<sub>56</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>56</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>136</sub>]·250H<sub>2</sub>O이고 Si/Al 비는 2.4이며 주사 전자 현미경(SEM)에 의하여 측정된 평균 결정크기는 0.6 μm이었다.

CaY와 BaY 제올라이트 시료들은 각각 NaY 제올라이트에 존재하는 Na<sup>+</sup> 이온 몰 수의 1.3배가 되는 CaCl<sub>2</sub>와 BaCl<sub>2</sub>의 수용액에 NaY 제올라이트를 넣고 323 K에서 12시간 동안 교환한 후 여과 및 세척하는 일련의 이온 교환 과정을 세번씩 반복하여 제조하였다. 원소 분석 결과 이들의 조성은 각각 Ca<sub>19</sub>Na<sub>18</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>56</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>136</sub>]·250H<sub>2</sub>O 및 Ba<sub>19</sub>Na<sub>18</sub>

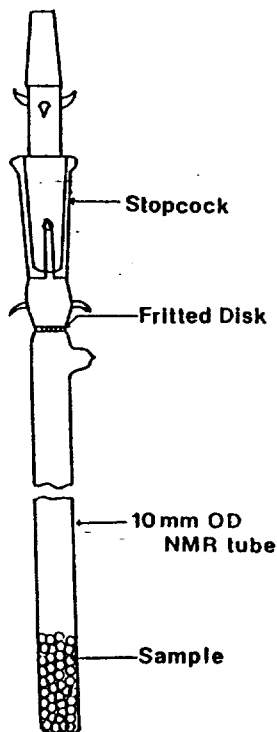


Fig. 3. Detailed description of NMR tube used for the <sup>129</sup>Xe NMR experiment.

[(AlO<sub>2</sub>)<sub>56</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>136</sub>]·250H<sub>2</sub>O이었다.

Xe 기체의 제올라이트 시료에 대한 흡착 등온선은 일반적인 부피 흡착 실험방법을 적용하여 260~320 K의 온도 범위에서 측정하였다. 이 때 시료의 온도는 항온기를 사용하여 원하는 온도에서 ±0.1 K의 범위로 고정시켰다. <sup>129</sup>Xe NMR 스펙트럼은 제올라이트 시료가 들어있는 NMR 관(tube)(Fig. 3)에 원하는 Xe 기체의 평형 압력을 296 K에서 30분 동안 유지시킨 후 Bruker AM 300 분광기를 사용하여 <sup>129</sup>Xe 핵에 대한 주파수를 83.0 MHz로 하여 얻었다. 지연 시간(delay time)이 0.5초인 펄스(pulse)를 500~200000번 정도 적산하여 얻었다. Xe 화학적 이동은 Xe 기체상의 값을 0 기압으로 외삽한 것을 기준으로 하였다.

### 결과 및 고찰

Fig. 4에는 296 K에서 NaY와 CaY 및 BaY 제올

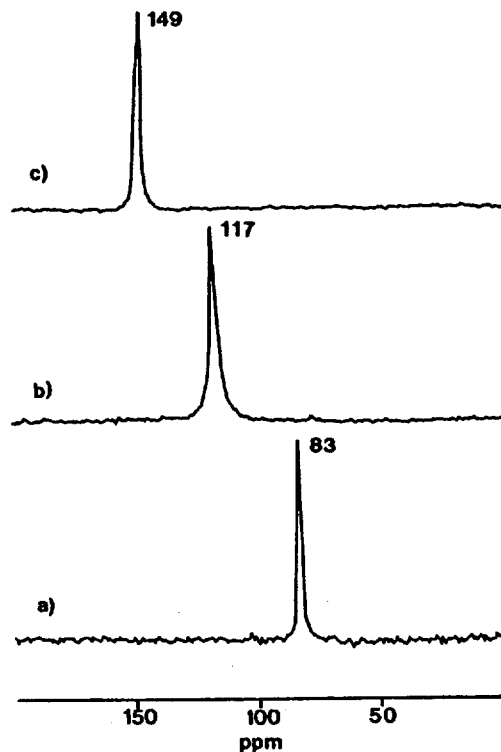


Fig. 4. <sup>129</sup>Xe NMR spectra of xenon adsorbed on a) NaY, b) CaY and c) BaY. All the spectra were obtained at xenon pressure of 400 torr and 296 K.

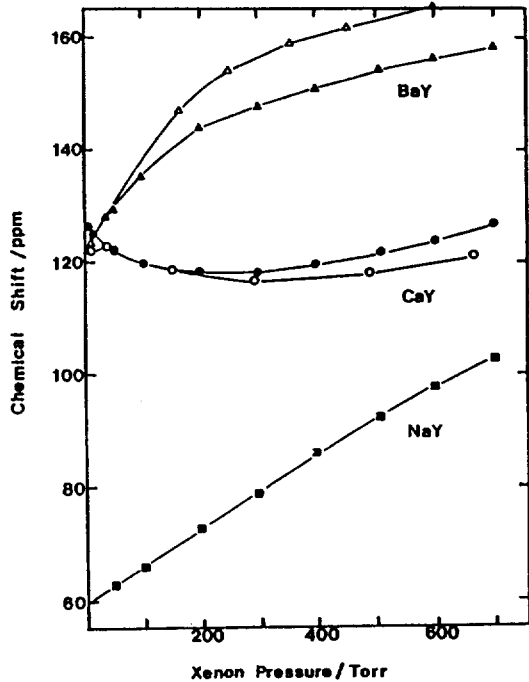


Fig. 5.  $^{129}\text{Xe}$  NMR chemical shift of xenon adsorbed on NaY (■), CaY (●), and BaY (▲) and calculated chemical shift on CaY (○) and BaY (△).

라이트 시료들의 대표적인  $^{129}\text{Xe}$  NMR 스펙트럼들을 나타내었다. 이러한 스펙트럼상에서 측정된 화학적 이동( $\delta$ )을 Xe의 평형압력( $P$ )에 대해서 도시하면 Fig. 5의 자료(■, ●, ▲)와 같으며, 이것은 Ito와 Fraissard에 의하여 보고된 결과<sup>21</sup>와 매우 유사하였다. 즉, NaY의  $\delta$ 는 압력 상승에 따라서 거의 직선적으로 증가하는 반면에, CaY의  $\delta$ 는 200 torr 근처에서 최소점을 보여주었으며, BaY의  $\delta$ 는 양의 곡률을 보여주면서 계속 증가하였다.

Fig. 6~8은 각각 NaY와 CaY 및 BaY에 대한 Xe의 흡착 등온선을 보여주고 있다. 여기서 NaY에 대한 흡착 등온선은 거의 직선이 되므로 NaY에 흡착된 Xe의 농도( $\rho$ )는  $P$ 에 거의 비례하였고, 서론에서 언급된 것처럼 (1)식 중의  $\rho^2$  항 이상들을 무시하면 일정한 온도에서  $\delta_{\text{NaY}} = \delta_0 + \delta_1 \rho$ 가 됨을 알 수 있었다. CaY와 BaY로부터 얻은  $P$ 에  $\delta$ 의 관계는 이것보다 좀 더 복잡하여 (1)식으로 간단하게 설명할 수는 없었고, 이것을 정량적으로 설명하기 위해서 Pt/NaY의 경우처럼 Xe이 제올라이트내에서 양이온과

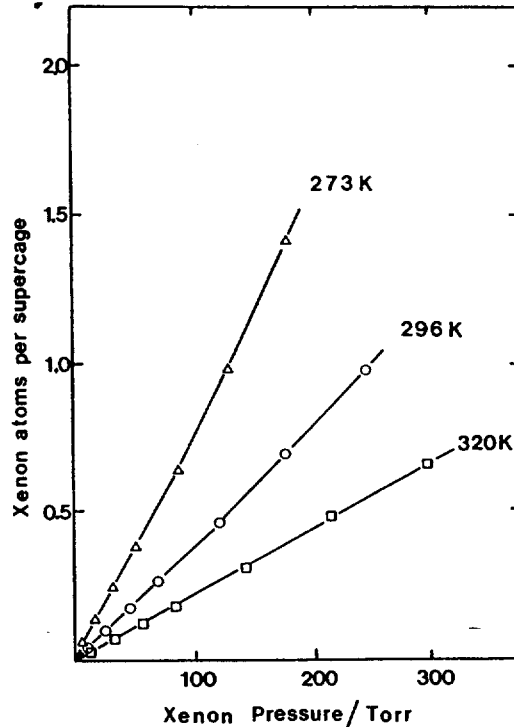


Fig. 6. Xenon adsorption isotherms of NaY in the range of 273~320 K. These are almost proportional to the pressure since the adsorption is very weak.

나머지 부분으로 대변되는 두 가지 흡착자리 사이를 이동하면서 화학적 이동의 평균치를 보여준다는 가정을 도입하였다. 이 때 Pt/NaY의 흡착등온선을 해석할 때와 같은 방법으로 Fig. 7에 나타나 있는 296 K에서의 CaY의 Xe 흡착 등온선도  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 Xe 흡착에 의한 것( $n_{\text{cation}}$ )과 그 밖의 흡착자리들에 의한 Xe 흡착량( $n_{\text{support}}$ )으로 분리할 수 있었다. 즉, Xe 압력이 대략 300 torr가 될 때까지는 이 흡착 등온선이 곡선적으로 증가하다가 300~700 torr 범위에서는 직선적으로 증가하였는데, 초기의 곡선적 증가는 앞서 가정한 두 가지 흡착자리들에 Xe 흡착 ( $n_{\text{ad}} = n_{\text{cation}} + n_{\text{support}}$ )이 계속 증가되기 때문이고, 300 torr 이후의 직선적 증가는  $\text{Ca}^{2+}$  이온 흡착 자리의 Xe 흡착이 이미 포화된 이후에 나머지 흡착자리에 의해서 일어나는 약한 흡착 때문에  $n_{\text{support}}$ 만이 Henry의 법칙을 따라서 계속 증가하기 때문이다. 이에 따라서  $n_{\text{support}}$ 는 300~700 torr 범위의 Xe 흡착 등온선과 이 직선의 차이( $n_{\text{ad}} - n_{\text{support}}$ )가 되었다. 한편

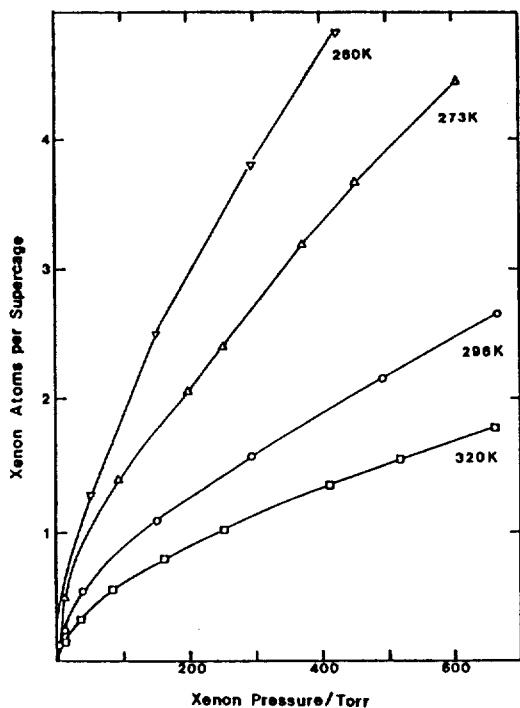


Fig. 7. Xenon adsorption isotherms of CaY in the range of 260~320 K.

Fig. 8에 나타난 BaY에 대한 Xe 흡착 등온선은 0~700 torr 압력 범위에 대해서 더욱 완만히 증가하면서 비교적 저온에서도 높은 압력 쪽에서 직선 영역을 보여주고 있지 않고 있는데 이것은  $Ba^{2+}$ 에 대한 Xe의 흡착이  $Ca^{2+}$ 의 경우에 비하여 약하기 때문에 이 압력 범위에서 포화되지 않고 계속 증가하는 것이라고 생각되었다. BaY와 CaY는 골격 구조상으로 서로 동일하며 단지 이온 교환상의 차이만을 가지고 있으므로 CaY에서 구한  $n_{support}$ 를 BaY에 그대로 적용하였다. Table 1과 Table 2에 이렇게 구한  $n_{Ca^{2+}}$ 와  $n_{Ba^{2+}}$  및  $n_{support}$  값들을 나타내었다.

$n_{cation}$ 은 Pt/NaY의 경우에서 Pt 위에 흡착된 Xe의 양  $n_{Pt}$ 에 비하여 훨씬 크므로  $\delta$ 가 (2)식처럼  $\delta_{MY} = (n_{cation}/n_{ad}) \cdot \delta_{cation} + (n_{support}/n_{ad}) \cdot \delta_{support}$ 로 표시될 수 없고 여기에 양이온에 흡착된 Xe과 그 나머지 Xe 원자들 사이에서 일어나는 충돌에 의한  $\delta$ 의 증가를 포함하여야 한다. Xe과  $Na^+$ 의 약한 상호 작용을 무시할 수 있다면  $\delta_{support} \sim \delta_{NaY}$ 이므로  $\delta_{support} = \delta_{support}^0 + \delta_{1\rho}$ 으로 쓸 수 있으며 여기서  $\delta_{1\rho}$  항은 Xe-Xe 상호 작용에 의한  $\delta$ 의 증가를 나타낸다. 이와 비슷하게

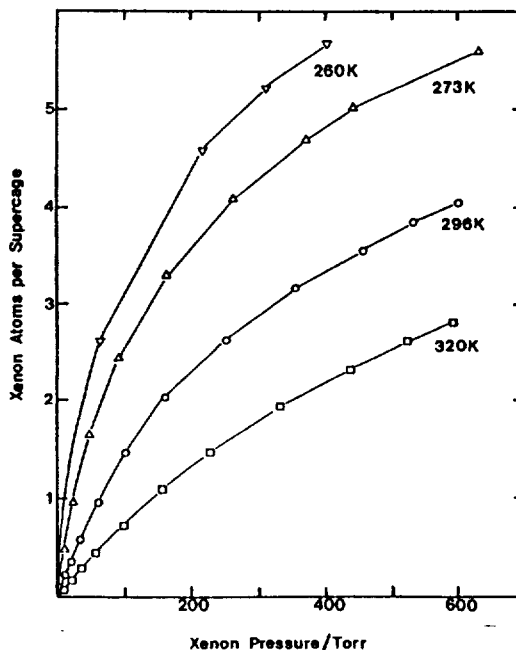


Fig. 8. Xenon adsorption isotherms of BaY in the range of 260~320 K.

Table 1. Numerical data used in the calculation of  $^{129}Xe$  NMR chemical shift for xenon adsorbed on CaY at 296 K and the result

Pressure/torr	$n_{ad}^a$	$n_{Ca^{2+}}^a$	$n_{support}^a$	$\delta_{Xe-Xe}^b$	$\delta_{cal}^c$
11.24	23.34	20.05	3.39	3.59	122.0
39.27	56.45	44.95	11.59	8.09	122.8
151.98	112.95	68.45	44.50	17.4	118.6
294.51	158.55	75.31	86.24	24.9	116.6
490.93	222.28	78.53	143.75	34.2	118.2
666.26	272.60	77.51	195.09	42.0	121.3

<sup>a</sup>in terms of Xe/supercage  $\times 10^2$ ;  $n_{ad}$  and  $n_{support}$  were obtained from the xenon adsorption isotherms at 296 K shown in Fig. 7, respectively. <sup>b</sup> $\delta_{Xe-Xe}$  was obtained from 15.4  $n_{ad}$  (Xe/supercage) ppm. <sup>c</sup> $\delta_{cal}$  was calculated from eq. 3) with  $\delta_{Ca^{2+}}^0 = 128$  ppm and  $\delta_{support}^0 = 60$  ppm.

양이온에 흡착된 Xe과 다른 Xe 사이의 상호 작용에 의한  $\delta$ 의 증가도  $\delta_{1\rho}$ 와 같다고 가정할 수 있다. 이상과 같은 가정들을 근거로 하여 다음 (3)식을 얻을 수 있었다.

$$\delta_{MY} = (n_{cation}/n_{ad}) \cdot \delta_{cation}^0 + (n_{support}/n_{ad}) \cdot \delta_{support}^0 + \delta_{Xe-Xe} \quad (3)$$

Table 2. Numerical data used in the calculation of  $^{129}\text{Xe}$  NMR chemical shift for xenon adsorbed on BaY at 296 K and the result

Pressure/torr	$n_{ad}^a$	$n_{Ba^{2+}}^a$	$n_{support}^a$	$\delta_{Xe-Xe}^b$	$\delta_{cal}^c$
4.10	9.14	7.94	1.20	1.41	123.1
11.39	21.85	18.51	3.34	3.36	123.5
34.97	59.81	49.57	10.24	9721	128.1
163.77	208.33	160.38	47.95	32.1	146.8
252.30	271.78	197.90	73.88	41.9	153.6
357.70	327.69	222.95	104.74	50.5	158.8
456.31	368.85	235.24	133.61	56.8	162.1
601.92	418.13	241.88	176.25	64.4	165.5

“in terms of Xe/supercage $\times 10^2$ ”;  $n_{ad}$  were obtained from the xenon adsorption isotherms at 296 K shown in Fig. 8;  $n_{support}$  was obtained from  $2.93 \times 10^{-3} P_{Xe}$ .  $^b\delta_{Xe-Xe}$  was obtained from 15.4  $n_{ad}$  (Xe/supercage) ppm.  $^c\delta_{cal}$  was calculated from eq. 3) with  $\delta_{Ba^{2+}}^0 = 131$  ppm and  $\delta_{support}^0 = 60$  ppm.

여기서  $\delta_{support}^0$ 는 담체, 즉 NaY에서 구한  $\delta_0 = 60$  ppm과 같다고 할 수 있으며,  $\delta_{Xe-Xe}$  항에 대해서도 NaY에서 구한 실험적인  $\delta_{1p} = 15.4 n_{ad}(\text{Xe/supercage})$  ppm을 사용하였다. 나머지 항인  $\delta_{cation}^0$ 은 실험으로 구할 수 없으므로 이것을 조절할 수 있는 인수로 놓고  $\delta_{M}$ 를 계산하여 Fig. 5에 있는  $\delta$ 의 실험치와 가장 가깝게 한다. Fig. 5의 자료( $\circ$ ,  $\triangle$ )는 이렇게 구한  $\delta_{Ca^{2+}}^0 = 128$  ppm과  $\delta_{Ba^{2+}}^0 = 131$  ppm을 (3) 식에 대입하여 계산한 결과이다. Table 1과 2에는 이 계산에 사용된  $n_{Ca^{2+}}$ 와  $n_{Ba^{2+}}$ ,  $n_{support}$  및  $\delta_{Xe-Xe}$  값들을 나타내었다. 이 때 CaY의 경우에는 계산치가 실험값과 매우 가까웠다. BaY의 경우에는 높은 압력 쪽으로 갈수록 실험값과 차이가 심해졌으나, 전체적으로 볼 때 이러한 10 ppm 이하의 작은 차이는  $\delta$ 대  $P$ 의 변화 양상을 표현하는 데에는 큰 지장을 초래하지 않는다고 생각한다.

이상과 같이 (3)식을 적용하면 알칼리 토금속 이온이 교환된 Y 제올라이트 결정 내부에 흡착된 Xe의  $^{129}\text{Xe}$  NMR 현상을 정량적으로 설명할 수 있었는데, 이것은 제올라이트 골격 표면의 다른 부분들에 비하여 수퍼케이지 내부에서 알칼리 토금속 이온이 Xe 원자를 비교적 강하게 흡착한다는 것과 밀접한 관계가 있었다. 여기서 알칼리 토금속 이온들이 Xe를 강하게 흡착할 수 있는 이유는 아마도 이들 이온들의

양전하가 형성하는 정전기장에 의해서 Xe 원자의 전자운이 순간적으로 편극화되어 “이온-유도 쌍극자” 형태의 van der Waals 결합을 형성하기 때문이라고 생각된다. 이것은 Xe이 0족 기체에 속하지 만 분자 크기가 대단히 크기 때문에 쉽게 편극화되어 van der Waals 결합을 잘 한다는 일반적인 사실과 부합된다. 이러한 Xe 편극 현상 때문에 Xe 원자핵 스핀의 에너지 준위가 섭동되며, 이 때문에 화학적 이동이 크게 일어나는 것으로 생각된다. 그러나,  $^{129}\text{Xe}$  NMR에서  $\delta$ 를 변화시키는 것은 이와 같은 편극화 뿐이 아니라 특히 Pt와 같은 금속 표면에서는 금속의 자유 전자에 의해  $^{129}\text{Xe}$  핵 스핀이 차폐되어 이른 바 Knight 이동도 크게 기여하게 되므로 이 중에서 어떤 것이 더 크게 작용하는 지는 쉽게 알 수 없다. 그 일례로써  $\delta_{Ca^{2+}}^0 = 128$  ppm이고  $\delta_{Ba^{2+}}^0 = 131$  ppm이라고 해서  $Ba^{2+}$ 가  $Ca^{2+}$ 보다 Xe를 더 세게 흡착한다고 생각할 수는 없으며, 실제로 흡착열을 구해보지 않더라도 Fig. 7과 8에 나타난 Xe 흡착 등온선의 곡률을 비교하여 보면  $Ca^{2+}$ 가  $Ba^{2+}$ 보다 Xe를 더 강하게 흡착한다는 것을 유추할 수 있다.

Table 1과 2에 나타나 있는  $n_{Ca^{2+}}$ 과  $n_{Ba^{2+}}$ 를 높은 압력 쪽으로 외삽하면 각각 Y 제올라이트 수퍼케이지 하나 속에 존재하는  $Ca^{2+}$ 와  $Ba^{2+}$ 에 포화 흡착될 수 있는 Xe 원자 수를 구할 수 있을 것이다. 이렇게 구한 Xe의 원자 수는 CaY에 대해서는 약 0.8이고 BaY에 대해서는 약 2.2 정도이었다. 이 때 이들 이온의 크기는 0.15 nm 이하가 되기 때문에 이처럼 작은 이온 하나가 수퍼케이지 표면 위에서 0.43 nm나 되는 Xe 원자를 동시에 흡착할 수 있는 숫자는 1을 초과하기 어렵다. 이와 같은 논리를 근거로 할 때 CaY 제올라이트의 수퍼케이지 속에 존재하는  $Ca^{2+}$  이온은 약 0.8개(따라서 단위 격자당  $0.8 \times 8 = 6$ 개의  $Ca^{2+}$ )이고 BaY에는 수퍼케이지 하나 당 약 2개의  $Ba^{2+}$ (따라서 단위 격자당  $2 \times 8 = 16$ 개의  $Ba^{2+}$ )가 존재한다고 볼 수 있다. 실제로 X-선 회절법을 사용하여 얻어진 결과<sup>25</sup>에 따르면  $Ca^{2+}$ 의 이온 교환 정도가 95~100%인 CaY 제올라이트를 723 K에서 완전 탈수시키면  $Ca^{2+}$  이온들이 수퍼케이지보다 소달라이트 케이지나 육각 기둥내에 존재하는 이온 교환 자리들을 선호하고 단위 격자당 그 나머지

10~13개 사이의  $\text{Ca}^{2+}$ 만 수퍼케이저 내부에 존재한다고 알려져 있다. 이번 연구에서 사용한 시료의  $\text{Ca}^{2+}$  이온 교환 정도는 약 70%에 지나지 않기 때문에 이보다 상당히 적은 숫자인 6개 정도의  $\text{Ca}^{2+}$ 만이 수퍼케이저 내부에 존재하는 것 같다. 탈수된 BaY 제올라이트에 대한 기존의 연구 결과는 확인할 수 없었으나, 이 연구에서 얻은 결과에 의하면 단위 격자 속에 있는  $\text{Ba}^{2+}$  이온의 대부분이 수퍼케이저 내부에 존재함을 알 수 있었다.

### 결 론

이번 연구에서는 Xe의 흡착량과  $^{129}\text{Xe}$  NMR 분광법에서 얻어지는 화학적 이동을 이용하여 Xe과 알칼리 토금속 이온들 사이의 상호 작용이  $\text{Na}^+$  이온이나 제올라이트의 표면보다는 크게 작용한다는 것을 알 수 있었다. Xe 기체가 제올라이트 표면과 알칼리 토금속 이온들로 구성된 두 종류의 흡착 자리 사이를 매우 빠르게 이동한다고 가정하고 얻어진  $\delta^0_{\text{Ca}^{2+}}$  과  $\delta^0_{\text{Ba}^{2+}}$ 는 각각 128과 131 ppm이었다. 이러한 결과를 통하여 압력에 따른 Xe의 화학적 이동의 변화가 단지 Xe-Xe 또는 Xe-표면 사이의 충돌과 정전기장 효과로 설명될 것이 아니라, 제올라이트 수퍼케이저 내부에 존재하는 제법 강한 흡착 자리들과 Xe의 상호 작용의 세기와 빈도에 따라서 얻어지는 평균적인 화학적 이동이라는 것을 알 수 있었다. 또한 제올라이트 수퍼케이저 내부에 몇 개의 강한 흡착 자리가 존재하는 가를 Xe의 흡착 등온선을 외삽하여 얻을 수 있었고, 이것으로부터 탈수된 제올라이트에서 2가 양이온들의 분포에 대한 정보를 쉽게 얻을 수 있었다. 이 연구에서 Xe 흡착과  $^{129}\text{Xe}$  NMR 자료를 통하여 이처럼 Xe 흡착에 의한 양이온 분포 조사 방법에 대한 타당성을 뒷받침하여 주었으므로, 앞으로는 Fig. 7과 같은 Xe의 흡착 자료만으로써 제올라이트내에서 Si/Al 비율의 변화와 제올라이트의 화학 처리 조건하에서 이러한 이온들의 분포 변화를 연구할 수 있을 것으로 예상된다.

이 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌다.

### 인 용 문 헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, 1974.
2. T. Ito and J. Fraissard, "Proceeding of the 5th International Conferences on Zeolites", p. 510, L. V. C. Rees Ed., Heydon, London, 1981.
3. J. Fraissard and T. Ito, *Zeolites*, **8**, 350 (1988) and references therein.
4. L.-C. de Menorval, J. Fraissard, and T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 403 (1982).
5. E. W. Scharpf, R. W. Crecey, B. C. Gates, and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **90**, 9 (1986).
6. R. Shoemaker and T. Apple, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4024 (1987).
7. O. B. Yang, S. I. Woo, and R. Ryoo, *J. Catal.*, **123**, 375 (1990).
8. R. Ryoo, S. J. Cho, C. Pak, J.-G. Kim, S.-K. Ihm, and J. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 76 (1992).
9. J.-G. Kim, S.-K. Ihm, J. Y. Lee, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8546 (1991).
10. D. H. Ahn, J. S. Lee, M. Nomura, W. M. H. Sachtler, G. Morretti, S. I. Woo, and R. Ryoo, *J. Catal.*, **133**, 191 (1992).
11. R. Ryoo, S.-B. Liu, L.-C. de Menorval, K. Takegoshi, B. F. Chmelka, M. Trecocke, and A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6575 (1987).
12. A. Gedeon, T. Ito, and J. Fraissard, *Zeolites*, **8**, 376 (1988).
13. L.-C. de Menorval, D. Raftery, S.-B. Liu, K. Takegoshi, R. Ryoo, and A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **94**, 27 (1990).
14. R. Ryoo, C. Pak, and B. F. Chmelka, *Zeolites*, **10**, 790 (1990).
15. J. Fraissard, T. Ito, M. Springuel-Huet, and J. Demarquay, "Proceeding of the 7th International Zeolite Conference", p. 393, Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward Eds., Elsevier, Amsterdam, 1986.
16. C. Tsiao, D. R. Corbin, V. Durante, D. Walker, and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4195 (1990).
17. D. J. Suh, T.-J. Park, S.-K. Ihm, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3767 (1991).
18. T. T. P. Cheung, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7549 (1989).
19. W. C. Conner, E. L. Weist, T. Ito, and J. Fraissard, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4138 (1989).
20. M. Boudart, L.-C. de Menorval, J. Fraissard, and G. P. Valenca, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4033 (1988).
21. T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Soc. Faraday*



- Trans. I*, **83**, 451 (1987).
22. N. Bansal and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2333 (1988).
23. A. Gedeon, J. L. Bonardet, T. Ito, and J. Fraissard, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2563 (1989).
24. R. Ryoo, C. Pak, D. H. Ahn, L.-C. de Menorval, and F. Figueras, *Catal. Lett.*, **7**, 417 (1990).
25. E. Dendooven, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1916 (1984).