

결정간 크세논확산차단후 KL제올라이트의 ^{129}Xe -NMR 분석

김정국, L.-C. de Menorval*, 유 룡†, 김준형
한국원자력연구소 환경센터, *프랑스국립 몽페리에고등화학학교,
†한국과학기술원 화학과

Characterization of KL Zeolites with ^{129}Xe -NMR by Blocking Intercrystalline Xenon Diffusion

J.-G. Kim, L.-C. de Menorval, R. Ryoo, and J.-H. Kim
R&D Group, KAERI-NEMAC, ENSCM URA-418 CNRS, Dept. of Chem., KAIST

서론

Fraissard와 공동 연구자들 [1,2]에 의해 처음 개발된 크세논-129 핵자기 공명 분광법 (^{129}Xe -NMR spectroscopy)은 크세논-129 원자의 핵스핀이 $\frac{1}{2}$ 로, 그 천연적인 구성비가 26.4%인 고감도의 핵자기 공명을 가지므로 큰 화학적 이동값을 나타낸다. 따라서 이러한 기술은 세공을 가지는 고체의 특성규명에 널리 이용되고 있으며, 특히 제올라이트의 세공구조, 결정성, 흡착종의 분포 및 클러스터의 규명에 널리 이용되고 있다. 그러나 크세논 핵자기 공명 분광법은 실온에서 크세논 원자의 빠른 교환으로 인해 여러 결정 및 결정간의 공간까지도 포함한 평균된 정보를 보인다[3]. 크세논 확산속도를 줄이기 위해 저온에서 분광법 실험을 행하는 기술[3]도 제안되었으나 이 역시 온도강하에 따른 NMR튜브 주위에 크세논 흡착량의 증가로 인해 실제 측정치가 주어진 흡착량과 다르다는 단점을 안고 있다.

최근에 유 등[4]에 의해 액체 octamethylcyclotetrasiloxane (OMTS)로 크세논의 결정간 확산을 일정시간 차단할 수 있는 물리적인 방법이 제안되었다. 본 고에서는 이러한 기술을 NaY 제올라이트에 비해 비교적 단순한 구조를 가지는 KL제올라이트의 특성규명에 적용하여 보고, 이를 XRD, BET 및 SEM의 결과와 비교하여 보았다.

실험

실험은 상용 (Uetikon 제조, 제조번호 EXAR-109; KL-C) 및 실험실 제조된 (KL-H) 2가지의 KL제올라이트를 이용하여 수행하였다. 진공장치에 연결되도록 제조된 진공용 밸브가 달린 NMR 튜브에 0.5 g 정도의 시료를 넣고 670 K, 10^{-5} Torr 하에서 2 h 이상 진공처리 하였다. OMTS를 혼합할 시료는 가지가 달린 NMR 튜브에서 진공처리 후, 공기중에서 액체 OMTS를 넣은 후 다시 같은 조건에서 진공처리를 하였다.

크세논-129 핵자기 공명 스펙트럼은 실온에서 Bruker AC 250L을 이용해 Xe-129에 대해 69.19 MHz에서 행하였다. 화학적 이동값은 크세논 압력이 없는 상태로 외삽한 값을 양수로 취하여 사용하였다.

제올라이트 구조는 BET 측정장치로 ASAP 2000 Chemi System (Micrometrics Instrument Corp.)을 이용하였으며, SEM 및 XRD도 이용하였다.

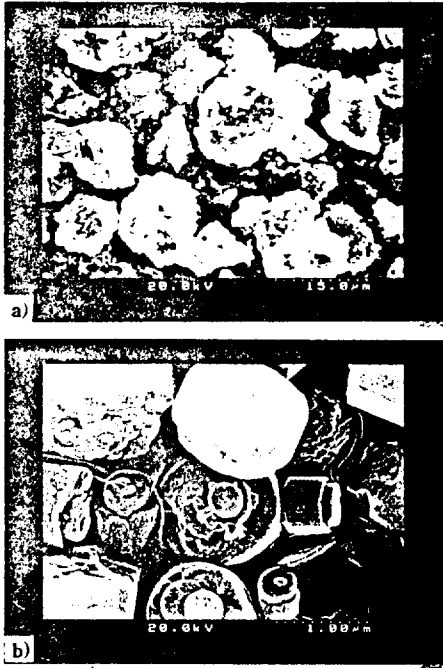


그림 1. KL 제올라이트의 SEM사진 ;
a) KL-H, b) KL-C.

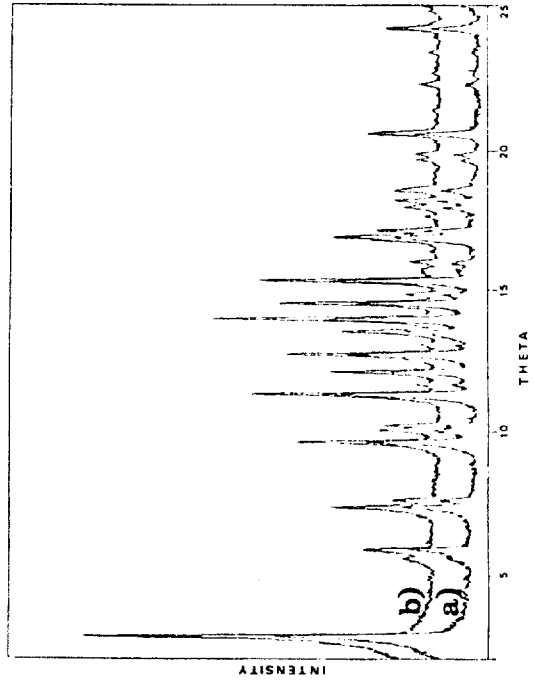


그림 2. KL 제올라이트의 XRD 패턴 ;
a) KL-H, b) KL-C.

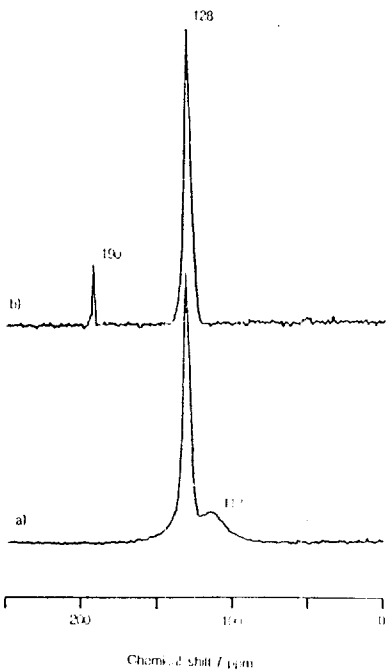


그림 3. OMTS를 혼합한 후 580 Torr, 실온에서 얻은 ^{129}Xe NMR 스펙트라 ; a) KL-C, b) KL-H

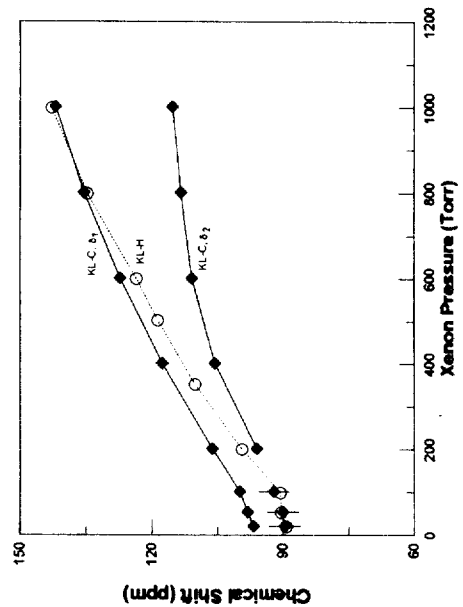


그림 4. 크세논 압력의 함수에 따른 ^{129}Xe NMR 화학적 이동값

있었다. 이 결과는 NaY 제올라이트로 실험한 경우[4] 혼합 후 시간이 지남에 따라 점차 그 화학적 이동값이 계속 증가하였던 것과는 서로 대조적인데, 이는 낮은 쪽 피크에 해당하는 세공이 NaY 제올라이트의 세공입구 크기인 7.4Å 보다 커서 OMTS가 그 세공내로 들어갈 수 있어 세공은 OMTS로 완전히 채워지고 결국, 세공내에는 크세논이 남지 않게 되어 이 피크가 사라지게 된 것으로 볼 수 있다. 이와는 반대로 KL-C 시료의 보다 작은 세공은 크세논 원자를 그 세공내에 남겨둔 채로 입구가 OMTS로 차단되므로 이에 해당하는 높은 쪽 피크는 아무런 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서 액체상의 octamethylcyclotetrasiloxane (OMTS)를 크세논의 결정간 확산을 차단하는데 이용하여 2종류의 KL제올라이트에 대해 크세논-129 핵자기 공명 분광법으로 특성연구를 수행하였다. OMTS는 7.1Å 크기의 KL제올라이트 세공내에는 들어가지 않고 그 입구를 거의 완전히 막아 결정간의 크세논 확산을 효과적으로 차단하였고, 더욱이 크세논 원자와의 상호작용이 거의 없음을 감안할 때, 7Å정도 크기의 세공을 갖는 고체 등의 구조연구에 매우 유용함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Ito, T. and Fraissard, J. *In Proc. Int. Conf. Zeolites, 5th*, 510(1980).
2. de Menorval, L.-C., Fraissard, J., and Ito, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 403(1982).
3. Ryoo, R., Pak, C., and Chmelka, B.F., *Zeolites*, **10**, 790(1990).
4. Ryoo, R., Kwak, J.-H., and de Menorval, L.-C., *J. Phys. Chem.*, **98**, 7101(1994).
5. Ballmoos, R. and Higgins, J.B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1990.
6. Ito, T., de Menorval, L.-C., Guerrier, E., and Fraissard, J., *J. Chem. Phys. Lett.*, **111**, 271(1984).
7. Sugimoto, M., Katsuno, H., Hayasaka, T., Hirasawa, K.-I., and Ishikawa, N., *Appl. Catal.*, **106**, 9(1993).

표 1. 등은 질소 흡-탈착법 (BET)으로 얻은 시료의 물리값

Item	KL-H	KL-C
micropore volume (cc/g)	0.114	0.085
micropore area (m ² /g)	258	193
external surface area(m ² /g)	35.3	13.0
BET surface area(m ² /g)	294	206

결과 및 고찰

X-선 분석. CeNa-FAU(I), CeNa-FAU(II) 와 CeNa-FAU(III)의 X선 분말 회절 실험결과는 이온교환, 열처리 그리고 재수화 과정동안에 그들의 결정성이 낮아지지 않았으며 고온에서의 열처리에도 FAU 결정구조를 유지하고 있음을 보여주고있다.

성분 분석. 본 연구에 사용된 FAU 제올라이트들의 화학적 성분을 아래 표 1에 나타내었다. 표 1에서 볼 수 있듯이 각 제올라이트에 대해 Ce(III)로 치환된 Na의 백분율은 서로 유사함을 알 수 있다.

Table 1. Chemical compositions of zeolites studied in this work

Sample	Anhydrous unit Cell Composition	Si/Al	% Exchanged
Na-FAU(I)	Na ₈₁ Al ₈₁ Si ₁₁₁ O ₃₈₄	1.37	
Na-FAU(II)	Na _{54.5} Al _{54.5} Si _{137.5} O ₃₈₄	2.52	
Na-FAU(III)	Na _{43.6} Al _{43.6} Si _{148.4} O ₃₈₄	3.40	
CeNa-FAU(I)	Ce _{14.4} Na _{37.8} Al ₈₁ Si ₁₁₁ O ₃₈₄	1.37	53
CeNa-FAU(II)	Ce _{10.1} Na _{24.2} Al _{54.5} Si _{137.5} O ₃₈₄	2.52	56
CeNa-FAU(III)	Ce _{7.0} Na _{22.6} Al _{43.6} Si _{148.4} O ₃₈₄	3.40	48

들뜸 스펙트럼. 그림1에 300 - 773 K 온도영역에서 열처리된 CeNa-FAU 제올라이트들의 들뜸 스펙트라를 나타내었다. 그림 1a에서 보는바와 같이 Ce(III) 이온 교환후 상온에서 건조한 CeNa-FAU(I) 시료는 267 nm 와 304 nm에서 넓은 띠를 보이고 있다. 이들은 Ce(III) 이온의 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 와 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 전이에 기인한 것으로 해석될 수 있다. 그러나 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 전이인 267 nm 띠는 열처리온도가 고온으로 갈수록 그 세기가 작아지나 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 전이는 반대로 커짐을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 전이에 따른 들뜸 띠에 초점을 두었다. $^2F_{7/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 전이는 상온에서 건조한 다른 시료, 즉 CeNa-FAU(II) (그림 1b) 와 CeNa-FAU(III) (그림 1c)의 경우 각각 299 nm, 295 nm에서 관찰되었다. FAU 제올라이트의 Si, Al 배열은 골격내 Si/Al 비에 따라 달라진다. 따라서 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2T_{2g}$ 띠 위치는 FAU 구조내의 국부적 Si, Al 배열에 영향을 받는 것으로 생각된다 [2,3].

한편 373 K에서 처리한 CeNa-FAU(I)로부터 얻은 스펙트럼은 상온에서 건조한 시료의 스펙트럼보다 6 nm 낮은 위치에서 띠가 나타나며, 423 K 온도에서 처리하면 다시 309 nm로 이동하고 있다. 이러한 결과는 Ce(III) 이온이 FAU 구조내에서 서로 다른 세 위치에 존재할 수 있음을 의미하고 있다. 앞선 TbNa-FAU의 연구 결과로 미루어 볼 때, 상온에서 처리한 시료에서 Ce(III) 이