

대형 연구시설 공동 이용 활성화 (하나로)

합성 제올라이트 LTL의 중성자 분말회절을 이용한 수소결합  
구조연구

Hydrogen bonding studies of synthetic zeolite LTL using neutron  
powder diffraction

제 출 문

부총리 겸 과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “합성 제올라이트 LTL의 중성자 분말회절을 이용한 수소결합 구조연구”  
과제의 보고서로 제출합니다.

2009. 05. 31

주관연구기관명 : 연세대학교

주관연구책임자 : 이 용 재

연 구 원 : 성 동 훈

” : 이 용 문

보고서 초록

과제관리번호	M20802000369-08B0200-36910	해당단계 연구기간	1	단계 구분	1 / 1
연구사업명	중 사업명	원자력연구기반확충사업			
	세부사업명	대형연구시설공동이용화성화(하나로)			
연구과제명	대 과제명				
	세부과제명	합성 제올라이트 LTL의 중성자 분말회절을 이용한 수소결합 구조연구			
연구책임자	이 용 재	해당단계 참여연구원 수	총 : 3 명 내부 : 3 명 외부 :    명	해당단계 연구비	정부: 30,000 천원 기업:            천원 계: 30,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	연세대학교 지구시스템과학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	20
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 하나로의 고분해능 중성자 분말회절장치를 이용하여, 제올라이트 LTL 채널 내부에 형성되는 수소결합과 물분자 배열구조를 밝혀내고자 본 연구가 추진되었다.</li> <li>- 일반적인 수소원자는 중성자 회절 시 incoherent scattering을 보이므로, 정상적인 중성자 회절패턴을 획득하기 위해 제올라이트 시료 내의 H<sub>2</sub>O를 D<sub>2</sub>O(중수)로 치환하는 과정이 시행되었다.</li> <li>- 중수(D<sub>2</sub>O)로 치환된 제올라이트 LTL에 대한 중성자 회절분석은 한국원자력 연구원내에 위치한 하나로 원자로의 HRPD 빔라인에서 실시되었다 (2차례, 2008년 11월, 2009년 3월).</li> <li>- 물분자들은 2가지의 집합체를 구성하며 제올라이트 LTL 채널에 위치하고 있으며, 12개의 실리콘 사면체로 구성된 12-ring channel 에 수소결합으로 연결된 클러스터형 주집합체와 주집합체 사이를 연결하는 레이어형 보조집합체로 나눌 수 있다. 그 중 주집합체는 Host-framework과 수소결합을 하며 연결된 형태를 보이는데, 이를 통해 전체적인 물분자의 연쇄고리들이 주집합체를 기준으로 제올라이트 frame과 연결되어 있음을 확인할 수 있었다.</li> <li>- 방사광 X선을 사용한 구조분석 모델과의 비료를 통해 격자내 물분자의 양에 따라 각각의 집합체들의 연결양상이 다르게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 중수 치환의 흡/탈착 과정에서 탈착된 물분자의 양만큼 중수분자가 흡착되지 못한 이유에서 기인한 것으로 사료된다. 각 집합체별 물분자 양의 계산을 통해, 주 집합체가 수소결합을 통해 제올라이트와 연결되어 있음으로 인해 물의 흡/탈착 과정에서 주집합체를 연결하고 있는 보조집합체가 상대적으로 먼저 흡/탈착에 관여하는 것으로 사료된다.</li> <li>- 본 연구결과를 바탕으로 한 국제 SCI 논문투고가 진행중에 있다(중성자 회절자료의 획득시점을 고려할 때 1년이라는 연구기간 내에 논문게재가 완료되기는 무리한 상황임을 고려해주시기 바람).</li> </ul>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	제올라이트, LTL, 중성자회절, 결정구조, 수소결합, 리트벨트			
	영 어	zeolite, LTL, neutron diffraction, crystal structure, hydrogen bonding, Rietveld method			

## 요 약 문

### I. 제 목

합성 제올라이트 LTL의 중성자 분말회절을 이용한 수소결합 구조연구

### II. 연구개발의 목적 및 필요성

하나로의 고분해능 중성자 분말 회절장치를 이용하여, 최근 합성에 성공하여 미국화학협회 학회지에 두 차례 연구결과를 게재한 potassium gallo-silicate 계열 제올라이트 LTL의 채널 내부에 형성되는 수소 결합과 물분자 배열 구조를 밝혀내고, 다양한 온도 및 양이온 치환체(Rb-, Cs-, NH<sub>4</sub>-forms)에서는 결정 구조가 어떻게 변화하는지 연구한다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

이온 교환제, 촉매제, 분자체 분리제, 나노물질 저장체 등 다양한 용도로 활용되는 제올라이트의 새로운 개발 및 특성 향상을 위해 제올라이트의 포어 및 채널 내부에 존재하는 물분자의 배열구조를 포함한 결정구조에 대한 이해는 필수적이다. 본 연구에서는 최근에 합성에 성공하여 방사광 X-선 분말 회절법을 통해 기본 골격구조가 밝혀진 (2007년 미국화학학회지 발간 Chemistry of Materials에 두 편 게재), Ga-Si 치환체 LTL 제올라이트의 준 1차원적 채널 내부에 존재하는 물분자의 흥미 있는 수소결합 배열 구조를 규명하는 것을 목표로 한다. 특히 채널 내부에 물분자와 함께 배열되어 있는 양이온의 종류가 바뀔 때 따라 일어나는 물분자 배열구조의 변화도 다양한 양이온 치환체(Rb-, Cs-, NH<sub>4</sub>-forms)의 준비를 통해 연구될 것이다. 중성자빔을 이용한 물분자 배열구조의 효율적 분석을 위해 모든 분말 시료는 실험 전 D<sub>2</sub>O 형태로 치환될 것이며, 이후 대기 중 수분과의 접촉을 피하기 위하여 실험실에서 글라스 앰플(glass ampules)내에 밀봉된 형태로 운반될 것이다. 상온에서 측정된 분말회절 데이터는 리트벨트 처리법(Rietveld Method)을 이용하여 분석이 이루어지며, 필요시 방사광 X-선 데이터와 병행하여 분석하는 방법도 사용될 것이다. 본 연구과제는 이미 검증된 합성법이 존재하고, 원소분석, 열중량분석, X-선 회절법 등에 의하여 기본 결정구조가 확립된 물질을 중성자 회절법을 이용하여 완성하는 의미를 가진다

### IV. 연구개발결과

중수(D<sub>2</sub>O)로 치환된 제올라이트 LTL에 대한 중성자 회절분석은 한국원자력 연구원내에 위치한 하나로 원자로의 HRPD 빔라인에서 실시되었다. GSAS program suite를 이용한 리트벨트 분석법이 사용되었으며, 5개의 중수 위치가 difference fourier calculation을 통해 확인되었다. 분석된 중수소-산소, 중수소-중수소의 결합거리는 각각 0.989(1) Å and 1.605(7) Å으로 중수의 표준모델에 부합되었다. 물분자들은 2개의 집합체를 구성하며 제올라이트 LTL 채널에 위치하고 있으며, 12개의 실리콘 사면체로 구성된 12-ring channel 에 수소결합으로 연결된 주집합체와 주집합체 사이를 연결하는 레이어로 구성된 보조 집합체로 나눌 수 있다. 그 중 주집합체는 Host-framework과 수소결합을 하며 연결된 형태를 보이는데, 이를 통해 전체적인 물분자의 연쇄고리들이 주집합체를 기준으로 제올라이트 frame과 연결되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 방사광 X선을 사용한 구조분석 모델과의 비료를 통해 격자내 물분자의 양

에 따라 각각의 집합체들의 연결양상이 다르게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 중수 치환의 흡/탈착 과정에서 탈착된 물분자의 양만큼 중수분자가 흡착되지 못한 이유에서 기인한 것으로 사료된다. 각 집합체별 물분자 양의 계산을 통해, 주 집합체가 수소결합을 통해 제올라이트와 연결되어 있음으로 인해 물의 흡/탈착 과정에서 주집합체를 연결하고 있는 보조집합체가 상대적으로 먼저 흡/탈착에 관여하는 것으로 사료된다. 이에 대한 더욱 명확한 분석을 위해 현재 온도증감에 따른 물분자의 변화가 분석중에 있다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

### 기술적 측면

- X-선 회절 분석법의 한계인 물분자 배열구조 규명을 중성자 회절법을 이용하여 해결
- 국내 중성자빔 이용 연구의 새로운 모델 정립
- 수소결합과 관련된 다양한 기초 및 응용과학 분야와의 공동연구 기초 마련
- 이후 온도 및 압력 변화를 함수로 한 수소결합 구조변화 연구로의 확대

### 경제적 측면

- 국내에서 활발히 진행되고 있는 다양한 제올라이트 합성 및 촉매과정 연구에 따른 기초 물질 특성 분석에 대한 수요를 지원
- 국내를 기반으로 한 중성자빔 구조분석의 결과를 국제적 학술지에 게재함으로써 인해 국내 과학기술의 새로운 위상 강화
- 중성자빔 이용분야의 국제적인 수요를 국내로 유도하는 효과

### 활용방안

- 본 연구를 통해 제올라이트의 특성을 보다 효과적으로 제어하고 활용할 수 있는 기술 정립을 위한 기초자료 제공한다.
- 본 연구는 광물학, 고체화학 연구의 다양성을 홍보할 수 있는 근거가 되며, 중성자 회절관련 국내 기초과학의 우수성을 입증할 수 있는 계기를 마련한다.
- 본 연구는 촉매 산업 및 지구환경 복원과 연관성 있는 광물 및 신소재 물질의 개발과 특성 연구라는 면에서 사회 경제적으로도 주목받을 수 있는 분야이며, 연구결과의 잠재적인 활용 가능성을 가지게 된다.

## S U M M A R Y

### Neutron structural investigation of confined water assembly inside zeolite LTL channel

The assembly of water molecules in nano-confinement is of fundamental importance in understanding many chemical and biological interactions between water and matters. Host-Guest interaction in porous materials like zeolites has been used as a model system to study confined water molecules. X-ray investigation of zeolitic water molecules is inherently limited due to weak scattering from hydrogen and hence neutron diffraction is better suited for understating the assembly and evolution of the water molecules in nano-confinement.

Zeolite LTL ( $K_{11}Al_{11}Si_{25}O_{72} \cdot wH_2O$ ) contains the guest water molecules in its host quasi-1D channel. It is composed of stacked cancrinite cages, to form double-6-rings, elliptical 8-rings, and undulating 12-ring channels in an increasing scale of nano-confinement. Along the 12-ring channels ( $\sim 7.4 \text{ \AA}$  diameter), X-ray model shows that water molecules are exclusively located to form alternately water clusters and layers.

For detailed study of water assembly, a synthetic potassium gallosilicate LTL ( $K_{11}Ga_{10.6}Si_{25.7}O_{72} \cdot 15.1H_2O$ ) has been exchanged with  $D_2O$  molecules and characterized by neutron diffraction using monochromatic neutron beam with  $1.8345 \text{ \AA}$  wavelength at high-resolution powder diffraction (HRPD) beamline in HANARO reactor at Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI). To explore the evolution of confined water assembly as a function of temperature, graphite furnace and helium refrigerator were used to collect data at RT,  $100^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 10K, and 100K, respectively. The structure refinements were performed by Rietveld methods using GSAS suite of programs and a starting model from previous synchrotron X-ray diffraction study.

Difference fourier density calculation shows 5 additional sites as deuterium positions. The refined average distances of D-OW and D-D were  $0.989(1) \text{ \AA}$  and  $1.605(7) \text{ \AA}$ , respectively, which complies with the geometry of water molecule. The central water oxygen site, OW2 ( $Z=1/2$ ), shows a partial occupancy of  $0.2727(5)$  surrounded by deuterium atoms, D21, these in turn link to 12 neighboring oxygen atoms, OW5 ( $Z \sim 1/3$ ), via hydrogen bond distance of  $2.042(3) \text{ \AA}$ . The surrounding water oxygen sites, OW5, then bond to host framework oxygen, O1 via hydrogen bonding within distance range of  $2.5 \sim 3.0 \text{ \AA}$ . The OW2 water and its neighboring OW5 water thus make water cluster inside 12-ring channel. Inter-layer water oxygen, OW3 ( $Z=0$ ) then bridges the water clusters and complete the confined water nano-assembly.

Interestingly, the calculated water contents are 9.2  $D_2O$  molecules per unit-cell which correspond only to 60 percent contents of the unexchanged form ( $15.1H_2O$ ). This is probably due to insufficient rehydration kinetics during  $D_2O$  exchange process. We find that with insufficient level of hydration, water clusters at  $Z=1/2$  are preferentially filled, followed by occupation of the bridging water layers at  $Z=0$  to complete the entire water nano-assembly.

# C O N T E N T S

## **Chapter 1. Introduction**

1. Brief introduction of zeolite
2. study objective

## **Chapter 2. Experimental section**

1. Synthesis of zeolite LTL and deuterium exchange
2. Neutron diffraction experiment
3. Methods and data analysis

## **Chapter 3. Result and discussion**

## **Chapter 4. Conclusion**

## **Chapter 5. References**

# 목 차

## 제 1 장 서언

- 1절. 제올라이트
- 2절. 연구개발의 목표

## 제 2 장 실험과정

- 1절. 제올라이트 LTL의 합성과 중수소 치환
- 2절. 중성자 분말 회절 실험
- 3절. 데이터의 처리

## 제 3 장 실험결과 및 토의

## 제 4 장 결론

## 제 5 장 참고문헌



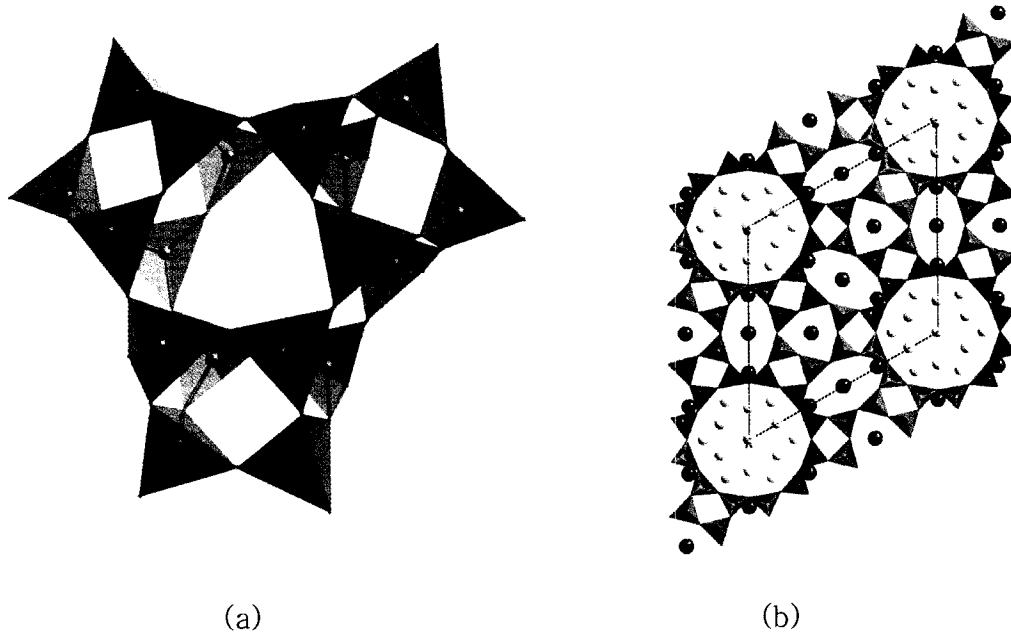
# 1장. 서언

## 1절. 제올라이트

제올라이트는 나노미터 ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) 크기의 작은 극미 세공을 내부에 갖는 다공성 결정으로 알루미늄규산염 (aluminosilicate) 광물군에 속하는 함수 광물이며, 결정구조상 그리고 화학조성상 아주 다양하게 자연에서 산출되거나 인공적으로 합성된다. 제올라이트라는 명칭은 "끓는(zeo) 돌(lite)"이라는 특성에 기인한다. 이는 다른 망상 규산염 광물과는 달리 제올라이트의 결정구조 내에는 분자크기의 미세 포어나 채널이 규칙적으로 배열되어 있고, 이를 통해 물분자가 온도에 따라 흡착되거나 탈착되는 성질에 의한 것이다.<sup>1)</sup> 제올라이트의 이러한 특성을 이용하여 인위적으로 흡착된 물분자의 양을 조절할 수 있으며, 촉매나 분자체 분리 및 교환 등 다양한 산업에 활용할 수 있게 된다. 제올라이트의 탈수특성은 제올라이트마다의 다양한 구조 및 조성에 의한 수소결합의 자세에 따라 변하며, 따라서 중성자 회절 방식을 이용한 정량적인 이해는 제올라이트 활용의 기초를 형성하게 된다. 하지만, 국내의 중성자빔을 이용한 광물학 및 결정학 분야의 연구는 신소재 합성물이나 자성물질 등의 연구에 비하여 극히 미미한 실정이다. 특히 중성자빔 이용의 커다란 장점 중 하나인 함수 물질의 물분자 및 수산기 배열에 관한 연구는 점토광물을 중심으로 시도된 바 있으나, 중성자 회절에 적합한 시료의 준비(예를 들면 수소로부터 발생하는 spin incoherence에 의한 회절 데이터 품질 저하를 막기 위한 중수 소로의 치환) 등에 따른 어려움으로 인해 기대한 만큼의 결과를 이루어 내지 못하였다.

본 연구의 대상물질인 제올라이트 LTL은 합성법의 정립과 방사광 X-선을 이용한 기본 결정구조 분석이 완료된 단계에 있다. 지난 1년여에 걸친 KIST와의 공동연구를 통해 다양한 조성을 갖는 제올라이트 LTL의 합성과 치환법이 검증되었고, 포항방사광 가속기 연구소의 고분해능 X-선 회절 빔라인을 이용하여 수소원자를 제외한 결정구조 분석을 수행하여 미국화학협회에서 발행하는 Chemistry of Materials에 두 차례 연구논문을 게재한 바 있다.

본 연구는 최근에 새롭게 합성에 성공한 갈로실리케이트 계열 제올라이트의 조성별 그리고 온도별 물분자 탈착 및 흡착 특성을 기초로 하여 물분자의 중수(D<sub>2</sub>O)로의 치환을 수행하고 중성자 산란실험을 통해 정확한 수소결합의 구조를 규명하고자 한다. 이러한 과정은 산업기술적으로 다양한 용도를 갖는 제올라이트의 화학적 결합을 이해하고 물성 이용의 기초 아이디어를 형성하게 되어, 국내 기초과학연구의 우수성을 대내외적으로 입증하고 새로운 물질 특성 발견의 기초를 마련할 것으로 기대된다.



<그림 1> 본 실험의 시료로 사용된 제올라이트 LTL의 구조모델.

(a) 기본 적층단위인 cancrinite cage의 구조. cancrinite cage는 18개의 규소 4면체로 구성되어 있으며, 중심부에 3회전축을 형성한다.

(b) 제올라이트 LTL 단위포의 구조모델 <(001)면>. cancrinite cage가 각 방향으로 적층되어, 타원형의 8-링 채널, 더블 6-링 케이지, 최종적으로 Super-cage인 12-링 채널을 형성하게 된다. 가운데 점선은 단위포를 표시하고 있으며, 8링과 cancrinite cage 내부에 K<sup>+</sup> 이온이 위치하고, 12-링 채널 내부에 다수의 물분자들이 자리하고 있다.

## 2절. 연구개발의 목표

하나로의 고분해능 중성자 분말 회절장치를 이용하여, 최근 합성에 성공하여 미국화학협회 학회지에 두 차례 연구결과를 게재한 potassium gallo-silicate 계열 제올라이트 LTL의 채널 내부에 형성되는 수소결합과 물분자 배열 구조를 밝혀내고, 다양한 양이온 치환체(Rb-, Cs-, NH<sub>4</sub>-forms)에서는 결정 구조가 어떻게 변화하는지 연구한다.

이온 교환제, 촉매제, 분자체 분리제, 나노물질 저장체 등 다양한 용도로 활용되는 제올라이트의 새로운 개발 및 특성 향상을 위해 제올라이트의 포어 및 채널 내부에 존재하는 물분자의 배열구조를 포함한 결정구조에 대한 이해는 필수적이다. 본 연구에서는 최근에 합성에 성공하여 방사광 X-선 분말 회절법을 통해 기본 골격구조가 밝혀진 (2007년 미국화학학회지 발간 Chemistry of Materials에 두 편 게재), Ga-Si 치환체 LTL 제올라이트의 준 1차원적 채널 내부에 존재하는 물분자의 흥미 있는 수소결합 배열구조를 규명하는 것을 목표로 한다.

## 2장. 실험과정

### 1절. 제올라이트 LTL의 합성과 중수소 치환

#### 1. K-GaSi-LTL 시료의 합성

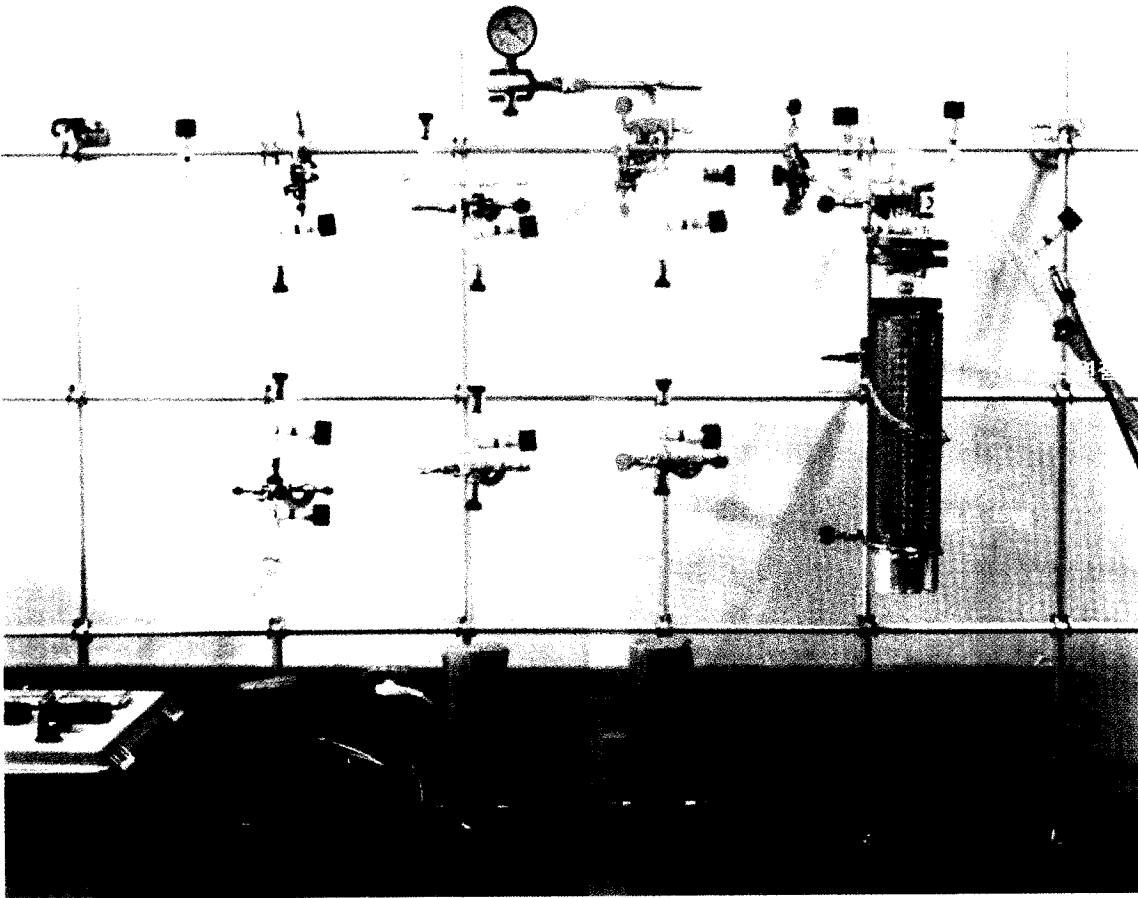
중성자 회절 실험에 사용할 제올라이트 시료는 수열합성법에 의해 합성되었다. KOH 3M, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5M, SiO<sub>2</sub> 5M, H<sub>2</sub>O 80M이 사용되었으며, 각 시료를 deionized water에 24시간 섞어 녹인 후, 110°C 오븐에 10일간 가열하여 합성하였다. 합성된 분말시료는 3회 세척되었으며, 0.45µm 필터를 사용해 정제후 분말화 되었다. 합성된 시료는 ICP-MS, SEM-EDS 방식을 이용해 화학조성 분석을 실시 하였다. (K<sub>10.6</sub>Ga<sub>10.9</sub>Si<sub>25.1</sub>O<sub>72</sub>·15.1H<sub>2</sub>O)

#### 2. 중수 치환체의 합성 (Deuterization)

일반적인 수소원자는 중성자 회절 시 incoherent scattering을 보이므로, 정상적인 중성자 회절패턴을 획득하기 위해 제올라이트 시료 내의 H<sub>2</sub>O를 D<sub>2</sub>O(중수)로 치환하는 과정을 시행하였다. 중수 치환을 위해 치환 도구인 진공라인(Vacuum line)을 목적에 맞게 설계, 제작 하였으며 (그림 2), 석영으로 제작된 시료관 속에서 3일간 3회 <진공 하에서 400°C 가열 탈수 - 냉각 후 중수흡착> 과정을 반복하여 중수흡착을 최대화한 후, 대기와 유리된 환경을 만들기 위해 가열기를 이용해 석영 시료관을 밀봉하였다.

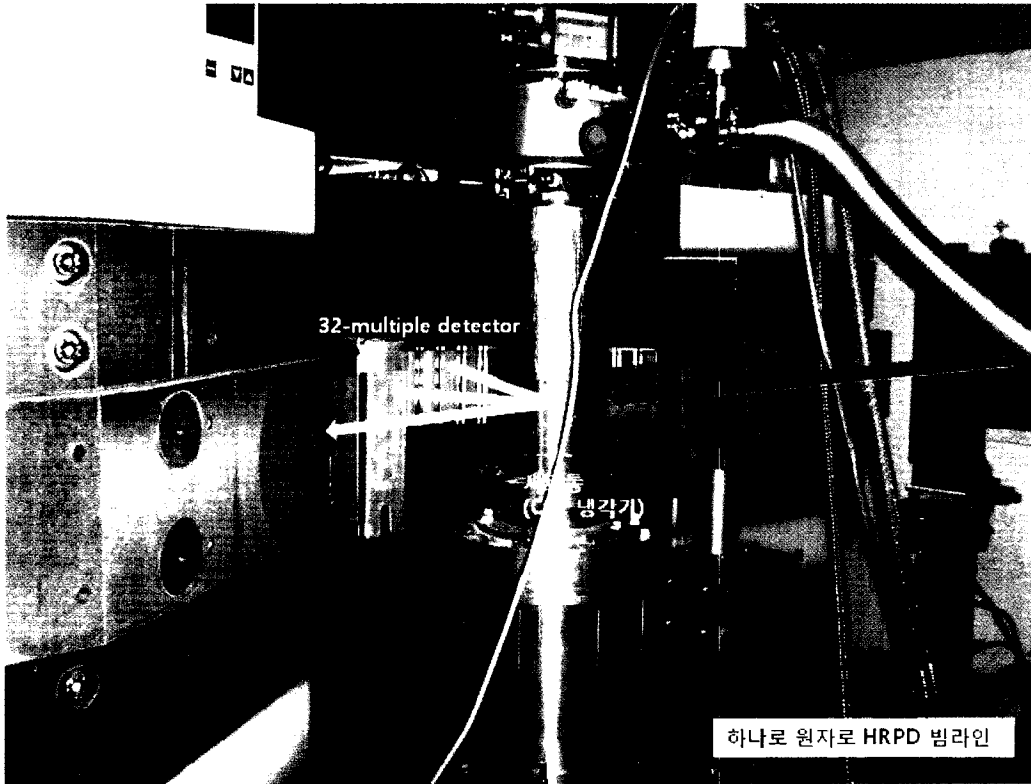
### 2절. 중성자 분말회절 실험

중성자 분말회절 실험은 대전 원자력연구소내의 하나로원자로 HRPD 빔라인 (그림 3,4)에서 수행되었다. 측정에는 Ge(311) 단색화장치를 통해 90도 반사된 1.834506 Å 파장의 중성자 빔과 32개의 셋트로 구성된 <sup>3</sup>He-multiple detector가 사용되었다. 시료는 He 가스로 채워진 Decicator 내에서 중성자빔의 투과성이 좋은 바나듐 시료통 속에 삽입 되었으며, 상,하부는 Air-scattering을 최소화 하기 위해 중성자 흡수제인 카드뮴 마개로 봉인되었다. 실험조건은 CCR 냉각기를 이용해 RT, 100K, 10K의 저온구성, 그리고 탈수 실험을 위해 Furnace가열기를 이용해 RT, 373K, 474K 각각의 고온조건으로 구성되었으며, 각각의 중성자빔 노출시간은 8시간으로 고정되었다.

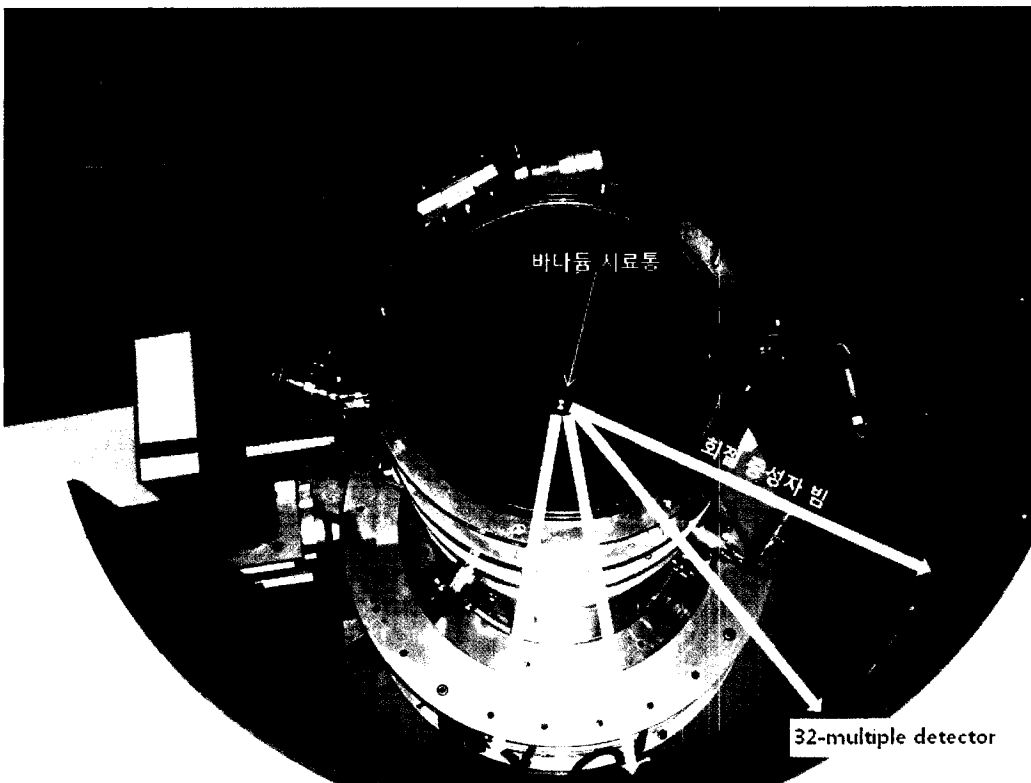


<그림 2> 본 실험을 위해 설계, 제작된 중수 치환용 진공관라인

- 가열기 내부의 히터에 의해 석영관 속의 시료가 가열되고, 이를 통해 탈착된 물분자들은 진공펌프에 의해 외부로 제거 된다. 약 8시간에 걸쳐 서서히 온도를 상승시켜서 최종 온도에서 충분히 탈수될 수 있도록 유지해 준 후, 온도를 서서히 내린 후 진공관을 모두 잠근다. 밀봉된 진공관 연결부위중 D2O가 위치한 부분의 마개를 열어 줌으로서 vapor pressure에 의한 D2O 흡착 과정을 진행 한다. 1일 1사이클로 3~4회 실시 한 후, 석영 시료관을 토치로 가열하여 밀봉한다.



<그림 3> 하나로 원자로 HRPD 빔라인 실험 (저온 실험 셋팅)



<그림 4> 하나로 원자로 HRPD 빔라인 실험 (가열 탈수 실험 셋팅)

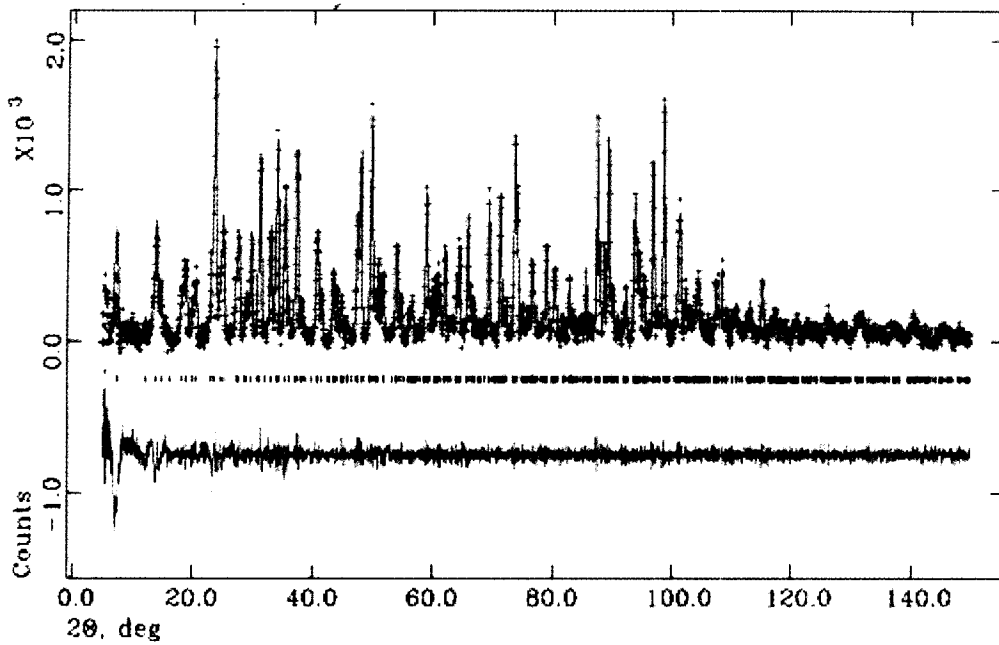
- 원자로에서 방출된 중성자 빔은 단색화 장치를 거쳐 (90도 반사) 시료를 향해 입사하게 된다. 시료통은 neutron scattering length가 거의 0에 가까운 바나듐 캔을 사용하였으며, 상하부로 중성자 흡수체인 카드뮴 뚜껑을 사용하여 상/하부의 공기산란을 최소화 하였다. 가열기와 냉각기는 알루미늄 재질의 용기가 사용되었으며, 회절된 빔은 가돌리니움 솔라 슬릿을 통과하며 입사각이 맞지 않는 회절 빔들을 흡수하게 되어서, 최종적으로 디텍터에 측정하고자 하는 회절강도만이 나타나게 된다. 각각의 시료통은 디퓨전 진공펌프를 이용하여 10<sup>-4</sup> 토르의 진공 상태가 유지 되었으며, 냉각에는 He-냉각기, 그리고 가열에는 graphite 가열기가 사용되었다.

### 3절. 데이터의 처리

HRPD 빔라인에서의 실험으로부터 획득된 데이터는 GSAS program suite<sup>2)</sup>를 사용하여 분석되었다. 초기 모델로는 기존의 방사광 가속기 X선 실험을 통해 분석되었던 구조모델이<sup>3)</sup> 사용되었으며, histogram profile fitting을 위해 Thomson-Cox-Hastings profile function<sup>4)</sup>이 사용되었으며 회절패턴의 분석 범위는 5 ~160° 까지 수행되었다. 구조분석은 two-stage approach 방식으로 먼저 whole-profile fitting<sup>5)</sup> 이후에 Rietveld method<sup>6)</sup>를 사용하는 방식으로 진행되었으며, 규소 사면체에는 그 특성상 규소와 갈륨의 비율에 맞추어 평균적으로 규소(갈륨)-산소, 산소-산소 거리에 각각 1.663±0.001Å, 그리고 2.716±0.005Å 의 soft restraint를 가하였다. 물분자의 경우에는 분석 시작 시에 rigid-body constraint를 사용하여 중수소-산소, 중수소-중수소 거리에 각각 1Å, 1.58Å의 제한을 가하였으며, 이 후 변화를 확인하기 위해 soft-restraint로 제한을 완화하여 각각 1±0.001Å, 그리고 1.58±0.005Å의 제한을 가하여 분석을 실시하였다.

<u>K<sub>10.6</sub>Ga<sub>10.9</sub>Si<sub>25.1</sub>O<sub>72</sub>·9.5D<sub>2</sub>O</u>	
space group	P6/mmm
unit cell parameter	a = 18.5362(1)
(Å)	c = 7.5504(1)
volume (Å <sup>3</sup> )	2246.71(1)
calculated density	2.258
(g/cm <sup>3</sup> )	
reduced $\chi^2$	4.794
R <sub>wp</sub> (%)	6.02
R <sub>F2</sub> (%)	10.1

<표 1> 구조분석된 K-GaSi-LTL 의 결정학적 데이터

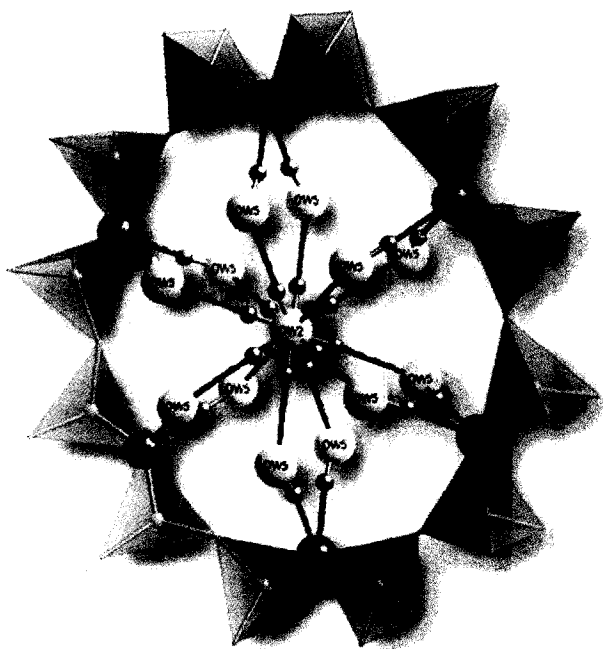


<그림 5> 분석된 회절 패턴. +표시는 실제 측정된 데이터 포인트이며, 실선은 계산된 모델의 회절강도를 나타낸다. 가운데 점으로 표시된 위치는 Bragg회절 강도가 나타나는 2- theta position을 보여주며, 실제데이터와 계산된 데이터의 차이를 나타내는 difference curve가 하단부에 표시 되어 있다.



### 3장. 실험결과 및 토의

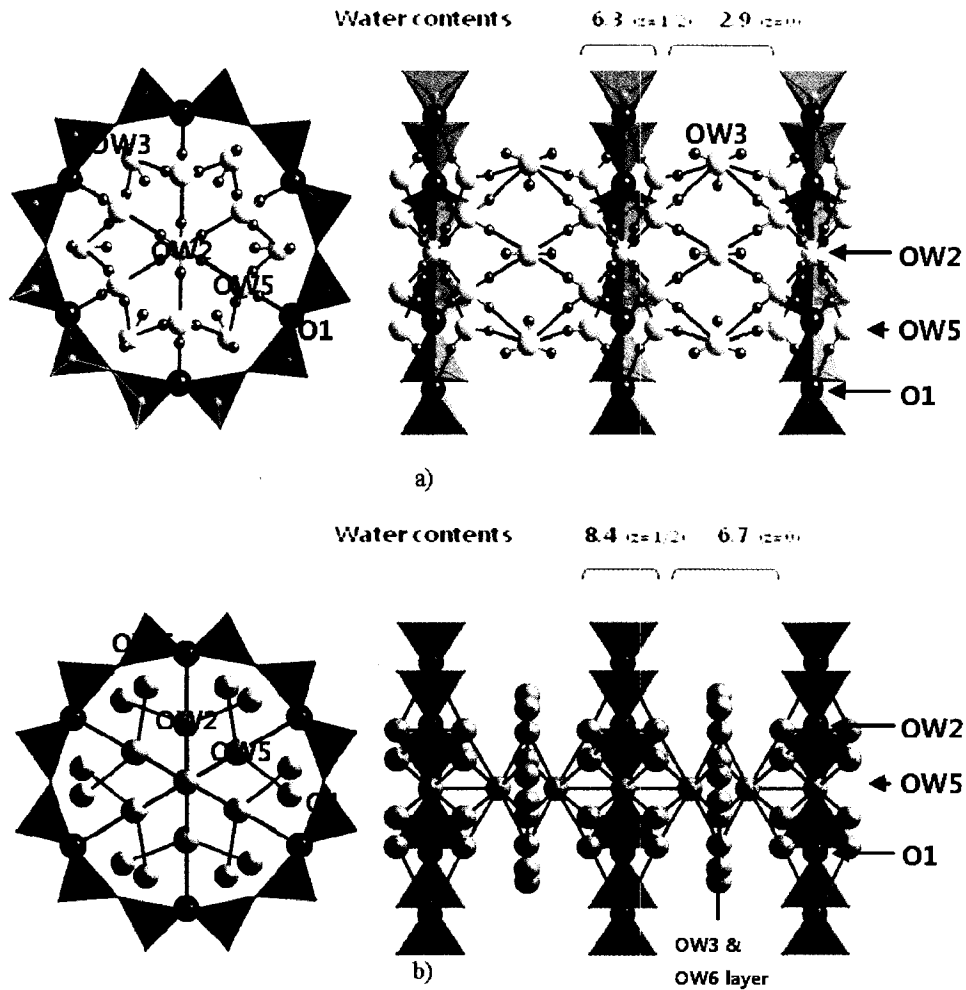
기존 분석된 모델을 바탕으로 구조분석을 시행한 결과 Difference Fourier Calculation을 통해 5개의 중수소 위치를 확인 할 수 있었다. 12링의 중심부에 위치하고 있는 OW2 사이트 ( $Z=1/2$ )의 산소 원자 주변에 12개의 중수소가 배위 하고 있는 것으로 확인되었으며, 각 산소와 중수소는 partial occupancy에 의해 확률적으로 원자가 위치하게 된다. 중심 물분자 (OW2) 주변의 12개의 중수소는 또한, 이웃한 산소 원자인 OW5 사이트 ( $Z\sim 1/3$ )와 수소결합을 통해 연결되어 있으며, OW5 물분자의 중수소는 다시 Host-framework을 이루고 있는 규소 사면체의 O1 사이트와 수소결합으로 연결되어 있는 것으로 분석되었다.



<그림 6> 제올라이트 LTL의 12링 내부의 물분자 집합체.

중심 물분자로부터 수소 결합으로 연결된 주변 물분자들은 다시 규소 사면체의 산소와 수소결합을 하고 있다. 이 수소 결합이 Host framework 과 guest-water를 연결해주는 주 연결 부위가 되는 것으로 보인다.

수소결합을 통해 연결된 OW2-D2-OW5-D5-O1 원자들은 하나의 군집을 이루어 물분자 집합체를 이루고 있는 모습을 하고 있다. 이 물분자 집합체들은 다시 inter-layer를 구성하는 OW3 물분자들과 수소 결합을 하여 각각의 물분자 집합체 (Water cluster)들이 1D 형태로 연결되어 있는 모습을 보인다.



<그림 7> (a) 중수 치환된 제올라이트 LTL 채널내의 D2O assembly 모델  
 각각의 주 집합체들은 inter-layer를 구성하는 부 집합체들에 의해  
 연속적으로 연결되어 있다.

(b) 방사광 가속기 X선 분석에 의한 H2O cluster 모델  
 (Lee. Y., et. al, Chem. Meter., 2007)

흥미로운 점은, 기존의 방사광 가속기 선원을 이용한 H2O의 산소분자들의 집합체와 이번 연구의 대상인 D2O로 치환된 물분자들의 집합체가 나타내는 모델에 차이점이 존재한다는 것이다. 이는 분석결과에서 알 수 있듯이, D2O의 치환율이 기존의 H2O양 만큼 치환되지 않은 점에서 기인한 것으로 보인다. 각 집합체간의 물분자의 양을 비교해 보면, 주-집합체가 상대적으로 부-집합체에 비해 많은 양의 물분자를 함유한 채로 규소 사면체 링에 연결되어 있는 모

습을 확인할 수 있다. 이를 통해 물분자의 탈/흡착 과정에 있어서, 12링 주변의 물분자들이 우선적으로 주-집합체를 형성하며 연결되고, inter-layer 물분자, 즉 부-집합체의 물분자들이 사이 공간을 채우거나 비우며 쉽게 이동될 수 있을 것 이라고 추측해 볼 수 있다. 이러한 탈/흡착 과정에서의 dynamic한 kinetic을 확인하기 위해 온도에 따른 물분자의 이동에 관한 분석이 더 진행할 계획에 있으며, 이와 더불어 채널 내부에 물분자와 함께 배열되어 있는 양이온의 종류가 바뀔에 따라 일어나는 물분자 배열구조의 변화도 다양한 양이온 치환체(Rb-, Cs-, NH<sub>4</sub>-forms)의 준비를 통해 연구될 계획에 있다.

## 4장. 결론

국내의 중성자빔을 이용한 광물학 및 결정학 분야의 연구는 신소재 합성물이나 자성물질 등의 연구에 비하여 극히 미미한 실정이다. 특히 중성자빔 이용의 커다란 장점 중 하나인 합수 물질의 물분자 및 수산기 배열에 관한 연구는 점토광물을 중심으로 시도된 바 있으나, 중성자 회절에 적합한 시료의 준비(예를 들면 수소로부터 발생하는 spin incoherence에 의한 회절 데이터 품질 저하를 막기 위한 중수소로의 치환) 등에 따른 어려움으로 인해 기대한 만큼의 결과를 이루어 내지 못하였다. 본 연구에서는 기존에 시도된 적이 없는 새로운 방식으로 광물내 함유된 물분자들의 수소결합을 규명하였다. 이를 통해 제올라이트의 특성을 보다 효과적으로 제어하고 활용할 수 있는 기술 정립을 위한 기초 자료가 마련될 것으로 사료된다. 또한 국내에서 활발히 진행되고 있는 다양한 제올라이트의 합성 및 촉매과정 연구에 다른 기초 물질 특성 분석의 지원과 중성자빔을 이용한 구조분석의 결과를 게재함으로써 중성자빔 이용 분야의 국제적은 수료를 국내로 유도하는 효과도 마련 될 것으로 생각 된다.

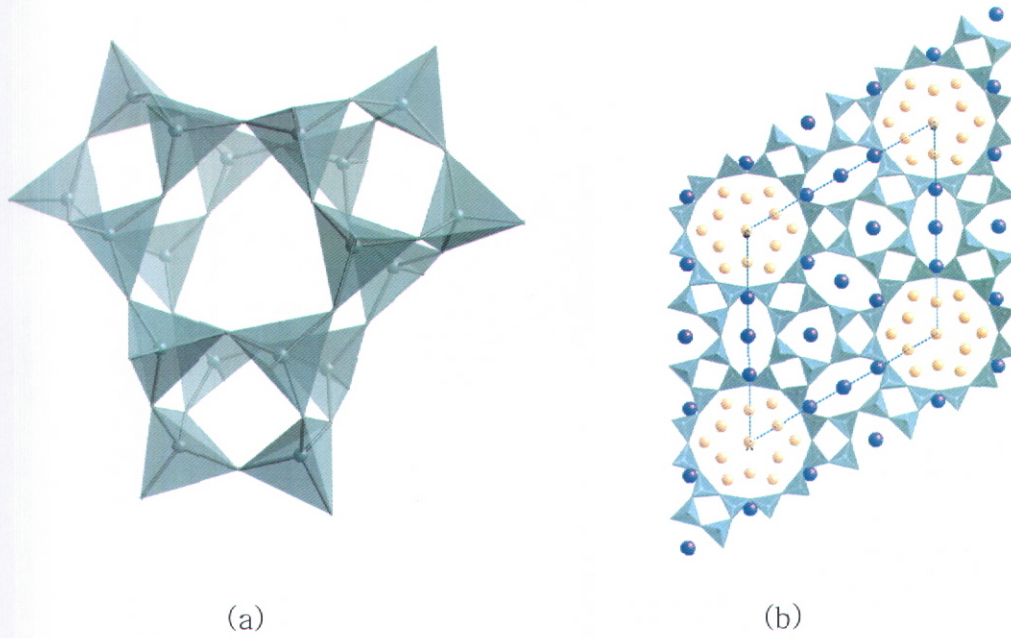
## 5장. 참고문헌

---

- 1) Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves - structure, chemistry, and use*, John Wiley & Sons Inc., New York (1974)
- 2) Larson, A. C., et. al., *GSAS: General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, 1986
- 3) Lee, Y., *Confined water clusters in a synthetic rubidium gallosilicate with zeolite LTL topology*, Chem. Mater., 2007, 19, 2277-2282
- 4) Thompson, et. al., *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Applied Crystallography, 1987, 20, 2, 79-83
- 5) Le-Bail, A., et. al., *Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction*, Materials Research Bulletin, 1988, 23, 447-452
- 6) Rietveld, H. M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, 1969, 2, 65-68

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구기반확충사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구기반확충사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.



<그림 1> 본 실험의 시료로 사용된 제올라이트 LTL의 구조모델.

(a) 기본 적층단위인 cancrinite cage의 구조. cancrinite cage는 18개의 규소 4면체로 구성되어 있으며, 중심부에 3회전축을 형성한다.

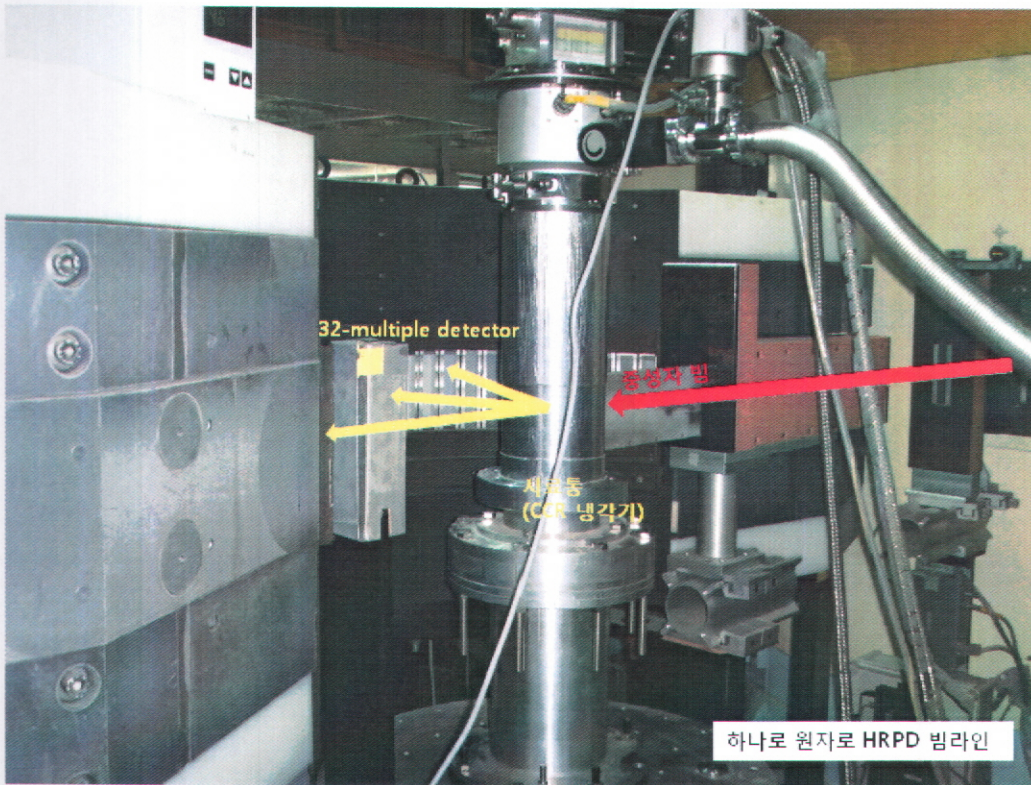
(b) 제올라이트 LTL 단위포의 구조모델 <(001)면>. cancrinite cage가 각 방향으로 적층되어, 타원형의 8-링 채널, 더블 6-링 케이지, 최종적으로 Super-cage인 12-링 채널을 형성하게 된다. 가운데 점선은 단위포를 표시하고 있으며, 8링과 cancrinite cage 내부에 K<sup>+</sup> 이온이 위치하고, 12-링 채널 내부에 다수의 물분자들이 자리하고 있다.



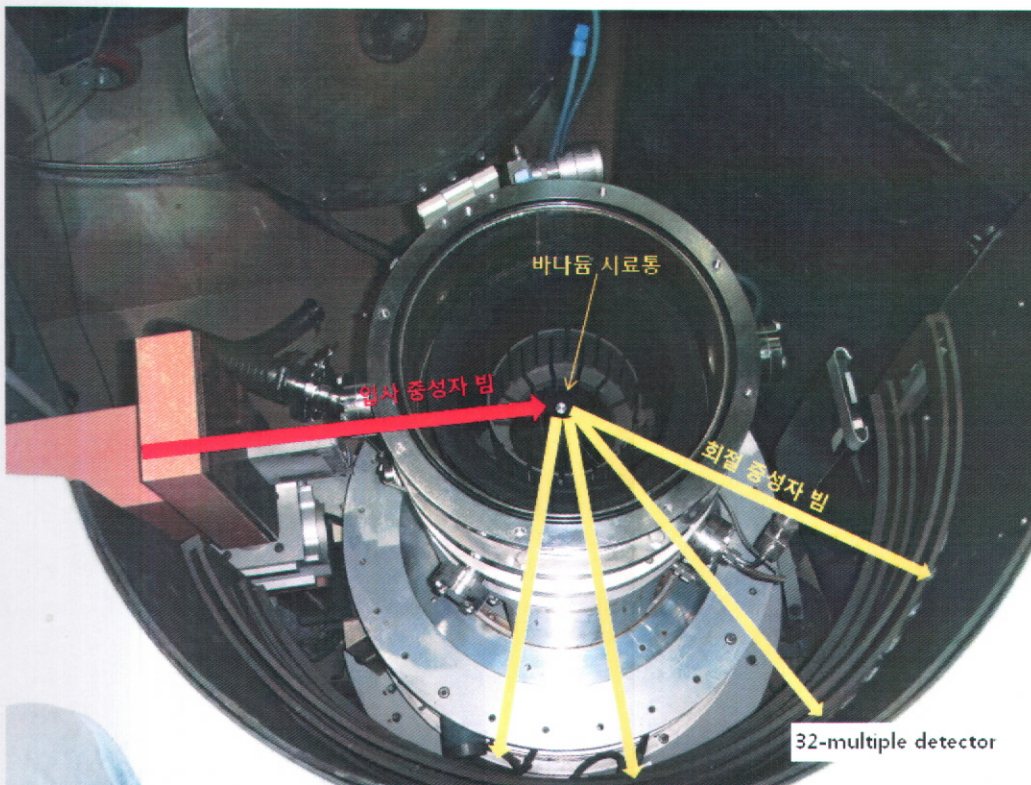
<그림 2> 본 실험을 위해 설계, 제작된 중수 치환용 진공관라인

- 가열기 내부의 히터에 의해 석영관 속의 시료가 가열되고, 이를 통해 탈착된 물분자들은 진공펌프에 의해 외부로 제거 된다. 약 8시간에 걸쳐 서서히 온도를 상승시켜서 최종 온도에서 충분히 탈수될 수 있도록 유지해 준 후, 온도를 서서히 내린 후 진공관을 모두 잠근다. 밀봉된 진공관 연결부위중 D2O가 위치한 부분의 마개를 열어 줌으로서 vapor pressure에 의한 D2O 흡착 과정을 진행 한다. 1일 1사이클로 3~4회 실시 한 후, 석영 시료관을 토치로 가열하여 밀봉한다.

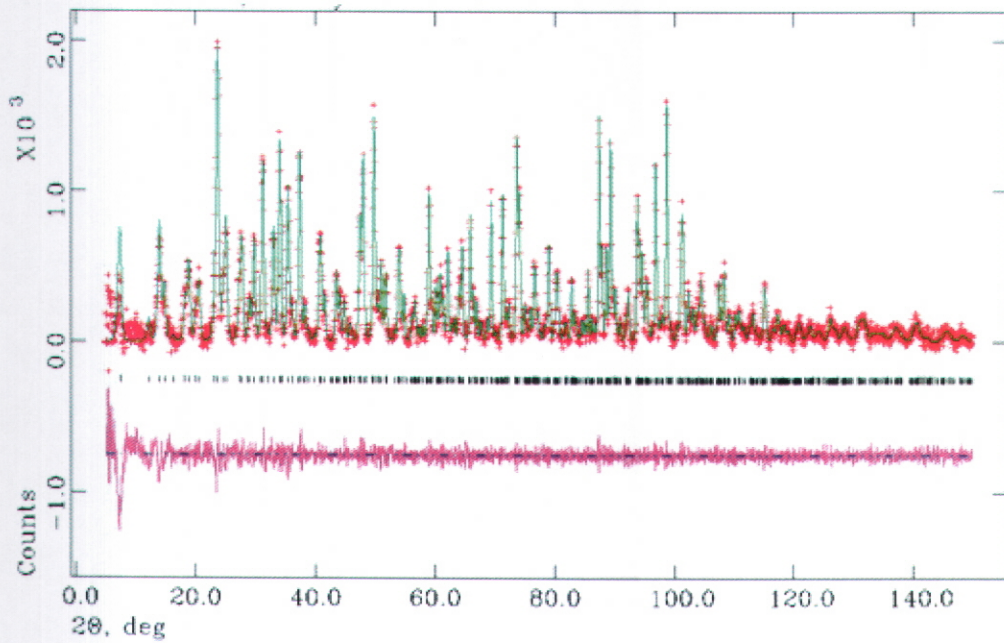




<그림 3> 하나로 원자로 HRPD 빔라인 실험 (저온 실험 셋팅)



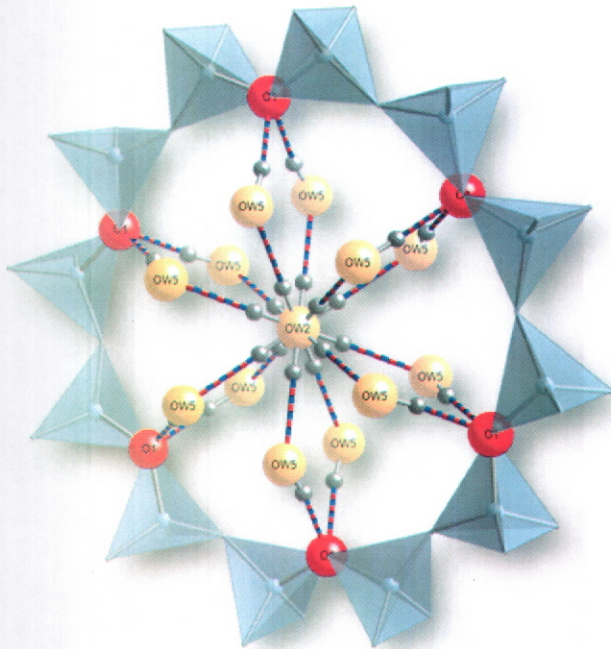
<그림 4> 하나로 원자로 HRPD 빔라인 실험 (가열 탈수 실험 셋팅)



<그림 5> 분석된 회절 패턴. +표시는 실제 측정된 데이터 포인트이며, 실선은 계산된 모델의 회절강도를 나타낸다. 가운데 점으로 표시된 위치는 Bragg회절 강도가 나타나는 2- theta position을 보여주며, 실제데이터와 계산된 데이터의 차이를 나타내는 difference curve가 하단부에 표시 되어 있다.

### 3장. 실험결과 및 토의

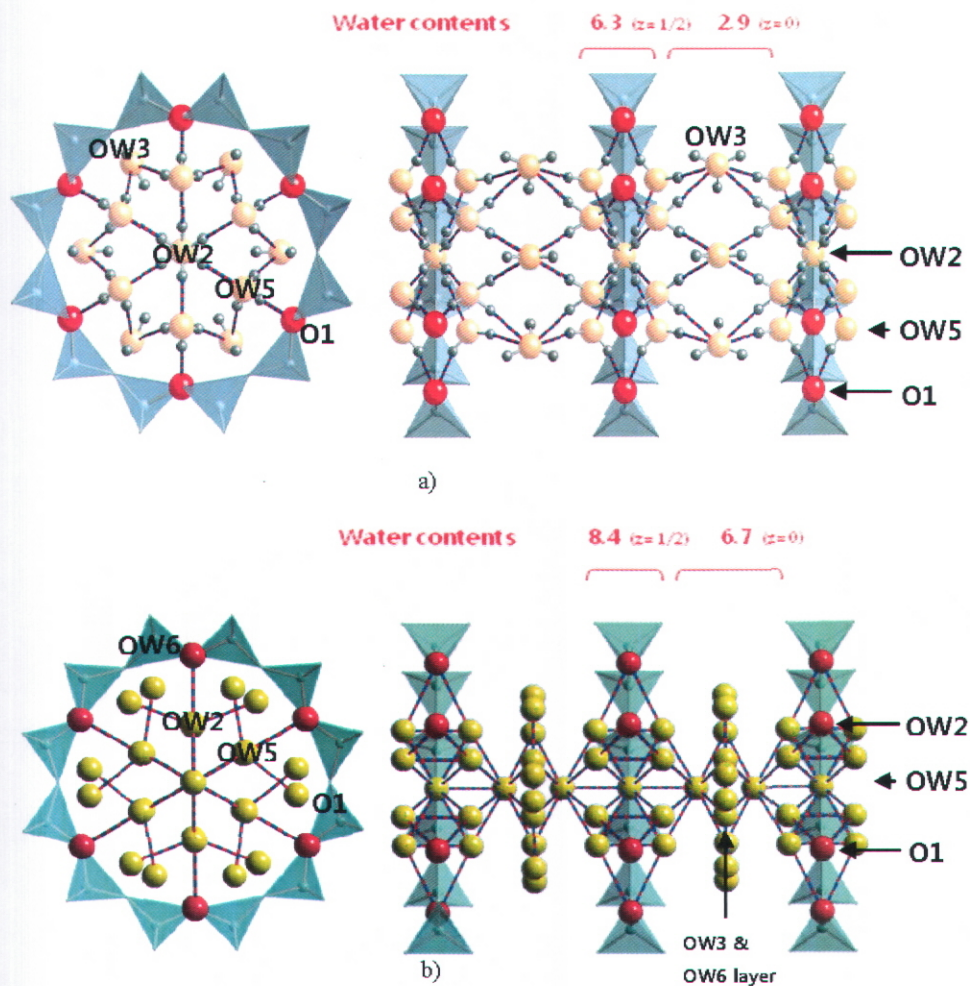
기존 분석된 모델을 바탕으로 구조분석을 시행한 결과 Difference Fourier Calculation을 통해 5개의 중수소 위치를 확인 할 수 있었다. 12링의 중심부에 위치하고 있는 OW2 사이트 ( $Z=1/2$ )의 산소 원자 주변에 12개의 중수소가 배위 하고 있는 것으로 확인되었으며, 각 산소와 중수소는 partial occupancy에 의해 확률적으로 원자가 위치하게 된다. 중심 물분자 (OW2) 주변의 12개의 중수소는 또한, 이웃한 산소 원자인 OW5 사이트 ( $Z \sim 1/3$ )와 수소결합을 통해 연결되어 있으며, OW5 물분자의 중수소는 다시 Host-framework을 이루고 있는 규소 사면체의 O1 사이트와 수소결합으로 연결되어 있는 것으로 분석되었다.



<그림 6> 제올라이트 LTL의 12링 내부의 물분자 집합체.

중심 물분자로부터 수소 결합으로 연결된 주변 물분자들은 다시 규소 사면체의 산소와 수소결합을 하고 있다. 이 수소 결합이 Host framework 과 guest-water를 연결해주는 주 연결 부위가 되는 것으로 보인다.

수소결합을 통해 연결된 OW2-D2-OW5-D5-O1 원자들은 하나의 군집을 이루어 물분자 집합체를 이루고 있는 모습을 하고 있다. 이 물분자 집합체들은 다시 inter-layer를 구성하는 OW3 물분자들과 수소 결합을 하여 각각의 물분자 집합체 (Water cluster)들이 1D 형태로 연결되어 있는 모습을 보인다.



<그림 7> (a) 중수 치환된 제올라이트 LTL 채널내의 D2O assembly 모델  
 각각의 주 집합체들은 inter-layer를 구성하는 부 집합체들에 의해 연속적으로 연결되어 있다.

(b) 방사광 가속기 X선 분석에 의한 H2O cluster 모델  
 (Lee, Y., et. al, Chem. Meter., 2007)

흥미로운 점은, 기존의 방사광 가속기 선원을 이용한 H2O의 산소분자들의 집합체와 이번 연구의 대상인 D2O로 치환된 물분자들의 집합체가 나타내는 모델에 차이점이 존재한다는 것이다. 이는 분석결과에서 알 수 있듯이, D2O의 치환율이 기존의 H2O양 만큼 치환되지 않은 점에서 기인한 것으로 보인다. 각 집합체간의 물분자의 양을 비교해 보면, 주-집합체가 상대적으로 부-집합체에 비해 많은 양의 물분자를 함유한 채로 구조 사면체 링에 연결되어 있는 모