

크세논-129 핵자기 공명 분광법을 이용한 불균일계 촉매의 연구

유 룡

한국과학기술원 화학과

(1991년 3월 15일 접수)

Xenon-129 NMR Method for the Study of Heterogeneous Catalysts

Ryong Ryoo

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology
Taeduk Science Town, Taejon, 305-701 Korea

(Received March 15, 1991)

요 약

1980년대 이래 발전된 크세논-129 핵자기 공명분광법은 제올라이트나 활성탄 또는 알루미늄과 같은 다공성 물질에 크세논 기체를 흡착시킨 후에 기 기체중에 존재하는 천연동위원소 ^{129}Xe 의 핵자기 공명신호의 화학적 이동(chemical shift)이나 선폭(linewidth)으로 부터 그 물질의 물리화학적 특성을 분석하는 방법이다. 현재까지 이 방법은 주로 제올라이트 촉매를 제조하거나 반응시키는 경우에 있어서 담지된 금속 물질의 위치와 화학변화 및 담체 자체의 성질변화 등을 감지하는데 있어서 탁월한 것으로 알려져 있으며, 최근에는 이 방법이 활성탄과 실리카, 알루미늄과 같은 비정형 물질에도 효과적으로 적용될 수 있다는 것이 발표되었다. 여기서는, 이 크세논-129 핵자기 공명 분광법의 원리와 실험방법 및 불균일계 촉매연구 분야에서 이 방법의 이용에 대한 최근의 연구결과들을 요약하여 소개한다.

Abstract : Xenon-129 NMR technique has been developed since 1980 as a new method for the characterization of microporous materials such as zeolites, activated carbons and alumina by using chemical shift and linewidth variations in ^{129}Xe NMR of adsorbed xenon gas. This NMR technique has been known to be very effective to probe the locational and the chemical changes of the supported metallic species as well as the physicochemical change of the support material. Recently, this method has been successfully applied for the characterization of amorphous materials such as activated carbons, silica and alumina. Basic principles, experimental techniques and recent applications of the ^{129}Xe NMR method for the study of heterogeneous catalysts are introduced in this paper.

1. 서 론

크세논-129 핵자기 공명(^{129}Xe NMR)을 다공성 물질의 연구에 맨처음 적용한 것은 1980년 T. Ito와 J. P. Fraissard[1]로서, 이들은 Y 제올라이트의 세공구조내에 흡착할 수 있는 여러가지 물질들에 대하여 ^1H , ^{13}C , ^{19}F 등 여러가지 핵종의 NMR 현상을 조사한 결과 이중에서 흡착된 크세논 기체의 ^{129}Xe NMR 신호가 제올라이트 세공속에 존재하는 양이온의 종류에 대단히 민감하다는 것을 알았다. 그후 이 분야에서 계속된 연구들은 흡착된 크세논의 화학적 이동(chemical shift) 값이 제올라이트 세공속에 존재하는 양이온의 종류와 농도 뿐만 아니라 제올라이트의 세공 크기[2~4]와 세공속에 흡착된 유기물 분자[5~7] 및 세공속에 담지된 금속 입자의 농도와 종류[8~14]에 따라서도 상당히(약 50~3000ppm 정도로) 달라진다는 것을 밝혀내었다. 그 결과, 제올라이트의 합성이나 금속 담지 촉매의 제조과정중이나 또는 제조조건을 변화시킨 후 얻어지는 시료들에 크세논 기체를 흡착시키고 ^{129}Xe 의 화학적 이동값의 변화를 관찰하는 ^{129}Xe NMR 방법이 제올라이트 연구분야에 새로운 연구방법으로 대두되었다. 그러나, ^{129}Xe NMR의 화학적 이동이 크세논의 압력에 따라서 달라지며 시료중에 존재하는 화학종들의 농도에 의존하기 때문에 ^{129}Xe NMR 실험과정 중에서 시료 한개의 NMR 자료로부터 이 자료에 대한 절대적 의미를 부여하기는 어렵다. 그 대신에 ^{129}Xe NMR에서는 같은 온도와 압력등 같은 실험조건 하에서 일련의 시료에 대한 NMR 자료를 비교검토함으로써 이들 시료의 차이점을 파악하고 이러한 정보로부터 촉매제조와 처리과정 중의 변화를 연구조사하는 것이 보편적이다.

^{129}Xe NMR 방법의 가장 큰 장점은 무엇보다도 제올라이트 세공속에 담지된 물질의 위치를 감지할 수 있다는 점이다. 예를 들면, Fig. 1과 같은 구조를 갖는 Y-제올라이트에 백금을 담지시킨 촉매를 제조할 때 백금이 제올라이트 결정의 외부표면에 있는지 수퍼케이지(super cage) 세공속에 존재하는지는 지극히 어려운 문제로서 불과 2~3년전 까지만 해도 큰 논란의 대상이었다[8, 9]. 그런데, 백금이 담지된 Y-제올라이트에 크세논 기체를 흡착시킬 때 0.43 nm 크기의 크세논 원자는 입구크기가 0.22 nm 밖에 안되는 sodalite 세공속에 들어갈 수가 없고 수퍼케이지에만

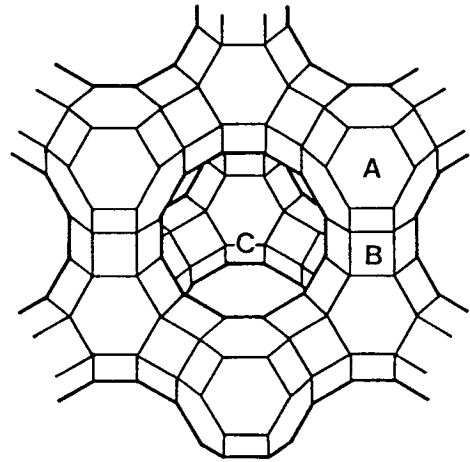


Fig. 1. Framework of Y zeolite. A : sodalite cage ; B : hexagonal prism ; C : supercage.

존재하게 된다. 한편 제올라이트 결정의 외부표면적은 케이지들로 연결된 내부표면적에 비하여 대단히 작기 때문에 이처럼 면적이 작은 외부표면에 흡착된 크세논의 존재는 상대적으로 무시해도 좋다. 흡착된 크세논 원자들은 주로 수퍼케이지를 지나다니면서 그 속에 담지되어 있는 백금 입자들과 상호 작용하게 되고, 그 결과 ^{129}Xe NMR에서 화학적 이동을 초래하게 된다. 만약에 백금 입자들이 전부 제올라이트 결정의 외부 표면에 존재한다면 결정 외부표면에 흡착된 일부 크세논을 제외한 대부분의 크세논 원자들은 빈 수퍼케이지 속에서 백금과 상호 작용을 이룰 수 없기 때문에 이때는 크세논의 화학적 이동값이 백금 없는 Y-제올라이트와 동일하게 된다[9]. 이와 같은 현상은 백금만이 아니라 Ir, Rh, Pd, Ru[12~15] 등 대부분의 VIII 족 금속들이 담지된 제올라이트에 대해서도 보편적으로 관찰될 수 있으며, 특히 금속의 종류에 따라서 ^{129}Xe NMR의 화학적 이동값이 구별될 수 있으므로 최근에는 두가지 금속이 동시에 담지된 2원금속 촉매의 연구[13, 14]에도 이용되고 있다.

여기서, 제올라이트가 아닌 다른 담체를 기본으로 한 촉매 재료의 연구에도 ^{129}Xe NMR 방법이 효과적으로 응용될 수 있을까? ^{129}Xe NMR 방법의 개발 초기 단계에서는 제올라이트에 흡착된 크세논 원자의 이동이 매우 느린 것으로 생각되었고, 그 결과 예를 들어 만약에 1 μm 크기의 Y-제올라이트 결정 내부의 어느 한 쪽 부분(예를 들면 중심부)과 다른 쪽 부분에 금속

입자의 분포가 다를 경우에 NMR 시간 척도상에서 크세논 원자들이 이 두가지 영역사이를 충분히 이동할 수 없기 때문에 두개의 NMR 신호가 얻어진다고 해석되었다[2, 5, 16]. 그럴 경우에 만약에 ^{129}Xe NMR 방법을 무정형 담체의 연구에 적용한다면 담체내의 대소세공 등 수많은 다른 영역으로 부터 각기 다른 NMR 신호가 얻어지게 되므로 그 신호는 상당히 흐트러져 보이게 되어서 해석이 곤란해 질 것이고, 이에 따라서 무정형 시료에 대한 ^{129}Xe NMR 방법의 적용은 지극히 곤란할 것으로 알려져 있었다. 그러나 1990년에 Ryoo 연구진에서 발표한 일련의 연구 결과[7, 9, 17, 18]들은, 보통의 ^{129}Xe NMR 실험조건인 상온에서는 흡착된 크세논 원자의 이동이 대단히 활발하기 때문에 NMR 시간척도내에서 크세논이 여러개의 인접한 Y-제올라이트 결정($1\mu\text{m}$ 정도 크기) 사이를 이동하면서 평균신호를 나타낸다는 것을 밝혀내었다. 그 결과 서로 다른 종류의 Y-제올라이트 혼합물[17]은 물론이고, Y-제올라이트와 알루미나가 혼합된 시료[18]에서도 한개의 평균시료만이 얻어졌다. 이와 같은 성질때문에 ^{129}Xe NMR 방법을 알루미나 촉매[18, 19]와 활성탄 시료[20]의 연구에 이용하더라도 비교적 선평이 좁은 NMR 신호가 얻어질 수 있으며 제올라이트 연구에서와 같은 연구방법을 적용할 수 있다. 이상에서 지적한 것처럼 ^{129}Xe NMR 스펙트럼이 상온에서는 시료 내부의 미세부분의 환경에 선택적이지 못하지만, 저온에서는 크세논 원자의 이동 속력이 느려지기 때문에 -100°C 근처에서는 $1\mu\text{m}$ 짜리 Y-제올라이트 결정 한개 이하의 미시적 영역에 까지도 선택적으로 된다[9, 17].

이 총설에서는 다공성 담체를 바탕으로 한 불균일계 촉매재료에 대한 ^{129}Xe NMR 방법의 적용 원리와 구체적인 실험방법 및 적용사례를 소개하므로써, 향후 제올라이트나 무정형 담체의 제조공정 및 이들을 바탕으로 한 촉매의 제조와 흡착과 같은 관련 연구분야에 대한 이 방법의 적용 가능성을 검토해 보고자 한다. 그러나, 제올라이트 및 제올라이트에 담지된 금속 시료들의 ^{129}Xe NMR 연구에 관한 총설[2]은 이미 1988년에 "Zeolites" 지에 실려있으므로, 여기에는 그 이후의 연구 발달 사례에 중점을 두고자 한다.

2. ^{129}Xe NMR의 원리

크세논 기체는 원자번호가 54인 단원자 분자로 구성된 0족 원소의 기체로서 매우 큰 전자운을 가지고 있다. 상온에서 크세논을 제올라이트에 흡착시키면, 크세논이 제올라이트 세공의 내벽에 존재하는 여러 종류의 흡착자리위에 순간적으로 흡착과 탈착을 거듭하면서 세공들로 연결된 통로속을 활발히 이동하게 된다. 상온, 상압에서 Y-제올라이트에 흡착된 크세논의 자체 확산 계수는 대략 $5 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 정도[17, 21]가 되며 압력이 낮을수록 온도가 올라갈수록 커지게 된다. 이때 크세논은 제올라이트 세공내에서 순간적인 흡착과 탈착을 반복할 뿐 아니라, 그 과정중에 다른 크세논원자나 세공내에서 존재하는 여러가지 화학 종들과 충돌을 이루게 된다. 이와 같은 크세논의 흡착과 충돌 현상때문에 크세논의 외각 전자운은 어느정도 분극화(polarization)되며, 전자의 분극현상은 다시 핵스핀과 결합(coupling)되고 그 결과 핵스핀 에너지 준위가 섭동(perturbation)되어 에너지 준위간의 차이가 변하게 된다. NMR에서는 핵스핀 에너지 준위 차이의 변화가 화학적 이동값으로 관측되는 것이므로 크세논 원자가 제올라이트 세공속에서 어떤 환경에 접해있는지, 예를 들면 세공속에 존재하는 이온, 화학종, 금속입자 등의 종류와 농도가 어떠한지에 따라서 크세논의 화학적 이동값이 달라진다. 제올라이트를 비롯한 다공성 물질들의 세공내부의 환경변화를 감지하는 데 있어서 ^{129}Xe NMR 방법이 특별히 좋은 이유는 첫째 크세논이 불활성 기체로서 시료를 변화시키지 않으며, 둘째 크세논이 쉽게 분극화 되고, 셋째 ^{129}Xe 동위원소의 핵자기 스핀수가 1/2로서 NMR 관찰에 적합하며 NMR 감도가 ^{13}C 에 비하여 1.33 배이고 천연 크세논 기체중 ^{129}Xe 의 존재율이 26.44%로서 ^{13}C NMR에서보다 훨씬 더 유리하기 때문이다.

1980년 Ito와 Fraissard가 최초로 제올라이트에 흡착된 크세논 기체의 ^{129}Xe NMR 결과를 발표[1]한 이래 ^{129}Xe NMR의 화학적 이동값을 설명하는 세부적인 표현 방법은 조금씩 다르지만 대체로 다음과 같은 식[2, 6, 20, 22]으로 설명될 수 있다.

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_{\text{Xe-wall}} + \delta_{\text{Xe-Xe}} \\ &= \sum P_{w,i} \delta_{w,i} + \rho \delta_1 + \rho^2 \delta_2 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

이 식에서 δ 는 전체적으로 평균하여 나타난 화학적

이동값이고, $\delta_{Xe-wall}$ 항은 크세논이 제올라이트 표면에 존재하는 모든 화학종들과 상호 작용한 결과로 얻어지는 평균 화학적 이동값이며, δ_{Xe-Xe} 항은 흡착된 크세논 원자들끼리 2원자 충돌 또는 그이상 여러 원자들이 한꺼번에 충돌하는 다원자 충돌에서 비롯되는 화학적 이동값이다. $\sum P_{w,i} \delta_{w,i}$ 에서 $P_{w,i}$ 는 크세논이 어떤 화학종 i 와 상호 작용하면서 머무를 확률이고 $\delta_{w,i}$ 는 이 결과 발생하는 화학적 이동값이다. 이와 같은 상호작용 항은 제올라이트 세공속에 존재하는 모든 화학종들에 대하여 합해져야 한다. ρ 는 흡착된 크세논의 밀도이며 δ_1 및 δ_2 는 각각 화학적 이동값에 관련된 상수들로서, $\rho \delta_1$ 은 크세논의 2원자 충돌에 의하여 생기는 화학적 이동값이고, 그밖의 항들은 3원자 이상의 동시충돌에 의하여 발생하는 항이지만 이 항들은 고압에서 흡착된 크세논의 밀도가 상당히 높을 때에만 기여하는 것으로서 보통의 실험조건하에서는 거의 무시될 수 있다.

서론에서 언급한 바와 같이 최근까지도 상온에서는 제올라이트 결정속에 흡착된 크세논의 자체 확산이 매우 느리기 때문에 $1 \mu\text{m}$ 크기의 Y-제올라이트 결정 내부에 두개의 서로 다른 환경이 존재할 경우에 각각의 영역으로부터 하나씩 전부 두개의 ^{129}Xe NMR 신호가 얻어져야 한다고 생각되었다[2]. 그렇다면, 이 두가지 종류의 제올라이트 시료를 아무리 균일하게 혼합한다고 하더라도 항상 두개의 ^{129}Xe NMR 신호가 얻어져야 할 것이다. 1990년 Ryou 와 그의 공동연구자들은 여러가지 제올라이트들과 백금이 담지된 알루미나 시료를 혼합한 결과 얻어지는 ^{129}Xe NMR 신호의 분리가 Figs. 2, 3, 4 와 같이 시료의 혼합 정도와 온도에 의존하며, 잘 혼합된 시료의 경우에는 상온에서 항상 화학적 이동값이 평균된 한개의 신호만이 얻어지며 -100°C 이하의 저온에서만 두 개의 신호가 완전히 분리된다는 사실을 발표[9, 17, 18]하였다. 이것은 상온에서 ^{129}Xe NMR 시간 척도내에서 크세논이 $1 \mu\text{m}$ 크기의 Y-제올라이트 결정 여러개를 이동 확산할 수 있음을 의미한다(확산계수 $D=5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [21]). 그 결과, 앞으로 ^{129}Xe NMR 에서 시료의 거시적 부분의 평균 환경을 조사하든지 미시적 부분의 평균 환경에 초점을 맞춰야 할 경우에는 그때 그때 목적에 따라서 적합한 측정 온도를 선택할 수 있기 때문에 ^{129}Xe NMR 의 적용범위가 대단히 확대될 수 있을 것이다[17].

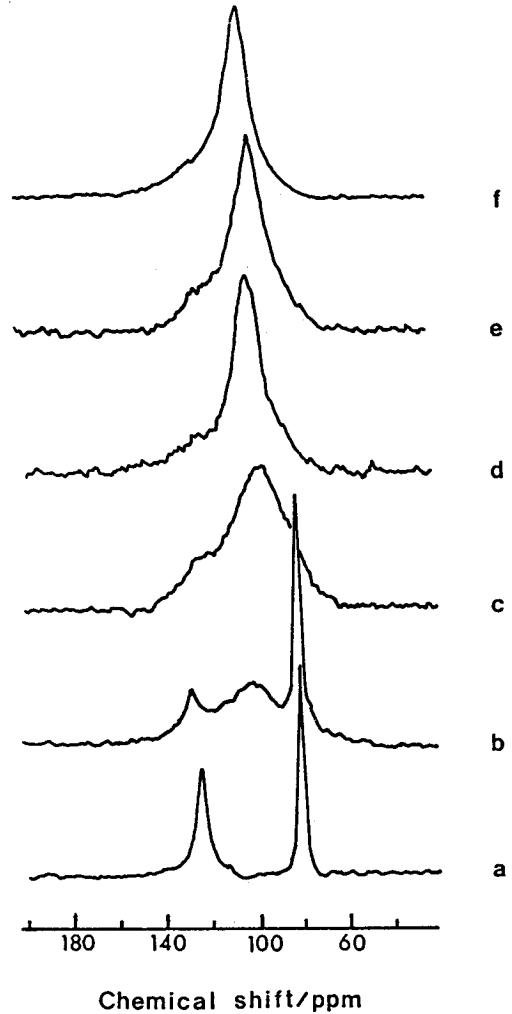


Fig. 2. ^{129}Xe NMR spectra obtained from xenon adsorbed at 296 K and 400 Torr on a 1 : 1 mixture of NaY and 5% Pt/NaY ; (a) physically separated, (b) gently mixed by glass rod for 5 min, (c) slurried by magnetic stirrer for 30 min, (d) mixed in porcelain mortar for 30 min, (e) slurried by mechanical stirrer in ultrasonic cleaner for 30 min, and (f) same treatment as (e) except for 4 h, respectively[18].

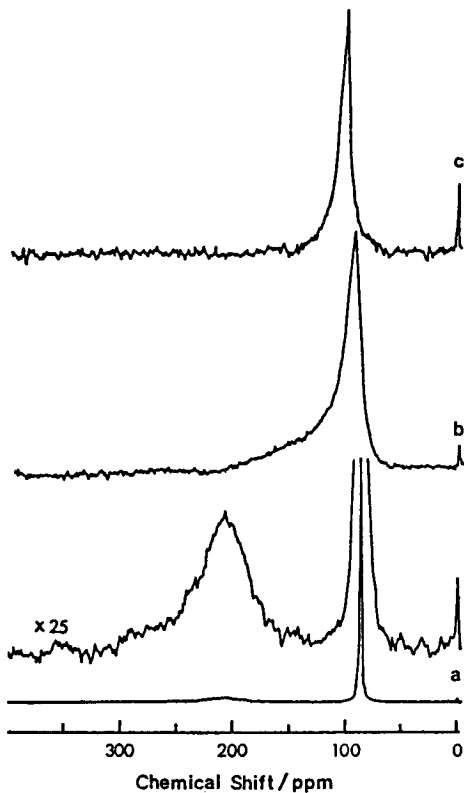


Fig. 3. ^{129}Xe NMR spectra obtained from xenon adsorbed at 296 K and 400 Torr on a 3 : 1 mixture of 5% Pt/ Al_2O_3 and NaY ; (a) physically separated, (b) mixed in porcelain mortar for 5 min, and (c) slurred by mechanical stirrer in ultrasonic cleaner for 4 h, respectively[18].

3. 실험방법

^{129}Xe NMR의 실험에 있어서 다소 어려운 점은 촉매시료를 공기중에 노출시키지 않고 그 자리에서 크세논 기체를 흡착시킨 후 NMR 기기로 가져가는 과정이다. 이 과정에서는 흔히 Fig. 5와 같은 Pyrex 유리로 된 NMR 관이 이용되는데, 빈 관을 시료의 제조나 처리에 이용되는 반응기에 유리세공으로 직접 연결한 상태에서 시료의 모든 처리과정이 이루어지며, 그후 반응기를 기울여서 시료가 NMR 관속으로 이동하게 한 다음에 불꽃으로 NMR 관을 분리시킨다.

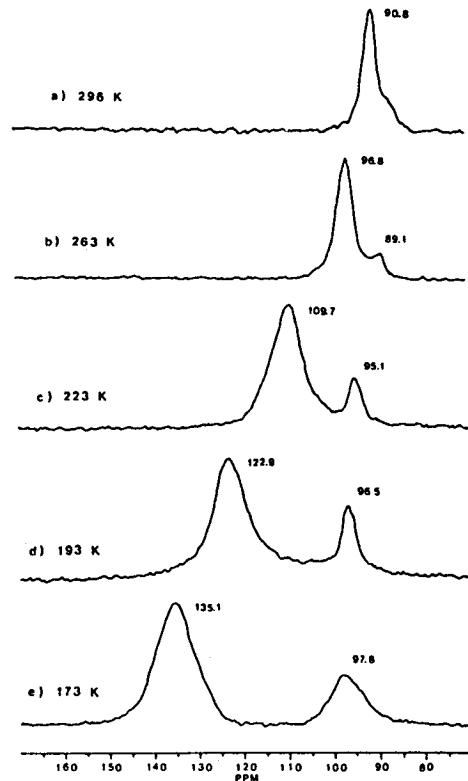


Fig. 4. Low temperature ^{129}Xe NMR spectra of well mixed NaY (SK-40, Linde) and CaY zeolites [17].

NMR 관의 위쪽에는 보통의 S10/30 연결관 (ground glass joints) 을 변형시켜서 만든 소형의 진공용 마개 (stopcocks) 가 있기 때문에 이것을 이용하여 원하는 압력의 크세논 기체를 흡착 평형시킨다. 그 다음의 ^{129}Xe NMR 측정실험은 ^{13}C NMR 과 마찬가지로 한번만 주사 (scan) 할 때는 신호 대 잡음 비율이 너무 작기 때문에 Fourier transform NMR 기기가 필요하며, 그다지 높은 분해능을 필요로 하지 않기 때문에 80 MHz (^1H 에 대한 값) 이상의 NMR 기기를 쓸 경우에는 실험 결과가 자장의 세기에 그다지 민감하지 않다. 한가지 꼭 필요한 것은 NMR 펄스 송신기 (transmitter) 와 탐침기 (probehead) 가 ^{129}Xe NMR 진동수 쪽으로 가변 조정 (tuning) 될 수 있는 NMR 기종과 탐침기가 있어야 한다는 점이다. 여기서 시료는 비록 고체상이지만 흡착된 크세논 기체가 순간적인 흡착과

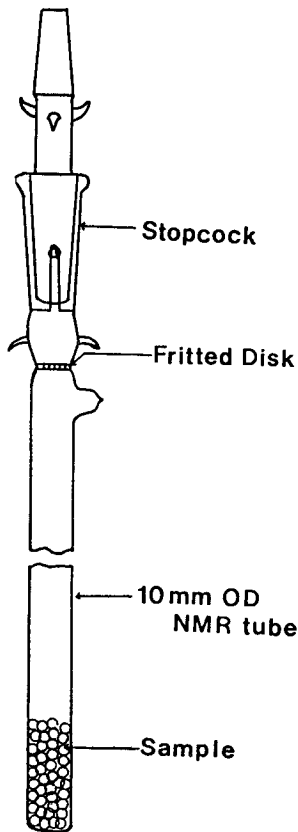


Fig. 5. Schematic diagram of NMR tube used for ^{129}Xe NMR study of solid powder.

탈착을 거듭하면서 활발히 이동하기 때문에 magic angle spinning 장치가 필요없이 실험 자체는 보통 액체 시료의 NMR 실험처럼 간단하다. 이때 자연적인 NMR 신호의 선폭이 원래 상당히 크기 때문에 초전도 자석을 사용하는 기기의 경우는 자장의 고정 (field locking)도 필요없으며, 다만 이때 lock 신호를 찾는 주사 (sweep) 장치를 껐두기만 하면 된다. FT NMR 에서 펄스를 주는 간격은 시료에 따라서 다르지만 대략 0.20 초~1 초 정도가 되며, 필요한 펄스의 수는 대략 수백 이상이 된다. 보통 ^{129}Xe 의 화학적 이동값은 무한회석상태에 있는 크세논 기체의 신호를 0 으로 기준하게 된다. 그러나, 0 기압의 크세논 기체에서는 신호를 얻을 수 없으므로 보통 화학적 이동값이 알려져 있는 시료를 2 차 표준으로 하여 기

기상에 나타난 이 시료의 신호에다 그 시료의 화학적 이동값을 부여하고 같은 실험조건하에서 실제 시료의 화학적 이동값을 자동으로 읽어들이는 방법을 사용한다. 가장 좋은 2 차시료로 5 기압정도의 압력하에서 Pyrex 관 속에 밀폐된 크세논 기체이며 이때 NMR 완화 (relaxation) 시간을 단축시키기 위하여 소량의 산소기체를 혼합하면 좋다. 이와 같은 시료는 불과 몇번만 펄스를 반복해도 대단히 선폭이 좋은 훌륭한 ^{129}Xe NMR 신호를 준다. 이 시료의 화학적 이동값은 Jameson 등이 사용한 실험방법을 직접 이용하거나 그들이 구한 계산식을 이용하면 쉽게 얻어질 수 있다 [23~25].

4. ^{129}Xe NMR 방법의 응용성

4. 1. 제올라이트 세공구조

1984 년도에 Fraissard 등[26]은 42 wt % CaA 제올라이트와 58 wt % NaY 제올라이트를 혼합한 시료로부터 Fig. 6 과 같은 ^{129}Xe NMR 스펙트럼을 얻었다. 그들의 결과에 따르면 CaA 와 NaY 는 서로 다른 골격 및 세공구조를 갖고 있기 때문에 같은 크세논 압력

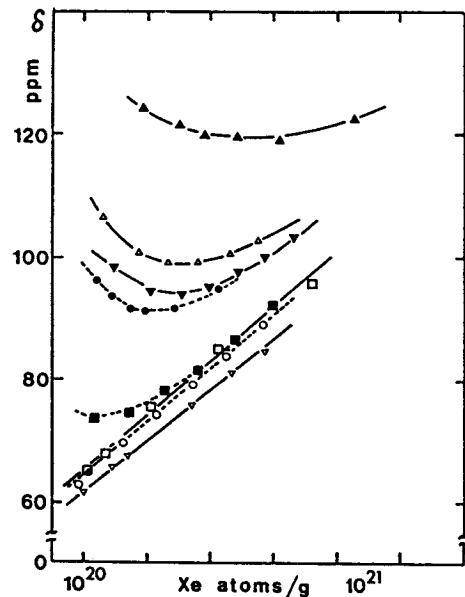


Fig. 6. ^{129}Xe NMR spectrum of xenon gas adsorbed on a mixture of NaY and CaY, $P_{\text{Xe}} = 400$ Torr [26].

하에서 얻는 크세논의 화학적 이동값이 달라지고, CaA의 세공입구가 작기 때문에 CaA 결정 내부에서 크세논의 확산이동이 느리게 일어난다. 그 결과, 400 Torr 압력하에서 CaA와 NaY로부터 얻어지는 두 개의 NMR 봉우리들(peaks)은 서로 분리된 채로 남게된다. 만약에 합성된 Y-제올라이트 속에 CaA 제올라이트가 불순물로 존재한다면, 결과는 역시 Fig. 6과 비슷하게 불순물로부터 나오는 NMR 봉우리를 포함하게 될 것이다. 그러나, 비정형 물질의 표면이나 세공입구가 비교적 큰 Y-제올라이트 결정 내부에서는 크세논의 확산이동이 대단히 빠르기 때문에, NaY 제올라이트를 합성할 때 비정형 상태의 불순물이 일부 존재한다고 할지라도 NMR 신호는 분리되지 않고 합쳐져서 한개의 평균 신호만 나오게 되므로 해석에 주의해야 한다. 이 경우에는 NMR 실험 온도를 낮춰서 불순물 봉우리와 NaY 봉우리를 분리시켜야 할 것이다. 이와 같이 ^{129}Xe NMR 신호의 선폭과 화학적 이동값은 모두 제올라이트의 골격과 세공 구조에 민감하기 때문에 제올라이트 합성연구에 효과적으로 이용될 수 있다[2, 4, 22, 27~29].

제올라이트에 흡착된 크세논의 화학적 이동값은 크세논의 흡착 압력(또는 흡착농도)에 따라서 대체로 증가하게 된다. 만약 어떤 한 종류의 제올라이트에 대한 ^{129}Xe NMR 현상을 설명하고자 한다면 Fig. 7과

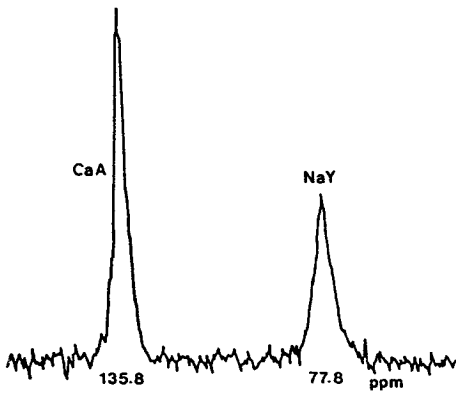


Fig. 7. Dependence of the chemical shift on the adsorbed xenon concentration for various Y zeolites. (○) $\text{Mg}_{0.53}\text{Y}$; (■) $\text{Mg}_{0.62}\text{Y}$; (●) $\text{Mg}_{0.71}\text{Y}$; (▽) $\text{Ca}_{0.54}\text{Y}$; (▼) $\text{Ca}_{0.71}\text{Y}$; (△) $\text{Ca}_{0.79}\text{Y}$; (▲) $\text{Ca}_{0.85}\text{Y}$; (□) NaY[2].

같이 화학적 이동값과 흡착된 크세논 농도의 관계를 도시하고 그 결과를 (1) 식으로 표현하여 크세논과 시료 표면사이의 상호작용에 기인하는 항 $\delta_{\text{Xe-wall}}$ 을 구하여 표면의 성질을 조사하는 것이 보편적인 연구 방법이다[2, 20, 21]. 만약 주어진 담체위에 금속을 담지 시키는 과정에서 ^{129}Xe NMR 방법을 사용하여 이 금속 담지 과정에서 금속화합물의 화학적 상태변화와 고정 위치 변화를 연구조사하고자 할 때에는, ^{129}Xe NMR의 화학적 이동값을 크세논 농도의 함수로 표시하는 것보다는 100-600 Torr 압력 범위중 어느 한가지 압력을 선택하여 그 압력에서 일련의 시료들로부터 얻어지는 화학적 이동값을 비교하는 것이 더 간편하다[9]. 한가지 예로서 Seo와 Ryoo[30]가 HZSM-5 제올라이트에 P를 담지시켜서 메탄올을 올

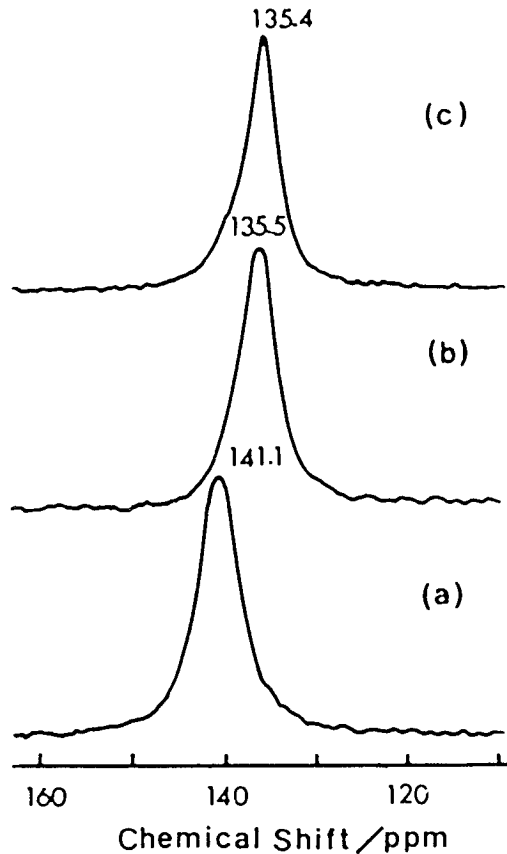


Fig. 8. ^{129}Xe NMR spectra obtained from (a) HZSM-5, (b) P(0.9)/HZSM-5, and (c) P(3.6)/HZSM-5 under 400 Torr xenon at 296 K[30].

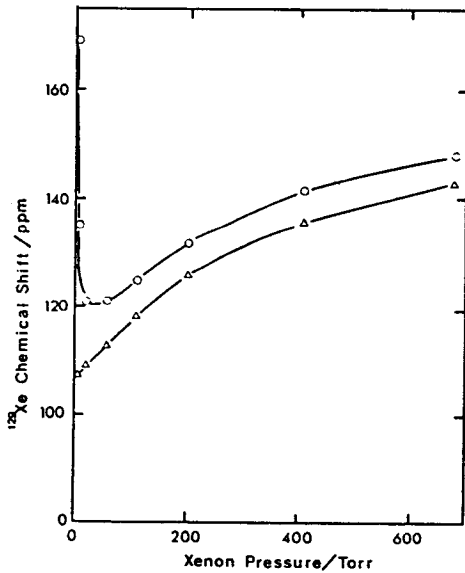


Fig. 9. Chemical shift in ^{129}Xe NMR for HZSM-5 (○) and P(0.9)/HZSM-5 (△) as a function of xenon pressure at 296 K[30].

레핀으로 전환시키는 촉매를 제조하는 과정에서 ^{129}Xe NMR 을 사용한 결과는 Fig. 8 및 Fig. 9 와 같다. 여기서, 2% 이상의 P 가 담지된 촉매시료는 HZSM-5 보다 약 5 ppm 정도로 화학적 이동값의 감소를 보여 주어 제올라이트 세공속의 AlO_2 단위체와 반응한다는 사실(^{31}P 와 ^{27}Al NMR 을 동시에 적용하여 얻은 결과임)과 일치하였다.

4. 2. 제올라이트의 양이온 교환

1987년 Ito 와 Fraissard[31]는 상온에서 NaY 와 MgY, CaY 및 BaY 로 부터 얻어지는 ^{129}Xe 의 화학적 이동값을 흡착된 크세논의 농도를 표시하였다(Fig. 7). Fig. 7 에서 NaY 는 직선을 보여주고 있으며, MgY 나 CaY 의 경우에는 알칼리토금속의 이온교환 분율이 약 50% 이하가 될 때는 NaY 와 거의 유사한 직선을 보여주다가 이온교환율이 그 이상으로 증가하면 화학적 이동값이 상당히 증가하기 시작한다. 이 결과는 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 의 이온교환율이 50% 될 때까지 이 이온들이 수퍼케이기에 위치하지 않고 sodalite 세공속이나 hexagonal prism 에 존재함을 의미한다. 그 이상으로 이온 교환되면 여분의 이온들의 수퍼케

이지 속에 나타나서 크세논과 직접 상호 작용 할 수 있다. Ito 와 Fraissard 는 원래 MgY 와 CaY 에서 얻어지는 화학적 이동값의 곡선적인 변화를 이들 이온에 의한 전기장 효과 때문이라고 설명[2, 31]하였으나, 최근의 연구결과에 의하면 저압일 때 크세논이 CaY 속의 다른 부분보다 Ca^{2+} 근처에 더 강하게 흡착되기 때문에 화학적 이동값이 크며 고압이 되면 크세논이 제올라이트 세공내의 다른 부분에 까지 골고루 흡착되어 전체 크세논의 평균 화학적 이동값이 저압일 때보다도 상대적으로 감소한다고 한다. 농도가 상당히 더 증가되면 크세논-크세논 상호작용의 증가로 인하여 화학적 이동값이 상승하여 Fig. 7 과 같은 곡선을 나타낸다. Ryoo 와 Pak 은 이것을 정량적으로 설명[32, 33]할 수 있었다. 최근에는 Ni^{2+} 나 Y^{3+} 와 같은 다른 종류의 다가이온이 교환된 Y-제올라이트[34, 35]에서도 이와 유사한 현상이 발견되었고, Ca^{2+} 가 교환된 A 제올라이트의 세공크기 변화에 대한 연구 결과도 보고되었다[21].

4. 3. 제올라이트의 금속 담지

1982년 de Menorval 등은 NaY 제올라이트에 백금을 15% 정도 담지시킨 시료가 NaY 제올라이트에 비하여 훨씬 더 큰 ^{129}Xe 화학적 이동값을 나타낸다는 사실을 처음 발표하였다[16]. 그들의 결과에 의하면, Pt/NaY 에 크세논의 압력을 400 Torr 까지 증가시킬 때 화학적 이동값이 점차로 감소하여 고압에서는 NaY 로 부터 얻은 결과에 접근한다. 이러한 사실은 그 후 다른 연구진에 의하여 계속된 연구들에 의하여 확인되었고[8], Pt 이외에도 Ru, Ni, Pd, Ir, PtIr, PtCu 등을 비롯한 단일 금속 또는 2 원금속 담지 제올라이트 촉매 재료들도 이와 유사한 현상을 보여주었다[9~15, 36, 37]. 이처럼 여러가지 금속 원소들은 제올라이트 세공내에서 크세논과 상호 작용하여 ^{129}Xe 의 화학적 이동값을 현저하게 상승시킬 수 있으므로, 이들 금속의 담지 과정이나 담지 후의 열처리 과정에서 금속 입자가 형성되거나 성장되는 과정에 따라서 흡착된 크세논의 화학적 이동값이 크게 변하며, 이미 이러한 현상을 이용한 금속 담지 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에 Ryoo 등은 이와 같이 금속이 담지된 제올라이트에서 크세논 압력이 변할 때 화학적 이동값이 변하는 것을 크세논 원자의 확산 이동으로서 정량적으로 설명하였다[15, 32, 33]. 이들은 그러한

과정에서 크세논이 금속입자의 표면에 선택적으로 강하게 흡착되며, 그 결과 상온에서 50-100 Torr 이상의 압력이 되면 크세논 흡착이 포화된다는 것을 발견하였다[15, 32]. 금속입자 표면에 포화흡착된 크세논의 양은 흡착등온선으로부터 쉽게 결정될 수 있으며, 이 양은 금속입자의 분산도 또는 크기와 밀접한 관계가 있고 이 관계에 적절한 가정을 도입하면, 금속입자 한개당의 평균원자수를 구할수도 있다. Fig. 10의 결과는 Ryoo 등이 10% Pt/NaY에서 얻어지는 크세논의 화학적 이동값을 다음과 같은 식을 사용하여 정량적으로 설명한 것이다[15].

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

여기서 δ 는 크세논의 화학적 이동값이고, n 은 흡착된

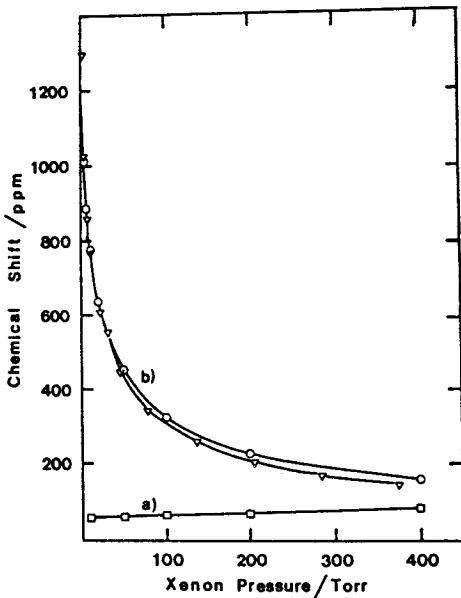


Fig. 10. Chemical shift in ^{129}Xe NMR of adsorbed xenon on NaY and $\text{Pt}_{7.1}\text{NaY}$ is plotted against pressure at 296 K. (a) NaY, (b) $\text{Pt}_{7.1}/\text{NaY}$ -experimental (\circ) and—calculated with the assumption of rapid xenon exchange between Pt cluster and zeolite surfaces and $\delta_{Xe-Pt} = 1300$ ppm (∇)[15].

크세논의 양이다. 첨자들은 각각 크세논이 Pt와 담체에 흡착된 경우를 의미한다. n 들은 크세논의 흡착등온선들로부터 구하여진다. $n_{Xe/support}$ 는 대략 NaY에 흡착된 크세논의 화학적 이동값과 같다. $n_{Xe/Pt}$ 는 실험으로 측정할 수 없고 n 의 실험치를 가장 잘 만족시키는 최적치가 된다. 이렇게 구한 $\delta_{Xe/Pt}$ 는 백금입자에 흡착된 크세논의 화학적 이동값이 되며, 여러가지 종류의 금속-제올라이트 시료에 대하여 이 같은 방법을 적용한 결과 금속의 종류에 따라서 이 값이 수백-3500 ppm 정도까지 다양하게 분포함을 알 수 있으며 이 값으로부터 2원금속이 담지된 촉매시료의 경우에 2원금속 입자가 형성되었는지의 여부도 조사할 수 있게 된다[13].

4. 4. 무정형담체

무정형담체에 대하여 최초로 ^{129}Xe NMR 방법이 적용된 것은 1988년에 Boudart 등[19]이 백금이 5.15 wt % 담지된 알루미늄($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)를 연구한 것으로서, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 Al_2O_3 보다 상당히 큰 화학적 이동값을 보여주었다. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 수소를 흡착시켰을 때 화학적 이동값은 다시 감소하였고, 이 시료에 소량의 수소를 흡착시키자 수소흡착이 비가역적으로 일어나서 시료

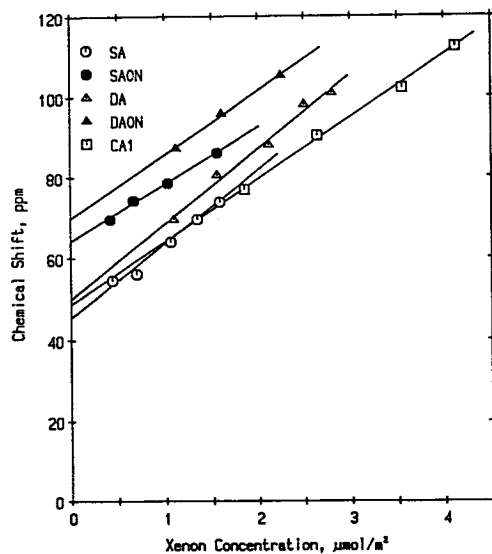


Fig. 11. Dependence of the ^{129}Xe NMR chemical shift on the concentration of adsorbed xenon [20].

중에서 수소를 흡착한 영역과 흡착하지 않은 영역으로부터 각각 분리된 NMR 신호가 얻어졌다. 1989년 Cheung 이 144 K 에서 비정형 재료들에 대한 ^{129}Xe NMR 결과를 발표하였다[38]. 비정형 담체의 화학적 변화의 연구에 ^{129}Xe NMR 방법을 실용적으로 적용한 것은 최근에 Suh 등의 연구이며[20], 이들은 활성탄에 흡착된 크세논의 농도와 화학적 이동값의 관계를 정량적으로 조사하고 그 결과로부터 활성된 표면의 산성작용기의 농도에 따라서 화학적 이동값이 변할 수 있다는 결과를 보고하였다(Fig. 11).

5. 결 론

이상과 같이 ^{129}Xe NMR 방법은 재료의 표면에 흡착된 크세논의 ^{129}Xe NMR 신호의 화학적 이동값이나 선평이 표면의 특성과 밀접한 관계가 있음을 이용하여 그 재료의 특성을 분석하는 방법이다. 흡착된 크세논은 NMR 시간계내에서 대체로 활발히 이동하기 때문에 ^{129}Xe NMR 신호는 항상 어느정도 큰 영역의 평균치가 되며, 연구대상이 시료의 미세부분적 특성이냐 거시적 부분의 평균특성이냐에 따라서 적절한 실험온도가 선정될 수 있으므로 이 방법의 응용성이 매우 다양해질 수 있다. 지금까지 이 방법은 주로 제올라이트 재료의 특성분석에 이용되어 왔으나, 장차 비표면적이 큰 무정형담체 촉매 재료의 연구에 효율적으로 이용될 수 있을 것으로 예상된다. 그 연구방향은 담체 자체의 물리화학적 특성변화를 비롯하여 금속담지과정을 비롯하여, 담지된 금속 위에 다른 금속 또는 염 등을 결합시켜서 2원금속 촉매를 제조하거나 조촉매의 기능성을 추가하는 과정 및 촉매 활성저하 연구 등으로 다양하게 전개될 것으로 예상된다. 이 방법의 장점은 무엇보다도 신속하고 정밀하게 시료의 특성변화를 조사할 수 있다는 점이지만, 거의 대부분의 경우에 있어서 시료 한 개의 자료를 절대적으로 분석하는 것이 불가능하며 일련의 시료를 비교분석해야 분석의 신뢰성이 증대된다.

참 고 문 헌

1. T. Ito and J. Fraissard, *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, Naples, June 1980, p. 510.
2. J. Fraissard and T. Ito, *Zeolites*, **8**, 350(1988) and references therein.
3. J. Demarquay and J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 314(1987).
4. J. A. Ripmeester and C. I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7652(1990).
5. R. Ryoo, S.-B. Liu, L. C. de Menorval, K. Takegoshi, B. Chmelka, M. Trecocke and A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6575(1987).
6. L. C. de Menorval, D. Raftery, S.-B. Liu, K. Takegoshi, R. Ryoo and A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **94**, 20(1990).
7. B. F. Chmelka, J. G. Pearson, S.-B. Liu, R. Ryoo, L. C. de Menorval and A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **95**, 303(1990) and references therein.
8. M. Boudart, M. G. Samant and R., Ryoo, *Ultramicroscopy*, **20**, 125(1986).
9. O. B. Yang, S. I. Woo and R. Ryoo, *J. Catal.*, **123**, 375(1990).
10. R. Shoemaker and T. Apple, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4024(1990).
11. E. W. Scharpf, R. W. Creceley, B. C. Gates and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **90**, 9(1986).
12. J. G. Kim, S.-K. Ihm, J. Y. Lee and R. Ryoo, submitted for publication in *J. Phys. Chem.*
13. D. H. Ahn, J. S. Lee, M. Nomura, W. M. H. Sachtler, G. Morretti, S. I. Woo and R. Ryoo, submitted for publication in *J. Catal.*
14. R. Ryoo, D. H. Ahn, O. B. Yang, S. I. Woo, W. M. H. Sachtler and G. Moretti, *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, Tokyo, July, 1990, (Eds., S. Yoshida, N. Takezawa, T. Ono), Kodansha, Tokyo, 1991, p. 407.
15. R. Ryoo, S. J. Cho, J. G. Kim, S.-K. Ihm and J. Y. Lee submitted for publication in *J. Am. Chem. Soc.*
16. L. C. de Menorval, J. Fraissard and T. Ito, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 402(1982).
17. R. Ryoo, C. Pak and B. F. Chemlka, *Zeolites*, **10**, 790(199).
18. R. Ryoo, C. Pak, D. H. Ahn, L. C. de Menorval and F. Figueras, *Catal. Lett.*, **7**, 417(1990).

19. M. Boudart, L. C. de Menorval, J. Fraissard and G. P. Valenca, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4033(1988).
20. D. J. Suh, T.-J. Park, S.-K. Ihm and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, in Press.
21. C. Tsiao, D. R. Corbin and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **94**, 867(1990).
22. J. Karger, H. Pfeifer, F. Stallmach and H. Spindler, *Zeolites*, **10**, 288(1990).
23. A. K. Jameson, C. J. Jameson and H. S. Gutowski, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4540(1973).
24. C. J. Jameson, A. K. Jameson and S. M. Cohen, *Molecular Physics*, **29**, 1919(1975).
25. A. D. Buckingham and P. A. Kollman, *Molecular Physics*, **23**, 65(1972).
26. M. A. Springuel-Huet, T. Ito and J. Fraissard, *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, Prague, 1984, (Ed., P. Jacobs), Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 13.
27. J. A. Ripmeester, *J. Mag. Resonance*, **56**, 247(1984).
28. R. L. Cotterman, D. A. Hickson, S. Cartledge, C. Dybowski, C. Tsiao and A. F. Venero, *Zeolites*, **11**, 27(1991).
29. C. Tsiao, D. R. Corbin, V. Durante, D. Walker and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4195(1990).
30. G. Seo and R. Ryoo, *J. Catal.*, **124**, 224(1990).
31. T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 451(1987).
32. R. Ryoo, *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, Tokyo, July, 1990, (Eds., S. Yoshida, N. Takezawa, T. Ono), Kodansha, Tokyo, 1991, p. 405.
33. R. Ryoo and C. Pak in Preparation.
34. N. Bansal and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2333(1988).
35. Q. J. Chen, T. Ito and J. Fraissard, *Zeolites*, **11**, 239(1991).
36. B. F. Chmelka, R. Ryoo, S.-B. Liu, L. C. de Menorval, C. J. Radke, E. E. Petersen, and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4465(1988).
37. B. F. Chmelka, L. C. de Menorval, R. Csencsits, R. Ryoo, S. B. Liu, C. J. Radke, E. E. Petersen and A. Pines, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 48: *Structure and Reactivity of Surfaces* (Eds., C. Morterra et al.), Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 269.
38. T. T. P. Cheung, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7549(1989).