

## Faujasite 표면 수산기의 산성에 관한 양자화학적 해석

김 명 철

경일대학교 교양학부

(1997년 12월 11일 접수, 1998년 3월 23일 채택)

### Quantum Chemical Calculations of Surface Hydroxyl Groups as Acid Site

Myung-Chul Kim

College of General Education, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

(Received December 11, 1997, Accepted March 23, 1998)

**요 약 :** Faujasite 표면 수산기를 나타내는 cluster 모델의 전체에너지, 쌍극자모멘트, Wiberg결합차수 및 형식전하를 CNDO/2 법을 이용하여 계산하였다. 이에 관한 양자화학적 고찰은 faujasite 표면 수산기의 산세가 그 기하학적 구조와 Si/Al비에 의존되어 있음을 보여 준다. B산성의 세기는 가교형 수산기가 독립형 수산기에 비해 컸다. 모델분자들의 구조적 안정성은 Si/Al비가 클수록 증가하였다.

**Abstract :** The CNDO/2 calculations have been applied on cluster models for the representative hydroxyls on faujasite surface to get total energies, dipole moments, Wiberg bond orders and formal charge densities. Quantum chemical calculations indicate that the acid strength of surface hydroxyls of faujasite depends on the geometry of hydroxyls and the Si/Al ratios of framework. The Brønsted acid strength of bridging hydroxyl is higher than that of isolated hydroxyls. The stabilities of cluster models increased with increase of the Si/Al ratios.

#### 1. 서 론

제올라이트는 가장 중요한 고체산촉매 물질중의 하나로 사용되고 있으며 표면 수산기는 산성 활성점으로서 많은 연구의 대상이 되어 있다[1]. 특히 X형 및 Y형 제올라이트의 골격구조인 faujasite는 석유화학공업의 다양한 유기반응[2, 3]에서 우수한 촉매능을 나타내어 활성점인 산자리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이에 관해서는 기본적인 적정법[4]이나 승온탈착법(TPD)[5]으로부터 고체핵자기공명분광법(soild-NMR spectroscopy)[6], 적외선분광법(IR spectroscopy)[7], 확장X선흡수미세구조법(EXAFS)[8], 기체크로마토그래프법(G.C)[9], 전자상자기공명법(EPR)[10], X선광전자분광법(XPS)[11] 등의 여러 가지 분광학적 방법이 상호 병행되어 연구에 이용되고 있다.

Faujasite 산자리에 관한 이러한 연구들은 대개 골격내 Si/Al 비 [7, 12, 13]와 미세 구조의 기하학적 차이[6, 14, 15]에 따른 특성을 조사하는 것이며 표면 수산기에 대한 분광학적인 결과들[6, 7]은 서로간에 일치하지는 않으나 지금까지 대개 서로 다른 4종류의 수산기를 보고하고 있다.

이러한 연구법과는 달리 활성점의 촉매능 발현에 관한 이론화학적 접근이 1980년대 초엽부터 Beran등[16, 17]을 중심으로 시작되어 현재에는 다양하게 이용되고 있다[18, 19]. 그러나 최근의 양자화학적 방법들이 대부분 10원자 분자 정도의 모델을 대상으로 하는 Ab-Initio분자궤도법이나 AM1(Austin Model 1)[20] 등을 이용하므로써 40여 원자로 구성되는 분자모델에 대해 적용하는데는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 반경험적 분자궤도법인 CNDO/2법[21]을 이용하여 faujasite의 표면 수산기의 특성을 이론화학적으로 고찰하고자 한다. 지금까지의 분광학적인 결과를 참고

로 하여 표면수산기의 형태를 기하학적 차이에 따라 세 종류로 구분하고 각각을 다시 Si/Al비에 따라 X형(Si/Al = 1) 및 Y형(Si/Al = 2)으로 세분하여 분자모델을 설정하고 이 모델들에 대해 산성도 및 구조적 안정성 등을 비교하고자 한다.

#### 2. 계산 및 모델

양자화학적 계산을 위한 분자모델의 설정은 지금까지의 표면수산기에 대한 실험적 결과들[6, 7, 15]을 근거로 하여, 각기 4배워된 규소원자와 알루미늄원자 사이의 가교산소원자에 수소가 결합된 형태인 I형, 4배워된 규소원자와 3배워된 알루미늄원자사이의 가교산소원자에 수소가 결합된 형태인 II형, I형에서 알루미늄에 연결된 수산기에 수소원자가 1개 첨가된 형태인 III형의 세가지 구조로 구분하였다. 또한 각각의 형태에서 골격내 T자리의 구성비(Si/Al)를 달리하여 그 값을 1인 경우(X)와 2인 경우(Y)로 세분하였다. 제안된 분자모델을 Fig. 1에 나타내었다.

계산을 위해 거대분자인 제올라이트 골격구조를 수소원자로 말단화시켰으며[22] 각각의 실제적인 화학식은  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_9\text{H}_{15}$ (I-X),  $\text{Si}_4\text{Al}_3\text{O}_{19}\text{H}_{15}$ (I-Y),  $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_8\text{H}_{14}$ (II-X),  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{18}\text{H}_{14}$ (II-Y),  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{19}\text{H}_{16}$ (III-X), 및  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{19}\text{H}_{16}$ (III-Y)이다. 분자 cluster모델의 기하학적 구조는 faujasite에 대한 X-ray자료[23]를 사용하였으며 Fig. 1에서의 임의번호는 계산시 원자들간의 구분을 위한 것이다.

양자화학적 계산에 사용된 컴퓨터 프로그램은 Pople의 표준 CNDO/2법으로 구성된 QCPE(quantum chemical program exchange) No. 261 및 No. 389이며 이를 개선하여 사용하였다. 계산시 사용한 전자궤도함수는 s, p궤도함수이었으며(s, p basis) 자기일치장(self consistent field, SCF)의 전자에너지 수렴한계는  $10 \times$

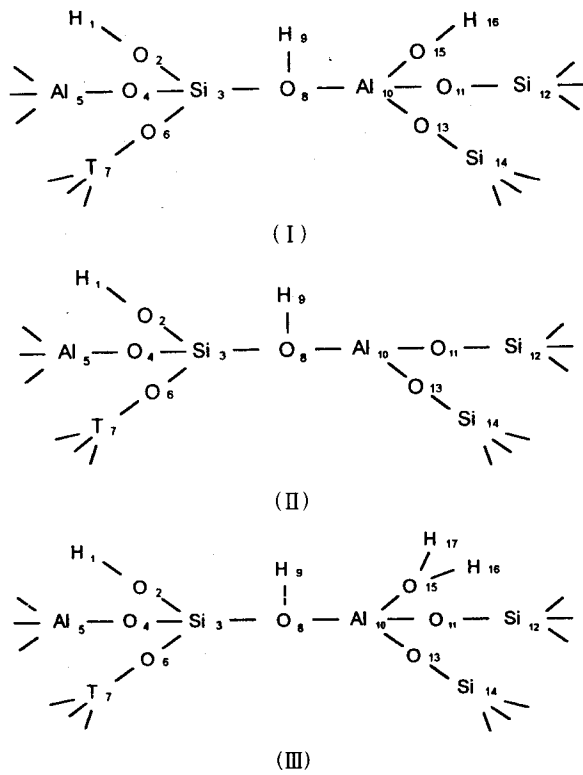


Fig. 1. Suggested cluster models of hydroxyl groups in faujasites with different Si/Al ratios. For Si/Al = 1 (X type), T<sub>7</sub> stands for an Al atom; Si/Al = 2 (Y type), T<sub>7</sub> stands for a Si atom.

10<sup>-4</sup> a.u로 하였다.

또한 각 cluster 모델의 전체에너지의 계산시 원자 갯수에 따른 차이는 독립적으로 계산된 원자단의 전체에너지로부터 보정하였다. 계산수행에 사용된 컴퓨터는 Pentium-II PC기종이었다.

### 3. 결과 및 고찰

먼저 서로 다른 환경을 가진 세 가지 수산기 분자모델들의 구조적인 안정성과 편극율을 알아보기 위하여 각 cluster 모델들의 전체 에너지(total energy, E<sub>t</sub>)와 쌍극자모멘트(dipole moment, D.M)를 계산하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

전체에너지의 경우 X형의 전체에너지값은 -366.0088(I), -366.2787(II), -366.4146(III)으로서 각 형태간 0.2 a.u 정도의 미세한 차이만을 나타내어 구조적인 안정성이 형태에 따라 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 Y형의 경우에는 각각 -367.8515(I), -368.0382(II), -368.1736(III)을 나타내어 분자형태간에는 역시 큰 차이를 보이지 않으나 Si/Al 비에 따른 차이가 있음을 알 수 있다. Si/Al 비가 큰 Y형 경우가 X형에 비해 약 1.8 a.u 정도의 낮은 에너지를 나타내므로 상대적으로 더욱 안정함을 보여주고 있다. 이는 faujasite 골격 내 Si/Al 비가 클수록 구조적 안정성이 크다는 실험적 결과들[24, 25]과도 일치하는데 Si/Al 비가 1에서 2로 되었을 경우의 안정화에너지가 약 1.8 a.u임을 알 수 있다.

이와는 달리 쌍극자모멘트값은 I, II, III 각 형태간의 차이는 크지 않으나 동일한 형태의 경우, X형이 오히려 Y형에 비해 약 8~9 debye가 큼을 볼 수 있다. 이는 faujasite의 촉매적 특성이 표면 수

Table 1. Calculated Total Energies(E<sub>t</sub>, A.U) and Dipole Moment (D. M, dedye) of Cluster Models

	E <sub>t</sub> (A.U)	D.M(debye)
I(X)	-366.0088	36.1190
I(Y)	-367.8515	27.5534
II(X)	-366.2787	31.0800
II(Y)	-368.0382	23.9974
III(X)	-366.4146	34.1618
III(Y)	-368.1736	26.7005

Table 2. CNDO/2 Wiberg Bond Orders(P) for Cluster Models

	I(X)	I(Y)	II(X)	II(Y)	III(X)	III(Y)
P(1-2)	0.974	0.966	0.971	0.963	0.972	0.964
P(2-3)	0.734	0.784	0.763	0.811	0.749	0.804
P(3-4)	1.047	0.801	1.067	0.840	1.070	0.838
P(3-6)	1.049	1.116	1.068	1.125	1.075	1.125
P(3-8)	0.245	0.277	0.213	0.241	0.215	0.245
P(4-5)	0.589	0.896	0.546	0.854	0.553	0.859
P(6-7)	0.580	0.490	0.543	0.463	0.554	0.466
P(8-9)	0.799	0.791	0.805	0.801	0.808	0.801
P(8-10)	0.461	0.409	0.057	0.514	0.527	0.476
P(10-11)	0.618	0.668	0.893	0.951	0.775	0.830
P(10-15)	0.696	0.714	-	-	0.293	0.303
P(11-12)	1.036	1.021	0.900	0.863	0.965	0.933
P(15-16)	0.984	0.983	-	-	0.924	0.923
P(15-17)	-	-	-	-	0.926	0.921

산기의 기하학적 구조보다 분자내 T자리 원자의 구성비(Si/Al)에 더욱 의존되어 있으며 극성분자간 반응시에는 쌍극자모멘트값이 큰 X형이, 비극성분자간 반응시에는 쌍극자모멘트값이 작은 Y형이 더욱 큰 촉매활성을 가질수 있음을 보여 준다.

설정된 분자모델들의 B산성도(Brønsted acidity)와 표면 수산기 주변 원자간 결합강도를 알아보기 위하여 Wiberg 결합차수(Wiberg bond order, P)[26]를 계산하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 Si원자 혹은 Al원자에 직접 결합된 독립수산기(isolated hydroxyls)의 내부 결합차수를 나타내는 P(1-2)와 P(15-16)은 구조적 특성에 따른 미세한 차이가 있음에도 불구하고 모두 0.92 이상의 값을 나타내고 있다. 그러나 가교산소를 중심으로 한 수산기의 O-H 결합력을 나타내는 P(8-9)는 0.79~0.80의 일정한 결합차수를 보여주고 있다. 이는 이 결합이 독립수산기의 결합력에 비해 평균적으로 약 17%~18% 정도 약함을 보여주고 있다. O-H 결합력이 약할수록 양성자 제공능력은 더욱 커짐을 생각할 때에, 이 O<sub>8</sub>-H<sub>9</sub> 수산기가 표면 수산기의 여러 형태 중 가장 강한 B산성자리임을 알 수 있다. 또한 각 형태에 따른 B산성도를 알아보기 위해 가장 핵심적인 B산 자리인 O<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>의 결합차수인 P(8-9)를 비교하면 II형과 III형은 거의 동일하나 I형은 그 값이 상대적으로 작음을 볼 수 있다. 이는 faujasite 표면의 수산기중 가장 보편적인 형태인 I형의 경우가 탈수반응이나 산처리과정을 통해 생긴 II형이나 III형에 비해 상대적으로 큰 B산성을 가짐을 나타내는 것이다.

Table 3. CNDO/2 Formal Charge Densities(q) for the Cluster Models

	I(X)	I(Y)	II(X)	II(Y)	III(X)	III(Y)
q <sub>1</sub>	0.080	0.122	0.090	0.132	0.087	0.128
q <sub>2</sub>	-0.534	-0.542	-0.515	-0.523	-0.525	-0.527
q <sub>3</sub>	1.389	1.497	1.315	1.430	1.306	1.437
q <sub>4</sub>	-0.691	-0.713	-0.677	-0.718	-0.666	-0.716
q <sub>5</sub>	1.317	1.604	1.313	1.608	1.313	1.608
q <sub>6</sub>	-0.687	-0.616	-0.665	-0.588	-0.644	-0.589
q <sub>7</sub>	1.320	1.329	1.313	1.314	1.313	1.316
q <sub>8</sub>	-0.692	-0.690	-0.662	-0.672	-0.689	-0.689
q <sub>9</sub>	0.235	0.226	0.252	0.241	0.250	0.239
q <sub>10</sub>	1.331	1.305	1.252	1.224	1.266	1.258
q <sub>11</sub>	-0.698	-0.683	-0.637	-0.625	-0.668	-0.665
q <sub>12</sub>	1.410	1.419	1.470	1.481	1.440	1.455
q <sub>15</sub>	-0.565	-0.562	-	-	-0.307	-0.312
q <sub>16</sub>	0.028	0.040	-	-	0.247	0.249
q <sub>17</sub>	-	-	-	-	0.244	0.254

독립된 수산기를 나타내는 P(1-2)의 경우 I(X), I(Y), II(X), II(Y), III(X), III(Y)의 값이 각각 0.974, 0.966, 0.971, 0.963, 0.972, 0.964이다. 여기서 동일한 형태일 경우 X형이 Y형에 비해 항상 0.08정도의 큰 결합차수 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이는 Y형이 X형에 비해 O-H결합력이 10% 정도 약함을 의미하는데 적외선분광법을 이용한 제올라이트 수산기의 실험적인 연구에서도 이와 일치된 결과를 보고한 바 있다[7].

또한 가교산소(O<sub>8</sub>)를 중심으로한 결합력을 살펴보면 Si-O의 결합력을 나타내는 P(3-8)은 형태에 무관하게 0.21~0.27의 결합차수 값을 보여주는데, 이는 Al-O 경우인 P(8-10)의 0.41~0.58에 비해 1/2정도로 작은 값이며, 구조적으로 가장 약한 부분임을 알 수 있다. 또한 III형의 경우 새로 생긴 O<sub>15</sub>-O<sub>17</sub>의 결합력인 P(15-17)이 0.92 정도로서 이웃 수산기인 O<sub>15</sub>-H<sub>16</sub>의 결합차수와 거의 유사함을 볼 수 있다. 그러나 연결된 결합인 Al<sub>10</sub>-O<sub>15</sub>의 결합차수가 0.29~0.30 밖에 되지 않아 쉽게 깨어질 수 있음을 알 수 있다. 이는 III형이 II형과 동일한 형태의 3배위된 Al원자를 쉽게 생성시킴으로써 전형적인 Lewis 산자리를 형성하게 되는 과정이 쉽게 진행될 수 있음을 보여주는 것이다.

표면 수산기들의 결합적 특성을 알아보기 위해 분자모델내 원자들의 전하밀도를 계산하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

I형, II형, III형 공히 가교산소원자들의 전하밀도(q<sub>4</sub>, q<sub>6</sub>, q<sub>11</sub>)는 0.6~0.7정도이며 T원자들의 전하밀도(q<sub>3</sub>, q<sub>5</sub>, q<sub>7</sub>, q<sub>10</sub>, q<sub>12</sub>)는 Si와 Al의 구분없이 1.31~1.50으로 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그러나 표면 수산기들(O<sub>2</sub>-H<sub>1</sub>, O<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>, O<sub>15</sub>-H<sub>16</sub>)을 구성하는 원자들의 전하밀도는 서로간에 차이를 볼 수 있다. 독립된 수산기 형태의 산소원자들(O<sub>2</sub>, O<sub>5</sub>)일 경우 3배위된 산소원자인 III형을 제외하고 모두 -0.52~-0.57 정도이나 가교산소(O<sub>8</sub>) 수산기의 경우 -0.66~-0.69로서 상대적으로 더욱 음성적임을 알 수 있다. 또한 수소원자의 경우에서도 독립된 수산기의 전하밀도들(q<sub>1</sub>, q<sub>16</sub>)은 III형을 제외하고 모두 0.03~0.10 정도이나 가교산소 수산기의 전하밀도(q<sub>9</sub>)는 0.23~0.25로서 상대적으로 더욱 양성적임을 알 수 있다.

이는 가장 강한 B산자리인 가교산소 수산기의 경우가 분자내 다른 수산기에 비해 가장 큰 극성을 가지고 있음을 보여준다. 이는 극성분자간 반응에서 가장 큰 활성을 가진 B산자리임을 알 수 있

다. 또한 Table 2에서 이 O<sub>8</sub>-H<sub>9</sub> 결합의 결합력이 다른 수산기의 결합력보다 가장 약하게 나타났었다. 그러므로 이 가교산소 수산기의 결합이 이온적(ionic)이기 보다는 공유적(covalent)인 특성을 가진다고 생각된다.

#### 4. 결 론

Faujasite 표면 수산기의 구조적 안정성은 수산기의 기하학적 형태보다 골격내 Si/Al 비에 의존되어 있으며 Si/Al 비가 클수록 안정하였다. 그러나 표면 수산기의 극성은 Si/Al 비가 작을수록 컸다. 표면 수산기의 B산성은 독립된 수산기형태보다 가교산소를 중심으로 한 수산기의 형태가 상대적으로 강했다. 이 가교산소 수산기는 독립된 수산기에 비해 상대적으로 더 큰 극성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- P. A. Jacobs, "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, Amsterdam(1977).
- F. Collignon, M. Mariani, S. Moreno, M. Remy, and G. Poncelet, *J. of Catal.*, **166**, 53(1997).
- M. A. Kuehne, H. H. Kung, and J. T. Miller, *J. of Catal.*, **171**, 293(1997).
- H. G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang, and R. Fiedorow, *Zeolite*, **3**, 13(1983).
- N. Katada, H. Igi, J. H. Kim, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5969(1997).
- J. M. Kobe, T. J. Gluszak, J. A. Dumesic, and T. W. Root, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5485(1995).
- B. Gil, E. Broclawik, J. Datka, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **98**, 930(1994).
- F. Cimini and R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5285(1997).
- M. Hunger and T. Horvath, *J. of Catal.*, **167**, 187(1997).
- S. B. Liu, T. S. Lin, T. C. Yang, T. H. Chen, E. C. Hong, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8277(1995).
- I. Jirka and V. Bosacek, *Zeolites*, **11**, 77(1991).
- M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan, and C. F. Pictroski, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6128(1995).
- T. Takaishi, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10982(1995).
- D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10092(1993).
- A. L. Blumenfeld, D. Coster, and J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **99**, 15181(1995).
- S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5589(1985).
- G. M. Zhidomirow, and V. B. Kazansky, *Adv. Catal.*, **34**, 131(1986).
- C. P. Ursenbach, P. A. Madden, I. Stich, and M. C. Payne, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6697(1995).
- P. Nortier, A. P. Borosy and M. Allavena, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1347(1997).
- M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.* **97**, 5897(1993).
- J. A. Pople and Beveride, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw Hill, New York(1970).
- S. Beran, *J. Phys. Chem.* **86**, 111(1982).
- D. H. Olson, *J. Phys. Chem.* **74**, 2758(1970).
- J. T. Kim, M. C. Kim, Y. Okamoto and T. Imanaka, *J. of Catal.*, **115**, 319(1989).
- H. Miessner, H. Kosslick, U. Lohse, B. Parltitz and V. A. Tuan, *J. Phys. Chem.* **97**, 9741(1993).
- K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 59(1968).