

적외선 분광법에 의한 알루미나의 OH 특성 연구

김종택 · 김명철 · 남우현

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1986년 4월 8일 접수, 1987년 3월 6일 채택)

Characterization of OH Groups on Alumina by Infrared Spectroscopy

Jong-Taik Kim, Myung-Chul Kim and Woo-Hyun Nam

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National University, Teagu 635, Korea

(Received 8 April 1986; accepted 6 March 1987)

요 약

여러 온도에서 열처리한 베마이트의 스펙트럼상의 OH 흡수띠들을 컴퓨터 프로그램의 최적화 방법으로 분해했다. 베마이트의 분해된 OH 띠들은 $2700\text{--}2720\text{ cm}^{-1}$ (띠 1), $2906\text{--}2914\text{ cm}^{-1}$ (띠 2), $3064\text{--}3072\text{ cm}^{-1}$ (띠 3), $3255\text{--}3269\text{ cm}^{-1}$ (띠 4), 3417 cm^{-1} (띠 5)에서 가장 큰 흡수를 갖는 것으로 나타나는 5개의 특징적인 OH 띠들로 되어 있었다. 띠 1과 2는 수화된 알루미늄 양이온의 OH기들에 의한 대칭 및 비대칭 신축진동에 의한 흡수띠로 여겨진다. 띠 3과 4의 흡수는 알루미나 층사이에 위치한 구조적인 가들에 의한 것으로 생각된다. 그리고 띠 5는 알루미늄에 붙어있는 단일 OH결합에 의한 것으로 여겨진다.

Abstract—The OH absorption bands of boehmite on the infrared spectra obtained at the various temperatures were deconvoluted by the simplex method of computer program. The deconvoluted bands of boehmite corresponded to five specific OH groups appeared to have band maxima at $2700\text{--}2720\text{ cm}^{-1}$ (band 1), $2906\text{--}2914\text{ cm}^{-1}$ (band 2), $3064\text{--}3072\text{ cm}^{-1}$ (band 3), $3255\text{--}3269\text{ cm}^{-1}$ (band 4), 3417 cm^{-1} (band 5). The band 1 and 2 were assigned to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of hydroxyl groups of hydrated aluminum cations. The absorptions of band 3 and 4 were assigned to the structural hydroxyls located between the alumina layers. And the band 5 was assigned to the single OH attached to the aluminum.

1. 서 론

알루미나는 촉매, 흡착제, 연마제, 충전제 등 그 용도가 다양하다.

알루미나계 광물로서는 결정수의 종류에 따라 3수화물 (Gibbsite, Bayerite), 1수화물 (Boehmite Diaspore), 무수물이 존재하며 열처리 온도에 따라 다양한 결정 형태가 존재하고 이들에 대한 결정학적 연구[1, 2]와

분광학적 연구[3]가 활발히 진행되어 왔다. 1수화물 형태인 베마이트 ($\gamma\text{-AlOOH}$)는 열처리시 활성이 우수한 γ -알루미나 형태로 변형되며 알루미늄 공업의 기초원료로 사용된다[4].

최초의 Ewing[5], Goldsztaub는 베마이트와 유사한 FeOOH 의 구조를 연구하면서 베마이트의 구조를 제안하였고 Yost와 Milligan[6] 등은 X-선 회절법을 이용하여 베마이트의 공간구조가 $D_{2h}\text{-A}_{mm}$ 이며 O

-O bond 길이는 각각 2.47 Å, 2.70 Å이라고 주장하였다.

베마이트의 구조는 알루미늄 이온을 중심으로하는 팔면체 위치에 산소 원자가 배워진 팔면체가 평면적으로 연결되어 한층을 이루고 이런 두 층이 하나의 단으로 이루어져 있다. 그리고 이들 단 사이에는 수소결합을 형성하게 된다. 즉 4개의 $\text{AlO}(\text{OH})$ 가 orthorhombic 구조의 단위구성체를 이루어 평면적으로 연결된다[7].

이러한 구조는 최근에 Farkas, Gado[8] 등에 의해 재확인된 바 있으나 X-선 회절법에 의한 구조연구의 결과로는 OH기의 종류나 위치를 확인할 수 없었다. Wickershim, Korpi[9]는 적외선 분광법을 이용하여 단 사이의 수소결합이 지그자그 형태를 이루며 모든 수소는 각각 하나의 산소에 결합되고 $\text{O}^{\text{H}}\text{O}$ 결합은 C_{2v} 의 대칭성을 가진다고 주장하였다. 그뒤 Stegmann은 베마이트가 D_{2h} 공간구조를 이루어 2B_{1u} , 2B_{2u} , 2B_{3u} 의 6개의 Al-O 진동형태를 가지며 그 흡수띠는 755 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 366 cm^{-1} , 322 cm^{-1} 에서 나타난다고 보고하였다. 그리고 Russell[11]은 베마이트 공간구조가 D_{2h} 보다는 C_{2v} 에 가깝다고 주장하였다. 최근에 Kiss[12], Vietor[13] 등은 적외선 스펙트럼과 라만스펙트럼을 비교하여 베마이트가 D_{2h} 공간구조임을 재확인하였다. Slade[14] 등은 NMR 연구를 통하여 $\text{O}^{\text{H}}\text{O}$ 가 비대칭적이며 불규칙적으로 배열되었다고 주장하였다.

본 연구에서는 제조한 베마이트의 온도에 따른 결정 구조 및 열적변화를 보기위해 X-선 회절무늬와 TG-DTA 곡선을 얻었다. 그 곡선을 바탕으로 하여 열처리 온도에 따른 적외선 스펙트럼을 얻어 흡수띠의 변화를 조사하고 이들 흡수띠 중 OH 신축진동영역의 흡수띠를 컴퓨터로 다시 정밀 분해하였다. 그리고 얻어진 띠의 위치, 세기, 반폭나비 등을 비교 연구하였다. 또한 흡착자리를 확인하기 위하여 기체 흡착을 하였으며 이때 띠의 위치이동과 그 원인을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료제조[2] 및 시약

본 실험에 사용한 베마이트는 Gibbsite 500g과 증류수 500ml를 함께 섞은 후 고압반응기에서 온도 $250\sim 300^\circ\text{C}$, 압력 700psi하에서 3시간 반응시킨 후 80°C 에서 건조하여 얻었다. 제조한 베마이트는 250 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

적외선 스펙트럼을 얻는데 이용한 Silicon Wafer는 미국 Monsanto사의 제품으로서 P(100)형의 두께 0.3mm것을 사용했다. 시료제조에 이용한 Gibbsite는 일본 Inui Yakuhi Kogyo사의 제품이었고 Silicon Wafer 박막법에 분산제로 사용한 메탄올은 일본 순정 화학사의 일급시약이었다.

2-2. 실험방법 및 기기

시료의 적외선 스펙트럼을 얻는데는 Silicon Wafer 박막법[16]과 KBr Pellet법을 이용하였다. Silicon Wafer 박막법에서는 먼저 일정량의 시료를 취하여 메탄올에 분산시켜 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 크기의 Wafer 위에 적하하여 박막을 얻었고 이 박막은 두께가 $1.9 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-4}\text{ cm}$ 이었다. KBr Pellet는 KBr에 베마이트 3%를 넣어 만들었다. 이러한 방법으로 만들어진 시편을 상압하에서 25°C , 400°C , 430°C , 450°C 에서 1시간씩 가열하고 진공 데시케이트 속에서 실온까지 식힌 후 실온에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. 이때 기기는 JASCO Model A-202 Spectrophotometer를 사용하였고 폴리스틸렌 필름으로 각 시편 개개 띠의 흡수강도 및 파수를 보정하였다.

적외선 스펙트럼상의 흡수띠를 정밀 분해하기 위하여 사용한 컴퓨터는 Hewlett Packard 3000이었고 사용된 프로그램은 Nelder과 Mead의 Algorithm을 일부 변경시킨 것으로 흡수띠는 rms가 2 이하가 되도록 하였다.

온도에 따른 시료의 결정구조를 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-ray diffractometer를 사용하였으며 25°C , 400°C , 450°C , 600°C 에서 1시간 가열한 시료의 X-선 회절무늬를 분말법으로 얻었다.

온도에 따른 중량감소 현상 및 열시차의 변화는 일본 Shimadzu사의 DTG-30을 사용하여 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도 5mm/min의 Chart 속도로 측정하였다.

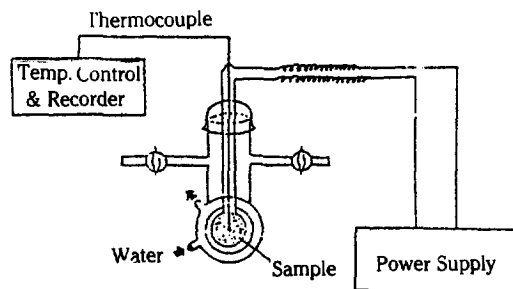


Fig. 1. Heatable I.R. gas cell.

기체흡착 적외선 스펙트럼은 Wafer 박막법을 이용하여 가열이 가능한 진공 Cell 내에서 300°C, 30분 동안 진공탈기한 후 가스를 1시간 동안 흡착시킨 뒤 얻었다. 이때 Fisher Recordall Series 5000으로 Cell의 온도를 조절하였고 진공 Cell은 Fig. 1과 같이 니크롬선으로 시료를 고정시키는 동시에 가열할 수 있도록 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 베마이트 결정구조의 변화

제조한 베마이트의 결정구조 및 25°C, 400°C, 450°C, 600°C로 열처리시 결정구조의 변화를 X-선 회절기로 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 (a)는 25°C에서 400°C까지 열처리한 베마이트의 구조로서 2θ 값이 14.4°, 28.2°, 38.3°에서 나타났다. 서로의 2θ 값이나 흡수띠의 강도가 일치하므로 400°C까지는 베마이트 구조의 변화가 없음을 알 수 있었고, 450°C에서 600°C까지는 2θ 값이 37.6°, 45.8°, 66.7°에서 나타났으며 이것이 γ -알루미나 형태임을 ASTM 회절 데이터로서 확인하였다.

또한 베마이트의 가열온도에 따른 중량감소 및 열시차의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

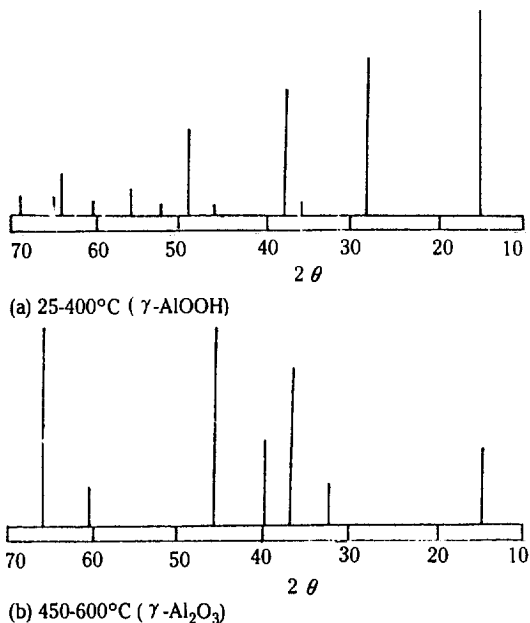


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃·H₂O at the given temperature.

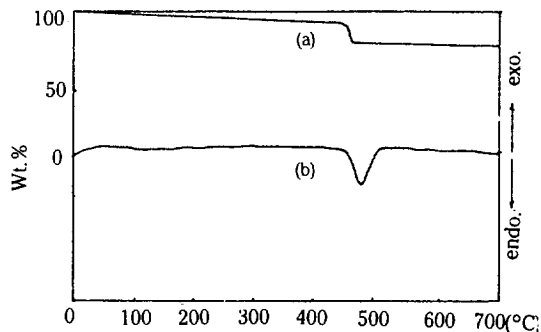
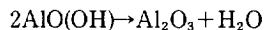


Fig. 3. TG-DTA curves of boehmite.
(a) TGA, (b) DTA

Fig. 3의 중량감소 곡선에서 400°C 이전에서 무게감소가 3% 일어나는 것을 볼 수 있는데 그것은 일반적으로 표면에 흡착되었던 물이 떨어져 나가는 것으로 생각된다. 또한 400°C~450°C 사이에서 많은 무게의 감소를 보여 주는데 이것은 베마이트 결정수가 떨어져 나가는 것으로 생각되며 450°C 이후에는 거의 변화가 없는 것을 보아 무수물 형태로 존재함을 알 수 있다.

온도에 따른 베마이트 구조의 변화와 무게감소량은 아래와 같다.



$$\% \text{ loss} = \left(1 - \frac{W'}{W}\right) \times 100$$

W = 원시료의 무게

W' = 450°C 후의 무게

즉, 두분자의 베마이트에서 한 분자의 물이 떨어져 나가고 무수 알루미나 형태로 변하며 이때 위의 식에 의해 구한 중량감소량은 약 13.5%였다. 이론적으로 베마이트에서 결정수가 차지하는 무게비율이 15%이므로 450°C에서 결정수는 대부분 탈수되었고 그 결정구조가 변하였음을 알 수 있다.

DTA 곡선에서 450°C부근에 명확한 한개의 흡열 peak가 나타남을 확인할 수 있었다.

3-2. 적외선 스펙트럼

Wafer 박막법에 의한 베마이트의 적외선 스펙트럼을 온도변화에 따라 그 구조가 γ -알루미나 형태로 변화하는 온도인 450°C까지 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

흡수띠는 대략 3800~2400 cm⁻¹에서 베마이트 OH 신축진동영역, 1300~1000 cm⁻¹의 OH 굽힘진동영역, 그리고 1000~400 cm⁻¹의 AlO₆의 진동영역으로

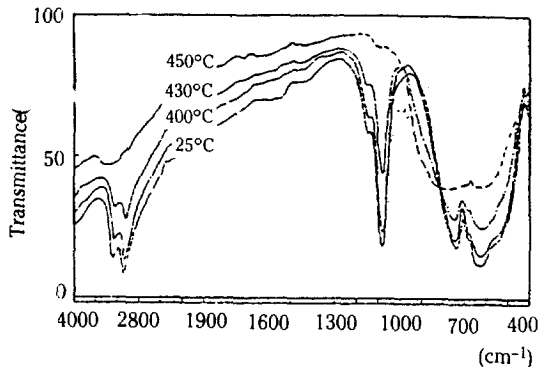


Fig. 4. I.R. absorption bands of boehmite at the various temperatures.

나누어 볼 수 있다.

신축진동영역에서 25°C~400°C 사이의 흡수띠의 변화가 적었고 400°C에서부터 흡수띠가 감소하기 시작하여 450°C에서는 아주 미약한 새로운 형태의 OH 기에 의한 흡수띠가 나타났으며, 굽힘진동영역의 흡수띠도 400°C까지는 변화가 없다가 400°C부터 점차 감소하기 시작하여 450°C 이상에서는 완전히 사라져 버리고 8면체의 모서리에 산소만 남은 AlO_6 형태의 Al-O에 의한 흡수띠만 남게 된다. AlO_6 의 진동영역은 400°C까지는 변화가 없다가 400~450°C 사이에서 형태가 다른 흡수띠가 나타난다. 이러한 결과는 X-선 회절기나 TG-DTA에 의한 결과와 일치함을 볼 수 있다.

3800~2400 cm^{-1} 에서 OH 기의 신축진동영역의 겹쳐진 흡수띠를 분해하기 위하여 최소자승법을 사용했다. 독립된 흡수띠는 이론적으로는 Lorentzian형이지만 기기상으로 Gaussian형이 섞여서 나타난다[17, 18]. 각각의 함수를 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$A(\nu)_L = a[b_L^2 + (\nu - \nu_0)^2]^{-1} \quad (1)$$

$$A(\nu)_G = \exp[-(\nu - \nu_0)^2 \ln 2b_G^2] a \cdot b_G^{-2} \quad (2)$$

여기서 ν_0 : 중심에서의 파수

$2b$: 반폭나비

a/b^2 : 띠의 강도

l, g : Lorentzian과 Gaussian함수를 의미

최소자승법에 의한 분석에서 변수를 x_1, x_2, \dots, x_n 으로 일반화시키고 x_1 을 띠의 높이, x_2 를 띠 중심에서의 파수, x_3 를 Lorentzian 반폭나비, x_4 를 Gaussian 반폭나비로 바꾸면 식 (1), (2)는 파수와 변수 x 의 함수가 된다.

$$A(\nu)_L = x_1 [1 + x_3^2 (\nu - x_2)^2]^{-1} \quad (3)$$

$$A(\nu)_G = x_1 \exp[-x_4^2 (\nu - x_2)^2] \quad (4)$$

여기서 $x_3 = b^{-1}$, $x_4 = \ln 2b_G^{-2}$ 이다.

얻어진 스펙트럼은 이들 두 함수의 합함수로서 분해할 수 있다.

$$A(\nu, x)_s = x_1 [1 + x_3^2 (\nu - x_2)^2]^{-1} + x_1 \exp[-x_4^2 (\nu - x_2)^2] \quad (5)$$

이때 (5)식은 변수가 4개이므로 x_4/x_3 를 실험적으로 구하여 상수로 두면 변수를 3개로 줄일 수 있다. 베마이트의 경우에는 x_4/x_3 가 약 0.5가 되는 것을 실험적으로 알아내었다.

Fig. 5는 OH 신축진동영역의 적외선 스펙트럼 흡수띠를 정밀 분해하기 위하여 횡축으로 5배 확대한 것이다.

4000~2400 cm^{-1} 에서 표면에 흡착된 물분자와 결정수에 의한 흡수띠들이 넓게 겹쳐져 나타났다. 이 흡수띠를 컴퓨터로 분해한 결과는 Fig. 6과 같았다.

Fig. 6은 25°C, 400°C, 430°C, 450°C에서 얻은 적외선 스펙트럼을 최소자승법으로 띠 분해한 것이며 분해된 스펙트럼의 최대흡수파수와 반폭나비 및 세기를 Table 1에 나타내었다.

여기서 나타낸 흡수강도는 각 스펙트럼의 최대 흡수치를 100으로 규정하여 나타낸 것이다.

KBr Pellet법에 의해 얻은 OH 신축진동영역의 겹쳐진 흡수띠를 각각의 흡수띠로 분해한 후 분해된 스펙트럼의 최대흡수파수와 반폭나비 및 세기를 Table 2에 나타내었다.

Wafer 박막법으로 얻은 스펙트럼에 비해 KBr Pellet법에 의해 얻은 것은 전체적으로 흡수 띠들이 높은 파수에서 나타나며 25°C에서 새로운 흡수띠 5'가 나타났다.

이러한 결과는 KBr 자체가 흡습성이 있을 뿐 아니라

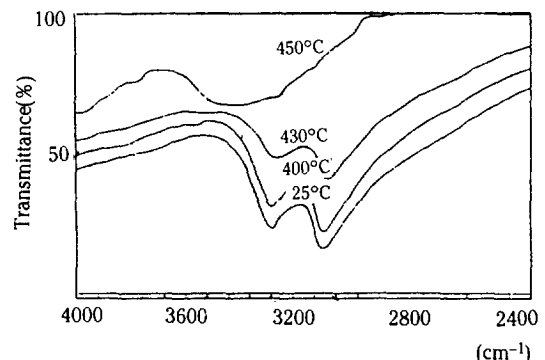


Fig. 5. I.R. absorption bands of OH stretching at the various temperatures.

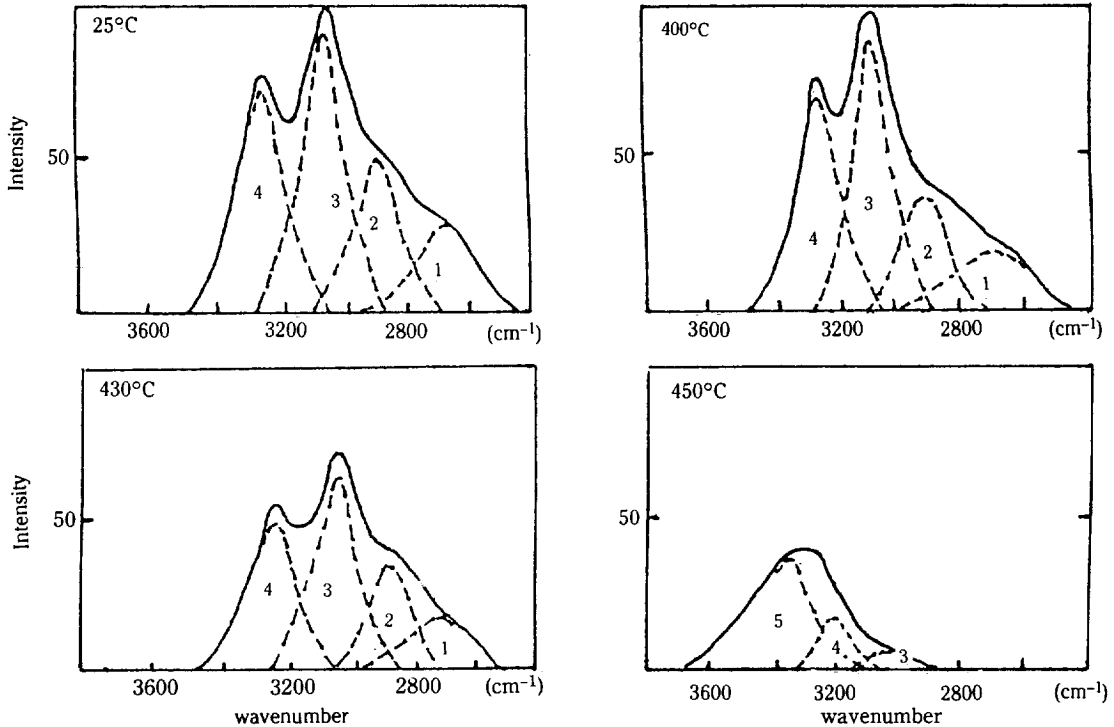


Fig. 6. Deconvoluted i.r. OH bands by computer.

Table 1. The deconvoluted i.r. OH bands of heat-treated boehmite obtained by the silicon wafer method.

Temp. (°C)	Band No.	ν max. (cm ⁻¹)	Half-width (cm ⁻¹)	Intensity
25	1	2700	260	28
	2	2906	205	49
	3	3072	160	89
	4	3269	175	74
400	1	2716	270	28
	2	2912	190	45
	3	3070	160	89
	4	3268	178	73
430	1	2720	278	27
	2	2914	180	43
	3	3064	157	89
	4	3255	180	63
450	3	3123	135	46
	4	3257	150	54
	5	3417	270	96

Pellet 제작시 고온 고압하에서 베마이트와 상호작용하는 것으로 추측되어 본 연구에서는 Wafer 박막법을

이용하였다.

3-2-1. 흡착수에 의한 흡수띠 (2700 cm⁻¹, 2906 cm⁻¹의 띠 1, 2)

띠 1, 2는 온도가 증가함에 따라 높은 파수로 이동하고 띠의 강도는 급격히 감소하고 있다. 즉 400°C까지 띠의 강도가 급격히 감소하지만 그 이후에는 감소 경향이 작아진다[19]. 이러한 현상은 흡착된 물이 탈착될 때 일어나며 베마이트의 8면체 고밀도 구조내에는 흡착되기 어려우므로 표면에 흡착한 물에 의한 흡수띠로 여겨진다.

Table 3에서는 베마이트의 온도에 따른 각각 OH 흡수띠의 감소율을 나타냈다.

위의 사실들로 미루어 보아 가장 낮은 파수의 띠 1, 2는 알루미늄 양이온에 흡착된 물에 의한 대칭, 비대칭 신축진동에 의한 흡수띠로 보여진다. 그러므로 띠 1, 2는 다음의 구조를 가질 것으로 추정된다.

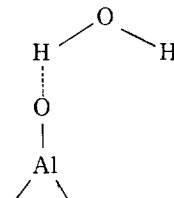


Table 2. The deconvoluted i.r. OH bands of heat-treated boehmite obtained by the KBr method.

Temp. (°C)	Band No.	ν max (cm ⁻¹)	Half-width (cm ⁻¹)	Intensity
25	1	2717	285	18
	2	2915	205	37
	3	3083	175	83
	4	3292	215	92
	5	3487	220	37
400	1	2721	210	10
	2	2919	202	26
	3	3083	172	84
	4	3291	210	91
	5	3489	240	36
430	1	2722	185	7
	2	2921	200	22
	3	3080	160	85
	4	3286	198	90
	5	3490	260	36
450	2	3016	98	29
	3	3150	170	39
	4	3286	140	44
	5	3466	230	97
	6	3615	90	30

Fripiat[20]에 의하면 알루미늄의 알루미늄 양이온에 결합된 OH 적외선 스펙트럼이 3480 cm⁻¹, 2965 cm⁻¹, 2530 cm⁻¹에서 알루미늄에 직접 연결된 OH나 물분자와 강하게 결합된 수소 원자에 의한 흡수 띠들이 각각 나타난다고 보고하였다.

3-2-2. 결정수에 의한 흡수띠 (3072 cm⁻¹, 3269 cm⁻¹의 띠 3, 4)

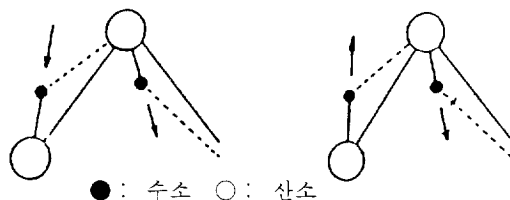
띠 3, 4는 단과 단 사이에 수소 결합된 베마이트의

Table 3. The relative areas of each deconvoluted i.r. OH bands obtained by the silicon wafer method.

Band No.	25°C	400°C	430°C	450°C
1	9.00	5.82(35.3)	5.11(43.2)	
2	12.41	7.57(39.1)	6.34(48.9)	
3	17.59	16.01 (9.0)	11.44(35.0)	2.76(84.3)
4	15.98	14.12(11.6)	9.20(42.2)	3.60(77.5)
5				11.52

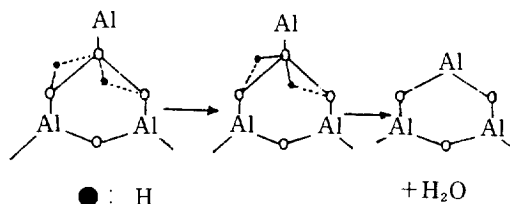
unit: cm⁻¹, (): % of weight loss

격자 OH에 의한 신축진동으로 띠 3은 대칭진동이며 띠 4는 비대칭진동이다. 이들 진동 형태는 아래와 같다 [21].



Fripiat[22]는 베마이트 결정구조에 영향을 받는 격자 OH가 3090 cm⁻¹, 3297 cm⁻¹에서 나타난다고 보고하였고 Russell[11]은 3088 cm⁻¹, 3295 cm⁻¹에서 나타난다고 보고하였다.

적외선 스펙트럼으로 관찰한 베마이트 결정수는 400°C 이전까지는 강도나 파수의 변화가 전혀 일어나지 않으나 400~450°C 사이의 온도에서 강도가 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 그러므로 띠 3, 4의 결정수 탈수 현상을 아래와 같이 예상할 수 있다.



OH 신축진동영역과 마찬가지로 1300~1000 cm⁻¹의 굽힘진동영역도 유사한 비율로 감소하였다.

3-2-3. 450°C에서의 적외선 스펙트럼

450°C로 열처리한 것은 무수물 형태로 결정구조가 γ 임을 이미 X-선 회절기나 TG-DTA로 확인하였다.

450°C로 열처리한 베마이트의 적외선 스펙트럼중 OH 신축진동영역을 최소자승법으로 띠 분해한 결과 3123 cm⁻¹, 3257 cm⁻¹, 3417 cm⁻¹의 3개의 띠로 분해되었다. 즉 표면에 흡착된 물에 의한 흡수띠 1, 2는 완전히 탈착하여 없어지고 앞의 TGA 곡선에서 노뚝이 결정수인 띠 3, 4는 아주 미약하게 존재하며 높은 파수에 새로운 흡수띠가 나타난다. 이 띠 5는 알루미늄 이온에 연결된 OH 기에 의한 흡수띠로 열에 아주 안정하여 800°C에서도 완전히 없어지지 않았다는 보고가 있다. 이런 띠 5는 아래와 같은 구조를 가질 것으로 추정된다.

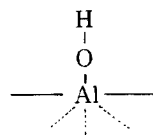


Table 4. Deconvoluted OH bands on boehmite adsorbed by gas adsorbate.

Adsorbate	Band No.	ν max. (cm ⁻¹)	Half-width (cm ⁻¹)	Intensity
CO	1	2590	260	27
	2	2851	280	54
	3	3053	200	83
	4	3255	190	76
CO ₂	1	2510	200	29
	2	2768	320	54
	3	3038	220	87
	4	3262	210	75

이런 γ -알루미나의 열에 안정한 표면 OH기에 대하여 Peri[23]는 3800~3700 cm⁻¹ 사이에 5개의 흡수띠가 나타난다고 보고하였다.

3-3. 가스 흡착연구

가스흡착에 따른 적외선 흡수띠의 변화를 조사하기 위해 Wafer 박막법을 이용하였다. 베마이트를 입힌 Wafer를 300°C의 진공 Cell 속에서 가열 탈기하여 활성화시킨 후, CO, CO₂ 가스를 흡착시켜 스펙트럼을 얻었다. OH 신축진동영역의 흡수띠 변화를 관찰하기 위하여 최소자승법으로 띠 분해하여 최대흡수파수와 반폭나비 및 강도를 Table 4에 나타내었다.

Table 4를 앞의 Table 1과 비교하여 최대흡수파수의 변화를 Table 5에 나타내었다.

Fig. 5에서와 같이 띠 1, 2는 낮은 파수로 상당히 이동하였고 반면에 띠 3, 4는 약간의 이동이 있음을 알 수 있다. 이런 현상은 CO나 CO₂ 가스가 띠 3, 4에는 거의 흡착하지 않고 띠 1, 2에 대부분 흡착한다는 사실을 알려 준다.

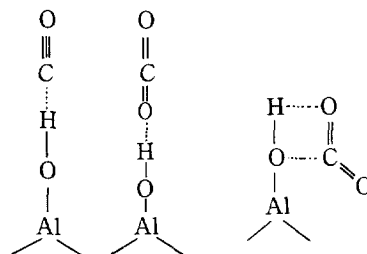
Table 5. The OH absorption bands by CO and CO₂ absorption of boehmite.

unit: cm ⁻¹			
Band No.	ν max. (25°C)	ν max. ($\Delta\nu$)*	ν max. ($\Delta\nu$)**
1	2700	2590(-110)	2510(-190)
2	2906	2851(-55)	2768(-138)
3	3072	3053(-19)	3048(-24)
4	3269	3255(-14)	3262(-7)

*: OH band shift due to CO adsorption

**: OH band shift due to CO₂ adsorption

따라서 베마이트의 가스 흡착은 단 사이의 수소결합된 결정수에는 거의 흡착하지 않고 대부분 표면 OH에 흡착한다는 것을 알 수 있다. 이러한 가스 흡착은 아래와 같은 구조들을 가질 것이다[24, 25].

CO, CO₂ 흡착

4. 결 론

X-선 회절분석과 TG-DTA 분석결과 베마이트는 400°C까지는 결정구조의 변화가 없다가 450°C에서 γ -알루미나 결정형태로 변형되고 450°C 부근에서 13.5%의 결정수에 의한 중량감소가 일어났으며 한개의 분명한 흡열 peak가 존재함을 알 수 있었다.

제조한 베마이트의 여러 온도에서의 스펙트럼을 최소자승법으로 분해한 결과 2700~2720 cm⁻¹ (띠 1), 2906~2914 cm⁻¹ (띠 2), 3044~3072 cm⁻¹ (띠 3), 3255~3269 cm⁻¹ (띠 4)에 흡수띠가 각각 나타났다.

띠 1, 2는 베마이트 표면의 알루미놀 양이온에 흡착된 물에 의한 흡수띠로 온도가 증가함에 따라 띠의 강도가 급격히 감소하여 450°C에서는 완전히 사라지고 최대흡수파수는 높은 파수로 이동하였고 또한 띠 3, 4는 결정수에 의한 흡수띠로 25°C~400°C까지는 변화가 없다가 400°C~450°C 사이에서 급격히 감소하여 450°C에서는 미량 존재하게 된다.

450°C에서 베마이트는 γ -알루미나로 변형되며 3123 cm⁻¹, 3257 cm⁻¹, 3417 cm⁻¹에서 3종류의 OH기가 나타난다. 즉 흡착수인 띠 1, 2는 완전히 없어지며 결정수에 의한 띠 3, 4는 미약하게 남아 있고 새로운 형태의 OH기인 띠 5가 나타난다.

베마이트에 CO, CO₂ 기체를 흡착한 결과 띠 1, 2가 낮은 파수로 상당히 이동하였고 띠 3, 4는 조금 이동한 사실로 보아 기체흡착은 대부분 표면 OH기에서 일어남을 알 수 있었다.

본 실험에서는 적외선 스펙트럼은 KBr Pellet 법의 단점을 보완하여 Wafer 박막법을 이용하여 좀 더 정확한 OH기의 위치와 종류를 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. Brindly, G.W. and Choe, J.O.: *Am. Mineral.*, **46**, 771-785 (1961).
2. Stumpf, H.C., Russel, Allen S., Newsome, J.W. and Tucker, C.M.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1398-1403 (1950).
3. Federison, L.D.: *J. Anal. Chem.*, **26**, 1883-1886 (1954).
4. Leonard, A.J., Van Cauwelaert, F. and Fripiat, J.J.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 695-707 (1967).
5. Ewing, F.J.: *J. Chem. Phys.*, **3**, 420-425 (1935).
6. Milligan, W.O. and Werner, P.E.: *J. Phys. Chem.*, **60**, 273-278 (1956).
7. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J.: "Rock Forming Minerals", 5. Longmans, London, 111-116 (1969).
8. Farkas, L., Gado, P. and Werner, P.E.: *Mat. Res. Bull.*, **12**, 1213-1218 (1977).
9. Korpy, G.K.: *J. Chem. Phys.*, **42**, 579-583 (1965).
10. Stegmann, M.C., Vivion, D. and Mazieres, C.: *Spec. Chem. Acta.*, **29A**, 1653-1663 (1973).
11. Russel, J.D. and Farmer, V.C.: *Spec. Chem. Acta.*, **34A**, 1151-1153 (1978).
12. Kiss, A.B., Keresztury, G. and Farkas, L.: *Spec. Chem. Acta.*, **36A**, 653-658 (1980).
13. Victor C. Farmer: *Spec. Chem. Acta.*, **36A**, 585-586 (1980).
14. Slade, R.C.T. and Halstead, T.K.: *J. Solidstate Chem.*, **32**, 119-122 (1980).
15. Lippens, B.C. and D.E. Boor, J.H.: *Acta. Cryst.*, **17**, 1312-1321 (1964).
16. Kim, J.T. and Kim M.C.: *Research Rev. of Kyungpook National Univ.*, **33**, 335-343 (1984).
17. Pitha, J. and Schaffer, R.N.: *Can. J. Chem.*, **44**, 3031-3050 (1969).
18. Jones, R.N.: *Applied Opt.*, **8**, 597-601 (1969).
19. Grim, R.E.: "Applied Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 34-37 (1962).
20. Fripiat, J.J., Van, C.F. and Bosmans, H.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 2458-2461 (1965).
21. Kiss, A.B. and Gado, P.: *Spec. Chem. Acta.*, **38A**, 1231-1236 (1982).
22. Fripiat, J.J., Bosmans, H. and Rouxhet, P.G.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 1097-1111 (1967).
23. Pery, J.B.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 220-230 (1965).
24. Beran, S.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 55-58 (1983).
25. Rosynek, M.P.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 1280-1284 (1975).