

적외선 분광법에 의한 양이온 교환된 Faujasite 의 T-O 결합특성

이시훈*·김종택·김명철

경북대학교 공과대학 공업화학과

*산업과학기술연구소 화공분야

(1989년 1월 17일 접수, 1989년 7월 18일 채택)

Characteristics of T-O Bonds in Cation-Exchanged Faujasite by IR Spectroscopy

Si Hoon Lee*, Jong Tack Kim, and Myung Chul Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Science and Technology, P.O. Box 135,
Pohang, Korea

(Received 17 January 1989; accepted 18 July 1989)

요 약

양이온 교환된 faujasite에 대하여 적외선 분광법, X선 회절분석 및 X선 형광분석법을 이용하여 연구하였다. 적외선 흡수띠의 이동이나 Si/Al비 및 결정성의 정도를 고찰하였다. 양이온 교환된 faujasite에 대한 적외선 흡수띠를 분해하면 T-O(T: Al 또는 Si)의 진동파수가 $940-1051\text{ cm}^{-1}$ (띠 A), $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ (띠 B), $1097-1190\text{ cm}^{-1}$ (띠 C), $680-730\text{ cm}^{-1}$ (띠 D), $748-780\text{ cm}^{-1}$ (띠 E) 영역에서 나타났다. 띠 A와 E는 각각 Al-O의 비대칭 신축진동(ν_1) 및 대칭 신축진동(ν_2)에 의한 것으로 볼 수 있다. 띠 C와 D는 Si-O의 비대칭 신축진동(ν_3)과 대칭 신축진동(ν_2)에 의한 것으로 각각 보여진다. 띠 B는 Si-O의 비대칭 신축진동(ν_1)과 Al-O의 비대칭 신축진동(ν_3)의 띠가 겹쳐져서 나타난 것으로 볼 수 있다.

Abstract—The cation-exchanged faujasite were characterized and studied by infrared spectrometer, X-ray fluorescence spectrometer and X-ray diffractometer. The shift of i.r. absorption band, Si/Al ratio and degree of crystallinity were studied respectively. The deconvoluted bands of spectra for the cation-exchanged faujasite corresponding to T-O vibration frequency appeared at $940-1050\text{ cm}^{-1}$ (band A), $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ (band B), $1097-1190\text{ cm}^{-1}$ (band C), $680-730\text{ cm}^{-1}$ (band D), and $748-780\text{ cm}^{-1}$ (band E). The bands A and E were assigned to the asymmetric stretching (ν_1) and symmetric stretching (ν_2) of Al-O respectively. The bands C and D were assigned to the asymmetric stretching (ν_3) and symmetric stretching (ν_2) of Si-O respectively. The band B was assigned to the overlapping of asymmetric stretching (ν_1) of Si-O and asymmetric stretching (ν_3) of Al-O.

1. 서 론

제올라이트는 알루미늄 실리케이트로써 TO_4 (T는 Si 또는 Al) 4면체가 연결되어 형성된 독특한 3차원적 골격구조를 가지고 있어 혼합물의 선택적 흡착이나 분

리에 사용되고 있으며 이에 대한 많은 연구가 이루어진 바 있다[1-3].

본 연구에 사용된 제올라이트는 X-type과 Y-type으로서 두 형태간의 기본적인 차이는 제올라이트의 Si/Al비에 따른 골격 내의 음하전량으로 정해지는 데 보

통 X-type의 경우가 Y-type보다 그 값이 크게 나타난다. 적외선 흡수분광법에 의한 제올라이트의 연구에서는, 제올라이트의 표면과 표면흡착종 사이의 상호작용[4, 5]을 통하여 제올라이트 상의 흡착종에 대한 물리화학적 흡착특성을 알 수 있다. 또한 제올라이트의 골격구조에 대한 적외선 분광분석적 연구로서는 TO_4 로 표시되는 제올라이트 골격 내의 기본진동인 $200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 의 mid-infrared 영역에 대한 많은 연구가 행해지고 있다[6-11].

Zhdanov 등[7, 8]은 제올라이트 골격구조 내에서의 Si/Al 비, 양이온의 종류, 수화상태 등의 조건을 변화시키면서 행한 X와 Y-type의 제올라이트 연구에서 $568, 610$ 그리고 758 cm^{-1} 부근의 흡수띠들이 골격 내의 Si/Al 비가 증가함에 따라 높은 파수 영역으로 이동한다고 보고하였다. 또한 Fuertig 등[9]은 $545\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ 영역의 흡수띠들을 결정격자 내의 SiO_4 나 AlO_4 사면체의 연속된 흡수띠(chain frequency)로 해석하고, 결정이 파괴되면 이 흡수띠들의 세기가 감소한다고 보고하였다. Wright 등[10]은 Si/Al 비를 달리하는 일련의 X, Y-type의 제올라이트 연구에서 1140 cm^{-1} 에 나타나는 흡수띠는 Si-O-Si 결합의 대칭 신축진동, 1075 cm^{-1} 에 나타나는 흡수띠는 Si-O-Al 결합의 대칭 신축진동, 그리고 1000 cm^{-1} 부근의 가장 큰 흡수띠는 Si-O-Si와 Si-O-Al의 비대칭 신축진동으로 해석하였다. Flanigen 등[11]은 적외선 흡수분광법을 사용하여 $300\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 여러 종류의 합성 제올라이트를 연구하였다.

본 연구에서는 양이온 교환된 X와 Y-type의 합성 제올라이트 시료에 대하여 X선 회절분석과 X선 형광분석을 행하여 시료의 결정성과 조성을 알아보았으며, 적외선 흡수분광법을 통해 얻은 흡수 스펙트럼으로부터 T-O 신축진동 영역의 흡수띠를 컴퓨터를 사용하여 정밀분해하였다. 또한 얻어진 띠의 위치, 세기, 이동 등을 비교 연구하여 결합강도상수 k 값을 Dennison의 식[12]에 의해 얻고, T-O 결합의 진동에 의해 나타나는 $860\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 부근의 적외선 스펙트럼을 해석하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 제올라이트는 Union Carbide Co.의 Linde molecular sieves 13X와 SK-40이며 시료의 조성은 각각 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276$

H_2O , $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ 이었다.

양이온 교환시 사용된 금속 염화물 시약은 모두 Fischer Co.의 1급 시약이었다.

13X와 SK40 제올라이트 각각 2g씩을 30ml의 1N-금속염화물 용액에 넣은 후 교반기 내에서 100°C 로 3시간 동안 처리하였다. 양이온 교환된 제올라이트는 500ml 비이커에 옮겨진 후 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 충분히 세척되어 상온, 감압하에서 건조되었다. 건조된 제올라이트는 P_2O_5 를 건조제로 사용한 데시케이터 내에 보관, 사용하였다.

적외선 흡수스펙트럼을 얻는 데 사용된 pellet는 KBr에 제올라이트 2%를 혼합한 후 0.03g을 취하여 스테인레스 강철 성형틀에서 1분간 400 kg/cm^2 으로 압축하여 만들었다[13].

본 실험에 사용한 적외선 분광기는 Jasco Co.의 spectrophotometer(Model A-202)이었으며 chart speed는 6 cm/min 로 조정하였다. 모든 시료의 적외선 스펙트럼은 polystyrene reference film의 1602 cm^{-1} 의 흡수강도 및 파수로서 보정하였다.

제올라이트의 T-O 신축진동 영역의 흡수띠를 분해하기 위하여 적외선 흡수스펙트럼을 횡축으로 5배 확대하였으며, 이때 프로그램은 문헌상에 제시된 것[14, 15]을 일부 변형시켰고 rms 값은 2 이하가 되도록 하였으며 사용한 컴퓨터는 IBM-PC/XT-16이었다. 또한 시료의 분석을 위해 사용된 X선 형광분석기와 회절분석기는 Rigaku Model 3063P와 Jeol-88이었다.

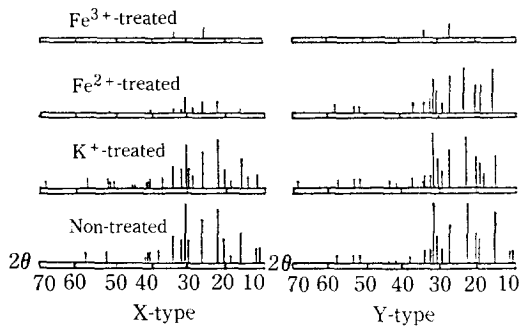
3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트의 탈알루미늄화

양이온 교환된 제올라이트 시료들에 대한 Si/Al 비를 구하기 위하여 실시한 X선 형광분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 이에 의하면 처리한 양이온의 종류가 달라짐에 따라 제올라이트에서 Al이 빠져나오는 정도가 달라짐을 알 수 있다. 용액의 농도가 1N일 때 양이온의 종류에 따라 탈알루미늄화되는 정도는 K^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , 그리고 H^+ 의 순으로 증가하는 데 이것은 처리시에 사용된 양이온 수용액의 pH 차이에 기인된 것[16]으로 볼 수 있다. 또한 양이온의 종류가 동일한 경우에도 제올라이트의 종류가 달라짐에 따라 탈알루미늄되는 정도가 달라진다. Table 1에서 $-\Delta\text{Al}(\%)$ 는 처리하지 않은 제올라이트의 Al 함량을 100%로 기준하였을 때에 대한 양이온

Table 1. Si/Al ratio and dealumination % of zeolite treated by 1N cation-exchanged chloride solution

Ion	13X		SK-40	
	Si/Al	- Δ Al (%)	Si/Al	- Δ Al (%)
Non-treated	1.03	—	2.55	—
Na ⁺ -treated	1.03	0.00	2.55	0.00
K ⁺ -treated	1.04	0.96	2.55	0.00
Ca ⁺ -treated	1.09	5.50	2.55	0.00
Co ⁺ -treated	1.11	7.21	2.67	4.50
Fe ⁺ -treated	1.12	8.04	2.70	5.92
Cu ⁺ -treated	1.45	28.97	2.79	8.60
Fe ³⁺ -treated	76.40	98.65	51.58	95.06
H ⁺ -treated	71.42	98.56	83.53	96.94

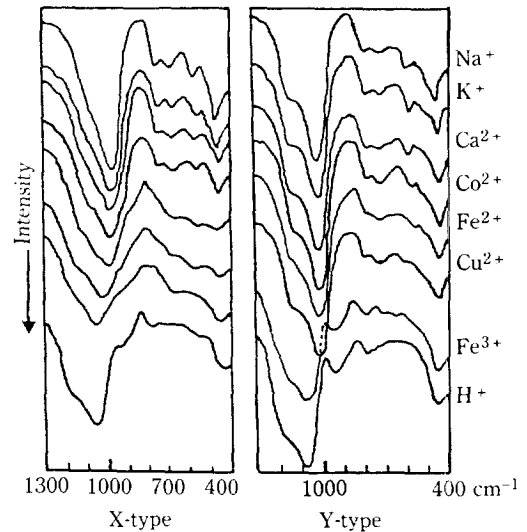
**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of cation-exchanged zeolite.

용액으로 처리한 제올라이트의 Al 감소량을 백분율로 나타낸 것으로, Y-type 이 X-type 제올라이트보다 Al의 감소량이 적으므로 acid에 대하여 매우 안정함을 알 수 있다. Fe³⁺와 H⁺가 교환된 제올라이트는 골격 내의 Al이 거의 빠져나온 것을 관찰할 수 있는데, 이에 대한 시료들의 결정성을 알아보기 위하여 X선 회절 분석의 결과를 Fig. 1에 제시하였다.

Fig. 1에 의하면 Y-type 제올라이트가 X-type에 비하여 결정성의 감소가 적으며 FeCl₃나 HCl로 처리한 제올라이트는 구조가 거의 파괴되었음을 알 수 있다. 이러한 사실을 통해서, 제올라이트를 acid로 처리할 때 탈알루미늄화는 구조의 파괴를 동반하며 또한 X-type 보다 Y-type 이 acid에 대해 더욱 안정함을 알 수 있다.

3-2. 적외선 스펙트럼

양이온 교환된 제올라이트 시료의 적외선 스펙트럼의

**Fig. 2.** IR spectra of various cation-exchanged faujasites.

일부를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 적외선 흡수띠들은 860-1300 cm⁻¹의 T-O 비대칭 신축진동, 600-825 cm⁻¹의 T-O 대칭 신축진동, 450-460 cm⁻¹의 T-O 굽힘진동과 500-650 cm⁻¹의 D6R(double 6 ring) 진동영역으로 나누어 볼 수 있다[6].

제올라이트에서 Al이 빠져나오에 따라 흡수띠의 위치가 높은 파수로 이동함을 볼 수 있으며 T-O 비대칭 신축진동과 T-O 대칭 신축진동에 의한 흡수띠들에서 특히 심하게 나타나고 있다. 이것을 Si-O와 Al-O의 결합거리가 각각 1.61, 1.75 Å인 사실에 기초하여 설명하면, Al이 빠져나오에 따라 제올라이트 내부의 Si의 물비가 증가하여 전체적으로 T-O 결합거리가 짧아지기 때문에 그 결합강도가 증가하는 데 기인한 것이다 [11, 17]. 특히 500-650 cm⁻¹의 D6R 흡수띠는 제올라이트의 결정성과 연관을 가지므로[9] 적외선 흡수분광법에 의한 제올라이트 결정성의 척도가 될 수 있는데, 이것은 제올라이트의 구조파괴 정도에 따라 D6R 흡수띠 세기의 감소로서 설명할 수 있다. 또한 시료들에 대한 X선 회절피크의 강도와 D6R 구조에 대한 적외선 흡수띠의 세기를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 두 측정치가 직선적으로 잘 비례하므로 D6R 흡수띠의 세기로서 제올라이트의 결정성을 확인할 수 있다.

T-O 결합에 대한 상세한 정보를 얻기 위하여 860-1300 cm⁻¹의 흡수띠와 600-840 cm⁻¹의 흡수띠를 횡축으로 5배 확대한 후 컴퓨터를 이용하여 더분해한 결과

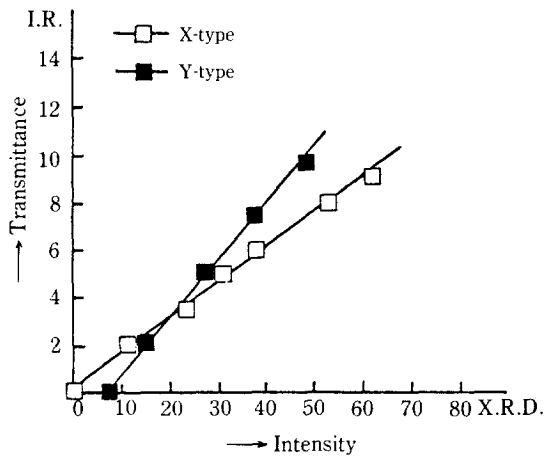


Fig. 3. A plot of the I.R. intensity as a function of XRD intensity.

를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. 여기에서 보면 860-1300 cm^{-1} 의 흡수띠는 3개의 흡수띠로, 600-840 cm^{-1} 의 흡수띠는 2개의 흡수띠로 분해되며 각각의 흡수띠는 Al이 빠져나감에 따라 높은 파수로 이동함을 볼 수 있다.

교환된 양이온의 종류가 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 인 경우에 X-type의 분해된 흡수띠는 각각 높은 파수로 이동하나 Y-type은 변화가 없으며, Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 이온이 교환된 경우에도 X-type 흡수띠들의 이동이 Y-type보다 심한 것을 관찰할 수 있다. Fe^{3+} 와 H^+ 이온이 교환된 경우에는 X, Y-type 모두 흡수띠의 이동은 크지만 흡수띠의 상대적인 면적감소는 X-type이 Y-type보다 훨씬 심하다. 이런 결과는 Y-type이 X-type보다 acid에 대하여 매우 안정함을 보여주는 증거이며 또한 X선 형광분석과 X선 회절분석의 결과와도 잘 일치하는 것이다.

분해된 흡수띠 중 940-1050 cm^{-1} 의 흡수띠를 A, 1000-1100 cm^{-1} 의 흡수띠를 B, 1097-1190 cm^{-1} 의 흡수띠를 C, 680-730 cm^{-1} 의 흡수띠를 D, 748-780 cm^{-1} 의 흡수띠를 E로 설정하면, Table 2에서 흡수띠 A의 면적은 양이온 용액으로 처리하지 않은 시료인 NaX 제올라이트가 탈알루미늄된 시료인 HX 제올라이트의 4배 정도이고 흡수띠 E는 NaX 제올라이트의 경우에는 면적이 나타나지만 HX 제올라이트의 경우에는 거의 사라져 버렸다. 이에 비하여 흡수띠 B, C, D는 HX 제올라이트의 면적이 NaX 제올라이트 면적의 0.5배 정도로 감소하였다.

탈알루미늄화가 일어날 때 흡수띠들의 전반적인 면적

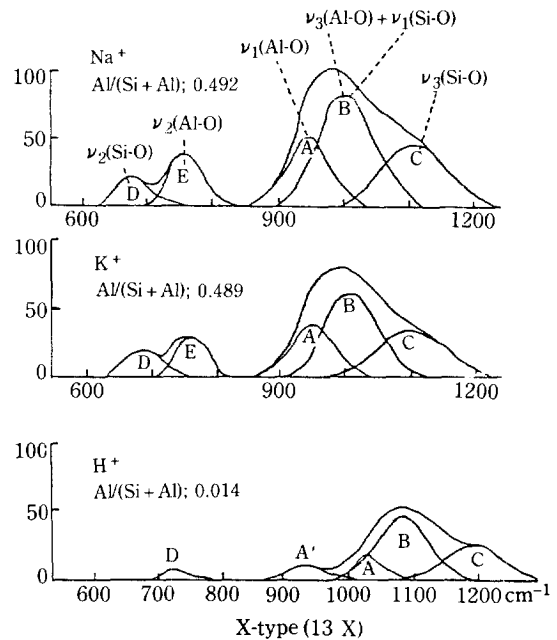


Fig. 4. Deconvoluted I.R. spectra of T-O stretching bands in the cation-exchanged X-type zeolites.

감소 현상은 제올라이트의 탈알루미늄에 따른 골격구조 파괴에 기인하는 것으로 생각할 수 있으며 흡수띠 A와 E의 면적감소가 흡수띠 B, C, D의 면적감소보다 2배 정도 큰 것은 A와 E가 Al-O의 진동과 관련이 있기 때문이다. 즉 흡수띠 A와 E는 Al-O의 진동에 의한 것으로 생각할 수 있다.

Table 3에서는 각 시료에 대하여 Si-O의 흡수띠로 생각되는 D와 E와의 면적비 D/E를 Si/Al비와 함께 나타내었다. Na^+ -type 제올라이트의 경우에는 흡수띠 E의 면적이 D보다 크게 나타났으나 탈알루미늄화가 진행됨에 따라 흡수띠 E의 면적감소 정도가 심해져 X-type의 경우에는 Fe^{2+} X에서, Y-type의 경우에는 CuY에서 흡수띠 D의 면적이 E보다 커지는 것으로 나타났다. 또한 Fe^{3+} -type과 H^+ -type 제올라이트의 경우에는 흡수띠 E가 거의 사라진 데 비해 흡수띠 D는 Na^+ -type의 면적보다 1/2 정도 감소한 크기로 존재하였다. 이로써 흡수띠 E가 Al-O의 진동과 관련이 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 흡수띠 D와 E의 면적비 D/E와 Si/Al비를 Fig. 5로 나타낸 결과에서 X-type 및 Y-type이 모두 비례관계에 있음을 볼 수 있다. 즉 D/E가 Si/Al과 비례한다는 사실은 흡수띠 D가 Si-O, 흡수띠 E가 Al-O의 진동과 관련있다는

Table 2. Maximum absorbance position (ν_{max}) and absorption area of deconvoluted IR spectra

Ion	Wave Number (Area)				
	Band A	Band B	Band C	Band D	Band E
X-type (13X)					
Na ⁺	943(21.4)	1004(52.6)	1097(25.9)	680(5.6)	748(7.4)
K ⁺	945(16.2)	1007(43.6)	1100(21.5)	680(4.6)	748(5.6)
Ca ²⁺	944(16.2)	1009(41.2)	1114(17.6)	682(4.6)	752(5.5)
Co ²⁺	947(10.8)	1037(41.4)	1113(19.0)	688(4.1)	762(3.7)
Fe ²⁺	955(12.9)	1046(26.4)	1139(17.7)	695(4.0)	775(2.1)
Cu ²⁺	963(11.9)	1054(26.3)	1149(18.8)	702(3.8)	780(0.8)
Fe ³⁺	1024(4.9)	1083(26.3)	1182(13.1)	708(3.0)	— (—)
H ⁺	1027(5.3)	1085(26.6)	1187(12.7)	712(3.0)	— (—)
Y-type (SK-40)					
Na ⁺	980(22.6)	1039(49.2)	1138(28.2)	710(5.9)	770(8.1)
K ⁺	979(20.1)	1038(45.7)	1137(32.8)	710(5.9)	770(8.1)
Ca ²⁺	979(20.0)	1039(46.8)	1137(29.2)	710(5.9)	770(8.1)
Co ²⁺	980(20.8)	1042(44.4)	1140(26.8)	710(5.6)	770(7.5)
Fe ²⁺	980(20.1)	1048(42.9)	1145(27.0)	720(5.4)	775(5.1)
Cu ²⁺	987(19.8)	1059(39.7)	1156(32.5)	720(5.3)	775(4.3)
Fe ³⁺	1043(9.1)	1091(43.8)	1184(24.0)	725(3.0)	— (—)
H ⁺	1048(9.8)	1095(42.3)	1188(26.1)	730(3.0)	— (—)

Unit: Wave Number (cm⁻¹), Area (cm²)Band A: ν_1 (Al-O), Band B: ν_3 (Al-O) + ν_1 (Si-O), Band C: ν_3 (Si-O), Band D: ν_2 (Si-O), Band E: ν_2 (Al-O)**Table 3. Intensity of IR bands D and E, D/E, and Si/Al ratio at various cation-exchanged faujasites**

Ion	X-type (13X)				Y-type (SK-40)			
	Si-O	Al-O	D/E	Si/Al	Si-O	Al-O	D/E	Si/Al
	(D)	(E)			(D)	(E)		
Na ⁺	1.80	2.45	0.73	1.03	1.85	2.50	0.74	2.55
K ⁺	1.50	1.95	0.77	1.04	1.85	2.50	0.74	2.55
Ca ²⁺	1.30	1.60	0.81	1.09	1.85	2.50	0.74	2.55
Co ²⁺	1.00	1.10	0.90	1.11	1.80	2.00	0.90	2.67
Fe ²⁺	0.90	0.10	9.00	1.12	1.00	1.00	1.00	2.70
Cu ²⁺	0.80	0.10	8.00	1.45	0.97	0.80	1.21	2.79
Fe ³⁺	0.80	0.00	∞	76.40	0.80	0.00	∞	51.58
H ⁺	0.80	0.00	∞	71.42	0.80	0.00	∞	83.53

충분한 증거가 된다.

흡수띠 B는 A나 C에 비하여 면적이 2배 정도 큰 것으로 보아 2개의 흡수띠가 중첩되어 나타난 것으로 볼 수 있으며, 흡수띠 C는 T-O 비대칭 신축진동 영역에서 가장 높은 파수에서 나타나므로 Si-O 결합의 비대칭 신축진동인 ν_3 (Si-O)로 볼 수 있다. 흡수띠 A는 Al의 몰비 감소에 따라 면적감소가 심화되고 T-O 비대칭 신축진동 영역에서 가장 낮은 파수에 나타나므로 Al-O 결합의 비대칭 신축진동인 ν_1 (Al-O)로 보았으

며, 흡수띠 B의 면적은 그 면적이 흡수띠 A와 C의 면적을 합한 면적과 거의 같으며, 그 위치가 A와 C의 중간이므로 Al-O 결합의 비대칭 신축진동인 ν_3 (Al-O)와 Si-O 결합의 비대칭 신축진동인 ν_1 (Si-O)가 중첩되어 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 또한 흡수띠 E는 Al의 몰비 감소에 따라 감소하면서 T-O 결합의 대칭 신축진동 영역에 나타나므로 Al-O 결합의 대칭 신축진동인 ν_2 (Al-O)로 볼 수 있으며, 흡수띠 D는 Si-O 결합의 대칭 신축결합인 ν_2 (Si-O)로 생각할 수 있다.

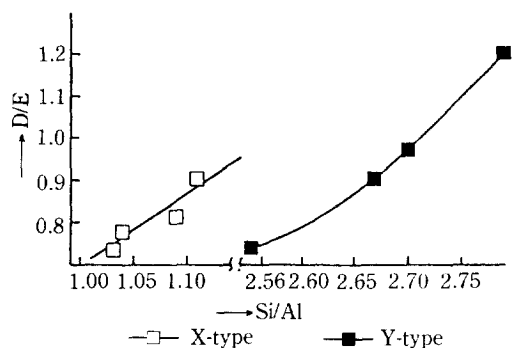


Fig. 5. A plot of I.R. band intensity ratio (D/E) as a function of Si/Al ratio.

H⁺나 Fe³⁺로 이온 교환된 제올라이트는 930-940 cm⁻¹ 부근에 새로운 흡수띠가 나타나는 데 이것은 골격 내의 Al이 거의 빠져나감으로 인하여 부정형 실리카와 비슷한 상태가 되어 Borello 등[17]이 보고한 수소결합된 OH기에 연결된 Si-O 신축진동 흡수띠로 생각된다. 이것은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 400°C로 가열하였을 때 흡수띠가 사라지는 것으로도 확인할 수 있다.

제올라이트의 탈알루미늄화에 따른 적외선 흡수띠의 이동현상을 설명하기 위하여 관측된 적외선 흡수띠의 위치와 Dennison의 식[12]을 사용하여 구한 결합강도 상수를 Table 4에서 비교하였다 :

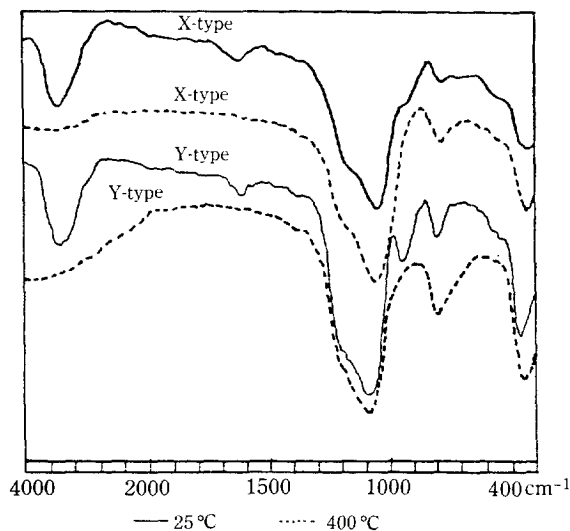


Fig. 6. I.R. spectra of H⁺-exchanged faujasite at 25 and 400°C.

$$\lambda_1 = 4\pi^2 \nu_1^2 = \frac{k_2}{m_y} + 4 \frac{k_1}{m_y}, \lambda_2 = 4\pi^2 \nu_2^2 = \frac{k_1}{m_y} - \frac{k'}{m_y} \quad (1)$$

$$\lambda_3 + \lambda_4 = 4\pi^2 (\nu_3^2 + \nu_4^2) = \frac{2k_1}{m_y} + \frac{4m_y + 3m_x}{3m_x m_y} k_2 - \frac{(3m_x + 16m_y)}{3m_x m_y} k' \quad (2)$$

Table 4. Bond force constants of various cation-exchanged zeolites (X-, Y-type)

Ion	Si-O						Al-O					
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	k_1	k_2	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	k_1	k_2
X-type (13X)												
Na ⁺	1004	680	1097	450	0.26	8.47	943	748	1004	450	1.03	4.27
K ⁺	1007	680	1110	450	0.25	8.57	945	748	1007	450	1.04	4.26
Ca ²⁺	1009	682	1114	450	0.25	8.60	944	752	1009	450	1.04	4.26
Co ²⁺	1037	688	1113	450	0.32	8.86	947	762	1037	450	1.00	4.52
Fe ²⁺	1046	695	1139	450	0.31	9.08	955	775	1046	450	1.02	4.52
Cu ²⁺	1054	702	1149	450	0.31	9.24	963	780	1054	450	1.04	4.59
Fe ³⁺	1083	708	1182	455	0.33	9.74	—	—	—	—	—	—
H ⁺	1085	712	1187	455	0.33	9.78	—	—	—	—	—	—
Y-type (SK-40)												
Na ⁺	1039	710	1138	450	0.29	9.02	980	770	1039	450	1.13	4.54
K ⁺	1038	710	1137	450	0.29	9.00	979	770	1038	450	1.13	4.54
Ca ²⁺	1039	710	1137	450	0.29	9.02	979	770	1039	450	1.13	4.52
Co ²⁺	1037	710	1132	450	0.29	8.98	980	770	1037	450	1.14	4.50
Fe ²⁺	1048	720	1145	450	0.30	9.16	980	775	1048	450	1.12	4.58
Cu ²⁺	1059	720	1156	450	0.31	9.34	987	775	1059	450	1.13	4.67
Fe ³⁺	1091	725	1184	455	0.35	9.83	—	—	—	—	—	—
H ⁺	1095	730	1188	455	0.35	9.91	—	—	—	—	—	—

Unit: ν (cm⁻¹), k ($\times 10^5$ dynes/cm)

$$\lambda_3 \lambda_4 = 10\pi^4 \nu_3^2 \nu_4^2 = \frac{2(4m_y + m_x)}{3m_x m_y} (k_1 k_2 - 8k_1 k' - 5k_2 k' - 8k^2) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \lambda_3 + \lambda_4 - \frac{4m_y + 3m_x}{3m_x} \lambda_1 - \frac{2(3m_x + 16m_y)}{3m_x} \lambda_2 \\ = -\frac{4(m_x + 4m_y)}{m_x m_y} k_1 \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 ν_i 는 관측된 진동수, λ_i 는 ν_i 에서의 파장, m_x 는 Si 또는 Al의 질량, m_y 는 산소의 질량이다. k_1 은 산소와 산소 사이의 결합강도 상수이며 k_2 는 산소와 Al 또는 Si 사이의 결합강도 상수로 k_2 가 더욱 중요한 의미를 가진다. k' 은 a/l 로 여기서 a 는 산소원자 사이의 반발력이며 l 은 TO_4 가 안정된 사면체를 이룰 때의 산소원자 사이의 거리이다.

Table 4에서는 X-type과 Y-type 제올라이트의 T-O 결합에서 T를 Si 또는 Al로 보았을 때 각각의 결합강도 상수의 값을 구하였다. X-type 및 Y-type 제올라이트 모두 탈알루미늄화에 따라 k_1 과 k_2 의 값이 증가함을 통하여 적외선 흡수띠가 높은 파수 영역으로 이동함을 알 수 있다. 또한 탈알루미늄화에 따른 k_1 및 k_2 의 증가폭이, Al-O보다 Si-O의 경우에서 더욱 크므로 Si의 불비가 증가할 때에 흡수띠가 높은 파수 쪽으로 이동하는 현상을 잘 설명할 수 있다. 교환된 이온의 종류가 동일할 때 X-type과 Y-type의 결합강도 상수를 비교해 보면 X-type이 더욱 큰 값을 보이므로 흡수띠가 높은 파수쪽에 잘 나타나는 현상을 관찰할 수 있다.

제올라이트의 종류가 같은 경우에는 Si-O와 Al-O의 k_2 값을 비교해 보면 Si-O 결합이 Al-O보다 2배 정도 강한 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 제올라이트의 구조를 TO_4 의 기본구조로 생각하고 CNDO/2법을 사용하여 Si-O와 Al-O의 결합차수를 구한 결과 [18]와 잘 일치함을 볼 수 있다. CNDO/2 계산에 의한 Si-O의 결합차수 값의 평균치는 0.652, Al-O의 결합차수값의 평균치는 0.325로서 Si-O의 결합차수값이 Al-O보다 약 2배 정도 높다. 이것은 Si-O 결합이 Al-O 결합보다 2배 정도 강한 결합력을 유지하고 있으며 Dennison의 식[12]에 의한 계산결과와 CNDO/2법에 의한 결과가 잘 일치함을 볼 수 있다.

4. 결 론

합성제올라이트 X-type, Y-type에 양이온을 교환

시킨 시료의 적외선 흡수스펙트럼, X선 회절분석, X선 형광분석을 통하여 제올라이트 골격 내의 알루미늄이 빠져 나옴에 따라 적외선 흡수띠의 높은 파수로의 이동과 결정구조 파괴현상을 관찰할 수 있었다. 또한 550-560 cm^{-1} 의 흡수띠의 세기와 결정성은 서로 비례하는 관계에 있으며 860-1300 cm^{-1} 의 적외선 흡수띠를 컴퓨터로 미분해한 결과는 3개의 흡수띠로 분리되었다. 1097-1190 cm^{-1} 의 흡수띠는 Si-O의 ν_3 로, 1000-1100 cm^{-1} 의 흡수띠는 Al-O의 ν_3 와 Si-O의 ν_1 이 중첩된 흡수띠로, 940-1050 cm^{-1} 의 흡수띠는 Al-O의 ν_1 흡수띠로 해석하였다. 600-840 cm^{-1} 의 흡수띠는 2개의 흡수띠로 분리되어 748-780 cm^{-1} 의 흡수띠는 Al-O의 ν_2 로, 680-730 cm^{-1} 의 흡수띠는 Si-O의 ν_2 로 해석하였다. 각 시료에 대한 결합강도 상수는 Y-type이 X-type보다 크게 나타났으며 탈알루미늄화가 진행됨에 따라 더욱 큰 값을 나타내었다. Dennison의 식에 의해 구한 결합강도 상수는 Si-O가 Al-O보다 2배 정도 큰 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. Kiselev, A.V. and Lygin, V.I.: "Infrared Spectra of Surface Compounds", John Wiley and Sons, N.Y. (1975).
2. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, N.Y. (1974).
3. Meier, W.M. and Olson, D.H.: "Atlas Zeolite Structure Types, Structure", Commission of the International Zeolites Association, Switzerland (1978).
4. Ward, T.W.: *ACS Monogra. Ser.*, **171**, 118 (1976).
5. Morrow, B.A. and Cody, I.A.: *J. Phys. Chem.*, **80**, 1998 (1976).
6. Flanigen, M.: *ACS Monogra. Ser.*, **171**, 81 (1976).
7. Zhdanov, et al.: *J. Phys. Chem.*, **38**, 1299 (1964).
8. Kiselev, A.V. and Lygin, V.I.: "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, London (1967).
9. Fuertig, M., et al.: *Ztg. Keram. Rundsc.*, **90**, 310 (1966).
10. Wright, A.C., Rupert, J.P., and Granquist, W.T.: *Am. Mineralogist*, **53**, 1293 (1968).
11. Flanigen, M., et al.: *Adv. Chem. Sci.*, **101**, 210 (1971).
12. Herzberg, G.: "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Company, N.Y. (1966).
13. Alpert, N.L., et al.: "IR, Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", 3rd Ed., Plenum Press,

- N.Y. (1970).
14. Henry, S.: *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 998 (1962).
 15. Pitha, J. and Schapper, R.N.: *Can. J. Chem.*, **44**, 3031 (1969).
 16. Sohn, J.R., Stephen, J., Decanio, and Lunsford, J.H.: *Zeolites*, **6**, 225 (1986).
 17. Borello, E., Adriano, Z., and Claudio, M.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 2938 (1966).
 18. Kim, J.T. and Kim, M.C.: in Press.