

TEM 직접가열 실험과 빔 조사 효과에 의한 Gibbsite의 상전이 과정에 관한 연구

김영만¹, 이영부¹, 이수정², 김윤중¹

¹ 한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부

² 연세대학교 지구시스템학과

1. 서론

gibbsite (γ -Al(OH)₃)는 α -alumina로의 상전이 과정 중에서 다양한 전이구조상을 산출한다. 각각의 중간상들은 특정한 온도 범위에서 존재를 하지만 그들의 출현 여부는 온도뿐만이 아니라 출발물질, 합성방법, 가열조건, 입자크기, 압력 및 불순물 효과 등에 따라 달라지게 되어 α -alumina 구조에 이르는 다양한 전이경로가 존재하게 된다 (Ingram-Jones VJ et al., 1996; Wefers K and Misra C., 1987). 재론할 필요가 없는 gibbsite 및 α -alumina의 산업적 가치뿐만 아니라 중간 전이상들($\chi, \kappa, \nu, \delta, \beta$ -alumina 등)도 그들의 높은 비표면적 및 표면에너지를 이용한 산업용 활성 촉매 및 흡착제로서 이용이 되고 있다. 이들 전이상들과 전이경로에 관한 연구는 매우 폭넓게 진행되어 왔으나, hydroxyl ion의 가열 중 탈수화 과정에 기여하는 여러 환경 변수들에 의해서 전이상의 출현이 달라지기 때문에 이들 전이상들의 구조, 탈수화 기구, 중간상들의 형성 순서에 관한 논란은 여전히 남아있다. 특히, gibbsite 구조 자체 및 탈수화 기구와 전이상의 구조 연구에 관한 전자현미경적 연구는 그 결과가 매우 미미하며 직접 가열실험에 의한 일련의 반응기구에 관한 연구는 거의 전무하다.

본 연구에서는 높은 결정성의 gibbsite에 관한 구조 해석을 출발로 하여 TEM 직접 가열 실험을 통하여 나타나는 저결정성 전이상의 출현에 따른 구조변화 해석을 시도하였다. 또한, gibbsite는 대표적으로 빔 damage에 민감한 물질이기 때문에 빔 조사에 의한 gibbsite 구조의 상변화 영향도 분석을 하였다.

2. 실험 방법

gibbsite 분말은 입자들의 응집 특성으로 인하여 미세한 입자들이 큰 입자들 표면에 달라붙게 되어 TEM 시편 제작시 분석에 장애를 주기 때문에 분리 분산 공정을 적용하여 분석에 적절한 gibbsite 입자들만을 분리하였다 (Kim YM et al., 2002, Unpublished

data). 고온 실험을 위해 분리된 입자는 C-hole Mo-grid위에 띄움으로서 TEM 시편으로 제작되었고 TEM 직접 가열실험 시 수반될 수 있는 주변기기의 손상 위험, TEM column의 진공도 저하, 시편과 시료 장착부 사이의 용접 위험성, 고온용 grid의 적절한 선택 등 제반적인 문제점들을 예방하고 실험을 수행하였다 (Kim YJ et al., 2001). 분석에 사용된 TEM은 에너지여과 기능을 갖는 Carl Zeiss의 EM 912 Omega이며 Gatan사의 single tilt-heating holder (Model 628)를 가열시료지지대로 사용하였다.

승온 속도는 10°C/min로 상온에서 900°C까지 가열하였으며 관찰온도에서 약 10분간의 holding time을 유지하고 관찰영역의 회절패턴을 기록하였다. 이때 시료 관찰에 의한 빔 damage 효과를 억제하기 위해 경험적으로 획득한 최소 빔 조사량을 적용하였다. gibbsite 분말의 빔 조사 효과를 분석하기 위하여 관찰영역에 일정한 빔 조사 강도를 유지하고 시간에 따른 상변화를 관찰하면서 가시적인 변화가 관찰되는 시점에서 최소 빔 조사량으로 회절패턴을 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

1) Gibbsite의 [001] 회절 패턴 분석

gibbsite의 결정구조는 monoclinic으로서 c축 방향으로 층상구조 배열을 이루고 있으며 {001} perfect 벽개 특성이 있기 때문에 분말시편에서는 주로 [001] 방향의 시편을 관찰할 수가 있다. 이들 분말 시편 관찰로 획득한 [001] 회절 패턴은 시료가 매우 얇고 깨끗하지 않는 한 대부분의 회절 점들이 복잡하게 형성되어 있고 고차 회절점들의 중첩과 분포가 분석을 곤란하게 한다. 일반적으로 전형적인 [001] 회절 패턴보다 복잡하게 패턴이 형성되는 이유는 미세 입자들의 동반 회절 중첩에 의한 회절점의 rotation 영향이 없을 경우, 임의의 두께를 갖고 c축으로 성장된 층상 구조가 <110> 방향의 축을 기준으로 180도 회전하였기 때문이다. 즉, 그림 1과 같이 층상구조의 c축 방향이 특정 두께에 이름에 따라 <110> 방향 축으로 180도 회전 적층됨으로서 c축 방향에 대해 twinning 적층구조가 형성된 것으로 볼 수 있다. 이것은 c축 방향에서 볼 때 형성되는 양이온 및 음이온의 hexagonal cell이 이상적인 구조를 갖고 있는 것이 아니라 변형된 pseudo hexagonal cell을 유지하고 있으므로 c축 방향의 성장은 내부 변형에너지의 증가를 야기하고 특정 두께에 이르면 이를 relaxation하기 위해 적층 순서를 바꾸기 때문으로 사료된다. 따라서, gibbsite 시편은 c축 방향이 서로 다른 sheet형태로 적층되어 있으며 개개층간의 변형에너지보다 twinning을 형성한 sheet면의 변형에너지가 크므로 벽개 시 이들이 우선적으로 파단이 될 것이며 상전이 시에 수반되는 dehydroxylation 과정이 이곳에서부터 우선적으로 일어날 것으로 사료되었다.

2) Gibbsite분말의 가열 실험

gibbsite 시편의 가열에 따라 일어나는 dehydroxylation 과정 중 수분의 75%가 빠져나가는 250℃ 미만의 저온 변화가 극히 두드러지고(Brindley GW et al., 1961), 250℃ ~ 800℃까지는 x-alumina 및 γ-alumina 외에 특별한 회절점은 관찰되지 않았으나 amorphous diffuse ring의 분포가 원형에서 hexagon형태로 바뀌게 된다. 약 2.8Å의 diffuse hexagon이 250℃에서 먼저 형성이 되고 1.4Å의 diffuse hexagon이 300℃이후부터 나타나며 800℃까지 그들의 강도가 점점 뚜렷해짐을 알 수 있다. 이것은 전이상들의 구조에서 공통적으로 나타나는 d-spacing으로서 O-O = O-OH spacing이 2.8Å을 유지하는 Al-O의 팔면체나 사면체 구조의 배열 변화가 전이구조의 형성에 중요한 역할을 한다는 것을 암시한다.

그림 2에서 보듯이 초기 gibbsite의 복잡한 회절 패턴이 승온됨에 따라 일관된 패턴을 형성하게 되는데 이는 앞 절에서 설명한 gibbsite sheet의 c축 방향으로의 twinning 적층에 따른 패턴형성이 중간상의 형성과 함께 β각이 90도가 되어 c축 방향이 정렬되기 때문이다. 승온에 따른 회절패턴 분석 결과, 전이상의 출현경로는 gibbsite (monoclinic) → x-alumina (hexagonal) → γ-alumina (cubic spinel) → δ-alumina(?) (orthohombic)이며 이들 상들은 승온 온도에 따라 amorphous diffuse scattering과 함께 공존 온도 범위를 형성하고 점진적이며 연속적인 변화과정을 거친다는 것을 알 수 있었다.

3) Gibbsite분말에 대한 빔 조사 효과

전형적인 층상 구조를 형성하는 kaolinite (Lee S et al., 1999)와 gibbsite (Kogure T., 1999) 등과 같은 광물들은 빔조사에 의한 radiolysis damage에 의해 상변화가 수반되므로 이에 대한 영향을 보고자 일정한 빔조사량 (illumination angle = 1 mrad)을 유지하고 시간에 따른 상변화 과정을 관찰하였다. 그림 3의 결과로부터, gibbsite는 빔조사 시간에 따라 gibbsite (monoclinic) → x-alumina (hexagonal) → γ-alumina (cubic spinel)로의 전이가 일어나며 이는 gibbsite의 직접 가열 실험에서 약 400~500℃까지 가열한 효과와 유사한 결과를 나타내었다. 빔 조사시간 1시간 이내에 이들 변화가 완료되며 1시간 이후부터 빔 조사시간의 증가에 따른 특별한 변화는 관찰 할 수 없었다. 또한, 빔의 강도는 전이 과정의 시간을 단축할 뿐 γ-alumina 이상의 상전이에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 실험적으로 관찰하였다. 이는 약 250℃ 근처에서 75%의 수분이 빠져나가는 전이 초기의 급격한 변화 과정과 상응한 것으로 사료되며(Brindley GW et al., 1961), γ-alumina 이후의 전이 구조의 형성에 따른 점진적인 dehydroxylation 과정은 비교적 높은 활성화에너지가 필요한 것으로 사료되었다.

References

1. Brindley GW, Choe JO, *The American Mineralogist* 46(7/8) : 771—785, 1961.
2. Ingram-Jones VJ, Slade RCT, Davies TW, *J Mater Chem* 6(1) : 73-79, 1996.
3. Kim YJ, Jeung JM, Lee YB, Lee SJ, Song JH, *Korean J Electron Microscopy* 31(4) : 315-323, 2001.
4. Kogure T, *J Am Ceram Soc* 82(3) : 716-720, 1999.
5. Lee S, Kim YJ, Lee HJ, Moon HS, *J Am Ceram Soc* 82(10) : 2841-2848, 1999.
6. Wefers K, Misra C, *Alcoa Technical Paper* (19) : 2-35, 1987.

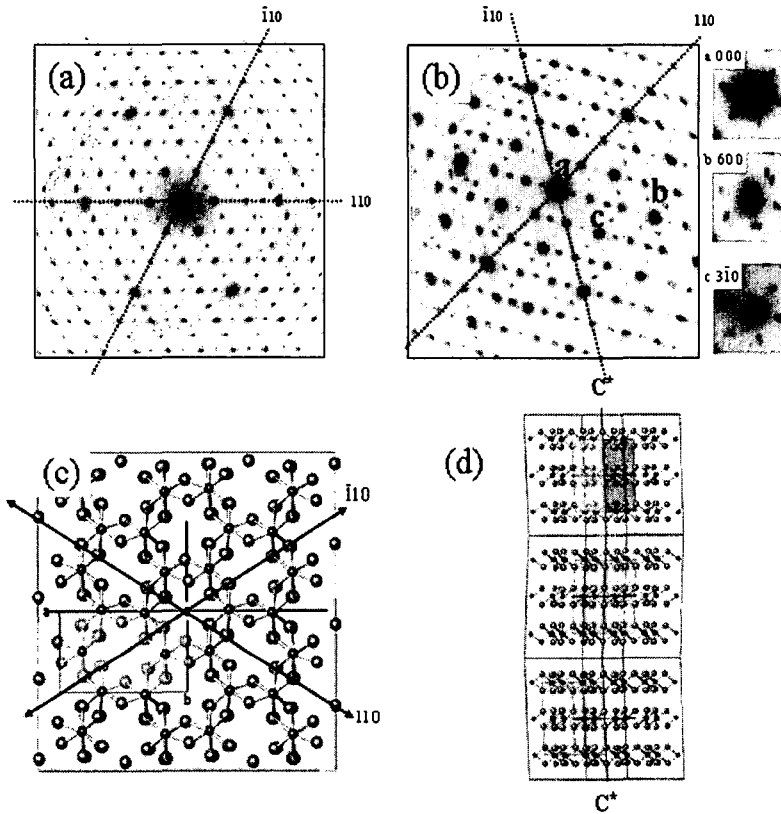


Fig. 1. [001] diffraction patterns((a) and (b)) and (c) [001] and (d) <110> atomic projection of gibbsite specimen.

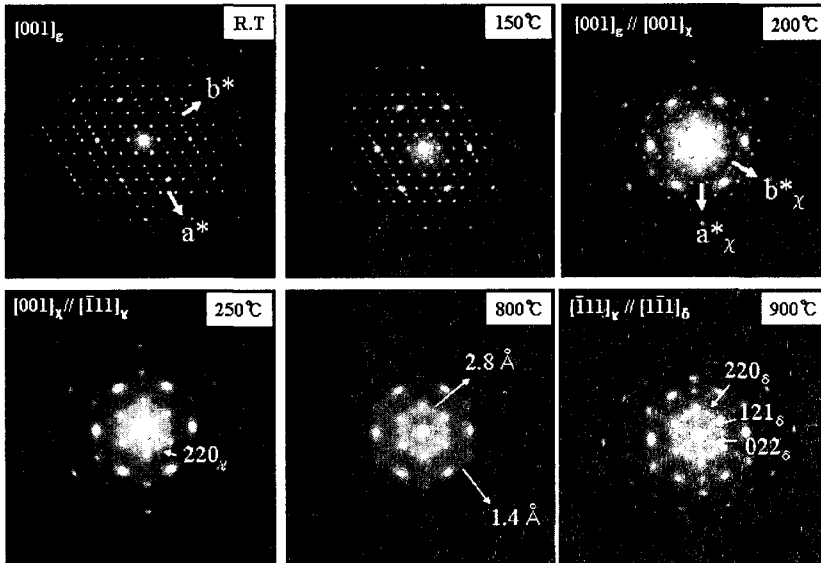


Fig. 2. Electron diffraction pattern development of [001] gibbsite in accordance with heating temperature increase.

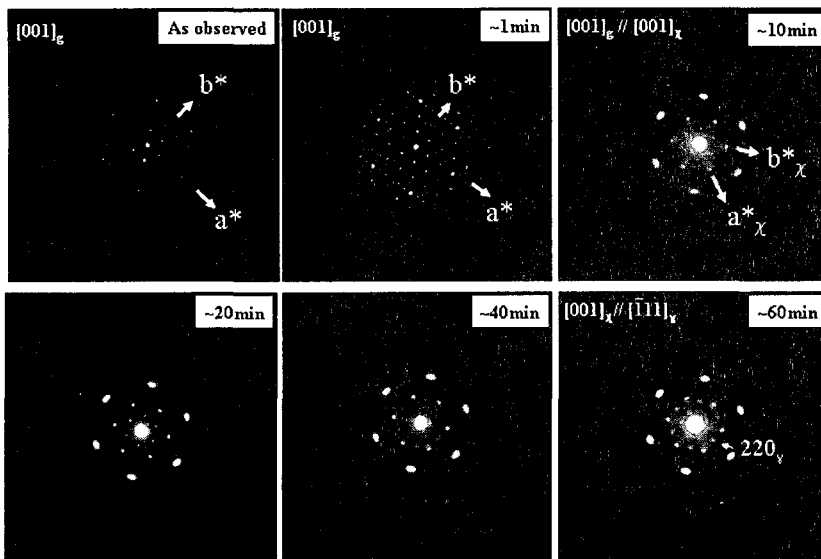


Fig. 3. Electron diffraction pattern variation of [001] gibbsite according to beam irradiation time.