

투과전자현미경에 의한 메타카올리나이트 및 메타딥카이트 구조 고찰

이수정¹, 김윤중², 문희수³, 서원선¹

¹요업기술원 신뢰성평가분석센터 (crystal@kicet.re.kr) ²한국기초과학지원연구원 전자현미경팀

³연세대학교 지구시스템학과

1. 서론

메타카올리나이트는 X-선회절분석, NMR 및 투과전자현미경 분석시 비정질적 특성 때문에 구조분석에 많은 어려움이 있어왔으나, 최근 c^* 축 방향의 주기성을 바탕으로 14Å의 변조구조 가능성이 보고된 바 있다[1]. 기존의 메타카올리나이트 구조모델에는 c^* 축 방향에서의 주기성과 침정석 구조상과 메타카올리나이트와의 결정학적 관계의 충분한 이해가 결여되어 있다[2-6]. 본 연구는 메타카올리나이트 구조에 관한 과거 연구결과들을 재고찰하고, 14Å의 저면간격이 나타나는 것으로 알려져 있는 메타딥카이트와의 비교를 통해, EFTEM 및 HRTEM 분석자료를 바탕으로 메타카올리나이트 구조의 단주기적 규칙성을 밝히고자 한다.

2. 본론

120kV 에너지여과 투과전자현미경(Model EM9120, Carl Zeiss, Inc., Germany)과 400kV 투과전자현미경(Model JEM 4010, Jeol Ltd., Japan)을 사용하였으며, 카올리나이트와 딥카이트는 450°C, 550°C, 630°C에서 가열한 후 ion-milling 및 ultramicrotome을 사용하여 단면시료를 가공하였다.

450°C에서 가열한 카올리나이트의 단면시료에서 14.2Å 및 그 이상의 저면간격 및 11.7Å, 10.5Å 등의 저면간격과 이의 high-order에 해당하는 additional intensity가 관찰되어, 탈수반응의 초기 OH⁻의 제거에 따른 다양한 주기성의 발달이 확인된다 (Fig. 1). 구조는 c 축 방향으로 붕괴되지 않고 d_{001} 은 6.97Å, d_{002} 는 3.49Å으로 감소된다. 550°C, 630°C 가열시료의 단면 명시야상에서 약 14Å에 해당되는 fringe가 수직으로 우세하게 나타난다. 400kV 투과전자현미경으로 관찰한 결과 550°C 가열시료는 전자빔에 노출된 후 쉽게 비정질화 되고, 630°C 가열시료의 경우 단시간의 전자빔 조사에 의해 물라이트로 상전이되어 가열온도에 따른 구조의 안정성에 큰 차이를 보였다. 한편, 550°C에서 가열한 딥카이트 단면 명시야상에서 13.1Å, 15.6Å 및 20.6Å 등에 해당하는 lattice fringe들이 확인되며 메타카올리나이트에 서와 마찬가지로 약 14Å에 해당하는 fringe가 가장 많이 분포하였다. 14Å의 회절강도는 탈수반응 진행에 따른 비어있는 팔면체판 양이온자리 분포의 대칭의 변화를 반영하는 것이다 (Fig. 2). 이상의 실험결과로 볼 때, c 축 방향의 주기성이 배제되어 있는 기존의 메타카올리나이트 구조 모델들은 수정이 필요하다. 이 외에 탈수반응 진행에 따른 lateral misfit의 변화, 메타카올리나이트가 침정석 구조상으로 상전이되는 것이 아니라 공존하는 별개의 구조인 점 등이 메타카올리나이트 구조 해석에 고려되어야 할 것으로 판단된다.

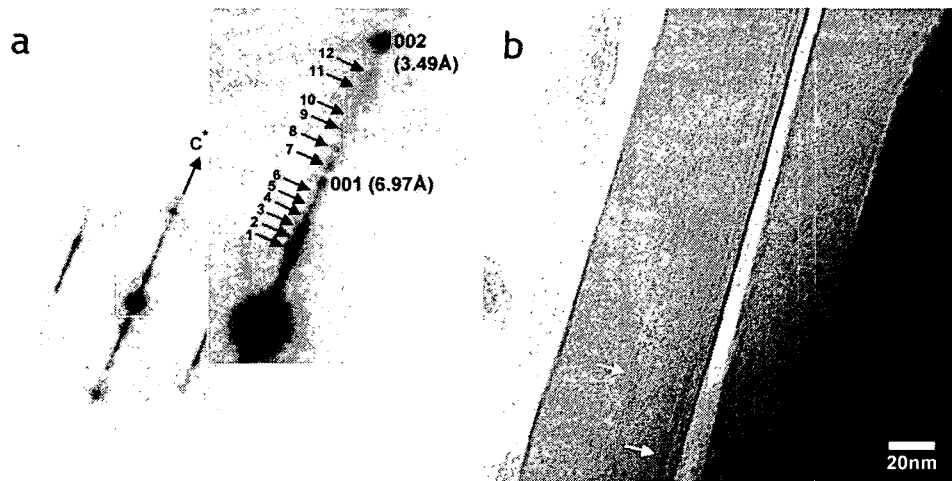


Figure 1. SAED pattern (a) of heat-treated kaolinite at 450°C and (b) its bright-field image. Additional reflection intensities are indicated by arrows in the inset, which is the enlargement of the part outlined by a solid rectangle(a). Fringes corresponding to the spacings represented by diffraction intensities are designated by arrows(b). The calculated d-spacings of diffraction intensities are as follows; 1=14.2Å, 2=11.7Å, 3=10.47Å, 4=9.04Å, 5=8.46Å, 6=7.51Å, 7=6.36Å, 8=5.86Å, 9=5.20Å, 10=4.85Å, 11=4.23Å, 12=3.98Å.

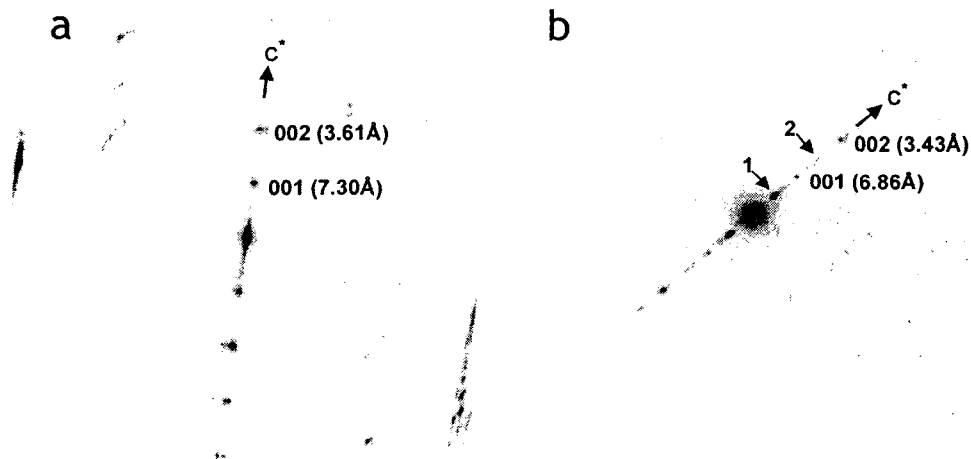


Figure. 2. SAED patterns of heat-treated dickite at 550°C. Thermal reaction progresses relatively slowly and only the high-order reflections lose intensities without additional intensity(a). Additional intensity next to the direct beam forms a diffraction spot instead of the elongated intensity. The d-spacings of diffraction spots 1 and 2 are 13.72 Å and 4.63Å, respectively(b).

3. 결론

투과전자현미경 분석 결과, 메타카올리나이트는 한 입자 내에 c축 방향으로 층상 구조가 유지되고 있는 부분이 존재하며, 탈수반응 초기 다양한 주기성이 발달된다. 550°C에서 가열한 카올리나이트와 디카이트 시료의 명시야상에서 약 14Å의 주기성이 수적으로 우세하며, 이는 탈수반응에 따른 음이온의 재배치뿐만 아니라, 비어있는 팔면체판 양이온자리 분포의 변화를 반영하는 것이다. 한편, 이온빔 밀링으로 가공한 단면시료에서만 층분리 (layer separation)가 나타나며, ultramicrotome으로 가공한 시료에서보다 전자빔 손상정도가 상대적으로 크게 나타났다. 상대적으로 구조수가 보다 많이 제거된 630°C 가열시료는 고전압 투과전자현미경 관찰 도중 물라이트로 상전이 되는 등 메타카올리나이트 구조가 쉽게 붕괴되어, 잔존하는 OH⁻가 메타카올리나이트 구조 지지에 중요함을 뒷받침한다.

4. 참고문헌

- Lee, S., Kim, Y.J. and Moon, H-S (2003) *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[1] 174-176.
Brindley, G.W. and nakahira, M. (1959) *J. Am. Ceram. Soc.*, 42[7] 314-318.
MacKenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H. and Gowden, M.E. (1985) *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[6] 293-297.
Rocha, J. and Klinowski, J. (1990) *Phys Chem Minerals*, 17, 179-186.
Gualtieri, A. and Bellotto, M. (1998) *Phys Chem Minerals*, 25, 442-452.
Lee, S., Kim, Y.J. and Moon, H-S (1999) *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[10] 2841-2848.