

캐올리나이트의 합성 및 광물학적 특성

Hydrothermal synthesis of kaolinite and its mineralogical properties

류경원(Kyoung Won Ryu) · 장영남(Young Nam Jang)* · 채수천(Soo Chun Chae)

*한국지질자원연구원(crystal@kigam.re.kr)

1. 서언

캐올리나이트의 합성은 Ewell 과 Insley (1935)에 의해 최초로 시작된 이래 자연에서의 캐올리나이트 결정화 과정을 재현 하기위한 연구가 다수 시도되어 왔다 (Nagy, 1995, Huertas et al., 1999). 캐올리나이트 합성에 대한 다양한 연구는 캐올리나이트의 반응기구에 대한 보다 나은 이해를 가능하게 하였으나, 겔로부터 캐올리나이트의 합성반응기구 (비정질 물질이 용액으로부터 침전되거나 혹은 결정화 과정), 반응 역학 그리고 수용액의 화학적 성질 (solution chemistry) 등에 대해서 부분적으로 규명 되었을 뿐이다 (Fialips, 2000, Satokawa et al., 1994, Huertas, 1999).

따라서 본 연구에서는 비정질 알루미늄과 실리카 겔을 사용하여 pH를 2로 고정하고 반응 시간에 따라 캐올리나이트를 열수 합성하여 합성물질에 대한 물리 화학적 특성을 분석함으로써 캐올리나이트의 합성 메카니즘을 규명하고자 하였다.

2. 연구방법 및 출발물질

캐올리나이트를 수열조건에서 합성하기 위하여 고온고압 반응용기 (autoclave)를 사용하였다. 사용된 반응장치는 'cold-seal' 타입의 반응기로서 고온고압의 조건하에서도 반응물질이 원활히 그리고 연속적으로 혼합되도록 일정한 속도로 교반하였다.

실리카 겔(silica gel, Merck, Germany)과 비정질 $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich, 50~55% Al_2O_3)가 캐올리나이트의 합성을 위한 출발물질로서 사용되었으며 pH 조절을 위해 HCl과 KOH (東洋化學, extra pure)가 사용되었다.

합성된 결과물은 XRD (Analytical X-ray B.V. X' pert Phillips), ^{29}Si 와 ^{27}Al 의 MAS/NMR (DSX bruker), FT-IR, FE-SEM(S-4700, Hitachi), TEM(EM912 Ω , Carl Zeiss)을 사용하여 특성 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. X선회절분석

화학조성 $Al_2O_3/SiO_2=1$, 반응온도 250 $^{\circ}C$, 반응용액의 pH 2등의 실험조건은 고정시키고 반응시간만을 2~36hr까지 변화시켰다. 반응압력은 반응온도와 충전율 (80%)에 의해 자동으로 생성되는 압력으로 약 40kg/cm²이었다.

XRD 분석결과, 2시간 동안 수열 합성한 결과 출발물질로 첨가된 비정질 $Al(OH)_3$ 가 보에마이트(boehmite, $AlOOH$)를 우선적으로 형성하고 부산물로 H_2O 을 방출하는 반응이 진행되지만 실리카 겔은 반응에 참여하지 못하고 비정질형태로 잔존하는 것으로 판단되었다. 합성시간을 5시간으로 증가시킨 경우, 14.5 $^{\circ}$ 와 28.2 $^{\circ}$ 2 θ (Cuka)의 보에마이트 피크는 거의 소멸되어 비정질형태로 관찰되었으며, 38.3 $^{\circ}$ 와 48.9 $^{\circ}$ 2 θ (Cuka)의 보에마이트 피크는 다소 낮고 넓

은 형태로 관찰되었다. 캐올리나이트는 열수 합성 10시간 후 생성되기 시작하여, 반응시간 15시간 이후에 비교적 결정도가 양호한 캐올리나이트가 합성되었다. 또한 불순물로 보에마이트와 비정질 물질(amorphous phase)이 소량 존재하였다.

3-2. ^{29}Si 와 ^{27}Al 의 MAS/NMR 스펙트럼 결과

합성 캐올리나이트와 자연산 (georgia 산) ^{29}Si 와 ^{27}Al 의 MAS/NMR 스펙트럼 결과, 합성 캐올리나이트의 ^{27}Al -MAS/NMR 스펙트럼은 1.59ppm에서 날카로운 단일 선으로 관찰되어 알루미늄원자가 전형적인 6배위 산소결합을 이루고 있는 것으로 확인되었다. 한편 조지아산 캐올리나이트는 1.086 ppm에서 관찰되었다. 또한 합성 캐올리나이트의 ^{29}Si -MAS/NMR 스펙트럼은 -91.35ppm에서 관찰되었는데 이러한 화학적 이동은 전형적인 Q₃시스템 (3 siloxy Si-O-Si bridges per tetrahedral Si atom)을 지시한다. 조지아산 캐올리나이트는 91.36ppm에서 관찰되어 합성 캐올리나이트와 거의 유사한 결과가 관찰되었다.

3-3. FT-IR 분석 결과

합성된 캐올리나이트의 적외선 흡광분석 결과, 합성 캐올리나이트의 수산기에 의한 신축진동 밴드 (OH hydroxyl stretching band)가 3696cm^{-1} , 3670cm^{-1} , 3653cm^{-1} 및 3620cm^{-1} 에서 관찰되었다. 자연산 캐올리나이트의 경우 3695cm^{-1} , 3670cm^{-1} , 3650cm^{-1} 및 3620cm^{-1} 에서 관찰되는데(류경원 등 2008), 3670cm^{-1} , 3650cm^{-1} 의 작은 피크 분리는 캐올리나이트의 질서도를 나타내는 기준이 된다 (문희수, 1996). 따라서 합성 캐올리나이트의 수산기에 의한 신축진동이 자연산과 유사한 결과를 보이며, 3653cm^{-1} 와 3670cm^{-1} 에서 하나의 넓은 피크로 변위되지 않고 작은 두개의 피크로 분리되어 나타나므로, 비교적 질서도가 우수한 캐올리나이트가 합성된 것으로 판단된다. 또한 낮은 진동수의 경우 1103, 1037, 1011 cm^{-1} 에서 Si-O 신축진동 (in-plane Si-O vibration)이, 940, 915 cm^{-1} 에서 Al-OH 결정 내부와 표면의 (OH)진동과 관계된 특징적인 흡수띠가 관찰되었다. 캐올리나이트의 구조에서 깃사이트형 층진동 (gibbsite-like layers of kaolinite)으로 인한 흡수띠가 786, 756, 699 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, 캐올리나이트에서의 Si-O-Al 골격진동 (Si-O-Al skeletal vibration)은 543, 474, 434 cm^{-1} 에서 확인되었다.

3-4. FE-SEM, TEM 분석 결과

합성 캐올리나이트에 대한 형태분석을 위해 실시한 SEM 분석결과, 2시간 동안 합성한 시료는 50nm-100nm 크기를 갖고 있는 둥글거나 긴 막대형태가 관찰되었으며, 5시간 동안 수열 합성한 시료의 경우 외형의 변화는 거의 없으나 크기가 10nm-50nm 정도로 오히려 감소하였다. 반응시간을 10시간으로 증가시켜 합성한 경우 굴곡된 판상형태인 플레이크 (flake) 형태의 캐올리나이트가 관찰되었다. 그러나 둥근 막대모양의 비정질 혹은 알루미늄 실리케이트들로 판단되는 다량의 물질들이 반응에 참여하지 못하고 잔존되어 있었다 (Fig. 4c). 반응시간을 15시간으로 증가시킨 경우 둥근 막대모양의 물질들은 다량 감소하였으나 굴곡된 판상형의 캐올리나이트가 주로 관찰되었으므로 합성 캐올리나이트의 질서도가 상당히 낮은 것을 시사하였다. 수열합성시간이 36시간인 시료는 외형상 완전한 육각형(pseudo hexagonal)의 판상형태를 이루지 못하는 캐올리나이트가 합성되었으나, 반응시간의 증가가 캐올리나이트의 결정도를 증가시키는 중요한 요인으로 작용한 것으로 판단되었다.

TEM 분석결과, SEM 분석결과와 거의 유사한 결과가 관찰되었으나 잘 발달된 육각판상

의 캐올리나이트가 확인되었으며, (001)면에 전자빔이 수직으로 조사되는 경우 전형적인 육방 망상의 전자회절도형이 관찰되었다.

2시간 수열합성한 시료의 TEM 분석결과 막대형(혹은 침상)과 작고 둥근 형태의 상이 관찰되었다. 반응시간을 5시간으로 증가시킨 결과 형태의 변화는 관찰되지 않았다. 반응시간을 10시간으로 증가시킨 경우 비정질 실리카가 감소하고 막대형의 캐올리나이트가 다량 합성되었으며, 전자회절 분석결과 전형적인 캐올리나이트의 육방 망상이 관찰되었다. 반응시간 15시간인 경우 (001)면의 크기가 커지면서 외형이 불분명한 판상체가 형성되었으나, 반응 36시간 합성한 캐올리나이트는 육각 판상의 외형이 관찰되었다.

참고문헌

- 류경원, 장영남, 배인국, 서용재 (2008) pH에 따른 캐올리나이트 합성과 특성 분석, 자원환경지질, 41, 165-172.
- 문희수 (1996) 점토광물학
- Ewell, R.H. and Insley, H. (1935) Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite, and nontronite. *J Res. Nat. Bur. Stand.* 15, 173-186.
- Nagy, K.L.(1995) Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. 173-233 in: *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* (A.F. White and S.L. Brantley, editors). *Reviews in Mineralogy*, 31. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F. and Linares, J. (1999) Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chemical Geology*, 156, 171-190.
- Fialips, C.I., Petit, S., Decarreau, A., and Beaufore, D. (2000) Influence of synthesis pH on kaolinite "crystallinity" and surface properties. *Clay Minerals* (2004) 39, 423-431.
- Satokawa, S., Osaki, Y., Samejima, S., Miyawaki, R., Tomura, S., Shibasaki, Y., and Sugahara, Y. (1994) Effects of the structure of silica-alumina gel on the hydrothermal synthesis of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 42, 288-297.