

에너지여과 투과전자현미경을 이용한 카올리나이트의 탈수반응 연구

An Investigation of the Dehydroxylation of Kaolinite Using Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy

이수정 (Sujeong Lee)* · 김윤중 (Youn Joong Kim)** · 문희수 (Hi-Soo Moon)*

*연세대학교 지구시스템학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

**기초과학지원연구소 중앙분석기기부

(Division of Analysis and Measurement, Korea Basic Science Institute, Taejon 305-600, Korea)

요약 : 카올리나이트의 탈수반응을 에너지여과 투과전자현미경으로, c^* 방향과 c^* 에 수직인 방향에서 연구하였다. 메타카올리나이트의 X-선회절패턴은 (02,11)대 ($20\sim 24^\circ 2\theta$)를 포함하는 넓은 배경 강도로만 나타나고, 전자회절도형에서는 세 개의 환도형 (반경으로부터 계산한 면간 거리 : 3.28~4.40 Å ((02,11)대 회절점 부근), 2.41~2.45 Å ((20,13)대 회절점 부근), 1.16~1.23 Å ((08,44)대 회절점 부근))과 (02,11) 및 (20,13)대 회절점들만 관찰되었다. 이는 a^* 축 및 b^* 축 방향에서의 단 범위 질서의 존재를 나타낸다. 한편 (001)면의 면간 거리는 약 6.86 Å으로 감소하였고, c^* 축을 따라 추가적으로 약 14.2 Å의 주기성을 보이는 변조 구조로 나타났다. 이러한 변조 구조는 비어있는 팔면 체판 양이온 자리의 적층위치가 달라져 두 층 이상의 단위가 반복되는 도메인의 생성에 의한 것임을 제안한다.

ABSTRACT : The dehydroxylation of kaolinite was investigated in detail by means of energy-filtering transmission electron microscope with both orientations parallel and perpendicular to c^* . The dehydroxylation could be characterized by the broad background including (02,11) band ($20\sim 24^\circ 2\theta$) on X-ray diffraction and by the three halo rings (d-spacing : 3.28~4.40 Å (near (02,11) band), 2.41~2.45 Å (near (20,13) band), 1.16~1.23 Å (near (08,44) band)), and (02,11) and (20,13) spots on electron diffraction. These indicate existence of a short-range order along the a^* and b^* axes. Interplanar spacing of (001) is reduced to about 6.86 Å and the sharp additional intensity maximum of about 14.2 Å reveals that metakaolinite has a modulated structure along c^* axis. It is proposed that the modulated structure is attributed to the domains consisting of more than two-layers due to the changes of positions of the vacant octahedral sites in successive layers.

서 언

카올리나이트는 500~600°C에서 팔면체판의 음

이온 중에서 수산기가 흡열반응으로 일부 제거된 후 메타카올리나이트로 된다. 이러한 탈수반응은 양자이동 (proton transfer)으로 2개의 (OH)⁻가

반응, O^{2-} 을 남기고 하나의 물분자로 결합하여 빠져나가는 것으로 받아들여지고 있다 (Pampuch, 1971; Maiti and Freund, 1981; Brindley and Lemaitre, 1987).

메타카올리나이트의 구조는 Tscheischwili et al. (1939), Brindley and Nakahira (1959), Pampuch (1965)와 MacKenzie et al. (1985) 등에 의해 제안된 바 있으나, X-선회절분석에서는 비정질로 회절선이 전혀 나타나지 않고, 메타카올리나이트의 구성이온들 (Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-})이 모두 10개의 전자를 갖는다는 점에서 구조 해석의 어려움이 있어왔다. 메타카올리나이트의 비정질적 특성은 높은 배경강도나 시그널의 넓어짐을 유발하여 투과전자현미경과 핵자기공명분광기 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)의 효용마저도 제한하는 원인이 되어왔다 (Meinhold et al., 1985; Lambert et al., 1989; Rocha and Klinowski, 1990; Rocha et al., 1991).

본 연구에서는 메타카올리나이트의 비정질적 특성에 의한 효과를 최소화할 수 있는 에너지여과 투과전자현미경 (Energy-Filtering Transmission Electron Microscope)을 사용하여, 판상의 카올리나이트를 c^* 방향과 이에 수직인 방향에서 관찰하고자 한다. 이는 저면 간격의 변화에 관한 직접적인 정보를 제공하여 메타카올리나이트 구조의 이해를 크게 도울 것이다.

실험 방법

실험에 사용한 카올리나이트의 결정도, 화학성분, 열적 특성은 이수정 외 (1998)에서 자세히 기재하였다. 시차열분석 곡선에서 나타난 반응온도를 토대로 하여 전기로에서 400°C (탈수반응 전), 500°C, 630°C (탈수반응 후)에서 승온속도 10°C/분으로 3시간 가열하였으며, X-선회절분석기 (XRD: MAC Science사, 모델 MXP18A Rint-2500)와 투과전자현미경(EF-TEM: Carl Zeiss사, 모델 EM912Q)으로 관찰하였다. 투과전자현미경 관찰을 위하여 X-선회절분석에 이용된 동일한 판상의 분말시료를 초음파세척기로 분산시켜 탄

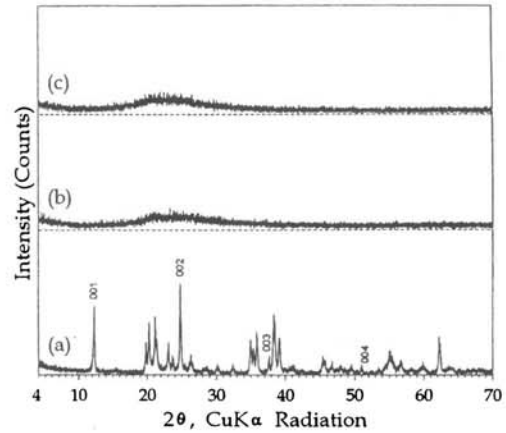


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of kaolinites heated at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 630°C for three hours.

소 막이 입혀진 구리 홀리그리드 (holey grid) 위에 놓아 준비하였다. 카올리나이트 분말시료는 정벽이 판상이므로 c^* 에 수직인 방향에서의 관찰을 위하여는 특별한 시료준비 작업이 필요하였다. 시료를 먼저 에탄올에서 초음파세척기로 충분히 분산시킨 뒤 에폭시 수지 (Struers사, Caldofix resin)와 혼합하여 벽개면이 나란하게 놓이면서 동시에 입자 사이마다 수지가 빈틈없이 스며들도록 원심 분리하였다 (정종만 외, 1999). 수지가 경화된 다음 벽개면에 수직이 되도록 잘라 연마하고 이온밀링 후 탄소 코팅하여 관찰하였다.

결과 및 토의

탈수반응 과정

Fig. 1은 카올리나이트의 X-선회절분석 결과이다. 400°C에서 가열한 시료는 001 회절선의 회절강도가 hkl 회절선에 비해 상대적으로 크게 감소되었는데 이는 결합력이 상대적으로 약한 c 축 방향을 따라 변화가 우선적으로 일어나고 있음을 보여주는 것이다 (Fig. 1(a)). 500°C에서는 회절선이 거의 사라져 비정질의 특성을 보였으며 (Fig. 1(b)), 630°C에서 가열한 시료는 (02,11)대를 포함하는

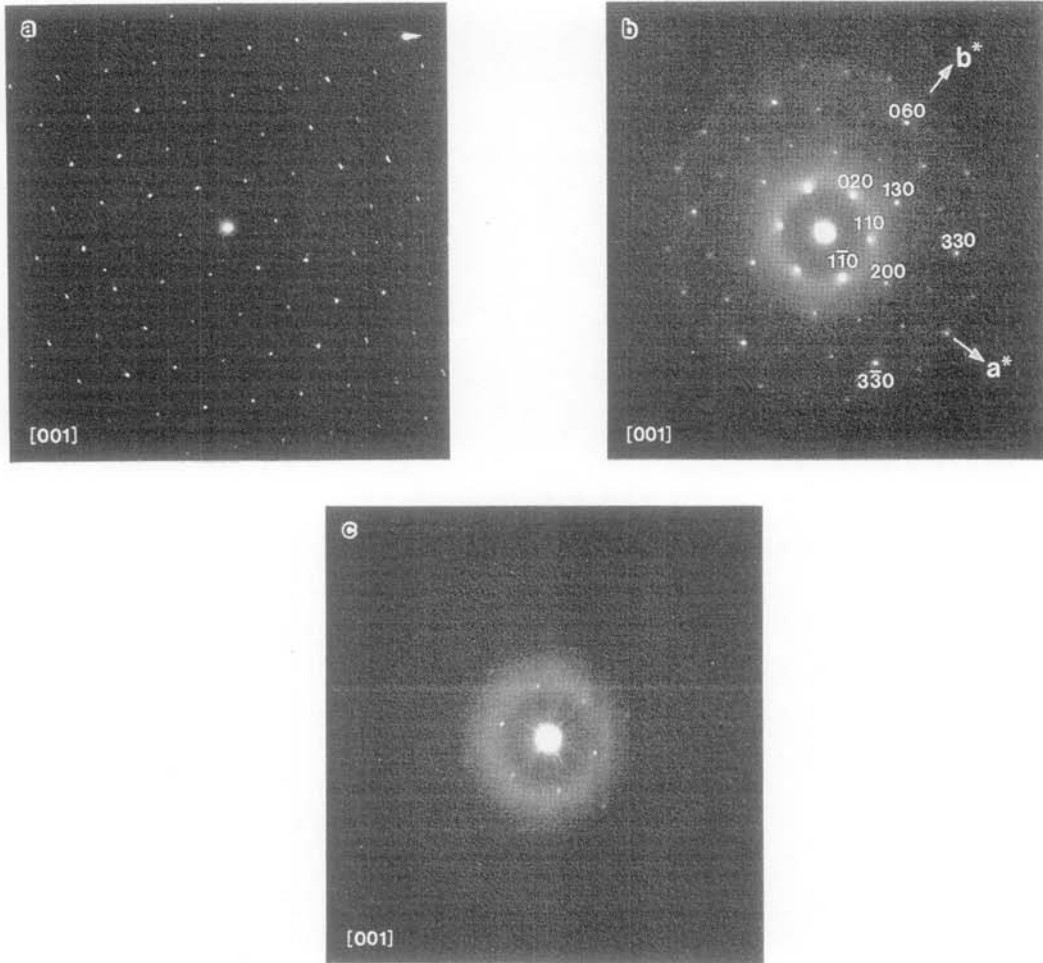


Fig. 2. Selected area electron diffraction patterns of kaolinites heated at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 630°C for three hours. The projected zone axis is perpendicular to [001].

2θ 범위에서 넓은 배경강도만을 나타낼 뿐 회절선은 전혀 관찰되지 않았다 (Fig. 1(c)). 이는 메타 카올리나이트에 대한 기존의 X-선회절분석 결과와 일치한다.

각 온도별 시료의 전자회절도형에서 측정하여 계산한 면간 거리와 γ^* 는 Table 1과 같다. 정대축이 c^* 에 수직인 방향에서의 전자회절도형은 Fig. 2에, c^* 에 평행한 방향에서의 전자회절도형은 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서 퍼져보이던 회절점 (이수정 외, 1998, Fig. 5(a); Fig. 2(a))은 400°C 가열시료에서 회절강도와 퍼짐 정도가 모두 감소하

면서(Fig. 2(a); Fig. 3(b)) 격자는 팽창하였다 (Table 1). 알려진 대로 카올리나이트에서는 적층 부정이 빈번한데, 결함 (defect)의 존재는 전자회절도형에서 스트릭 (streak)으로 나타나거나 혹은 회절점을 퍼져 보이게 한다. 400°C 가열시료는 c^* 방향과 수직인 방향에서 모두 회절강도는 약해지지만 퍼져보이지 않고 훨씬 또렷해짐을 볼 수 있다. 일반적으로 결함은 계의 에너지를 증가시키므로 계는 자발적으로 결함이 감소되는 방향으로 변화한다 (Jena and Chaturvedi, 1992). Fig. 2(a)와 Fig. 3(b)는 격자의 팽창과 함께 결정구조내 결함

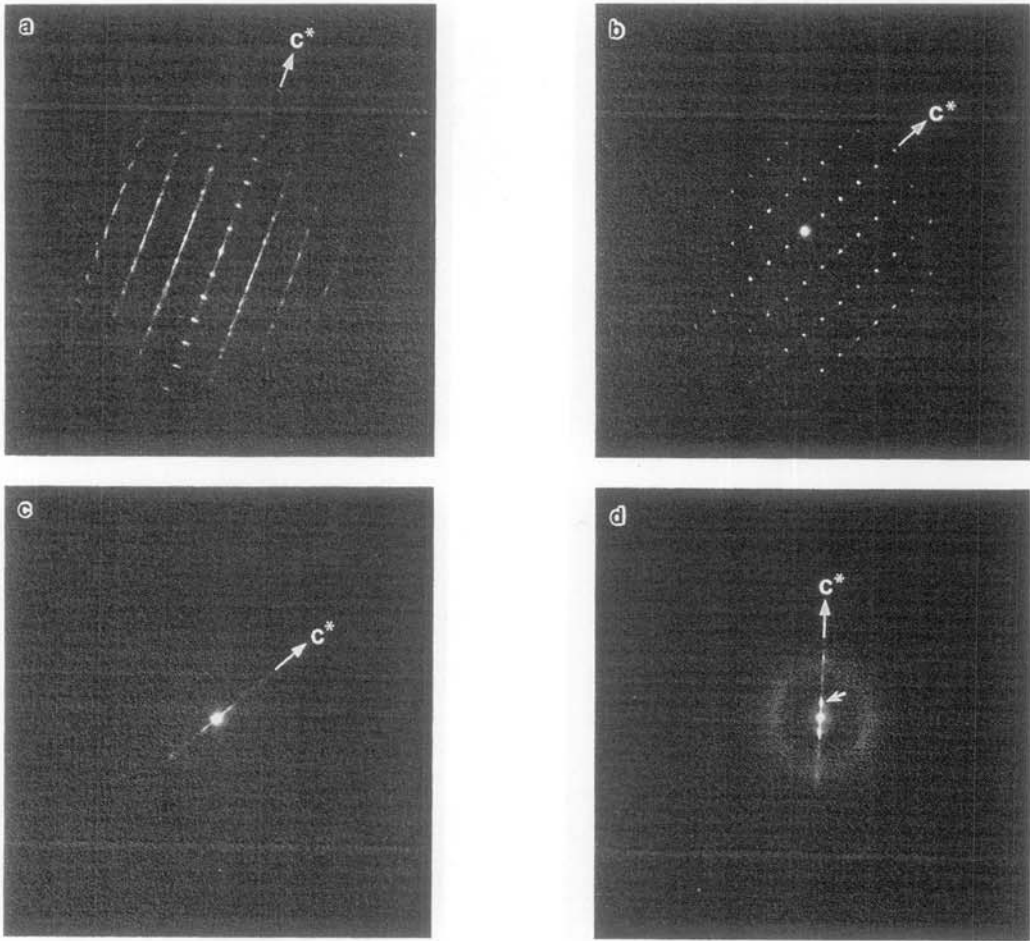


Fig. 3. Selected area electron diffraction patterns with the orientation parallel to [001] : (a) kaolinite and heat-treated kaolinites at (b) 400°C, (c) 500°C, and (d) 630°C.

이 감소하였음을 보여주고 있다.

탈수반응이 진행 중인 500°C에서는 (02.11)대에 강한 환도형 (halo ring) (반경으로부터 계산한 면간 거리: 3.28~4.40 Å)과 (20.13)대를 포함하는 두 번째의 환도형 (반경으로부터 계산한 면간 거리: 2.41~2.45 Å). 매우 약한 세 번째의 환도형 (반경으로부터 계산한 면간 거리: 1.16~1.23 Å)이 새로이 생성되었고, 세 번째 환도형 바깥쪽에 있던 고차 회절점 ((08.44)대부터)은 소멸되었다 (Fig. 2(b)). 면간 거리는 다시 감소하였으며 (Table 1). c^* 에 수직인 방향에서의 전자회절도형은 매우 특징적인데, c^* 에 생성된 강한 스트릭을

따라 면간 거리가 감소된 (001)면의 회절점이 뚜렷이 남아있으며 투과빔과 001 회절점 사이에 회절강도가 새로이 추가되는 부분이 관찰되었다 (Fig. 3(c)). 이러한 회절도형은 변조 구조 (modulated structure)에 해당하는 것으로서, 2차 상전이 (second order transformation), 즉 연속적인 상전이 과정에서 흔히 수반되는 현상이다 (Desmond and McConnell, 1992). 500°C 가열 시료에서 또 하나의 특징적인 현상은 (20.13)대 바깥쪽의 고차회절점들의 회절강도가 약해지는 반면 (06.33)대 회절점들의 강도는 상대적으로 강하게 남아 있다는 점이다 (Fig. 2(b)). 일반적으로 카

Table 1. Interplanar spacings and γ^* which were measured and calculated from electron diffraction patterns.

	RT	400°C	500°C	630°C
d_{100} (Å)	4.94	5.19	5.11	4.84
d_{010} (Å)	8.70	8.96	8.91	8.89
d_{001} (Å)	7.05	7.22	6.98	6.86
γ^* (°)	90.5	90.5	89.5	$\cong 90$

올리나이트에 구조적 결합이 있게 되면 $k \neq 3n$ 인 밀러지수를 갖는 회절선들의 강도는 약해지는 것으로 알려져 있다 (Bailey, 1993). 이는 물론 상온에서의 카올리나이트 구조에 해당하는 것이나, Fig. 2(b)에서 보듯이 500°C 가열시료의 [001]회절도형은 가육방대칭을 여전히 유지하고 있고, 어느 범위 내에서는 그 규칙성을 그대로 유지하고 있다고 볼 수 있다. $k = 3n$ 인 (130), (060), (330)면들의 회절강도가 상대적으로 강하게 남아 있는 것은, 층간의 (OH)⁻가 빠져나가 구조가 교란되면서 적층방식에 변화가 일어난 것으로 해석할 수 있다.

탈수반응이 완료된 630°C 가열시료에서는 두 번째 환도형 바깥에 있던 회절점은 모두 소멸되고 (02,11)대와 (20,13)대의 회절점만 남아 있다 (Fig. 2(c)). 환도형은 넓고 반점 (speckle)이 나타나지 않는 점으로 볼 때 나노결정질 (nanocrystalline)이라기 보다는 비정질 (amorphous)에 의한 회절결과임을 알 수 있다. c^* 에 수직인 방향에서도 역시 고차회절점은 모두 사라지고, 변조구조에 의한 회절점이 뚜렷하게 나타났다 (Fig. 3(d)).

메타카올리나이트 - 변조 구조

Fig. 3(d)에서 회절강도의 최대점 (화살표로 표시)으로부터 계산한 면간 거리는 약 14.2 Å이었으며, 이는 c^* 를 따라 어느 정도의 주기성이 존재하는 변조 구조임을 의미한다. 이 14 Å의 회절선은 메타디카이트와 메타나크라이트의 X-선회절분석에서 보고된 바 있으나 메타카올리나이트에서는 나타나지 않는 것으로 알려져 왔다 (Hill, 1955;

Brindley and Wan, 1978; Gomes and Worrall, 1979; Suitch, 1986). 또한 탈수반응 후 (001)면의 면간 거리는 약 6.86 Å으로 감소하였으며, (002)면의 면간 거리도 약 3.4 Å으로 나타나서, (OH)⁻가 제거된 부분도 여전히 층상구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 층상구조는 좁은 범위 내에서만 유지될 것이고, 비정질의 매트릭스에 이러한 결정구조를 유지하는 부분들이 마치 석출물 (precipitate)처럼 존재하는 형태일 것이다. 이 결정질은 흡열반응이 끝난 후 (OH)⁻가 완전히 제거된 부분과 아직 남아있는 부분까지 분포되어 있으며, 이는 탈수반응이 구조 전체에 걸쳐 불균질하게 진행됨을 의미한다. Hill (1955)은 그의 흥미로운 실험에서, 디카이트를 700°C에서 가열한 후 다시 증기로 포화시켜 14 Å의 회절선을 관찰하고, 이 14 Å의 회절선이 b축 방향으로 $\pm b/6$ 만큼 번갈아 이동된 카올리나이트의 단위구조가 c축방향으로 더해져 나타나는 것으로 해석하였다. 이 실험은, 메타카올린의 구조에 (OH)⁻가 남아 있다는 점과 메타카올리나이트에서 관찰되는 약 14 Å의 회절점, 그리고 저자들이 메타디카이트 (630°C에서 3시간 가열)에서 동일한 14 Å의 전자회절도형을 얻은 점 등과 연관지어 볼 때, 메타카올리나이트 구조 내에 잔존하는 (OH)⁻가 카올리나이트 구조를 지탱하여 비정질인 매트릭스와 상반되는 결정질 부분의 일부를 이루고 있음을 뒷받침하는 것이다.

메타카올리나이트의 회절도형에서 또 한가지의 특징은 γ^* 의 변화이다. Table 1에서 알 수 있듯이, γ^* 는 거의 90도에 가까워진다. 한편 Fig. 4(a)와 (b)는 각각 카올리나이트와, 630°C에서 가열한 메타카올리나이트이다. 카올리나이트에서 관찰되었던 스트레인 (strain)이 메타카올리나이트에서는 현저히 줄어들었음을 알 수 있다. 알려진 대로 카올리나이트는 결합하는 팔면체판과 사면체판의 크기가 달라 구조적으로 변형되어 서로 결합하는데, γ^* 가 90°에 가까워지고, 스트레인이 감소되었다는 사실은 탈수반응으로 약한 결합이 끊기고 재배열되면서 구조 전체로 볼 때 스트레인을 감소시키는 결과를 초래했을 것으로 추측해 볼 수 있

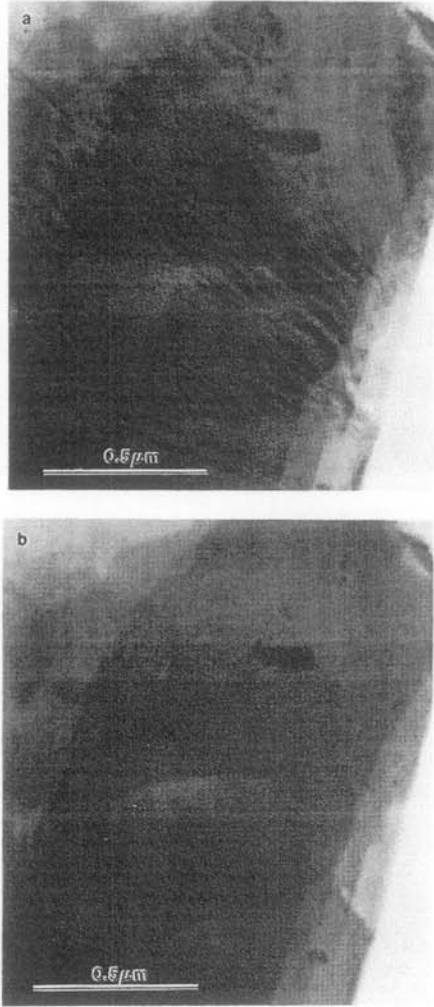


Fig. 4. Bright field images of kaolinite at (a) room temperature and (b) heat-treated kaolinite at 630°C.

다. 이는 Al 팔면체판뿐만 아니라 Si 사면체판에도 변화를 일으켰을 것이며 이는 메타카올리나이트의 ^{29}Si 핵자기공명분광 분석결과에서 Si의 화학이동 (chemical shift)의 변화를 보고한 기존의 연구결과에서도 확인할 수 있다 (MacKenzie et al., 1985; Meinhold et al., 1985; Watanabe et al., 1987; Sanz et al., 1988; Rocha and Klinowski, 1990).

여기서 메타카올리나이트의 모체인 카올리나이트의 구조, 특히 적층부정에 대해 살펴볼 필요가 있다. Fig. 5는 연속된 2개층에서 가능한 비어 있

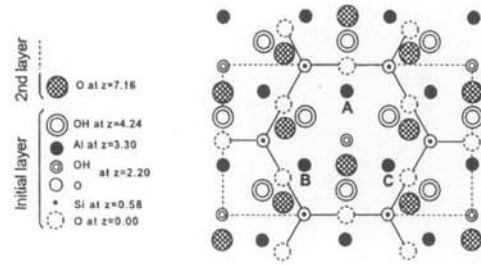


Fig. 5. Projection of the kaolinite layer on (001). Second layer is shifted by possible octahedral cation sites are labeled, A, B, C (Bailey, 1963).

는 팔면체판 양이온 자리의 위치, A, B, C를 나타낸 것이다. 카올리나이트에서는 B 혹은 C자리가, 덕카이트에서는 B와 C가 번갈아 비어있게 된다. 카올리나이트의 적층부정은 연이어 쌓이는 층의 $\pm b/3$ 만큼의 이동 (Plançon and Tchoubar, 1975), $\pm 2\pi/3$ 의 회전 (Plançon and Tchoubar, 1976) 또는 비어 있는 Al자리의 위치가 바뀌는 것 (Plançon and Tchoubar, 1977)으로 설명되어 왔다. 그러나 이 모델들은 적층결합의 차이에 따른 카올리나이트의 X-선회절패턴, 특히 (02,11)대의 변화를 만족스럽게 재현하지는 못하였다. Bookin et al. (1989)은 서로 대장상 (enantiomorphs) 인 두 층의 적층을 제안하였으며, 구조 전체의 정전기적 에너지는 약간의 변화만이 있음을 증명하였다. 최근에 Artioli et al. (1995)은 카올리나이트의 적층부정으로 제안된 모델들의 컴퓨터 모사를 통해 Bookin et al. (1989)의 모델이, 결정도의 영향을 가장 많이 받는 (02,11)대의 회절선들을 가장 가깝게 재현할 수 있음을 보이고, 대장상을 포함하는 4개층의 적층모델을 제안하였다. Artioli et al. (1995)의 모델은 카올리나이트의 X-선회절패턴에 가장 가깝게 재현되고, 정전기적 에너지 면에서도 안정적이다. 더욱이 B-대장상과 C-대장상 층의 적층은 "단사정계"의 대칭을 보이는 도메인을 형성하여, 적층부정이 큰 카올리나이트가 단사정계에 속하는 사실과 일치하고 있다.

카올리나이트의 적층부정 모델이 메타카올리나이트에 있어서 중요한 이유는 메타카올리나이트가

변조 구조라는 점이다. 본래의 구조, 즉 $(OH)^-$ 가 남아있거나 완전히 제거되었으나 아직 구조적 규칙성을 유지하고 있는 부분들에, 주기적 변조(modules)가 더해져서 만들어진 변조 구조는 몇 개 층에 걸쳐 적층부정이 일어난 것으로 설명할 수 있다. 즉 카올리나이트와 비교했을 때 몇 개 층에 걸쳐, 연이어 쌓이는 비어있는 팔면체판 양이온 자리의 위치가 달라져, 2개 혹은 그 이상의 층들이 하나의 반복단위를 이루는 것을 의미한다. Mitra와 Bhattacharjee (1970)는 X-선회절분석을 이용한 메타카올리나이트의 연구에서 020 회절선을 이용하여 탈수반응이 진행됨에 따라 연속적인 층사이의 이동(layer shift)이 증가함을 보인 바 있다. 층의 상대적 이동, 혹은 팔면체판 양이온의 상대적 위치의 변화는 메타카올리나이트 구조를 설명하는데 가장 적절하게 보인다. 그것은 메타카올리나이트의 [001] 회절도형이 가육방대칭을 유지하는 변조 구조라는 점에도 부합되는 것으로 보인다. Fig. 3(d)에서 14.2 Å을 포함하는 회절점의 위치 범위로부터 계산된 면간 거리는 약 9.5~19.9 Å 이었다. 삼사정계의 카올리나이트 구조가, 탈수반응이 진행됨에 따라 상대적인 층의 이동 혹은 Al의 위치변화가 일어나서, 메타카올리나이트의 변조 구조는 삼사정계보다 높은 대칭, 아마도 단사정계에 해당하는 구조로 볼 수 있을 것이다. 즉, 층상구조를 유지하고 있는 메타카올리나이트 구조가 $(OH)^-$ 의 제거로 교란되어 팔면체판 양이온의 상대적 위치가 B와 C, 혹은 Artioli et al. (1995)의 모델에서 처럼 B-층과 그 대장상, C-층과 그 대장상의 적층과 유사하게 되어, 일종의 적층부정이 발달되는 것으로 추론할 수 있다. 즉 비정질의 매트릭스에 $(OH)^-$ 가 완전히 제거되었거나 혹은 미처 빠져나가지 못한 $(OH)^-$ 가 팔면체판에 남아있는 미세한 결정질 부분들이 층상구조를 유지하되, 상대적으로 무질서(disorder)가 증가한 부분보다는 적지만 역시 교란되어 2개 혹은 그 이상의 층들이 반복되는 구조로서 존재할 수 있을 것이다. 이러한 미세 결정질 부분들은 무질서한 매트릭스로부터의 원자의 이동 등에 의해 메타카올리나이트 구조에 토평택하게 생성되는 침정석 구조상 (spinel-type

phase)의 핵으로 성장할 가능성이 높은 부분들이다.

결론

에너지여과 투과전자현미경을 이용한 카올리나이트의 탈수반응을 연구한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 탈수반응이 일어나기 직전 격자가 팽창되며, 격자결함과 스트레인은 감소된다.
2. 탈수반응이 시작되면 적층부정이 증가하고, $(OH)^-$ 가 제거되면서 격자는 다시 수축되며, 장범위질서는 크게 감소한다. 이 때 c^* 방향으로는 변조 구조를 이룬다.
3. 메타카올리나이트의 (001)면 면간 거리는 7.05 Å에서 6.86 Å으로 감소되고, 변조 구조를 유지한다.
4. 탈수반응은 카올리나이트 구조 전체로 볼 때 불균질하게 진행된다.
5. 이상의 연구결과를 토대로 다음과 같은 메타카올리나이트 구조를 제안한다. 즉, 메타카올리나이트는 장범위질서를 잃고 무질서가 증가된 매트릭스와, 불균질한 탈수반응 결과 $(OH)^-$ 가 완전히 제거되었거나 남아있는 미세한 결정질 부분으로 구분된다. 그러나 장범위질서가 사라진 부분들도 좁은 범위로는 층상구조를 유지할 것이다. 상대적으로 질서가 유지되고 있는 미세결정질 부분들은 적층되는 비어있는 팔면체판 양이온의 위치가 달라져, 2개 혹은 그 이상의 층들이 반복단위로 더해져 변조 구조를 만들며, 이 부분들은 보다 높은 대칭을 보일 것이다.

사사

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원 (기초과학지원연구소)과 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터의 연구비 지원에 의해 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드립니다. 본 논문을 심사해주신 충북대학교의 안중호 교수님께 깊이 감사드리며, 시료준비에 조언을 주신 기초과학지원연구소의 정종만씨께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이수정, 김윤중, 문희수 (1998) 카올리나이트의 상전이반응 과정 연구. 한국광물학회지, 11(1), 32-44.
- 정종만, 이영부, 김윤중 (1999) 원심분리기를 이용한 분말시료의 TEM용 시편 준비법 연구. 한국전자현미경학회지, 29(1), 67-73.
- Artioli, G., Bellotto, M., Gualtieri, A. and Pavese, A. (1995) Nature of structural disorder in natural kaolinites: a new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation. *Clays Clay Minerals*, 43, 438-445.
- Bailey, S. (1993) Review of the structural relationships of the kaolin minerals. In : Murray, H., Bundy, W. and Harvey, C. (Ed.) *Kaolin Genesis and Utilization*. 25-42.
- Bookin, A. S., Drits, V. A., Plançon, A. and Tchoubar, C. (1989) Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. *Clays Clay Minerals*, 37, 297-307.
- Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1959) The kaolinite-mullite reaction series: II. Metakaolin. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 314-318.
- Brindley, G. W. and Wan, H. M. (1978) The 14 Å phase developed in heated dickite. *Clay Minerals*, 13, 17-24.
- Brindley, G. W. and Lemaître, J. (1987) Thermal, oxidation and reduction of clay minerals. In : Newman, A. C. D. (Ed.) *Chemistry of Clay Clay Minerals*. N Essex, England: Longman Scientific and Technical, 319-370.
- Desmond, J. and McConnell, C. (1992) The stability of modulated structures. In : Price, G. D and Ross, N. L. (Eds.) *The Stability of Minerals*. Chapman & Hall, 216-240.
- Gomes, C. S. F. and Worrall, W. E. (1979) Nacrite developing a 14Å phase. *Proc. Ceram. Soc.*, 28, 107-115.
- Hill, R. D. (1955) Fourteen-Å spacings in kaolin minerals. *Acta Crystallogr.*, 8, 120.
- Jena, A. K. and Chaturvedi, M. C. (1992) *Phase transformations in materials*. Prentice-Hall Inc., 240-299.
- Lambert, J. F., Millman, W. S. and Fripiat, J. J. (1989) Revisiting kaolinite dehydroxylation: A silicon-29 and aluminum-27 MAS NMR study. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3517-3522.
- MacKenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Meinhold, R. H. and Bowden, M. E. (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid-state nuclear magnetic resonance: I. Metakaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 293-297.
- Maiti, G. C. and Freund, F. (1981) Dehydration-related proton conductivity in kaolinite. *Clay Minerals*, 16, 395-413.
- Meinhold, R. H., MacKenzie, K. J. D. and Brown, I. W. M. (1985) Thermal reactions of kaolinite studied by solid state 27-Al and 29-Si NMR. *J. Mat. Sci. Let.*, 4, 163-166.
- Mitra, G. B. and Bhattacharjee, S. (1970) X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin. II. study of layer shift. *Acta Crystallogr.*, B26, 2124-2128.
- Pampuch, R. (1965) Infrared study of thermal transformation of kaolinite and the structure of metakaolinite. *Pr.*

- Mineral., 6, 53-70.
- Pampuch, R. (1971) Le Mechanisme de la deshydroxyl des hydroxides et des silicates phylliteux. Bull Groupe Fr Argiles, 23, 107-118.
- Plançon, A. and Tchoubar, C. (1975) Étude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées. I. Modèle d'empilement ne comportant que des fautes de translation. J. Appl. Crystallog., 8, 582-588.
- Plançon, A. and Tchoubar, C. (1976) Étude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées. I. Modèle d'empilement ne comportant que des fautes par rotation. J. Appl. Crystallog., 9, 279-285.
- Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction - II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. Clays Clay Minerals, 25, 436-450.
- Rocha, J. and Klinowski, J. (1990) ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. Phys. Chem. Miner., 17, 179-186.
- Rocha, J., Klinowski, J. and Adams, J. M. (1991) Solid-state NMR elucidation of the role of mineralizers in the thermal stability and phase transformation of kaolinite. J. Materials Sci., 26, 3009-3018.
- Sanz, J., Madani, A. and Serratos, J. M. (1988) Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. J. Am. Ceram. Soc., 71, C418-C421.
- Switch, P. R. (1986) Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite, and nacrite from room temperature to 455°C. J. Am. Ceram. Soc., 69, 61-65.
- Tscheischwili, L., Büssem, W. and Weyl, W. (1939) About metakaolinite. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 20, 249-276.
- Watanabe, T., Shimizu, H., Nagasawa, K., Masuda, A. and Saito, H. (1987) ^{29}Si - and ^{27}Al -MAS/NMR study of the thermal transformations of kaolinite. Clay Minerals, 22, 37-48.