

Synthesis of kaolinite by hydrothermal reaction using pseudoboehmite as starting material

Tae Seog Ko

Division of New-materials Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received December 4, 2000)

Abstract Kaolinite was synthesized through the acid treatment of mixture which consisted of pseudoboehmite and colloidal silica in hydrothermal reaction at 213°C under autogeneous vapor pressure. crystallization process was characterized by X-ray powder diffraction pattern, IR spectra and Hinckley index was calculated. The synthesis in acidic solution promotes the dissolution of the starting materials and leads to crystallization of kaolinite. The rate of crystallization to kaolinite and stacking defect were found to be affected by kind of anion, acidity and starting materials.

Pseudoboehmite를 출발물질로한 kaolinite의 수열 합성

고태석

동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2000년 12월 4일 접수)

요 약 213°C에서 깃사이트와 pseudoboehmite를 출발물질로 하여 산성도를 변화시켜 수열합성법에 의해서 카올리나이트를 합성하였다. 합성된 카올리나이트는 X-선회절 분석기와 적외선 분광광도계를 이용하여 결정화 과정을 조사하였으며 Hinckley 지수를 계산하였다. 산을 이용한 카올리나이트 합성은 출발물질의 용해를 촉진시켜 결정화하였다. 결정화 속도와 적층결함은 음이온의 종류, 산성도와 출발물질에 의존하였다.

1. 서 론

합성점토는 천연점토와 달리 불순물이 적고 순수한 이온 조성에 가까운 점토를 합성할 수 있으므로 도자기 산업뿐만 아니라 무기 가스제로서 파인세라믹 등에 적용할 수 있으며 화장품, 의약품, 제지등 고급 filler로써 응용이 기대된다.

처음으로 Ewell과 Insley 등에 의해서 실리카-알루미나 겔로부터 카올리나이트가 합성된 이후 인공점토의 합성연구는 많은 연구자들에 의해서 이루어지고 있다[1-5]. 60년대에 들어와서 천연상태 점토의 합성조건을 조사하기 위해서 상온에서 합성에 관한 많은 연구가 이루어졌다. De Kimpe 등은 ethyl silicate와 Ludox SM, silica gel 등 여러 형태의 실리카물질을 출발물질로 사용한 합성실험에서 출발물질의 변화에 대한 특별한 결과를 얻지 못하였다. 그들은 여러 범위의 Si/Al 비의 겔로부터 저온에서 pH 조건을 변화시켜 카올린 광물의 합성에 대해서 연구하였는데 알카리

도가 상당히 높은 용액에서 결정이 생성되지 않는 것은 높은 알카리반응계에서 4배위 알루미늄의 구조가 유리하기 때문에 카올리나이트의 결정화를 방해한다고 하였으며, 알루미늄의 6배위 구조가 안정한 낮은 pH 조건에서 카올리나이트가 합성된다. 카올리나이트는 일반적으로 산성 또는 중성 조건에서 합성하고 있으며 카올리나이트의 수열합성에서 산성도는 가장 중요한 인자이다. 그러나 카올리나이트 합성에서 산의 역할이나 합성에 관련된 반응기구에 대해서 잘 알려져 있지 않은 것은 카올리나이트의 합성이 출발물질의 구조, 화학조성, 합성조건 등에 영향을 받기 때문이다[2, 5-8]. 알루미늄이온은 낮은 pH 범위에서 6배위를 갖기 때문에 카올리나이트의 수열 합성은 일반적으로 산성조건에서 행해지고 있으며 boehmite는 카올리나이트 합성의 중간물질로 연구되어지고 있고 출발물질에 따라서 카올리나이트의 합성조건도 달라진다[5, 9]. 그러나 이 반응은 상당히 복잡하여 중간과정이 잘 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 깃사이트와 카올리나이트의 합성과정에서

중간 생성물 또는 중간혼합상으로 생각되는 boehmite와 같은 구조를 갖는 pseudoboehmite를 알루미늄 출발물질로 하여 산의 종류와 농도를 변화시켜 카올리나이트의 생성과정을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 카올리나이트 합성

수열합성법에 의한 카올리나이트합성에 사용한 실리카 출발물질로서 Ludox HS-40(Du pont, SiO_2 39.5 wt%, Na_2O 0.4 wt%, H_2O 60.1 wt%)과 알루미늄 출발물질로서 깁사이트(Fluka, Al_2O_3 64~66 wt%)와 pseudoboehmite(Condea Chemie GmbH, Hamburg, Germany)를 사용하였으며 수열합성의 용매로 LC용 증류수를 사용하여 염산(Matsunoen Chemicals Ltd.)과 질산(Matsunoen Chemicals Ltd.)으로 산성도를 조절하였다.

0.0 N, 0.1 N, 0.5 N 농도의 염산과 질산 각각의 수용액에 실리카 졸을 혼합시킨 후 알루미늄 출발물질로서 깁사이트와 pseudoboehmite를 카올리나이트의 Al/Si 조성비인 1이 되도록 각각 혼합하여 상온에서 격렬히 교반하여 모액을 준비하였다. 고형물과 물의 혼합비율은 1 : 8로 하였으며 내부용량이 50 mL인 자체 제작한 스테인레스 고압반응기에 테프론 용기를 사용하여 카올리나이트를 합성하였으며, 온도조절기를 사용하여 1°C 범위 이내에서 온도를 조절하였다. 213°C의 합성온도에서 반응시간은 50일 이내로 처리하였고 반응초기에는 1일 간격으로, 6일 후부터는 2~3일 간격으로 반응기를 히터에서 분리하여 급냉하였다. 반응생성물은 원심 분리를 사용하여 여액을 분리한 후 증류수로 세척하여 60°C에서 48시간 건조하였다.

2.2. 분석

합성과정에서 pH의 변화는 수열합성 생성물의 여액을 pH meter(Orion Model 920A)를 사용하여 pH를 측정하였으며, X-선 회절분석은 회절분석기(Rigaku, D/MAX-3C)를 사용하여 Cu/α , Ni-filter, 40 kV, 20 mA에서 5°/min의 scan 속도로 분석하였다. 카올리나이트의 적층결함(stacking defects)은 적층결함이 낮은 카올리나이트의 분율을 나타내는 Hinckley 지수를 사용하여 평가하였다[10, 11]. IR 분석은 0.25% 카올리나이트 분말에 KBr 분말을 섞어 펠렛을 만들어 측정하였다. 카올리나이트의 결정화속도는 25일간의 반응시간이 경과하여 카올리나이트의 회절피크의 변화가 없을 때 카올리나이트의 (001)면 피크의 높이를 기준으로 하여 상대적 강도를 반응시간에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성조건에 따른 카올리나이트의 분석

3.1.1. X-선회절분석

깁사이트와 pseudoboehmite를 출발물질로 사용하여 0.1, 0.5 N 농도의 HCl, HNO_3 의 수용액에서 합성한 카올리나이트의 반응시간에 따른 X-선회절분석 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 깁사이트를 출발물질로 사용한 합성반응에서는 산의 농도와는 무관하게 1일간의 반응생성물에 깁사이트의 회절 피크는 나타나지 않았고 boehmite의 피크 외에 20°~30° 부근에 무정형 실리카상이 나타났다[12]. 깁사이트가 boehmite로 전이되었다고 생각되며, 반응시간 2일이 경과한 후부터 미량의 카올리나이트의 합성이 관찰되었다.

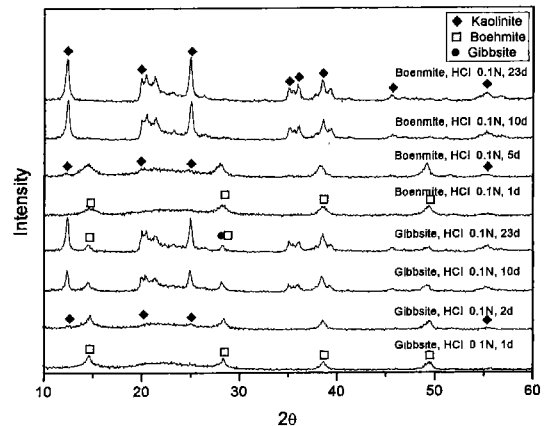


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of product synthesized at 213°C with 0.1 N HCl.

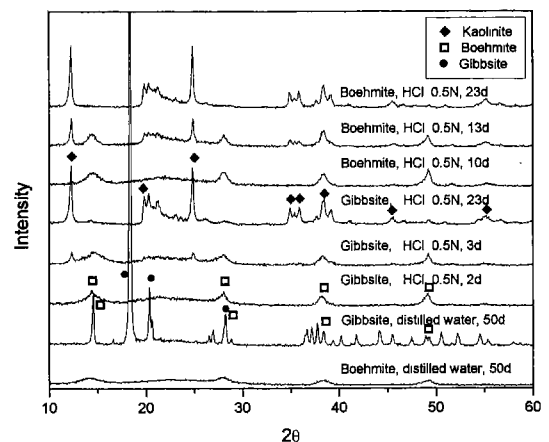


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of product synthesized at 213°C with 0.5 N HCl solution and distilled water.

시간이 지남에 따라 카올리나이트의 생성량은 증가하고 boehmite의 생성량은 감소하였으나 반응시간이 23일이 경과하여도 미량의 boehmite가 관찰되었다.

Pseudoboehmite를 출발물질로 하여 0.1 N 농도의 산용액에서 합성하였을 때 약 5일까지, 0.5 N 농도의 산용액에서 합성하였을 때에는 반응시간 10일까지 boehmite를 유지하고 이후 카올리나이트가 관찰되었으나 깁사이트를 출발물질로 하였을 때에는 달리 시간이 충분히 지나면 생성물 중에 boehmite는 나타나지 않았다.

산이 존재하지 않은 증류수만을 반응매체로 하여 깁사이트를 출발물질로 사용한 합성에서는 날카로운 회절 피크의 결정성이 좋은 boehmite가 깁사이트와 혼재된 상태로 생성되며 시간이 지나면서 깁사이트의 피크는 다소 감소하나 50일이 경과하여도 카올리나이트는 생성되지 않았고, 출발물질을 pseudoboehmite를 사용하였을 때 pseudoboehmite 상태 그대로 존재하며 카올리나이트는 생성되지 않았다. 중간체로 알려진 boehmite가 반응중에 생성되었음에도 불구하고 카올리나이트가 생성되지 않은 것은 특기 할 만하다. Satokawa 등[9]은 알루미늄과 실리카 출발물질을 분무건조 방법을 이용하여 겔을 합성하여 열처리하거나, Akiyama 등[12]은 알루미늄과 실리카 출발물질을 혼합하여 만들어진 펠렛을 열처리한 후 산이 첨가되지 않은 증류수를 매체로 한 합성실험에서 6일~10일간의 유도기를 거쳐 카올리나이트가 합성됨을 보고하였다. 따라서 카올리나이트의 합성에서는 실리카 사면체와 알루미늄 판면체를 서로 근접시킬 수 있는 인력이 필요한 것으로 생각된다.

카올리나이트의 성장과정에서 합성시간에 따른 반응액의 산성도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 출발물질이나 용액의 종류에 무관하게 반응초기에는 pH가 약간 증가한 후에 감소하여 평형에 도달하는 것을 보인다. 깁사이트를 출발 물질로 하여 합성된 반응생성물의 여액 pH는 완만한

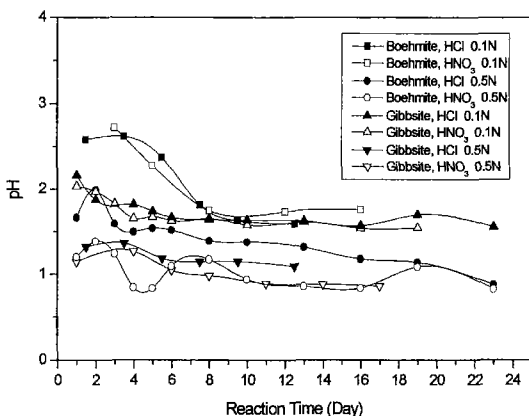


Fig. 3. Variation in pH value of product slurry with 0.1N HCl, 0.5 N HCl, 0.1 N HNO₃ and 0.5 N HNO₃.

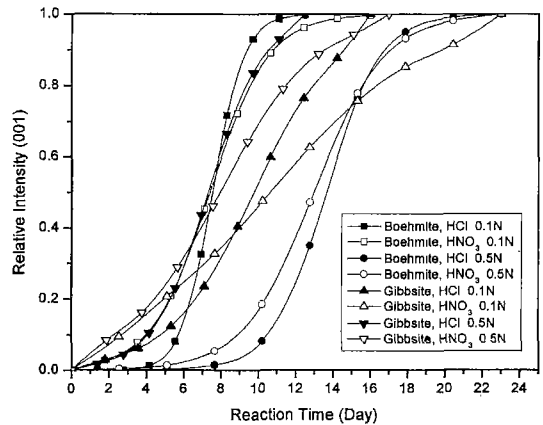


Fig. 4. Variation in the rate of kaolinitization with 0.1N HCl, 0.5 N HCl, 0.1 N HNO₃ and 0.5 N HNO₃.

감소 후에 평형에 도달하는 것에 반하여 pseudoboehmite를 출발물질로 하여 합성된 반응생성물 여액의 pH는 급격한 감소를 보인다.

Fig. 4는 반응시간에 따른 카올리나이트 결정화 과정을 나타낸 그림이다. 깁사이트를 출발물질로 하였을 때에는 결정성장속도는 질산용액에서 보다 염산용액에서 다소 크게 나타났으며, 산의 농도가 증가함에 따라 성장속도 역시 증가하였다. 염산수용액에서는 결정성장에서 결정으로 성장을 시작하는 임계핵 생성기간인 유도기를 갖는 반면에 질산수용액에서는 유도기를 보이지 않고 거의 선형적으로 반응초기부터 결정으로 성장하였다.

Pseudoboehmite를 출발 물질로 카올리나이트를 합성하였을 때에는 결정성장과정에서 나타나는 전형적인 S자 형태의 결정화 과정을 보이고 있으며, 유도기를 지나 결정으로 성장하는 것을 볼 수가 있다. 0.1N 농도의 용액에서는 약 5일, 0.5 N 농도의 용액에서는 10일간의 유도기를 보이고 있으며, 깁사이트를 출발물질로 할 때보다 결정성장속도도 다소 증가함을 보인다. 농도가 높은 산용액에서 긴 유도기를 갖게 되는 것은 임계핵 생성에 필요한 유도기와 더불어 출발물질로 첨가된 pseudoboehmite의 응집이 물질전달에 부분적인 영향과 높은 농도의 염소, 질산이온의 첨가로 산성용액에서 알루미늄의 높은 용해도로 인한 카올리나이트 보다는 pseudoboehmite의 생성을 촉진시켜 결정화가 지연된 것으로 생각된다[5].

3.1.2. 적외선 흡수 스펙트럼 분석

Fig. 5는 pseudoboehmite와 깁사이트를 0.1 N 염산용액과 질산용액으로 처리하여 합성한 생성물의 시간에 따른 적외선 흡수 스펙트럼이다. pseudoboehmite를 0.1 N 염산수용액에서 처리하는 5일까지도 3308 cm⁻¹과 3095 cm⁻¹에

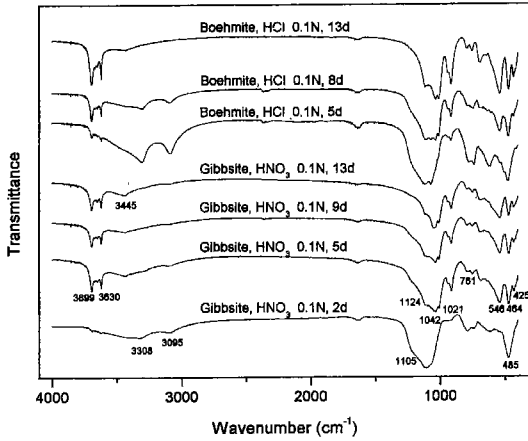


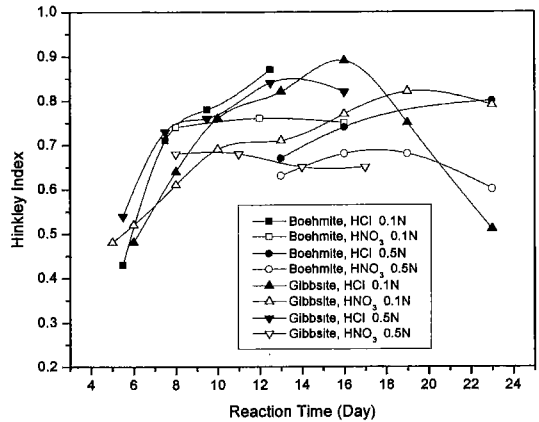
Fig. 5. IR spectra of product.

boehmite의 흡착수에 해당하는 넓은 흡수피크와 485, 761 cm^{-1} 부근에 전형적인 boehmite의 흡수 스펙트럼을 보이고 있으며 1105, 485 cm^{-1} 부근에 Si-O결합을 보이지만 546 cm^{-1} 부근 피크에 해당하는 카올리나이트의 Al-O-Si 결합을 보이지 않는다. X-선회절 그림과 더불어 생각할 때 아직 무정형의 실리카와 boehmite가 카올리나이트의 결합을 형성하지 않은 상태를 나타내고 있다. 카올리나이트의 8면체층이 실리카 4면체층과 결합하여 카올리나이트가 형성됨에 따라 Si-O-Si(Si-O-Al 포함)의 반대칭 신축진동영역인 1100~1200 cm^{-1} 영역에 4개의 흡수피크 중 낮은 진동수영역의 914 cm^{-1} 의 Al-OH 흡수피크가 성장하고 있으며 boehmite의 Al-O에 해당하는 1105 cm^{-1} 부근 피크가 감소하고 있고 3308 cm^{-1} 과 3095 cm^{-1} 에 boehmite의 흡착수에 해당하는 넓은 흡수피크는 소멸하고 있다. 3630 cm^{-1} 피크는 카올리나이트 내부 OH신축진동이고 3654, 3670 cm^{-1} 는 2개의 실리카층 사이에 위치하고 있는 알루미늄이나 팔면체 표면의 OH를 나타내며 이들 피크의 상대적인 강도로부터 시료의 결정성을 평가하기도 한다[13-15]. 결정이 성장함에 따라 Al-O-Si 결합을 보이는 546 cm^{-1} 밴드와 더불어 카올리나이트의 단위세포의 외부 OH의 신축진동에 해당하는 3699 cm^{-1} 과 3630 cm^{-1} 부근의 피크가 성장함을 보인다.

3445 cm^{-1} 부근의 작은 피크는 카올리나이트 결정의 불규칙성 특히 b축 방향으로 불규칙성을 나타내는 피크로서 [16, 17], 질산 수용액에서 깃사이트를 출발물질로 하였을 때 염산수용액에서 pseudoboehmite를 출발물질로 하여 합성하였을 때보다 불규칙성은 현저한 것으로 생각된다.

3.1.3. Hinckley 지수

Hinckley 지수는 카올리나이트의 층 결합율에 관계하며 Hinckley 지수가 높으면 적층이 잘되어 있는 카올리나이트

Fig. 6. Variation in Hinckley index of product with 0.1N HCl, 0.5N HCl, 0.1N HNO_3 and 0.5N HNO_3 .

의 분율이 높은 것으로 설명된다[11]. 합성된 카올리나이트의 시간에 따른 Hinckley 지수를 Fig. 6에 나타내었다. 대체로 합성시간에 따라 Hinckley 지수는 증가하며 합성시간이 상당히 길어지면 감소하는 경향을 보인다. 깃사이트를 출발물질로 사용하였을 때 산의 농도에 따라 Hinckley 지수는 큰 차이를 보이지 않았지만 산의 종류에 따라 차이를 보이고 있다. pseudoboehmite를 출발물질로 사용하였을 때에는 산의 농도에 따라 Hinckley 지수는 큰 차이를 보였으나 산의 종류에는 큰 영향을 보이지 않는다. 농도가 높은 산용액에서 pseudoboehmite의 용해도는 증가함에도 불구하고 긴 유도기를 갖는 것은 반응물의 용집에 따른 성분들의 확산의 어려움과 카올리나이트 보다는 pseudoboehmite의 생성을 촉진시켜 결정화에 영향을 주는 것으로 생각된다[5, 18]. 따라서 응집효과가 작다고 생각되는 낮은 농도영역에서 합성을 고찰하면 염산수용액을 용매로 사용하였을 때 Hinckley 지수는 질산수용액을 사용하였을 때와 비교하여 높게 나타났으며 boehmite를 출발물질로 사용하였을 때 깃사이트를 출발물질로 사용하였을 때와 비교하여 높게 나타났다.

3.2. 합성조건에 따른 카올리나이트의 결정성장

카올리나이트 생성 반응은 출발물질, 산의 종류, 산의 농도, 반응시간 등에 많은 변수에 크게 영향을 받기 때문에 반응과정을 설명하기가 용이하지 않다. Satokawa 등[9]은 여러 조건에서 얻은 생성물의 Hinckley 지수의 높고 낮음 그리고 결정자의 크기에 따라 반응계를 구분하여 설명하고 있다.

Gastuch 등은 카올리나이트의 합성에서 사용된 음이온은 알루미늄 팔면체의 적층에 불규칙성을 준다고 하였다[19].

사용된 염소이온과 질산이온은 음이온주위에 실리카 사면체와 알루미늄 팔면체를 배열하여 카올리나이트 구조를 결정하는 주형물질로 생각되며, 반응계를 출발물질과 산의 종류로 분류하면 유도기를 갖으며 Hinckley 지수가 높고 결정의 규칙성이 좋은 염산-pseudoboehmite계와 그 반대인 질산-겍사이트계로 나누어 생각할 수 있다. 염산수용액과 pseudoboehmite는 질산수용액과 겍사이트를 사용하여 카올리나이트를 합성하였을 때와 비교하여 핵 생성기간인 유도기를 갖으며 b축 방향으로 규칙성을 보이는 것은 카올리나이트의 단층 구조의 규칙성을 형성하는데 상대적으로 유리하게 작용하여 단층구조를 형성한 후 이들 단층구조가 다층구조를 이루어 카올리나이트가 생성되는 것으로 생각된다. 단층구조 내부의 알루미늄 팔면체와 실리카 사면체는 공유결합을 하고, 단층과 단층의 결합은 Van der Waals 결합을 하기 때문에 카올리나이트의 층간 응력은 상대적으로 작아지게 되고 적층결합은 상대적으로 낮아져 Hinckley 지수는 높아지게 되며 (001)면으로부터 얻은 결정화 속도 또한 커지게 된다. 상대적으로 질산수용액과 겍사이트로부터 카올리나이트의 생성은 유도기를 갖지 않고 결정으로 성장하며, b축 방향으로 규칙성이 상대적으로 낮게 나타나는 것은 다층구조를 형성한 후에 알루미늄층에 실리카층의 결합을 하여 카올리나이트를 생성하는 것으로 생각된다. 따라서 질산수용액과 겍사이트로부터 생성된 카올리나이트의 층간 응력은 상대적으로 커지게 되고 Hinckley 지수는 낮아지게 되며 (001)면으로부터 얻은 결정화 속도 또한 작아지게 된다.

4. 결 론

질산과 염산수용액에 겍사이트와 pseudoboehmite를 출발물질로 하여 고압반응기에서 카올리나이트를 합성하였다. 겍사이트를 출발물질로 하였을 때에는 전이생성물인 boehmite와 더불어 카올리나이트가 생성되었으며, pseudoboehmite를 출발물질로 하였을 때에는 유도기를 거쳐 카올리나이트가 생성되었다. pseudoboehmite와 달리 겍사이트를 출발물질로 사용하였을 때 수용액의 산의 종류에 따라 생성된 카올리나이트의 적층결합은 차이를 보였으며, 염산수용액에서 pseudoboehmite를 출발물질로 사용하였을 때 생성된 카올리나이트의 적층결합은 감소하였다. 카올리나이트

의 생성과정은 두 종류의 과정을 거쳐 생성된다고 생각되며 카올리나이트의 단층구조형성을 유리하게 하는 염산수용액과 boehmite 반응과정과 다층구조형성을 유리하게 하는 질산수용액과 겍사이트 반응과정으로 설명할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] R.H. Ewell and H. Insley, J. Res. Nat. Bur. Stand 15 (1935) 173.
- [2] A. La Iglesia and J.L. Martin-Vivaldi, Clay Minerals 10 (1975) 399.
- [3] A. La Iglesia and M.C. Van Oosterwyck-Gastuche, Clays and Clay minerals 26 (1978) 397.
- [4] A. La Iglesia and M.C. Van Oosterwyck-Gastuche, Clay and Clay minerals 26 (1978) 409.
- [5] C. DeKimpe, M.C. Gastuche and G.W. Brindley, Am. Mineral 49 (1964) 1.
- [6] C. DeKimpe, Clay Minerals 7 (1967) 203.
- [7] D. Eberl and J. Hower, Clays and Clay minerals 23 (1975) 301.
- [8] S. Satokawa, Y. Osaki, S. Samejima, R. Miyawaki, S. Tomura, Y. Shibasaki and Y. Sugahara, Clays & Clay Minerals 42 (1994) 288.
- [9] S. Satokawa, R. Miyawaki, Y. Osaki, S. Tomura and Y. Shibasaki, Clays & Clay Minerals 44 (1996) 417.
- [10] D.N. Hinckley, Clays and Clay minerals 11 (1963) 229.
- [11] A. Plancon, R.P. Giese and R. Snyder, Clay minerals 23 (1988) 249.
- [12] Y. Akiyama, S. Takeda and I. Tari, J. Materials Science Letters 19 (2000) 885.
- [13] R. Prost, A. Dameme, J. Driard and J.P. Leydecker, Clays and Clay Minerals 37 (1989) 464.
- [14] G.W. Brindley, C. Kao, J.L. Harrison, M. Lipsicas and R. Raythatha, Clays and Clay Minerals 34 (1986) 239.
- [15] C.T. Johnstone, G. Sposito, S.F. Agnew and D.L. Bish, Clays and Clay Minerals 38 (1990) 573.
- [16] E. Kato, S. Kanaoka and S. Inagaki, Rept. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya 26 (1977) 203.
- [17] C. DeKimpe, H. Kodama and R. Rivard, Clays and Clay Minerals 29 (1981) 446.
- [18] J.W. Mullin, Crystallization, English Ed. (Butterworth & Co Ltd, England, 1972) p. 217.
- [19] M.C. Gastuche and A. Herbillon, Bull. Soc. Chim. Fr. (1961) 1404.