

# 점토광물 소재의 투과전자현미경 분석기술

글 \_ 이수정 || 한국지질자원연구원  
crystal2@kigam.re.kr

## 1. 서론

점토 혹은 점토광물이 전통 세라믹스의 원료로 사용되어왔기 때문에 구시대적인 재료라고 여기는 이는 이제 별로 없을 듯 하다. 1990년대 들어서면서 단일소재가 갖는 물성의 한계를 극복하고자 재료의 복합화가 시작되었고, 천연 나노물질인 점토광물은 나노기술의 발달과 함께 복합재의 주 재료로서 주목받고 있기 때문이다. 점토-나노복합재는 흔히 고분자에 나노 크기의 점토광물 입자를 분산시켜, 내열성이나 강도 등의 물성을 향상시킨 신소재를 지칭한다. 이러한 점토-나노복합재 중에는 이미 상업화가 된 소재들도 있고, 국내에서도 나노기술의 열풍이 불기 시작하던 2000년도에 시작된 고분자 수지에 점토를 첨가하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이제 점토-나노복합재는 대표적인 유기-무기 나노복합재료로 떠오르며 이에 관한 연구와 기술개발이 급증하고 있다.

점토광물을 이용한 소재 개발을 위해서는 점토광물에 관한 이해가 필요하며, 또한 소재를 개발하는 과정에서는 적절한 분석으로 소재 평가가 제대로 이루어져야 한다. 우선 점토광물의 정의와 분류, 산업발전에 따른 점토광물의 용도 변화과정을 짚어보고, 투과전자현미경을 이용한 점토광물/소재의 분석 방법, 시료제작법 및 실패를 설명하여 점토광물 소재 분석에서 투과전자현미경이 어떻게 사용되고 있는지를 살펴보고자 한다.

## 2. 점토광물의 정의와 분류

점토는 일상생활에서 흔히 사용될 뿐만 아니라 지구과학, 토양학 및 공학 분야에서도 사용되는 용어이나, 이

세 분야에서 점토의 정의는 조금씩 다르다. 분야마다 입자의 크기 기준이 다소 다르지만 점토라는 용어의 기준은 기본적으로 입자의 크기이다. 본래 지구과학이나 토양학에서 사용하는 점토의 학술적인 정의는 “물을 적당량 함유할 때 가소성을 갖는, 주로 세립의 광물로 된 자연산 물질로서 건조 또는 소성 시 단단하게 굳어지는 물질”이다. 이 같은 점토는 층상규산염광물과 그 밖의 다른 물질을 포함하는 용어로 보면 이해하기 쉽다. 점토광물은, 점토와는 구분되는 용어로서, 점토가 구성물질에 관계없이 입자의 크기만을 기준으로 삼는 데 반해, 점토광물은 결정구조를 고려해 정의한다. AIPEA의 명명위원회<sup>4)</sup>에 의하면, 점토광물은 “층상규산염광물의 한 족에 해당되며, T<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (T=Si, Al, Be 등)의 화학조성을 갖는, 2차원적으로 연결되는 사면체판을 포함하는 구조를 갖는다. 사면체는 세 개의 모서리를 다른 사면체와 공유하며, 단위구조 내에서 팔면체판과 결합되거나 배위된 양이온 혹은 독립적인 양이온과 결합되어 있다.” 따라서 점토나

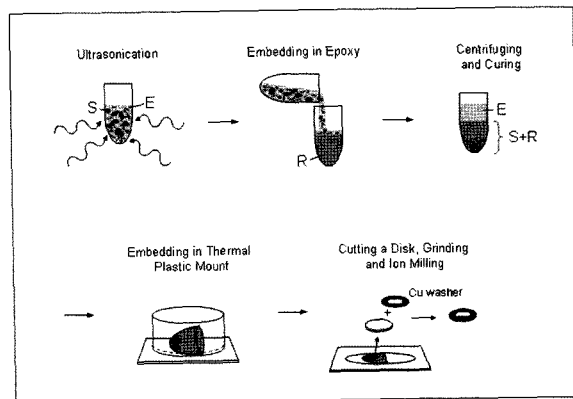


Fig. 1. Schematic representation for preparing the cross-section specimens(Legend is as follows : S, specimen; E, ethanol; R, resin).<sup>4)</sup>

Table 1. Classification of Hydrous Phyllosilicates<sup>2)</sup>

Layer type	Interlayer	Group (layer charge)	Subgroup	Species
1:1	none or H <sub>2</sub> O only	kaolin-serpentine (x=0)	serpentine	chrysotile, lizardite, amesite, berthierine, cronstedtite, etc.
			kaolin	kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
2:1	none	talc-pyrophyllite (x=0)	talc	talc, willemseite
			pyrophyllite	pyrophyllite, femipyrophyllite
	hydrated exchangeable cations	smectite (x=0.2-0.6)	saponite	saponite, hectorite, sauconite, stevensite, etc.
			montmorillonite	montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite, etc.
			vermiculite (x=0.6-0.9)	trioctahedral vermiculite dioctahedral vermiculite
	non-hydrated cations	true mica (x=0.5-1.0)	trioctahedral true micas	phlogopite, biotite, lepidolite, zinnwaldite, annite, etc.
			dioctahedral true micas	muscovite, illite, glauconite, tobelite, paragonite, etc.
		brittle mica (x=2.0)	trioctahedral brittle micas	clintonite, bityite, anandite, kinoshitalite
			dioctahedral brittle micas	margarite
	hydroxide sheet	chlorite x variable	trioctahedral chlorite	clinochlore, chamosite, nimite, pennantite, baileychlore
dioctahedral chlorite			donbassite	
di, trioctahedral chlorite			cookeite, sudoite	

족의 이름이다 (Table 1). 스멕타이트의 삼팔면체아족은 사포나이트이고, 여기에 사포나이트, 헥토라이트 등의 단종이 해당된다. 스멕타이트와 몬모릴로나이트는 구분하여야 한다.

## 2.2 산업현장에서 사용되는 상품명

점토광물의 용도에 의해 산업 현장에서 사용되는 경우, 학술적 분류에서 사용하는 점토광물 명칭과는 다른 명칭들이 널리 쓰이고 있다. 시추용 점토나 점토-나노복합체에 쓰이는 점토광물로 가장 널리 쓰이는 “벤토나이트 (bentonite)”는 스멕타이트족에 속하는 몬모릴로나이트를 주 성분으로 하고 콜로이드성 실리카가 섞인, 팽창성과 가소성이 좋

노복합재라는 용어에서의 “점토”는 정확하게는 “점토광물”이라고 해야 맞다.

### 2.1 학술적 분류

점토광물은 크게 1:1층형 혹은 2:1층형으로 구분된다<sup>2)</sup> (Table 1). 즉, 실리콘 사면체 판과 알루미늄 팔면체판이 1:1로 번갈아 쌓인 구조는 1:1층형, 알루미늄 팔면체판을 가운데에 두고 두 개의 실리콘 사면체판이 위 아래 양쪽에 결합된 것을 2:1층형이라고 한다. 층형은 층전하에 의해 족으로 구분되고, 족은 팔면체판의 단위포당 양이온 자리가 3개 모두 채워진 것을 삼팔면체아족, 2개만 채워진 것을 이팔면체 아족으로 구분된다. 아족에 속하는 단종들은 적층 규칙에서 차이를 보이는 다구조형 관계이다.

점토광물 소재로서 전통 세라믹스 용도를 제외하고 가장 유명한 것은 몬모릴로나이트인데, 간혹 몬모릴로나이트와 스멕타이트를 동일하게 사용하는 경우가 있다.

몬모릴로나이트는 스멕타이트족에 속하는 이팔면체아

은 백색점토를 지칭한다. “차이나클레이(china clay)”는 카올린광물의 상품명이며, “볼클레이”는 가소성이 높고 흔히 유기물을 포함하는 점토를 말한다. 볼클레이는 세라믹의 결합재로 사용된다. “파이어클레이(fireclay)” 혹은 “내화점토”는 높은 열에도 녹거나 변질되지 않는 점토를 일컫는데, 암석의 풍화과정에서 생긴 2차점토광물 중 카올리나이트를 주성분으로 하는 점토집적물이다. 내화재의 결합재로 사용된다. “산성백토(acid earth 또는 fuller's earth)”는 몬모릴로나이트를 주 구성광물로 하는 세립질 점토로 함수량은 크나 팽창성은 그리 높지 않다. 원석만으로도 도자기 제조가 가능한 광석이란 뜻에서 유래된 “도석(pottery stone)”이라는 용어는 실리카 (규석, 탄백석) 가 다량 함유된 견운모질 혹은 카올린질 점토를 일컫는다. 가소성이 좋고 철분이 적다. “유기점토(organoclay)”는 중간 양이온을 유기양이온 (일반적으로 알킬 암모늄이온)으로 이온교환시켜 점토 층 사이에 유기 사슬을 삽입한 점토를 말한다. 결과적으로 점토광물은 친

유기성으로 바뀌지만, 층상구조는 그대로 유지된다.

이러한 명칭들은 화학조성이나 광물성분, 조직 혹은 기원과 무관하게 점토의 쓰임새에 의해 붙여졌기 때문에, 그 성분이나 구성광물, 물성이 일정하지 않다.

### 3. 점토광물 소재

점토광물의 가장 큰, 고전적인 용도는 세라믹원료일 것이다. 그러나 세라믹 (시멘트, 벽돌, 미술품 등) 원료 외에도 점토광물은 흡수제, 충전제, 혹은 시추용이나 필터용으로도 사용되어 왔다.

현재 전통적인 재료였던 점토광물은 고분자나 섬유에 첨가되어 다양한 물성을 개선시키는 용도로 각광받고 있다. 즉, 점토광물의 팽창성을 이용하거나, 표면개질을 통해 첨단소재로 이용하고 있는 것이다. 고분자-점토복합체에 쓰이는 대표적인 점토광물은 스펙타이트족 광물인 몬모릴로나이트와 헥타라이트, 사포나이트이다. 특히 몬모릴로나이트는 이팔면체아층에 해당하므로 팔면체관 양이온이 적고, 양이온교환능이 낮아 층 분리가 쉽기 때문에 가장 널리 사용된다. 초기에는 고분자 매트릭스 내에 점토광물 입자를 단순히 분산시키거나, 점토광물 층 사이에 유기물을 삽입(intercalation)한 복합재료들이 만들어졌다. 최근에는 점토광물을 각각의 층들을 따로따로 박리하여 고분자 매트릭스 내에 완벽하게 분산(exfoliation)시키려는 연구가 경쟁적으로 이루어지고 있으나, 아직은 요원한 것으로 보인다.

### 4. 투과전자현미경을 이용한 점토광물/소재의 분석 평가

#### 4.1 투과전자현미경 관찰을 위한 시료제작법

투과전자현미경은 시료를 투과한 전자빔을 모아 영상을 만들어 관찰하기 때문에, 기본적으로 시료는 전자가 뚫고 지나갈 수 있을 만큼 얇아야 한다. 관찰목적과 시료의 특성, 가속전압에 따라 적절한 두께로 시료를 가공해야 하고, 시료 가공자의 숙련도에 따라 시료준비 과정과 소요시간이 달라진다. 일반적으로 저압 투과전자현미경

에서는 최소한 100nm이하여야 한다.

투과전자현미경 관찰에 알맞은 이상적인 시료는, 대표성, 전자가 투과될 수 있는 두께, 안정성, 깨끗한 표면, 완전한 편평도, 평행한 시료의 양 표면, 전도성을 갖추어야 하고, 다루기 쉬우며, 오염이 쉽지 않아야 한다. 시료의 자체 지지가 가능하면 더욱 좋다.<sup>3)</sup>

점토광물 자체는 세립이지만, 거정질인 경우 분쇄과정이 필요하다. 점토광물 입자를 증류수나 알코올에 분산시킨 후 보통 구멍 뚫린 탄소막이 덮인 Cu 재질의 그리드 위에 놓이도록 분산액을 한 두 방울 떨어뜨리거나, 트위저로 그리드를 잡아 분산액에 넣었다 꺼낸 후 말린다. 이 경우 준비법은 간단하지만, 점토광물 입자 표면은 전하를 띄기 때문에 입자들이 서로 붙어있어 투과전자현미경 관찰에 어려움이 많다. 따라서 초음파로 충분히 분산시키거나, 분산제를 사용하면 이 문제는 상당히 개선된다. 분산제로는 NaOH, 소듐메타헥사포스페이트, NaBr 등이 사용된다.

튜브형태나 구형으로 나타나는 할로이사이트를 제외하면 점토광물은 판상이기 때문에, 분말 시료를 관찰하는 경우 항상 *ab*면만을 관찰하게 된다. *c*\*축 방향의 주기성을 관찰하기 위해서는 분말을 예폭시 등 수지에 넣어 균한 다음 Ar 이온 밀러를 사용하여 초박편을 만들거나 초박편절단기(Ultramicrotome)를 사용하여 절편으로 제작하여야 한다.<sup>4)</sup> 수지에 점토광물 입자를 넣어 고속(4000rpm)으로 원심분리하면 판상 입자들이 차곡차곡 쌓이는 정방위를 만들 수 있다. 이것을 경화시켜 판상에 수직인 방향에서 절단하여, *c*\*축 방향에서의 주기성을 관찰할 수 있는 단면시료를 제작한다.

시료 자체로는 원래의 형태를 유지할 수 없을 만큼 부드럽거나 박막, 혹은 고분자 시료인 경우 역시 수지에 넣어 균한 다음 절편으로 자를 수 있다. 일반적으로 고분자 시료는 영상의 명암대비가 낮기 때문에 이를 높이기 위하여 시료를 염색하기도 한다. 시료에 따라서는 액체질소를 이용하여 얼린 다음 자르는 극저온 초박편절단기(Cryo Ultramicrotome)를 사용하기도 한다. 절단된 시료는 금속 재질로 된 지름 3mm 원형의 그리드 위에 떠 올려 건조시킨다.

덩어리 시료의 경우도 자체 지지가 가능한 시료는 지름 3mm의 원판으로 오려내고, 휘어지는 시료는 금속 재질의 그리드에 붙인다. 실제 투과전자현미경 관찰에서는 지름 3mm인 원 면적의 극히 일부분만을 관찰하게 되므로, 분석하고자 하는 부분이 시료의 대표성을 충분히 지니고 있도록 항상 주의하여야 한다.

#### 4.2 점토광물/소재를 분석하기 위한 투과전자현미경 분석 조건

일반적으로 공유결합이나 이온결합성 광물들은 전자빔에 쉽게 손실된다고 알려져 있다. 전자빔과 시료의 상호작용에 의한 전자빔 손상 효과는 크게 다음의 5가지로 분류할 수 있다.<sup>5)</sup> 원래 자리의 원자를 원자간 간극으로 이동시키는 효과 (knock-on 또는 displacement damage), 표면 원자의 이동 (sputtering), 시료 가열효과 (specimen heating), 비전도체의 경우 전자가 시료표면에 쌓이는 효과 (charging up), 원자간 화학결합의 구조를 바꾸거나 끊어 질량 감소 등이 일어나는 효과 (radiolysis) 이다. 화학결합을 끊거나 새로운 화학결합을 만들게 되면 광물의 화학조성과 결정구조는 완전히 변할 수 있다.<sup>6)</sup> 이러한 손상 효과를 최소화하기 위해서는 전자간의 상호작용 면적 (cross section)이 작아지도록 가속전압을 높여야 하지만, 전자빔 에너지가 커지면 원자가 본래 있던 자리를 이탈하는 손상효과(radiolysis)가 커지게 된다. 점토광물은 일반적으로는 낮은 전압(100kV 등)에서 관찰하는데, 전자빔 조사량을 최소화할 수 있는 모드(minimum beam dose mode)를 사용할 수 있거나, 신호 강화장치가 부착된 현미경이면 더욱 적당하다.

분석투과전자현미경에서 전자빔 조사에 의한 점토광물의 성분원소 손실효과는, 다른 점토광물에 비해 카올리나이트에서 크고, 특히 알루미늄의 손실이 상당한 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 카올리나이트, 스�멕타이트, 납석, 운모류의 순서로 전자빔 손실은 감소하였다. 원소의 손실은 가속전압이 커질수록 증가하는 경향을 보인다.

고분자는 전자빔 손상이 매우 큰 물질이다. 고분자의 결합구조가 끊어져 구조가 바뀌거나 질량손실이 일어나기도 한다고 알려져 있다. 전자빔에 의한 손상을 최소화

하려면 전자빔 조사량을 낮추는 기법을 사용하거나, 가속전압을 높이고, 액체질소 등을 사용해서 시료의 온도를 낮춰야 한다.<sup>8)</sup> 시료의 표면을 전도성 금속으로 코팅하거나 주사투과전자현미경(STEM) 기능을 사용하는 것도 도움이 된다.<sup>8)</sup>

전자빔에 손상받기 쉬운 점토광물과 고분자를 사용하는 복합재료는 당연히 어떻게 전자빔 손상을 최소화할 것인지를 고려하여 분석해야 한다. 일반적으로 100kV 내외의 저압전자현미경에서 조사되는 전자빔을 최대한 낮춰서 관찰한다. 전자빔 손상이 우려되는 시료들은 액체질소나 액체헬륨을 사용하여 시료를 극저온으로 냉각시켜 관찰할 수 있는 냉각시료대를 사용하면 손상을 줄일 수 있다. 그러나 냉각시료대는 시료의 온도를 주변보다 떨어뜨림으로서 시료가 한 방향으로 흐르는 움직임 유발할 수 있으므로, 분석을 시작하기 전에 충분히 전체 시스템을 안정화시켜야 한다.

#### 4.3 카올리나이트의 열적 특성

카올리나이트는 알루미늄 팔면체판과 실리콘 사면체판이 1:1로 결합한 점토광물로서, 고온으로 가열하면 물라이트와 크리스토파라이트로 상전이한다.<sup>9)</sup> 이러한 상전이 과정은 X-선회절 분석을 통해 대략적으로 알 수 있다 (Fig. 2). 메타카올리나이트는 X-선회절에서는 회절선이 나타나지 않는, 비정질이지만 전자회절도형에서는 여전

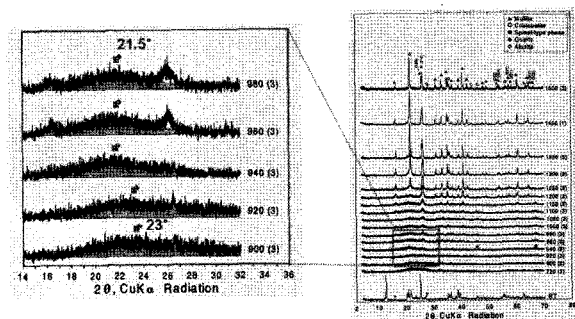
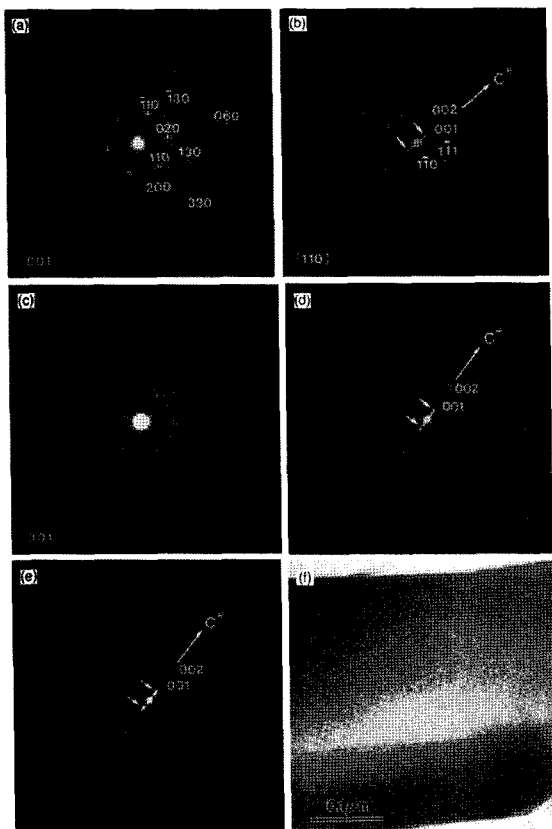


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the unheated and heated kaolinite at various temperatures with heating times in parentheses. Enlarged patterns of the portion indicated by the dotted rectangle. Arrows show that the center of the broad background shifted to a lower angle from 940°C.<sup>9)</sup>

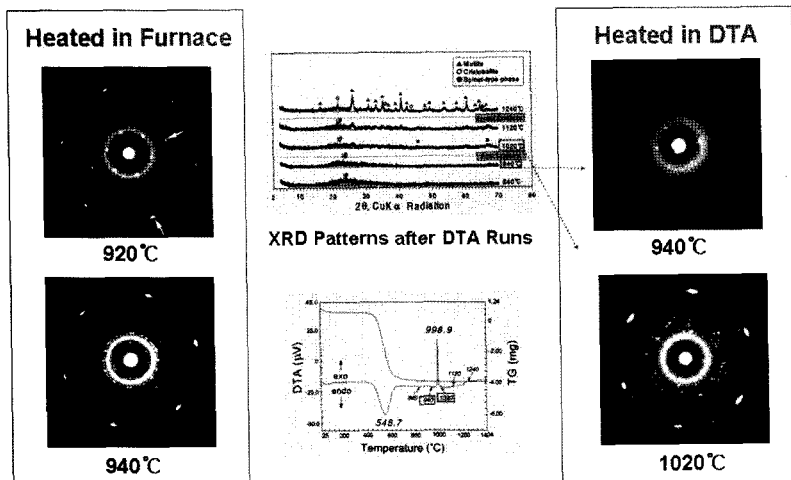


**Fig. 3.** SAED patterns of heat-treated kaolinites at ((a), (b)) 450°C and ((c), (d)) 550°C. An [001] zone-axis SAED pattern of heat-treated kaolinite at 630°C((e)) and its bright-field image ((f)) are also shown. Arrows indicate additional intensities around the direct beam.<sup>4)</sup>

히 구조의 규칙성이 남아있는 것을 알 수 있다 (Fig. 3). 또한 남아있는 회절점의 정밀한 측정에 의해서 삼사정계에 해당하는 카올리나이트 격자구조가 온도가 상승함에 따라 마치 찌그러졌던 육면체가 퍼지듯 단거리 규칙성이 변해감을 알 수 있다.

카올리나이트의 첫 번째 발열반응의 원인이 침정석 구조상과 물라이트, 비정질 실리카의 생성으로 알려진 바와 달리, 침정석 구조상은 발열반응 전에 이미 존재하고 있음이, 전자회절도형의 분석으로 밝혀졌다 (Fig. 4).<sup>9)</sup> 침정석 구조상은 모구조인 메타카올리나이트와 토포탁시를 보이며, 여전히 층상구조를 유지하는 메타카올리나이트 층 사이사이에 생성된 것으로 판단되었다. 첫 번째 발열반응의 원인은, 비정질 실리카가 메타카올리나이트 구조로부터 대량 방출되고, 물라이트의 결정핵이 점차적으로 생성되는 것으로 결론지어졌다. X-선회절 분석에서도 두 번째 발열반응의 원인이 크리스토파라이트의 생성과 물라이트 결정의 성장임을 알 수 있으며, 명시야상에서 증가된 결정의 크기로 이를 확인할 수 있다 (Fig. 5).

전자회절도형 분석과 에너지분산 분광분석으로부터 카올리나이트에서 물라이트까지의 상전이 과정은 다음과 같이 결론지을 수 있다. 메타카올리나이트는 알려진 것보다 고온인 920°C까지 단거리 주기성을 유지하고 있으며, 940°C부터 구조가 붕괴되기 시작한다. 침정석 구조상은 메타카올리나이트 구조의 붕괴로 생성되는 것이 아니라 메타카올리나이트를 모구조로 하여 토포탁시를 보이며 층상구조를 유지하고 있는 메타카올리나이트의 층 사이사이에 생성된 것으로 판단된다. 940°C에서 시작되는 메타카올리나이트 구조의 붕괴는 물라이트의 생성을 촉진하게 되지만, 이미 생성되었던 침정석 구조상은 그대로 유지된다. 침정석 구조상은 약 1200°C에서 완전히 붕괴되어 비정질 실리카로부터 크리스토파라이트가 생성되고, 물라이트 결정의 성장이 급격하게 이루어지게 된다. 초기



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns after DTA runs at the designated temperatures indicated with small arrows in DTA curve. Note the shift of the center of the broad background to a lower angle after the first exotherm.<sup>9)</sup>

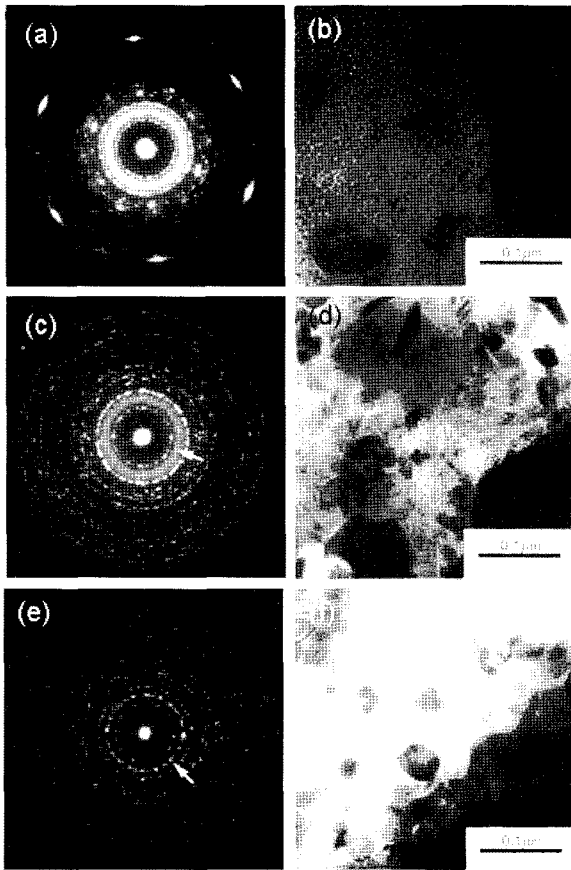


Fig. 5. SAED patterns and the bright-field images of the heated kaolinite at ((a), (b)) 1100, ((c), (d)) 1200 and ((e), (f)) 1300 °C. Some scattered spots of cristobalite within the first diffuse ring in (c) are indicated with an arrow.<sup>9)</sup>

침정석 구조상은 상대적으로 알루미늄이 풍부할 것으로 추측되며, 결합이 많은 불완전한 구조로서 온도가 상승함에 따라 실리콘이 구조내에 들어가는 Al-Si 침정석이 되리라 생각된다.

이 연구에서 침정석 구조상의 결정구조와 화학조성에 대해 명확하게 밝히지는 못하였지만, 메타카올리나이트의 구조, 메타카올리나이트와 침정석 구조상의 결정학적 관계, 침정석 구조상의 구조에 관한 새로운 정보, 발열반응의 원인, 새로운 상전이 과정 등이 제안되었다. 또한 본 연구에서 사용했던 투과전자현미경은 비탄성 산란전자에 의한 배경값을 크게 낮출 수 있는 에너지과장치가 부착되어 있어, 비정질에 가까운 메타카올리나이트나, 결정화 초기단계인 침정석 구조상을 효과적으로 분석할

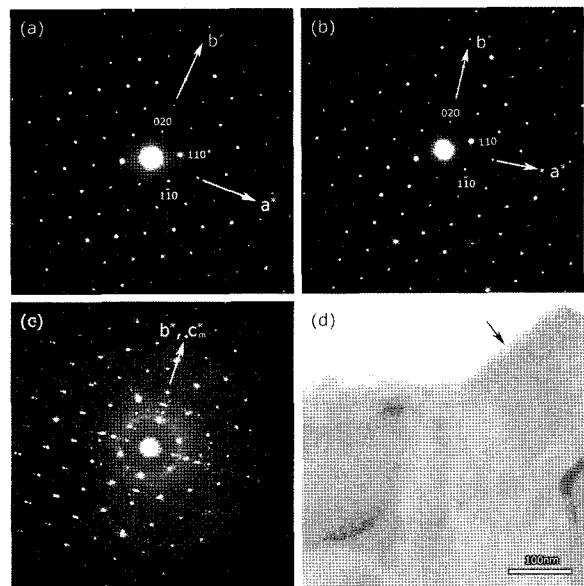


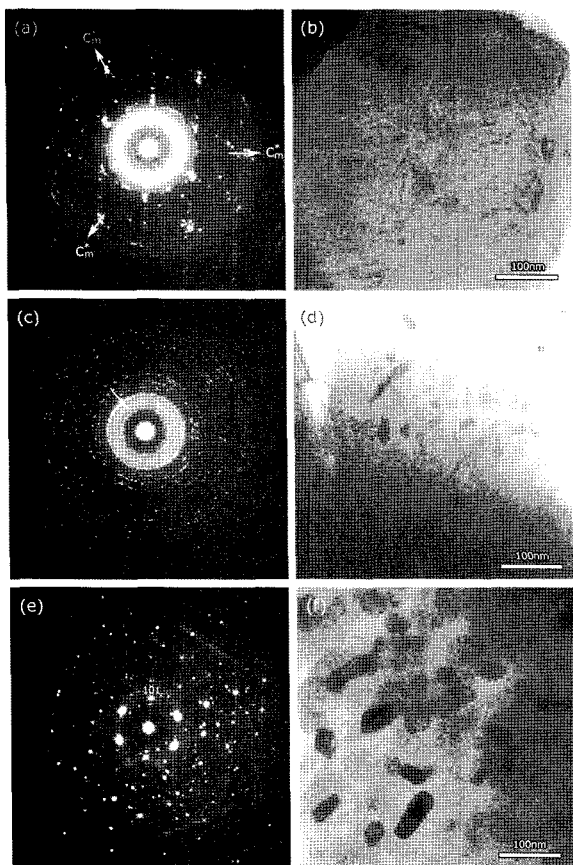
Fig. 6. The [001] zone axis electron diffraction patterns of the pyrophyllite (a) and the 1000°C-heated pyrophyllite (b). At 1020 °C the newly formed diffraction spots of the mullite crystals were superposed on the [001] zone axis diffraction pattern of the pyrophyllite dehydroxylate (c) and corresponding bright-field image (d). Subscript 'm' denotes mullite. Mullite crystals (arrow) are formed near the edge of the grains at 1020°C.<sup>10)</sup>

수 있었다.

#### 4.4 납석의 열적 특성

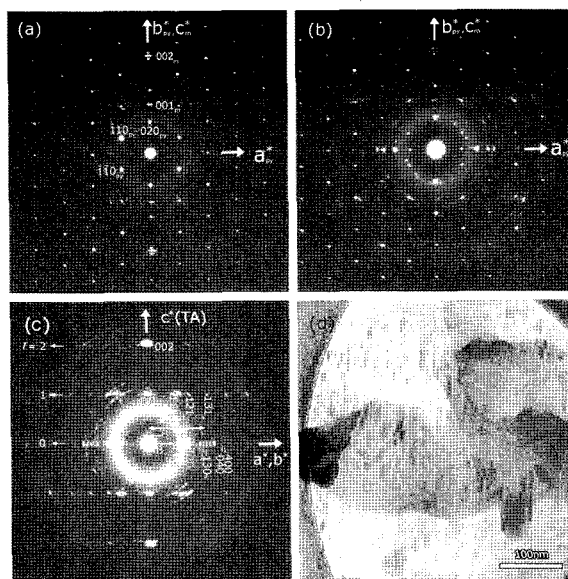
납석은 알루미늄 팔면체판위 위 아래에 실리콘 사면체판이 결합된 2:1층형 점토광물로서, 카올리나이트와 마찬가지로 팔면체판과 사면체판에서 양이온의 치환이 잘 일어나지 않아 고온으로 가열하면 카올리나이트와 마찬가지로 물라이트와 크리스토팔라이트로 상전이 한다.<sup>10)</sup> 그러나 그 상전이 과정은 카올리나이트에서와 다소 다르다. 납석에서는 침정석 구조상이 생성되지 않고, 납석 입자의 가장자리로부터 침상의 물라이트가 생성된다 (Fig. 6). 침상 물라이트의 장축은 물라이트의 c축방향이며, 납석탈수체의 b\*축과 일치한다.

침상 물라이트 결정은 처음에는 납석탈수체에 대해 토포택시를 보이며 한 방향으로 늘어서서 생성되나 온도가 상승함에 따라 사이 각이 120°인 세 방향으로 배향되었다가 방향성을 잃게 된다 (Fig. 7). 침상의 다결정이 한



**Fig. 7.** The [001] zone axis electron diffraction patterns of the 1050°C-heated pyrophyllite (a) and bright-field image (b). The mullite needles are oriented in three directions, separated by 120° to each other. The [001] zone axis electron diffraction patterns of the 1200°C-heated pyrophyllite (c) and bright-field image (d). The [001] zone axis electron diffraction patterns of the 1300°C-heated pyrophyllite (e) and bright-field image (f). No diffuse ring halo was found and the cristobalite was formed from amorphous silica (e).<sup>10)</sup>

방향으로 정렬되어 있는 것은, 책상위에 연필을 한 방향으로 늘어놓는 상상하면 이해하기 쉽다. 즉, 다결정의 c 축은 한 방향으로 일치하되, a축과 b축은 c축에 대해 무작위로 놓여있는 것이다. 이 때 얻어지는 전자회절도형은 단일 역격자 공간이 아닌, 다소 복잡한 역격자 공간에서의 한 단면이 되므로, 3차원적 회절정보를 포함하게 되어 이로부터 결정의 결정상수를 계산할 수 있다 (Fig. 8). 이러한 전자회절도형의 이론에 관한 해설은 한국전자현미경학회지에 상세히 설명되어 있다.<sup>11)</sup> 이로서 침상 물라



**Fig. 8.** The [001] zone axis electron diffraction patterns of the 1050°C-heated pyrophyllite ((a), (b)). Subscript 'py' and 'm' denote pyrophyllite dehydroxylate and mullite, respectively. Typical TEDP of the mullite needles in pyrophyllite-mullite thermal reactions at 1100°C (c). The corresponding bright-field image shows that the mullite needles have grown with preferred orientations (d).<sup>10)</sup>

이트가 단사정계라는 것을 밝힐 수 있었다.

#### 4.5 점토-나노복합재의 투과전자현미경 분석

점토-고분자 나노 복합재는 나노크기의 점토입자를 고분자 수지 내에 첨가제로 분산시켜 제조하는데, 점토의 분산정도, 점토의 박리정도, 배향성 등을 제어해야 한다. X-선회절분석 시 점토광물의 저면간격이 증가했다면, 고분자가 점토광물의 층간에 삽입되었음을 알 수 있다. 그러나 고분자 매트릭스 내에 점토광물이 날개의 층으로 분리되어 분산된 시료는  $2\theta$ 가  $1^\circ$  이하인 저각도에서 회절되어야 하기 때문이기도 하고, 점토광물의 각 층이 불규칙적으로 분산되어 있으므로 회절선을 얻을 수 없다.<sup>12)</sup> 따라서 투과전자현미경이야말로 점토-나노복합재를 평가하는 데에 가장 적당한 장비로서, 왜냐하면 점토 혹은 점토광물은 판상의 결정형을 갖는  $10\sim 10^3\text{nm}$  크기이기 때문이다. 그러나 앞서도 언급했듯이 점토광물과 고분자 모두 전자빔 조사에 의해 변질, 변형될 수 있다는 것

이 큰 약점이다.

투과전자현미경을 사용하여 얻은 점토-나노복합재의 영상과 제한시야 전자회절도형 자료로부터 고분자 기질의 형태, 층상 점토광물의 크기 및 배향성, 점토 분산의 균질성 여부, 점토의 박리와 유기물 삽입 정도 및 상태 등을 알아볼 수 있다.<sup>12)</sup> 영상의 배율을 높힐수록 좁은 영역에 전자빔이 집중되므로 전자빔 손상 효과가 더욱 커진다. 시료준비 과정이 어렵지만 시료를 극저온 초박편 절단기로 자르면 시료 가공과정에서 생길 수 있는 변형을 최소화할 수 있으며, 냉각시료대를 사용하면 전자빔 손상을 상당부분 줄일 수 있다. 냉각시료대를 사용하는 것은 분해능과 명암대비 저하 등 극복해야 할 한계가 있지만, 기술적인 진보가 이루어진다면 새로운 정보가 혁신적으로 증가될 것이다. 한편, 에너지분산형 X-선분광기나 전자에너지 손실분광기가 장착된 투과전자현미경의 경우 시료 두께전체 혹은 표면의 화학성분을 분석할 수 있다.

참고문헌

1. S. Guggenheim and R.T. Martin, "Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees," *Clay Minerals*, 30, 257-59 (1995).
2. S.W. Bailey, "Summary and recommendations of AIPEA nomenclature committee," *Clays Clay Miner.*, 28, 73-8 (1980).
3. P.J. Goodhew, *Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials*, pp.41, Royal Microscopical Society, Oxford University Press, 1984.
4. S. Lee, Y. J. Kim and H-S Moon, "Energy-filtering transmission electron microscopy (EF-TEM) study of a modulated structure in metakaolinite, represented by a 14 Å modulation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 174-76 (2003).
5. R.F. Egerton, P. Li and M. Malac, "Radiation damage in the TEM and SEM," *Micron*, 35, 399-409 (2004).

6. D.B. Williams and C.B. Carter, 4. Inelastic scattering and beam damage, In : *Transmission electron microscopy*, Plenum Press, NY (1996).
7. C. Ma, J.D. Fitzgerald, R.A. Eggleton and D.J. Llewellyn, "Analytical electron microscopy in clays and other phyllosilicates: loss of elements from 90nm stationary beam of 300keV electrons," *Clays Clay Miner.*, 46, 301-16 (1998).
8. L.C. Sawyer and D.T. Grubb, *Polymer microscopy*, Chapman and Hall, New York, 1987.
9. S. Lee, Y.J. Kim and H-S Moon, "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48 (1999).
10. S. Lee, Y. J. Kim, H-T Jou and H-S Moon, "Lattice parameter determination of mullite by energy-filtered needle-texture electron diffraction patter," *J. Elec. Microsc.*, 54, 35-41 (2005).
11. S. Lee, H-T Jou, Y-J Kim and H-S Moon, "Crystal structure analysis by texture electron diffraction patter(in Korean)," *Korean Society of Electron Microscopy*, 32, 185-93 (2002).
12. A.B. Morgan and J.W. Gilman, "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study," *J. App. Polym. Sci.*, 87, 1329-38 (2003).

이수정



- 1999년 연세대학교 지구시스템과학과 이학박사
- 2000년 한국기초과학지원연구원 전자현미경 팀 박사후연수원
- 2001년 연세대학교 BK21사업단 연구교수
- 2002년 요업기술원 위촉선임연구원
- 2006년 한국지질자원연구원 선임연구원