

이모골라이트의 합성

Synthesis of Imogolite by a Hydrothermal Method

장 영 남(Young-Nam Jang)* · 류 경 원(Gyoung-Won Ryu) · 서 용 재(Yong-Jae Suh) ·
채 수 천(Soo-Chun Chae) · 배 인 국(In-Kook Bae)

한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division,
Deajeon 305-350, Korea)

요약 : SiO₂를 함유한 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane: TEOS)과 알루미늄-sec-부톡사이드(aluminium-sec-butoxide: ASB)를 출발물질로 이용하여 100℃ 이하에서 결정성이 양호한 이모골라이트를 합성하였다. 합성실험은 환류장치가 부착된 둥근 플라스크에서 연속교반하면서 수열법으로 수행하였다. 이때, 화학조성은 Al₂O₃/SiO₂ = 1의 조건이었다. TEOS와 ASB의 농도 0.5 M의 조건에서 합성된 이모골라이트의 분말 X-선 회절 분석결과, d = 22.4, 9.5 등에서 회절선들을 관찰할 수 있었고, DTA/TG 분석결과에서는 68℃에서 탈수반응에 의한, 그리고 249℃에서 탈수산화 반응에 의한 흡열반응이 관찰되었으며 중량손실은 약 41%이었다. 또한, 합성된 이모골라이트는 Si-O-Al 신축진동(953과 993 cm⁻¹)과 O-Si-O 굽힘 진동(562 cm⁻¹)에 의해서 미약하고 비대칭형의 피크 분리가 관찰되었고, TEM 분석 결과, 이모골라이트 결정은 섬유상이었으며 거미줄 모양의 네트워크 구조를 보였다.

주요어 : 이모골라이트, 환류장치, 수열법, 섬유상, TEM

ABSTRACT: The imogolite synthesis were performed by using tetraethoxysilane (TEOS) and aluminium-sec-butoxide (ASB) at < 100℃. A mixture of TEOS and ASB in a molar ratio of 1:2 was prepared under vigorous stirring and the experiments were performed under the hydrothermal refluxing condition. When the concentration of TEOS and ASB in solution was 0.5 M, a well-crystallized imogolite was synthesized, and the reflections were shown at d = 22.4, 9.5 Å etc., after XRD analysis. DTA analysis shows 2 exothermal peaks at 68 and 249℃, suggesting the dehydration and the dehydroxylation reaction, respectively. The result of TG indicates 41% weight loss. And the weak and unsymmetrical peaks by the Si-O-Al stretching vibrations at 953 and 993 cm⁻¹ and by O-Si-O bending vibration at 562 cm⁻¹ were observed after IR analysis. The synthetic imogolite was fibrous and shows a spiders web like network structure.

Key words : imogolite, hydrothermal synthesis, refluxing, fiber form, TEM

서 론

이모골라이트(imogolite) 및 프로토 이모골라이트(proto-imogolite)는 화산지대에서 흔히 발

견되며 화산재의 변질과정에서 생성되는 것으로 알려져 있다. 이모골라이트는 N₂, CO₂ 및 CH₄ 등의 가스를 선택적으로 흡착할 수 있는 등 여러 가지의 독특한 특성 때문에 최근 수년

*교신저자: rkww@kigam.re.kr

간 활발한 연구가 진행되고 있다. 이모폴라이트는 일반적으로 Al_2O_3/SiO_2 의 몰비가 1 정도로서 $Al_2O_3 \cdot Si(OH)(OH)_3$ 화학조성을 가지며 나노 크기의 미세한 튜브형으로써(문희수, 1995; Wada, 1977) 'aspect ratio'가 매우 작은 섬유상 광물이다. 튜브의 크기는 외경이 대략 2~3 nm, 내경이 1 nm 정도이며 길이는 수 마이크로에서 400나노까지 다양하다. 이때, 이모폴라이트 나노튜브의 내벽은 실라놀 그룹($SiOH$)이, 그리고 외벽 쪽에는 굴곡된 깎사이트 그룹($AlOH$ group)의 판으로 이루어져 있다(Koenderink *et al.*, 1999). 그러나 실라놀 및 깎사이트 판이 완만하게 굴곡되어 닫힌 모양, 즉 튜브형을 이루지 못할 경우, 프로토 이모폴라이트라고 명명한다(Wilson *et al.*, 2001).

할로이사이트 튜브와 마찬가지로 이모폴라이트의 나노튜브는 산업적 응용성이 유망하므로 실험실에서 합성하려는 많은 시도가 있었으며 주로 수산화 알루미늄 이온과 규산이온이 포함된 수용액을 95°C까지 가열하여 합성하였다 (Farmer *et al.*, 1977; Barrett *et al.*, 1991; Wilson *et al.*, 2001; Hu *et al.*, 2004).

그러나 이모폴라이트는 대부분 산업적 응용 측면에서 연구가 진행되었으므로 본 연구에서는 이모폴라이트를 합성하여 광물학적 특성을 밝히는데 주안점을 두었다.

합성시료의 분석

합성된 결과물은 흑연 모노크로메이타가 장착된 XRD 장치(Analytical X-ray B.V. X'ert MPD, Phillips)를 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건 하에서 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한, 합성상의 화학조성은 EDS (JSM-5410 OXFORD ISIS 300, JEOL), XRF (PW 2400, Philips) 및 ICP-AES (JY 38 Plus, France Jobin Yvon)을 사용하여 그리고 분말의 결정형태 및 구조는 FE-ETEM (JEM2200FS, Hitach)을 사용하여 분석하였다. 시료는 에탄올에서 초음파 세척기로 충분히 분산시켜 메쉬 Cu 그리드 위에 올려 건조시킨 후 가속전압 200 kV를 사용하여 분석하였다.

합성실험

이모폴라이트를 합성하기 위해서 Farmer *et al.* (1977)에 의해 제안된 방법을 응용하였다.

출발물질로서 SiO_2 를 함유한 테트라에톡시실란 (Tetraethoxysilane: TEOS, Fluka)과 GR급 시약으로써 알루미늄-sec-버트옥사이드(aluminium-sec-butoxide: ASB, Fluka) 등이 주성분 공급원으로 사용되었으며, 그 외에 과염소산($HClO_4$, Merck), NaCl 및 NH_4OH (東洋製鐵 化學柱式會社, extra pure) 등이 반응촉진과 pH 조절을 위해 사용되었다.

이모폴라이트는 일반적으로 결정화 초기에 프로토 이모폴라이트 혹은 알로페인이 형성되며 결정화 과정이 진행되면서 이모폴라이트가 생성된다. 이모폴라이트는 낮은 pH 조건과 반응물의 농도가 낮을 때 쉽게 형성되는 것으로 알려져 있다(Farmer *et al.*, 1977).

합성을 위한 초기시료는 다음과 같이 제조하여 사용하였다. 먼저 환류관이 장착된 둥근 플라스크에 적당량의 증류수와 0.025 M $HClO_4$ 를 혼합한 후, 약 3시간 동안 교반시켰다(그림 1). 이렇게 제조된 혼합물을 70°C까지 가열하여 TEOS와 ASB를 몰비 1:2의 비율로 만든 혼합물과 교반시키면서 서서히 다시 혼합하였다. 이때 TEOS 및 ASB의 농도를 1 M 혹은 0.5 M로 변화시키면서 결정화과정을 관찰하였다. 혼합이 시작되면서 백색 침전물이 생성되면서 현탁액이 형성되었다. 혼합이 완료된 후, 현탁액의 Al:Si: $HClO_4$ 의 최종 몰비는 2:1:1을 유지하였다. 교반이 완료된 수용액은 100°C에서 교반시키면서 환류법(refluxing method)을 이용하여 수열반응을 시켰다. 반응시작 후 약 1시간이내에 반응용액은 투명하게 되었으나, 계속해서 3~4일간 동안 숙성반응을 시켰다(그림 2).

반응이 완료된 후 무색투명한 수용액을 공기 중에서 냉각시켰으며, 이때 수용액의 pH는 3.5~3.8 정도의 산성을 나타내었다. 냉각된 수용액으로부터 3일간의 다이알리시스(dialysis)를 통해 에탄올 성분을 제거하였다. 그 후에 반응물을 회수하기 위해 반응 결과물에 암모니아수와 0.1 N의 NaCl 수용액을 첨가함으로써 pH를 8 이상이 되도록 조절하면 부분적으로 응집현상이 생기면서 백색의 침전물이 생성되었다. 이 침전물은 겔 형태로 점도가 낮았으므로 20,000 rpm의 속도로 원심분리하였다. 위와 같은 방법으로 회수된 슬러리 형태의 반응물을 -55°C에서 냉동건조하여 분말상의 이모폴라이트를 얻을 수 있었다.

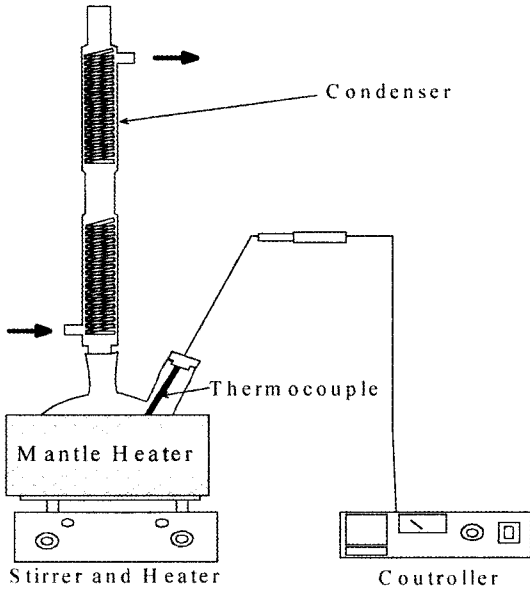


Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal apparatus used in the experiment.

실험결과

회수된 이모골라이트 분말에 대한 X-선 회절 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. TEOS 및 ASB의 농도가 0.5 M 정도일 때 22.4, 9.5, 6.6, 3.3, 2.3 Å에서 회절피크가 나타나며 X-선 회절패턴은 다른 연구자들에서 얻어진 결과 (Koenderink *et al.*, 1999; Hu *et al.*, 2004; McCutcheon *et al.*, 2005)와 동일하였다. d값 22에서 2 Å 범위까지의 회절선 들은 모두 뾰족하지 못하고 완만한 곡선을 보여주므로 결정도가 다소 미약하다는 것을 시사하는 것으로 해석된다. 한편 TEOS 및 ASB의 농도가 1 M 정도일 때는 XRD 회절패턴이 0.5일 때와 유사하지만 d 값 21.8, 9.5, 6.6 Å에서 회절선이 형성되지 못하였으므로 이것은 비정질의 특성으로 해석될 수 있으며 주로 프로토 이모골라이트로 이루어졌을 것으로 판단된다. 따라서 TEOS 및 ASB의 농도는 이모골라이트의 결정형성에 중요한 요인임을 알 수 있었다. Hu *et al.* (2004)에 의하면 반응시간에 따라 비례하여 회절선의 강도가 증가하는 것으로 보고하였으나 본 연구에서는 회절선의 강도와 반응시간과는 상호 연관성이 없었다.

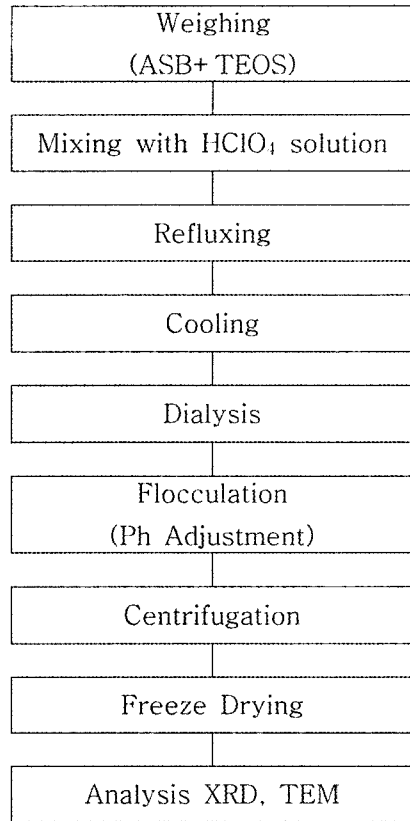


Fig. 2. A flow chart for the synthesis of imogolite.

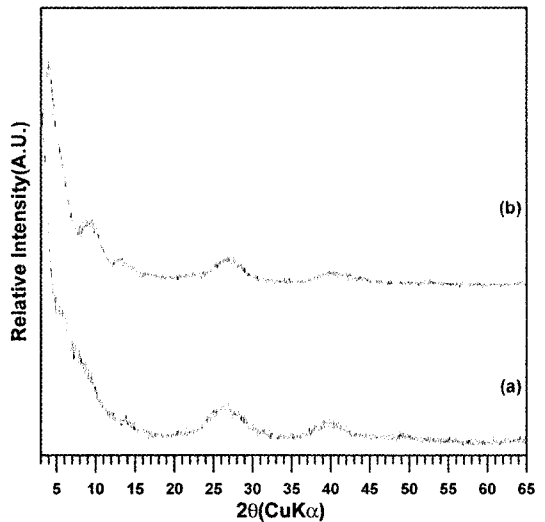


Fig. 3. XRD patterns of imogolite synthesized depending on the concentration of the TEOS and ABS in solution; (a) 1.0 M, 5 days and (b) 0.5 M, 3 days.

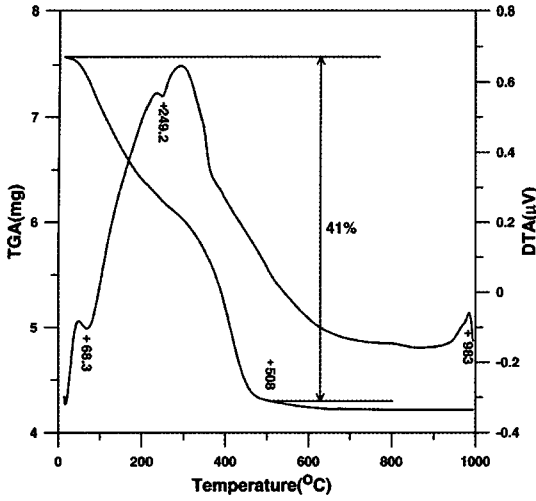


Fig. 4. DTA-TG spectra of the synthetic imogolite.

합성된 이모골라이트 분말에 대해 시차열분석(DTA) 및 열중량 분석(TG)을 실시하였다(그림 4). 시차열분석 결과, 68과 249°C에서 흡열반응이 발생하였으며, 약 983°C에서 발열반응에 의한 피크가 관찰되었다. 68°C에서 발생한 흡열반응은 탈수반응과 관련된 것으로 보이지만 일반적으로 탈수반응은 함수 점토광물이 100°C 부근에서 발생하는 것과 비교하면 특이하게 낮다. 그리고 249°C에서 발생한 흡열반응은 탈수산화반응과 관련된 것으로 보이는데 이 역시 캐올리나이트(500~550°C)와 비교하면 상당히 낮으므로 이러한 현상은 이모골라이트 결정의 완성도에 관련된 것으로 판단된다. 한편, TG 분석결과 중량손실이 약 41%에 달했는데 이상적 화학식으로부터 추정할 때, 비정상적으로 높으므로 비정질 혹은 프로토 이모골라이트의 비율이 높은 것에 기인하는 것으로 해석하였다.

합성 이모골라이트에 대한 IR 분석 결과, Si-O-Si 신축진동(stretching vibration)이 1092과 1123 cm^{-1} 에서, Si-O-Al 신축진동이 953과 993 cm^{-1} 에서 그리고 O-Si-O 굽힘진동(bending vibration)이 696, 628, 562, 498 cm^{-1} 에서 관찰되었다(그림 5). 프로토 이모골라이트와 이모골라이트는 1080과 560 cm^{-1} 의 파수 범위에서 동일한 피크가 관찰되지만, Si-O-Al의 신축진동과 O-Si-O 굽힘진동에서 미세한 대칭형의 피크 분리는 프로토이

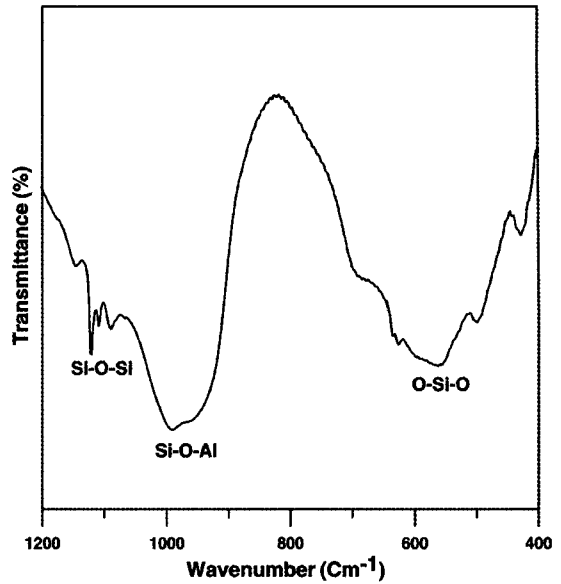


Fig. 5. IR pattern of the synthetic imogolite.

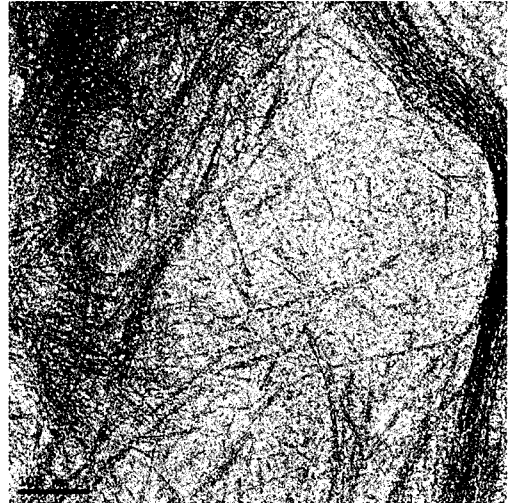


Fig. 6. Scanning electron micrograph of synthetic imogolite.

모골라이트와 이모골라이트를 구별하는 기준이 된다(Marzan and Philipse, 1994). 본 연구에서 합성된 이모골라이트는 Si-O-Al 신축진동(953과 993 cm^{-1})와 O-Si-O 굽힘 진동(562 cm^{-1})에서의 미약하고 비대칭형의 피크 분리가 관찰되므로 결정도가 다소 낮은 이모골라이트가 합성된 것으로 판단된다.

투과전자현미경 분석결과를 그림 6에 나타내

었다. 일반적으로 이모골라이트 결정은 TEM에 의해 분석하면 거미줄 모양의 네트워크 구조를 보이며 경우에 따라 각각의 화이버는 식별이 가능하다(Koenderink *et al.*, 1999).

결 론

테트라에톡실란과 알루미늄-색-버트옥사이드를 출발물질로 이용하여 100°C 이하에서 $Al_2O_3/SiO_2 = 1$ 의 출발화학조성으로 이모골라이트를 합성하였다.

TEOS와 ABS의 농도 0.5 M의 조건에서 비교적 양호한 이모골라이트가 합성되었고 X-선 회절분석결과, $d = 22.4 \text{ \AA}$, 9.5 \AA 등에서 회절선들을 관찰할 수 있었다. DTA/TG 결과에서는 68 그리고 249°C에서 흡열반응이 관찰되었는데 각각 탈수반응과 탈수산화 반응에 의한 것으로 해석할 수 있었으며 중량손실은 약 41%에 달했다. 그리고 IR 분석결과에서는 Si-O-Al 신축진동과 O-Si-O 굽힘 진동에 의해서 미약하고 비대칭형의 피크 분리가 관찰되었으므로 합성상은 결정도가 양호하지 못한 것으로 보인다. TEM 분석결과, 이모골라이트 결정은 섬유상이었으며 거미줄 모양의 네트워크 구조를 보였다.

사 사

이 연구는 2008년도 기본연구사업인 ‘천연 나노광물 활용 기술 개발: 스마트 나노컨테이너 제조’의 일환으로 수행되었다. 전자현미경 분석은 한국기초과학지원연구원 전주분소에서 수행되었으며 이에 감사를 표한다.

참고문헌

- 문희수 (1995) 알로페인과 이모골라이트. 점토광물학. 민음사. 250-253.
- Farmer, V.C., Fraser, A.R., and Tait, J.M. (1977) Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 462-463
- Barrett, S.M., Budd, P.M., and Price, C. (1991) The synthesis and characterization of imogolite. *Eur. Polym. J.* 27-7, 609-612.
- Hu, J., Kannangara, K., Wilson, M.A., and Reddy, N. (2004) The fused silicate route to protoimogolite and imogolite. *Non-Cryst. Solid.* 347 224-230.
- Koenderink, G.H., Kluijtmans, S.G., and Philipse, A.P. (1999) On the synthesis of colloidal imogolite fibers. *J. colloid Interface Sci.* 216, 249-431.
- McCutchcon, A., Hu J., Kannangara, K., Wilson, M.A., and Reddy N. (2005) 29Si labvelled nanoalumino-silicate imogolite. *Non-Cryst. Solid.* 351 1967-1972.
- Marzan, L.L. and Philipse, A.P. (1994) Synthesis of platinum nanoparticles in aqueous host dispersions of inorganic rods. *J. colloid and surface A.* 90, 95-109.
- Wada, K. (1977) Allophane and imogolite: in Dixon, J.B. and Weed, S.B., editors, *Minerals in the soil environment: Soil science society of america*, 603-638.
- Wilson, M.A., Lee, G.S., and Taylor, R.C. (2001) Tetrahedral rehydration during imogolite formation. *J. Non-Cryst. Solid.* 296 172-181.

접수일(2008년 8월 22일), 수정일(1차 : 2008년 9월 9일), 게재확정일(2008년 9월 9일)