

## 캐올리나이트의 수열합성 및 특성변화

### Hydrothermal Synthesis of Kaolinite and Change of Its Properties

장 영 남(Young-Nam Jang) · 류 경 원(Gyoung-Won Ryu)\* · 채 수 천(Soo-Chun Chae)

한국지질자원연구원, 지구환경연구본부  
(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Geological and Environmental Research Department,  
Daejeon 305-350, Korea)

요약 : 비정질  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여  $250^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ kg/cm}^2$ 의 조건에서 반응시간을 2~36시간까지 변화시키면서 캐올리나이트를 수열합성하였다. 합성된 캐올리나이트에 대하여 XRD, IR, TG-DTA, TEM 및 EDS를 사용하여 특성분석을 실시하였으며, 이로부터 합성된 캐올리나이트의 반응시간별 광물학적 특성변화를 규명하고자 하였다. X선 회절 분석결과, 반응시간 2시간에 비정질 출발물질에서부터 보미이트가 결정화되었으며 2시간 이상 반응시키면, 보미이트 피크가 소멸되거나 혹은 감소하였다. 캐올리나이트는 반응 10시간 이후 생성되기 시작하였으며 반응시간의 증가에 따라 결정도가 점차 증가하였다. TGA 분석결과, 반응시간 36시간 이후에 약 13 wt%의 총중량손실이 관찰되었으며 DTA 분석결과  $258^\circ\text{C}$ 에서 관찰된 보미이트에 의한 발열피크는 서서히 감소되어 반응시간 10시간 이후에 관찰되지 않았고 스피넬상으로의 전이를 나타내는 발열피크는 반응시간 5시간 이후에 관찰되기 시작하여 반응시간 증가에 따라 피크강도가 증가되었다. FT-IR 분석 결과, 합성 캐올리나이트의 Al-OH 신축진동 밴드인  $3696 \text{ cm}^{-1}$ 과  $3620 \text{ cm}^{-1}$ 사이에서  $3670 \text{ cm}^{-1}$ 과  $3653 \text{ cm}^{-1}$ 의 두개의 작은 피크 분리 및  $940 \text{ cm}^{-1}$ 과  $915 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 캐올리나이트의 특징적인 흡수띠의 관찰은 비교적 질서도가 우수한 캐올리나이트가 합성된 것을 지시하였다. TEM 분석결과, 반응시간 15시간 후에야 비로소 (001)면의 성장으로 판상형의 캐올리나이트가 형성되었다. 반응시간 36시간 후 합성 캐올리나이트는 단순 판상형에서 육각외형의 판상형으로 변화됨을 확인되었다.

주요어 : 캐올리나이트, 보미이트, 수열합성, 변형, 결정형

**ABSTRACT** : Kaolinite was synthesized from amorphous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  as starting materials by hydrothermal reaction conducted at  $250^\circ\text{C}$  and  $30 \text{ kg/cm}^2$ . The acidity of the solution was adjusted at pH 2. The synthesized kaolinite was characterized by XRD, IR, NMR, FE-SEM, TEM and EDS to clarify the formational process according to the reaction time from 2 to 36 hours. X-ray diffraction patterns showed after 2 h of reaction time, the starting material amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  transformed to boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) and after the reaction time 5 h, the peaks of boehmite were observed to be absent thereby indicating the crystal structure is partially destructed. Kaolinite formation was identified in the product obtained after 10 h of reaction and the peak intensity of kaolinite increased further with reaction time. The results of TGA and DTA revealed that the principal feature of kaolinite trace are well resolved. TGA results showed 13 wt% amount of weight loss and DTA analysis showed that exothermic peak of boehmite observed at  $258^\circ\text{C}$  was decreased gradually and after 10 h of reaction time, it was disappeared. After 5 h of the reaction time, the exothermicpeak of transformation to spinel

\*교신저자: rkw@kigam.re.kr

phase was observed and the peak intensity increased with reaction time. The results of FT-IR suggested a highly ordered kaolinite was obtained after 36 hours of reaction. It was identified by the characteristic hydroxide group bands positioned at 3,696, 3670, 3653 and 3620  $\text{cm}^{-1}$ . The development of the hydroxyl stretching between 3696 and 3620  $\text{cm}^{-1}$ , depends on the degree of order and crystalline perfection. TEM results showed that after 15 h reaction time, curved platy kaolinite was observed as growing of (001) plane and after 36 h, the morphology of synthetic kaolinite exhibited platy crystal with partial polygonal outlines.

Key words : Boehmite, polygonal shape, kaolinite, synthesis, transformation

## 서 론

캐올리나이트( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )는  $\text{SiO}_4$  사면체판(sheet)과  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  팔면체 판이 1:1 결합된 층상 규산염 구조를 기본구조로 한다(Brindley, 1986; Grim, 1968). 캐올리나이트의 상부는 실리콘 원자와 저면 산소의 결합에 의해 형성된 실록산 표면(siloxane surface)으로, 그리고 하부는 알루미늄 원자와 배위되어 있는 수산기 그룹(hydroxyl group)으로 이루어져 있다. 이러한 캐올리나이트의 독특한 구조 때문에 내화재 및 도자기 등의 원료 외에 자기테이프의 부재료, 제지 코팅 및 IC 기판용 소재 등, 기능성 재료의 주요 원료로서 산업적 용도가 증가되고 있다.

그러나 자연산 캐올리나이트는 산지에 따라 불순물 함유량 및 특성의 차이로 산업적 사용에 제한을 받으므로 순수한 캐올리나이트를 합성하기 위한 많은 연구가 수행되었다. 캐올리나이트의 합성 연구는 온도에 따른 캐올리나이트의 형성율과 메카니즘(Tsuzuki and Suzuki, 1980), 캐올리나이트의 다양한 형태 연구(Tomura *et al.*, 1985; Rayner, 1962; De Kimpe *et al.*, 1964; Rodrique *et al.*, 1972) 등이 보고된 바 있으나 캐올리나이트의 합성조건에 따른 합성된 캐올리나이트의 광물학적 특성변화와 상호관계에 대한 연구는 극소수에 불과하다.

따라서 본 연구에서는 비정질 알루미늄과 실리카 겔을 사용하여 pH를 2로 고정하고 반응시간에 따라 생성되는 캐올리나이트에 대한 물리 화학적 특성을 분석함으로써, 성장과정에서 나타나는 캐올리나이트의 광물학적 특성변화를 규명하고자 하였다.

## 연구방법 및 출발물질

캐올리나이트를 수열조건에서 합성하기 위하여 고온고압 반응용기(autoclave)를 사용하였다. 사용된 반응장치는 'cold-seal' 타입의 반응기로서 고온

고압의 조건하에서도 반응물질이 원활히 그리고 연속적으로 혼합되도록 일정한 속도로 교반하였다.

실리카 겔(silica gel, Merck, Germany)과 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 50~55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 캐올리나이트의 합성을 위한 출발물질로서, 그리고 pH 조절을 위해 HCl (東洋化學, extra pure)가 사용되었다.

합성된 결과물은 흑연 모노크로메이터가 장착된 Analytical X-ray B.V. X'pert MPD (Phillips)의 기종을 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건하에서 X선 회절분석을 실시하였다. 시료는 (*hkl*) 회절선을 효과적으로 관찰하기 위해 부정방위시료로 제작하여 분석하였다.

합성물의 화학적 결합 및 구조 등을 조사하기 위해 적외선 흡광분광기(FT-IR, NICOLET 380, Thermo Electron Corporation)를 사용하여 KBr tablet 법에 따라 분석하였다. 이때 KBr tablet은 KBr과 시료를 150 : 1로 평량하여 아게이트 몰탈에서 충분히 혼합시킨 후, 10  $\text{kg}/\text{cm}^3$ 의 압력 하에서 성형, 제조하였다. 분석기기의 분해능은 4  $\text{cm}^{-1}$ 이고 주사수는 32회이었으며 분석범위는 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 이다.

합성물의 열적 특성을 규명하기 위해 시차 열분석 및 열중량분석(TG-DTA, 200S, MAC Science)을 실시하였다. 분석조건은 승온 속도 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서 1000  $^\circ\text{C}$ 까지 가열하였으며, 기준물질로는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다.

합성상의 형태분석은 TEM (EM912 $\Omega$ , Carl Zeiss)을 사용하였다. TEM 분석은 시료를 에탄올에서 초음파세척기로 충분히 분산시켜 메쉬 Cu 그리드 위에 올려 건조시킨 후, 가속전압 200 kV에서 에너지여과 투과전자현미경을 사용하여 분석하였다.

## 실험결과

화학조성  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1$ , 반응온도 250  $^\circ\text{C}$ , 반응

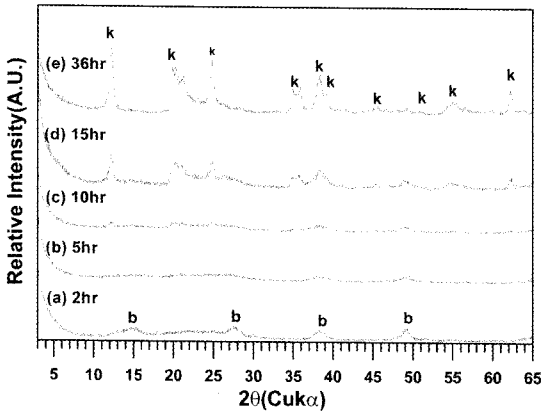


Fig. 1. XRD patterns of kaolinite synthesized under different reaction time (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 15, and (e) 36 hr.

용액의 pH 2 등의 실험조건은 고정시키고 반응시간만을 2~36시간까지 변화시켰다. 반응압력은 반응온도와 충전율(80%)에 의해 자동으로 생성되는 압력으로 약 40 kg/cm<sup>2</sup>이었다. 반응시간에 따른 합성 캐올리나이트의 X-선 회절 분석결과를 그림 1에 제시하였다.

XRD 분석결과, 캐올리나이트는 합성 10시간 후에 생성되기 시작하여, 반응시간 15시간 이후에 비교적 결정도가 양호한 캐올리나이트가 합성되었다. 또한 불순물로 보에마이트와 비정질 물질(amorphous phase)이 소량으로 존재하였다(그림 1).

2시간 동안 합성한 결과 출발물질인 비정질 Al(OH)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O가 보에마이트(boehmite, AlOOH)를 형성하고 부산물로 H<sub>2</sub>O를 방출하는 반응이 진행되지만 실리카 겔은 반응에 참여하지 못하고 비정질 형태로 잔존하는 것으로 판단된다(그림 1a). 합성시간을 5시간으로 증가시킨 경우, 14.5°와 28.2° 2θ (CuKα)의 보에마이트 피크는 거의 소멸되어 비정질형태로 관찰되었으며, 38.3°와 48.9° 2θ (CuKα)의 보에마이트 피크는 다소 낮고 넓은 형태로 관찰되었다(그림 1b). 반응시간 10시간 후, 캐올리나이트의 (001), (002) 그리고 (060) 피크는 미약하게 형성되었으며 (02,11), (13,20)의 회절밴드는 분리 정도가 미약하여 거의 하나의 피크로 분석되었다. 수열합성 15시간 후, 합성 캐올리나이트는 (001) 피크와 (02,11) 회절밴드 그리고 (002) 피크의 회절강도가 거의 비슷하고 (02,11), (13,20)회절밴드의 각 피크는 미약하게 분리되기

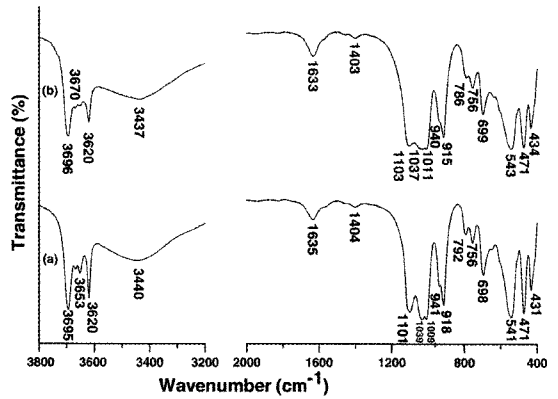


Fig. 2. FT-IR spectra of natural (a) and synthetic kaolinite (b).

나 혹은 거의 분리되지 않았다(그림 1d).

반응시간 36시간 후, 합성된 캐올리나이트는 (13,20) 회절밴드의 (1 $\bar{1}$ 1)과 (131)의 반사는 미약하게 분리되었으나 (003) 피크는 거의 분리되지 않아 대칭을 이루지 못하였다. 격자상수, 저면반사의 대칭도의 폭은 할로이사이트와 캐올리나이트를 구별하는 부가적인 방법으로 할로이사이트는 (001) 회절선의 폭이 넓고, 비대칭적인 경향을 보이며, 7.2~7.3 Å의 범위 내에 위치한다. 반면, 캐올리나이트는 (001) 회절선이 날카롭고 대칭을 이루며 7.15~7.17 Å의 범위 내에 존재한다(Brindley *et al.*, 1963). 합성된 캐올리나이트의 (001)피크의 저면반사가 7.24 Å에서 관찰되었으나 날카로우며, (001) 회절선은 (02,11) 및 (002)와 피크의 강도가 거의 비슷하고 또한, (13,20) 회절밴드의 회절선들이 잘 분리되어있지 않아 비대칭적으로 관찰되었다. 이러한 회절패턴은 할로이사이트와 유사한 결과다. 따라서 본 연구에서 합성된 캐올리나이트는 할로이사이트와 유사한 X-선 회절결과를 나타내는, 결정도가 비교적 낮은 캐올리나이트가 합성된 것으로 판단되었다(그림 1e).

합성된 캐올리나이트의 적외선 흡광분석 결과를 그림 2에 제시하였다. 합성 캐올리나이트의 수산기에 의한 신축진동 밴드(OH hydroxyl stretching band)가 3696, 3670, 3652 및 3620 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 자연산 캐올리나이트(Georgia source clay)의 경우 3695, 3670, 3653 및 3620 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는데, 3670, 3652 cm<sup>-1</sup>의 작은 피크 분리는 캐올리나이트의 질서도를 나타내는 기준이 된다.

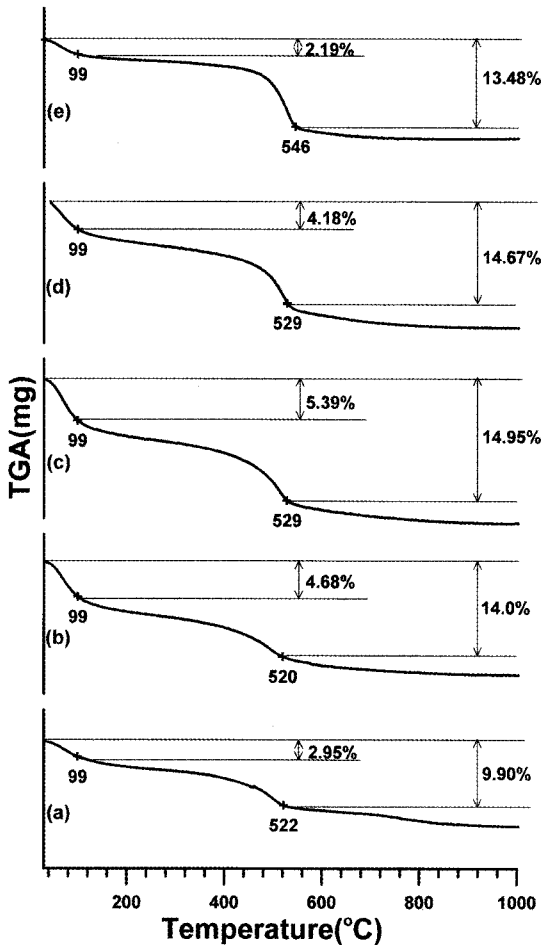


Fig. 3. TGA data of kaolinite synthesized under different reaction time (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 15, and (e) 36 hr.

따라서 합성 캐올리나이트의 수산기에 의한 신축진동은 자연산과 유사한 결과를 보이며, 3652와 3670  $\text{cm}^{-1}$ 에서 하나의 넓은 피크로 변위되지 않고 작은 두개의 피크로 분리되어 나타나므로, 비교적 질서도가 우수한 캐올리나이트가 합성된 것으로 판단된다. 또한 합성 캐올리나이트는 낮은 진동수의 경우, 1103, 1037, 1011  $\text{cm}^{-1}$ 에서 자연산 캐올리나이트는 1101, 1039, 1009  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O 신축진동 (in-plane Si-O vibration)이 관찰되었다. 또한 940, 915  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Al-OH 결정내부와 표면의 (OH)진동과 관계된 특징적인 흡수띠가 관찰되었으며 자연산 캐올리나이트는 918과 941  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Al-OH 격자내부와 표면의 (OH)진동과 관계된 특징적인 흡수

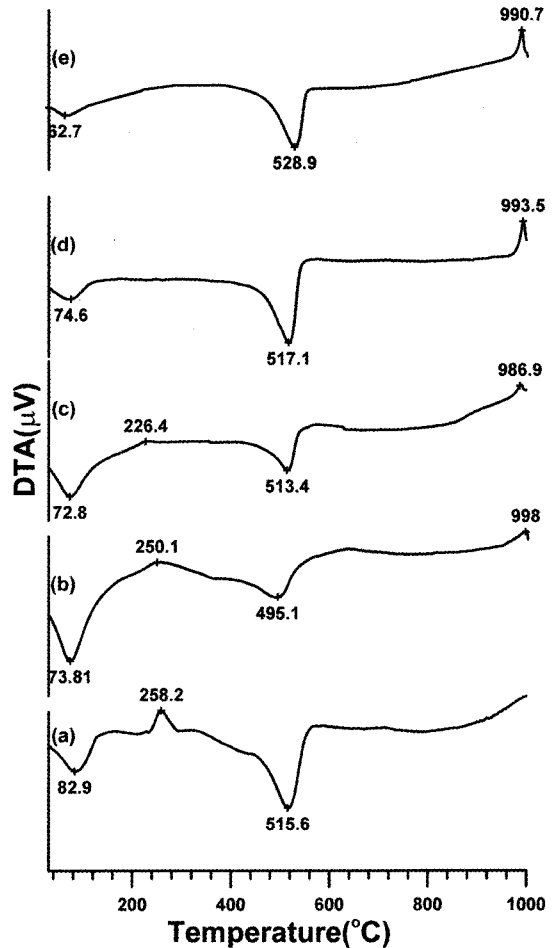


Fig. 4. DTA data of kaolinite under synthesized different reaction time. (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 15, and (e) 36 hr.

띠가 관찰되어 Vempati *et al.* (1996)의 결과와 거의 일치하고 있다. 캐올리나이트의 구조에서 깃사이트형 층진동 (gibbsite-like layers of kaolinite)으로 인한 흡수띠가 합성캐올리나이트는 786, 756, 699  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 자연산 캐올리나이트는 792, 756, 698  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 관찰되었으며, 합성 캐올리나이트에서의 Si-O-Al 골격진동 (Si-O-Al skeletal vibration)은 543, 471, 434  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다.

3700과 3620  $\text{cm}^{-1}$  사이에서의 OH 신축진동의 파수는 힌클리 지수와 마찬가지로 캐올리나이트의 결정도와 관계가 있는데, 합성 캐올리나이트와 자연산 캐올리나이트의 FT-IR 분석 결과, Brindley *et al.* (1986)의 연구결과와 유사하므로 비교적 양호

한 캐올리나이트가 합성된 것으로 판단된다. 그러나 자연산 캐올리나이트보다 흡수띠의 강도가 약하게 관찰됨으로써 결정도는 다소 낮은 것으로 보였다. 특히 자연산 캐올리나이트의  $3653\text{ cm}^{-1}$ 에 대한 합성 캐올리나이트의 피크는 상대적 강도가 낮고 미약하게 관찰되었다.

합성 캐올리나이트의 표면 및 결정 내에 함유되어 있는 물의 종류 및 상전이에 대한 정보를 비교 분석하기 위해 TGA 및 DTA 열분석을 실시하였으며, 결과를 그림 3과 4에 제시하였다. 열중량 분석결과, 반응시간 2시간의 경우, 99와  $522^\circ\text{C}$ 에서 각각 2.95와 9.90%의 중량손실이 관찰되었다.  $99^\circ\text{C}$ 의 저온영역에서의 탈수 반응은 미반응 물질에 의한 것으로 판단되며,  $522^\circ\text{C}$ 에서의 중량감소는 두 분자의 피마이트로부터 한 분자의 물이 제거됨으로서 무수 알루미늄 형태를 변하는 과정에서 관찰되는 결정수의 탈수반응으로 해석될 수 있다. 일반적으로 피마이트는  $400^\circ\text{C}$  이전에 표면수의 손실량이 약 3 wt% 정도 발생하는데, 미반응 물질에 의한 중량 손실량을 제외한 합성반응물의 표면수 손실량은 약 2.76 wt%로 다소 적게 관찰되었다. 또한 이론적인 피마이트의 결정수는  $400\sim 450^\circ\text{C}$ 의 범위에서 대부분 탈수되며, 15 wt%의 중량손실이 관찰되는 반면, 합성 반응물은  $400\sim 522^\circ\text{C}$ 의 비교적 높은 온도 범위에서 결정수의 감소가 관찰되었으며, 총 중량손실량은 13.1 wt%였다. 따라서 반응 2시간 동안 합성한 결과 형성된 피마이트는 표면수 및 저온영역에서의 중량감소량을 제외하면 상당히 적은 양의 결정수가 함유되어 있었으므로 합성된 피마이트는 결정도가 상당히 낮다는 것을 시사한다.

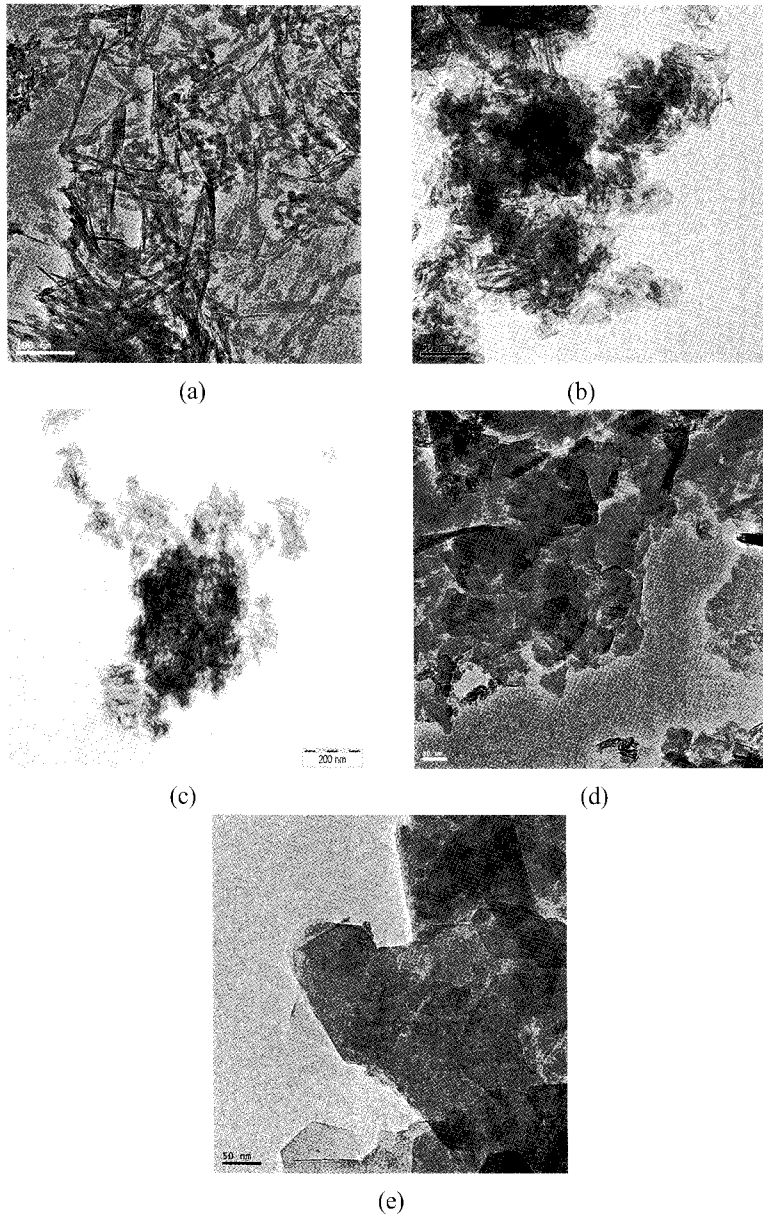
반응시간을 5시간과 10시간으로 증가시킨 결과,  $100^\circ\text{C}$  이하의 저온영역에서의 탈수반응과  $520$ 와  $529^\circ\text{C}$ 에서의 탈수산화 반응에 의한 중량감소가 각각 4.7 및 5.4 wt% 그리고 14 및 15 wt%로 분석되어 반응시간 증가에 따라 중량감소 값이 증가되었다. 그러나 반응시간을 15시간과 36시간으로 증가시키면, 저온영역에서의 중량감소는 4.2와 2.2 wt%로, 탈수산화 반응에 의한 중량감소는 14.7와 13.5 wt%로 감소하였다. 반응시간이 증가됨에 따라 반응초기에 형성된 피마이트의 부분적인 용해반응과 동시에 실리카와의 결합반응이 진행됨에 따라 O-Si-O-Al-OH의 결합이 형성되는 10시간까지 함유량이 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 반응시간이 15시간 이상인 경우, 이미 캐올리나이트

구조가 형성됨에 따라 중량감소 값이 감소되는 것으로 판단된다. 합성 캐올리나이트의 총 중량손실은 약 15%로 이상적인 자연산 캐올리나이트의 이론적인 중량손실 값인 14% 보다 다소 높게 관찰되었다.

DTA 분석 결과, 반응 2시간의 경우  $83$ 과  $516^\circ\text{C}$ 에서 탈수반응과 탈수산화 반응에 의한 흡열피크가 관찰되었으며,  $258^\circ\text{C}$ 에서 발열피크가 관찰되는데, 이러한 결과는 피마이트 층사이에 존재하는 결정수의 탈수작용에 의한 알루미늄의 결정화작용으로 판단된다. 스피넬 상으로의 상전이는 관찰되지 않았다. 반응시간을 5시간으로 증가시킨 경우,  $74^\circ\text{C}$ 의 저온영역에서 관찰되는 흡열피크는 폭이 좁고 강하게 관찰되었으나  $250^\circ\text{C}$ 에서 관찰되는 미지의 발열피크와  $495^\circ\text{C}$ 에서 관찰되는 흡열피크는 폭이 넓고 미약하게 관찰되었다. 또한 스피넬 상으로의 상전이 피크가  $998^\circ\text{C}$ 에서 미약하게 생성되었다. 따라서 반응시간이 증가됨에 따라 저온영역에서의 흡열피크 강도의 증가는 반응초기에 형성된 피마이트의 부분적인 용해작용이 원인으로 판단되며, 미지의 상에 의한 피크강도의 감소와 스피넬 상으로 상전이 반응에 의한 발열피크의 생성은 실리카가 피마이트와 반응함으로써 나타나는 결과로 판단된다.

반응시간이 10시간으로 증가되면 저온영역에서의 흡열반응 피크 강도 및 미지의 상에 의한 발열피크는  $226^\circ\text{C}$ 에서 상당히 미약하게 관찰되어 반응에 참여하지 못한 대부분의 비정질 물질이 반응에 참여하고 있는 것으로 판단된다. 탈수산화 반응에 의한 흡열피크는  $513^\circ\text{C}$ 에서 폭이 좁고 강하게 관찰되었으며 스피넬 상으로의 전이를 나타내는 발열피크는  $987^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었으나 피크의 강도에는 차이가 거의 없었다. 반응시간을 15시간과 36시간으로 증가시킨 결과 저온영역에서의 흡열피크의 강도는 현저하게 감소되었으며 탈수산화 반응에 의한 흡열피크는 고온영역으로 다소 이동하여  $517^\circ\text{C}$ 와  $529^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었으며 스피넬상으로의 상전에 따른 발열피크는  $994$ 와  $991^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었다.

합성 캐올리나이트에 대한 형태분석을 위해 실시한 TEM 분석결과를 그림 5에 제시하였다. 2시간 수열합성한 시료의 TEM 분석결과, 막대형(혹은 침상)과 작고 둥근 형태의 상이 관찰되었다(그림 5a). 반응시간을 5시간으로 증가시킨 결과, 형태의 변화는 관찰되지 않았으나 둥근형태의 상



**Fig. 5.** TEM image and the electron diffraction patterns of kaolinite synthesized under different reaction time. (a) 2 hr, (b) 5 hr, (c) 10 hr, (d) 15 hr and (e) 36 hr.

은 상당히 감소되어 관찰되었다(그림 5b). 반응시간을 10시간으로 증가시킨 경우 비정질 실리카가 감소하고 막대형의 캐올리나이트가 다량 합성되었으며(그림 5c) 반응시간 15시간인 경우 (001)면의 크기가 커지면서 외형이 불분명한 판상체가 형성되었다(그림 5d), 그러나 반응시간을 36시간을

로 증가시킨 결과, 합성된 캐올리나이트는 육각 판상으로 성장되었다(그림 5e).

합성 캐올리나이트의 EDS 분석 결과를 표 1에 제시하였다. 2시간동안 수열 합성한 시료의 막대모양의 합성상에 대한 EDS 분석결과, 알루미늄 외에 비교적 많은 양의 실리카( $Al : Si = 2 : 1$ )

**Table 1.** EDS data (atomic %) of Al and Si of synthetic kaolinite

Time (hr)	Al	Si
2	72	28
5	59	41
10	47	53
15	46	52
36	46	52

분석되었다. 실리카가 다량 분석된 이유는 비마이트가 부분적으로 실리카와 반응한 결과로 판단되며, 이 결과는 적외선 흡광분석결과와 일치하고 있다. 둥근 형태의 상은 비정질 실리카로 확인되었다. 반응시간의 증가에 따라 막대형(혹은 침상)에서는 알루미늄의 양은 감소되고 상대적으로 실리카의 양은 증가하여, 반응시간 15시간 이상의 조건에서는 실리카가 알루미늄보다 다소 높게 분석되었다. 따라서 판상형의 캐올리나이트는 반응 초기에 형성된 막대형의 비마이트 구조를 기본으로 하여 반응시간의 증가에 따라 반응용액에 용해되어 있는 비정질 실리카와 반응하여 캐올리나이트의 구조를 형성하면서 (001)면이 크게 발달하는 것으로 해석되었다.

### 토 의

고온고압의 조건하에서 반응시간을 변화시키면서 캐올리나이트를 수열합성하였으며  $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ 로부터 형성된 비마이트가  $Si^{4+}$ 와 반응하여 캐올리나이트로 전이되는 과정을 다음과 같이 확인할 수 있었다.

2시간동안 수열반응한 시료는 비마이트의 XRD 패턴을 나타내고 있지만 EDS 분석에 의하면 다량의 Si가 검출되고 있었으므로 비마이트의 Al-OH와 실리카의 Si-O의 반응이 진행된 것으로 판단된다. 또한 TEM 전자현미경하에서 결정형태는 변화없이 결정의 크기만 감소되는 현상 등을 관찰할 수 있었는데, 이러한 분석결과들은 비마이트가 부분적으로 용해되고 있다는 것을 시사하는 것이다.

반응시간이 10시간이 경과하면 XRD 회절패턴으로부터 캐올리나이트의 형성을 확인할 수 있는 하지만 결정도는 상당히 낮은 것으로 보인다. 이러한 합성 캐올리나이트는 아직 막대형 형태를 그대로 유지하거나 부분적으로 판상을 나타내고

있었으며 화학적 조성은 이미 화학양론적 조성에 근접하였다.

반응시간을 더욱 증가시키면 합성 캐올리나이트의 형태는 외형이 일정하지 않은 판상형이 관찰되었으나 반응 시간을 36시간으로 증가시키면 육각판상의 결정형이 관찰되었다. 화학조성은 반응시간 10시간과 거의 유사한 결과로 분석됨으로써 캐올리나이트는 약 10시간이면 화학적으로 거의 성숙된 결정으로 성장됨을 시사하고 있다. 이와 같이 캐올리나이트의 형성은 비마이트의 형태를 기반으로 외형상의 큰 변화 없이 화학조성 및 구조의 변화가 서서히 진행되어 형성된 것으로 판단됨으로써 Satokawa *et al.* (1996)와 유사한 결과가 도출된 것으로 판단된다. 그러나 종래의 연구결과 특히, Huertas (1999)의 주장과 상당히 배치된다.

Tomura *et al.* (1985)는 구형 및 판상의 캐올리나이트와 비마이트를 고액의 비율(solid/water)을 변화시키면서 알칼리 조건하에서 각각 합성하였다. 비마이트는 캐올리나이트보다 Si 농도가 낮은 조건에서 형성되며(Tsuzuki, 1976; Walter and Hegelson, 1977), 판상형의 캐올리나이트는 준 안정성을 갖는 구형의 캐올리나이트로부터 반응시간의 증가에 따라 변형되어 형성된다고 보고하였다. 이러한 결과는 본 연구 결과와 상이한 결과로 알카리성 용액에서 Si의 용해도가 Al보다 높으므로 판상의 캐올리나이트 혹은 비마이트가 생성되기 어려운 것으로 판단된다. 알칼리 조건하에서 판상의 캐올리나이트가 형성되기 위해서는 준안정상인 구형의 캐올리나이트가 용해되어 형성된 알루미늄실리케이트가 핵(seed)으로 작용하고, Si와 Al과 반응하는 경우나(Charlet *et al.*, 1993), 혹은 완전히 용해된 후 용액으로부터 재 결정화되는 경우이다(Huertas *et al.*, 1999). 특히 Huertas *et al.* (1999)는 용액으로부터의 정출을 열수조건하에서 캐올리나이트의 주요 생성 메카니즘으로 제안한 바 있다. 그러나 본 연구에서 도출되는 캐올리나이트의 형성메카니즘은 위에서 상술한 바와 같이 비마이트를 모체로 하는 전이반응(transition reaction)이다. 이러한 결과는 반응용액의 분석에 의해서도 확인되었다. 반응시간 2~5시간 후에는 잔류용액의 Al의 함량이 각각 50, 60 ppm이며 36시간 후에는 30 ppm으로 분석되었다. 이러한 용해도는 캐올리나이트가 합성될 때, 반응용액의 pH, 출발물질의 종류, 반응온도, 반응시간 등의 여러 가지 변수가 판상 캐올리나이트의 형성에 관여하는 것으로 판단된다.

## 결 론

고온고압의 조건하에서 반응시간을 변화시키면서 캐올리나이트를 수열합성하였으며  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로부터 형성된 퇴마이트가  $\text{Si}^{4+}$ 와 반응하여 캐올리나이트로 전이되는 과정을 다음과 같이 확인할 수 있었다.

2~5 시간 반응 후,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 는 쉽게 퇴마이트로 전이되고 그 후, Si 성분과 반응을 시작하여 퇴마이트의 결정구조는 파괴되어 비정질화되었다. 5~10 시간 반응 후, XRD 패턴상에 캐올리나이트의 특징적인 피크들이 미약하게 관찰되기 시작하였다. 이러한 형성 초기의 캐올리나이트는 아직 막대형 형태를 그대로 유지하거나 부분적으로 판상을 나타내고 있었으며 이 때의 화학 조성은 이미 화학양론적 조성에 근접하였다. 10시간 이상 반응 후, 반응시간의 증가에 따라 캐올리나이트의 결정도가 증가하고 퇴마이트의 특징들은 더 이상 관찰할 수 없었다. 이때 합성 캐올리나이트의 형태는 단순한 판상에서 육각판상의 결정형으로 변화되었다.

따라서 합성 캐올리나이트는 퇴마이트의 구조를 기본으로 하여 성장된다. 반응시간의 경과에 따라 퇴마이트는 Si를 흡수하면서  $\text{Al}/\text{Si}=1$ 의 상태로 우선 변화하며, 그 후 결정구조 및 형태가 캐올리나이트로 전이되고 최종적으로 육각판상의 캐올리나이트로 결정화되는 것으로 보인다.

## 사 사

이 연구는 2009년도 지식경제부 기본연구사업인 ‘광물탄산화법에 의한  $\text{CO}_2$  고정화 기반기술 연구(GP2009-002)’와 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-532-C00024)을 받아 수행되었다. 전자현미경 분석은 한국기초과학지원연구원 전주분소에서 수행되었으며 이에 감사를 표한다.

## 참고문헌

- Brindly, G.W., Santos, P.S., and Santos, H.S. (1963) Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays : Part I. Identification problems. *The American Mineralogist*, 48, 897-910.
- Brindley, G.W., Kao, C.-C., Harrison, J.L., Lipsicas, M., and Raythatha, R. (1986) Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, v. 34, p. 239-249.
- Charlet, L., Schindler, P.W., Spadolin, L., Surrer, G., Zysset, M. (1993) Cation adsorption on oxides and clays: the aluminum case. *Aquatic Sci.*, 55, 291-303.
- De Kimpe, C., Gastuche, M.C., and Brindley, G.W. (1964) Low-temperature syntheses of kaolin minerals. *American Mineralogist*, 49, 1-16.
- Grim, R.E. (1968) *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New-York, p. 596.
- Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F., and Linares, J. (1999) Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chemical Geology*, 156, 171-190.
- Rayner, J.H. (1962) An examination of the rate of formation of kaolinite from a co-precipitated silica gel. *Colloque International C.N.R.S. sur "Genèse et synthèse des argiles"*. Paris, 123-127.
- Rodrique, L., Poncelet, G., and Herbillon, A. (1972) Importance of silica subtraction process during the hydrothermal kaolinitization of amorphous silico-aluminas. *Proc. Int. Clay Conf., Madrid 1972*, 187-198.
- Satokawa, S., Miyawaki, R., Osaki, Y., Tomura, S., and Shibasaki, Y. (1996) Effects of acidity on the hydrothermal synthesis of kaolinite from silica-gel and gibbsite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 417-423.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H., and Sunagawa, I. (1985) Origin of the morphology of spherical kaolinite. *Clay science*, 6, 159-166.
- Tsusuki, Y. and Suzuki, K. (1980) Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 673-683.
- Tsuzuki, Y. (1976) Solubility diagrams for explaining zone sequences in bauxite, kaolin and pyrophyllite-diaspore deposits. *Clays and Clay Minerals*, 24, 297-302.
- Walter, J.V. and Hegelson, H.C. (1977) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *American Journal of Science*, 277, 1315-1351.
- Vempati, R.K., Mollah, M.Y.A., Reddy, G.R., Cocke, D.L., and Lauer, Jr., H.V. (1996) Intercalation of kaolinite under hydrothermal conditions, p. 1255-1259.

접수일(2009년 9월 9일), 수정일(1차 : 2009년 9월 17일), 게재확정일(2009년 9월 22일)