

## 나트로라이트 탈수현상의 압력의존성에 관한 연구

### Pressure Effects on the Dehydration Behavior of Natrolite

황 길 찬(Gil Chan Hwang)<sup>1</sup> · 장 영 남(Young-Nam Jang)<sup>2</sup> · 류젠시안(Zhenxian Liu)<sup>3</sup> · 이 용 재(Yongjae Lee)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템과학과

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

<sup>2</sup>한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

<sup>3</sup>카네기연구소 지구물리실험실

(Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, DC 20015, USA)

요약 : 나트로라이트(Na-제올라이트)의 탈수현상에 따른 변화와 특성을 라만 및 X-선 회절실험을 통하여 고온, 동시적인 고온-고압 하에서 특성을 확인하였다. 고온실험은 최고 온도범위에 따라 ~450 °C 까지 증온한 XRD 실험에서는 가역적 변화를 관찰하였고, ~630 °C 까지 증온한 라만분광실험에서는 포스트나트로라이트로 상전이하는 비가역적인 변화를 관찰하였다. 감온과정 약 380 °C에서 포스트나트로라이트 상이 나타나는 온도구간을 본 연구에서 새롭게 확인하였다. 동시적인 고온-고압 하(상온 < T < 300 °C, 0 GPa < P < 2.1 GPa)에서 나트로라이트 분광선의 이동은 관찰되지 않았다.

주요어 : 제올라이트, 나트로라이트, 탈수, 고온, 고온-고압

**ABSTRACT:** *In-situ* Raman and X-ray diffraction experiments have been performed on mineral natrolite (Na-zeolite) to investigate the dehydration behavior under high temperature and high pressure-temperature conditions. XRD data show reversible dehydration up to 450 °C whereas Raman data show irreversible change when the material is heated up to 630 °C. The existence of post-natrolite was newly identified to form from  $\beta$ -metanatlrolite at 380 °C upon cooling. The formation of dehydrated metanatlrolite under simultaneous high temperature-pressure (room temperature < T < 300 °C, 0 GPa < P < 2.1 GPa) conditions was not observed.

**Key words :** zeolite, natrolite, dehydration, high temperature, high pressure-temperature

### 서 론

제올라이트는 산업 화학적 중요도뿐만 아니라 우리 일상생활에서 많이 사용되고 있는 광물 중 하나이다. 특히 석유화학에서 접촉분해, 이성질화, 알

킬화 등에 사용되고, 촉매제, 흡착제로, 일상생활에서는 대표적으로 세제의 첨가제로 사용되고 있다 (Seo and The Korean Zeolite Association, 2005). 이처럼 제올라이트는 산업화학 및 일상생활의 전반에 걸쳐 매우 다양하게 활용되고 있으며 또한 알

\*Corresponding author: +82-2-2123-5667, E-mail: yongjaelee@yonsei.ac.kr

으로 그 응용성과 적용분야는 이루 말할 수 없을 정도로 다양하다. 따라서 지금까지 제올라이트에 대한 수많은 연구들이 수행되었으며, 현재도 많은 연구자들은 다양한 제올라이트의 종류에 맞는 적용성에 대한 연구와 함께 새로운 물질 합성에 대한 연구도 활발히 수행하고 있다. 현재 IZA (international zeolite association)에 소개된 천연산 제올라이트는 67종이며, 산지는 전 세계적으로 다양하게 분포하는 것으로 알려져 있다. 우리나라의 경우는 경상북도 포항 영일, 경주 감포 지역의 응회암층에 주로 분포하는 것으로 알려져 있다(Seo and The Korean zeolite association, 2005).

본 연구는 제올라이트 중 Na가 주성분인 나트로라이트(Natrolite)를 대상으로 하였다. 나트로라이트는 1803년에 처음으로 보고되었을 만큼 자연에 비교적 풍부하게 분포하는 제올라이트임에도 불구하고 구조적인 특성상 그동안 적합한 적용 분야를 찾지 못한 제올라이트 중 하나이다(Klaproth, 1803). 구조식은  $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 로 결정구조는 사방정계(Fdd2)에 속하며 격자상수는  $a = 18.27 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.59 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.56 \text{ \AA}$ ,  $V = 2227.7 \text{ \AA}^3$ 이다(Peacor, 1973). 나트로라이트의 특징은  $\text{AlO}_4$ 와  $\text{SiO}_4$  사면체가 2:3의 비율을 가지고 c-축을 따라 사면체 5개가 한 단위( $\text{T}_5\text{O}_{10}$ , T = Al, Si)의 결합 형태로 우각(corner)을 각각 공유한다(그림 1). 이 결합된 사면체들의 기하학적 형태에 따라 나선형의 타원형 채널(channel)을 형성하며 여기에  $\text{Na}^+$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 채널의 축을 따라 역시 나선형으로 분포하고 있는 형태이다. 함수광물인 나트로라이트의 온도에 따른 특징으로 275 °C 이상의 온도에서 탈수반응이 단계적으로 일어나고(Joswig and Baur, 1995; Baur and Joswig, 1996), 물과 함께 압력을 가할시에는 초수화 현상(super-hydration)에 의해 체적팽창 후 수축이 일어나는 것으로 연구되었다(Belitsky *et al.*, 1992). 나트로라이트의 고온 하 탈수반응에 대한 연구는 Belitsky *et al.* (1992)에 의해 연구된 이후 Baur and Joswig (1996)에 의해 단결정을 이용한 650 °C에서의 탈수반응까지 비교적 자세히 연구가 수행되었다; 나트로라이트(room temperature, Fdd2,  $V \approx 2250 \text{ \AA}^3$ ) → 메타(meta)나트로라이트(275 °C, F112,  $V \approx 1785 \text{ \AA}^3$ , dehydration) → β-메타나트로라이트(550 °C, unknown,  $V \approx 2016 \text{ \AA}^3$ ) → (50 h 후) 하이(high-)나트로라이트(550 °C, Fdd2,  $V \approx 1960 \text{ \AA}^3$ ) → 포스트(post-)나트로라이트(100 °C, Fdd2,  $V \approx 2183 \text{ \AA}^3$ ,

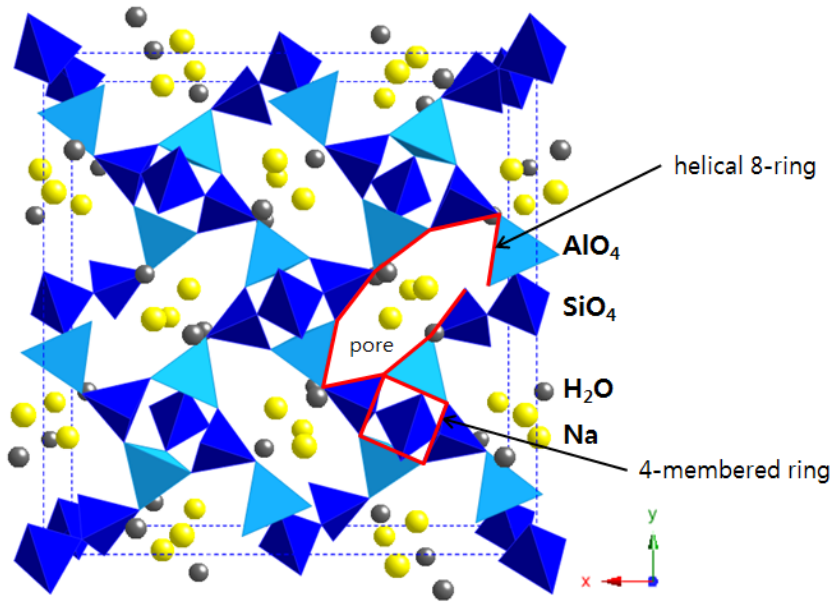
rehydration). 이것은 van Reeuwijk (1972)의 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 연구에 의해 약 250~300 °C 구간에서 변화가 관찰되는 것과 일치한다. 수압 하 체적팽창에 대한 연구는 Belitsky *et al.* (1992)에 의해 라만분광, X-선 회절, 핵자기공명분광(NMR)법을 사용하여 처음 확인되었으며, 이후 Lee *et al.* (2002a, b)에 의해 함수량 변화에 따른 구조 변화의 과정이 정립되면서, 메탄올:에탄올:증류수 = 16:3:1의 압력매개체를 사용하였을 경우 1 GPa에서 약 7%, 이후 1.2 GPa에서 약 4%의 체적 팽창과 감소를 보이는 것으로 연구되었다. 이때 일어나는 단위포당 조성 변화는 1.0 GPa에서  $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , 1.2 GPa에서  $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 로 초수화 상태가 된다. 나트로라이트에 대한 최근 수행된 연구는 Liu *et al.* (2010)에 의해 라만 및 적외선분광분석을 통한 고압 하 상전이에 대한 압력매체의 효과에 대한 연구가 수행된 바 있고, 물 대신 알곤과 이산화탄소를 압력 매개체로 이용하였을 때 일어나는 압력 하 가스흡착에 따른 부피팽창현상 등이 있다(Lee *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011). 이와 같이 지금까지 온도, 압력, 압력매체에 따른 변화는 각각 연구되었으나 동시적인 온도-압력 하에서의 영향은 현장 상태(In situ)에서 연구되지 않았다.

본 연구의 목적은 고온, 고압의 독립적인 변수 하에서의 연구 외에 아직 수행되지 않은 나트로라이트의 동시적인 고온-고압 하에서의 특성을 파악하고 압력이 고온에서 탈수현상에 미치는 영향을 확인하고자 함이다.

## 연구방법

### 시료

천연산 나트로라이트 시료는 아르헨티나 산후안(Argentina, San Juan) 지역에서 산출되었으며 OBG (OBG international Gems & Minerals, <http://obgrocks.com>)로부터 구입하여 마노 유발(agate mortar)을 사용하여 ~수십 μm 크기로 분말화하여 사용하였다. 시료를 ~수 μm 이하로 분말화 않는 이유는 나트로라이트가 입자크기나 측정환경에 따른 상변이 경로가 상이한 것으로 판단되었기 때문이다. 나트로라이트의 광물색은 백색이고, 경도는 5~5.5 정도이다. 결정형은 c-축을 따라 주상-침상 형태를 보여준다. 화학분석은 연세대학교 지구시스



**Fig. 1.** Natrolite structure is composed by Na, AlO<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O. Small pore of natrolite is shown by tetrahedra (AlO<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>) and that is helical structure. Dot line is unit cell (perspective representation).

템과학과의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) JSM-5610LV (Jeol)의 에너지분광분석기(energy dispersive spectroscopy, EDS) INCA-sight(Oxford instruments)를 이용하였다. 측정조건은 가속전압 24 kV, 빔크기 10 μm에서 표면코팅 없이 면분석으로 4~6회 반복 측정하여 평균값을 사용하였다.

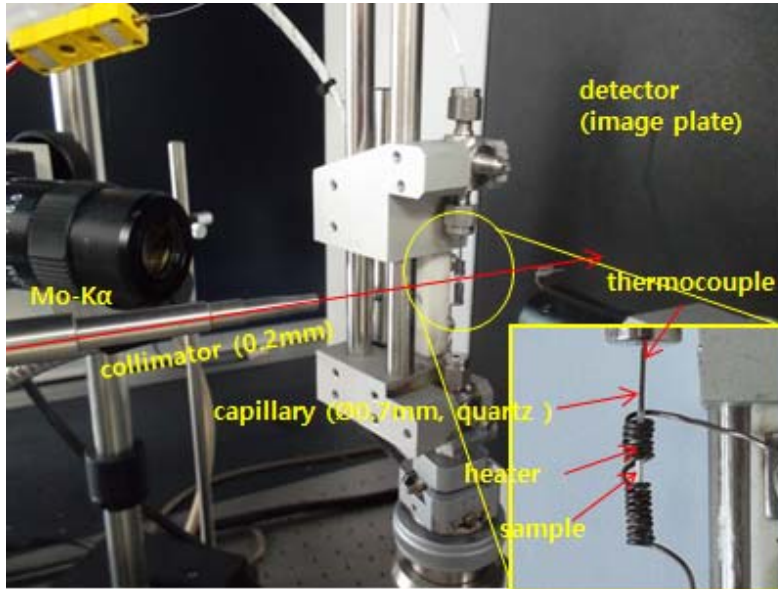
### 고온실험

나트로라이트의 온도에 따른 변화를 기존연구 및 문헌과 비교하기 위하여 고온실험을 수행하였고 전열선(heater)을 사용하여 제작한 모세관 가열기를 이용하였다(Seoung *et al.*, 2012). 온도제어는 Lab-view를 이용하여 제작된 프로그램을 사용하여 전압 및 전류를 제어하여 일정 온도를 유지할 수 있도록 하였다. 직경 0.7 mm 모세관(capillary)에 시료를 채운 후 유리섬유를 이용하여 탈수에 따른 시료의 이탈을 방지하였다. 모세관은 온도에 안정한 모세관(Quarzkapillaren, Charles Supper Inc.)을 이용하였고, 온도계는 모세관 내 시료에 최대한 가까운 곳에 설치하여 온도편차를 최대한 줄였다(그림 2). 표준시료 NaCl 분말을 이용하여 Fang (2005)의 연구와 비교분석을 통하여 온도편차를 보정하였으

며 온도편차는 고온으로 갈수록 편차가 커지며 450 °C에서 최대 ±30 °C까지 존재하였다. 실험은 증온 후 시료에 목표온도가 가해질 수 있도록 10분간 가열한 후 10분간 평판형 검출기가 부착된 X-선 회절분석기(Rigaku VariMax IV<sup>++</sup>)를 이용하여 25 °C 간격으로 측정하였다.

### 고온-고압실험

동시적인 고온-고압실험은 열수 다이아몬드 앤빌셀(hydrothermal diamond anvil cell, HDAC)을 이용하였다(Bassett *et al.*, 1993; Smith Jr and Fang, 2009). HDAC은 Bassett에 의해 고안되어 고온고압 연구에 많이 활용되는 기기이다(그림 3). HDAC은 상부부분과 하부부분으로 구성되어 있으며 상하부 모두 온도계(K-type)와 가열선(heater, nickel chromium wire 0.2 mm)이 각각 설치되어 있어 시료에 가해지는 온도를 보다 더 정확하게 제어할 수 있다. 온도계는 시료의 정확한 온도를 확인하기 위해 최대한 시료방에 가까운 쪽에 설치하였으며 알루미늄 시멘트로 고정하였다. HDAC은 앤빌, 가열기, 온도계 모두를 알루미늄 시멘트를 이용하여 상하부 금속틀과 부착함으로써 최대한 절연상태를 유지하였다. 알루미늄 시멘트(Alumina cement type



**Fig. 2.** High-temperature device was installed on high-intensity micro focus rotating anode X-ray generator (MicroMax-007HF, Mo-K  $\alpha$ ) with image plate (Rigaku R-axis IV<sup>++</sup>) detector. We used capillary Ø0.7 mm (Quartz).

AL-CEM, Zircar ceramics)는 최대 약 1600 °C까지 안정한 상태를 유지하는 것으로 알려져 있다. 가온은 최대 약 10 V의 교류 전기를 이용하여 0.1 V의 전기를 점점 가열기에 가해주는 방식이다. 측정조건은 상압, 0.2, 0.4, 0.6, 1.2, 2.1 GPa의 압력 하에서, 상온(room temperature)에서 ~300 °C 온도구간에서 50 °C씩 증온하며 측정하였다.

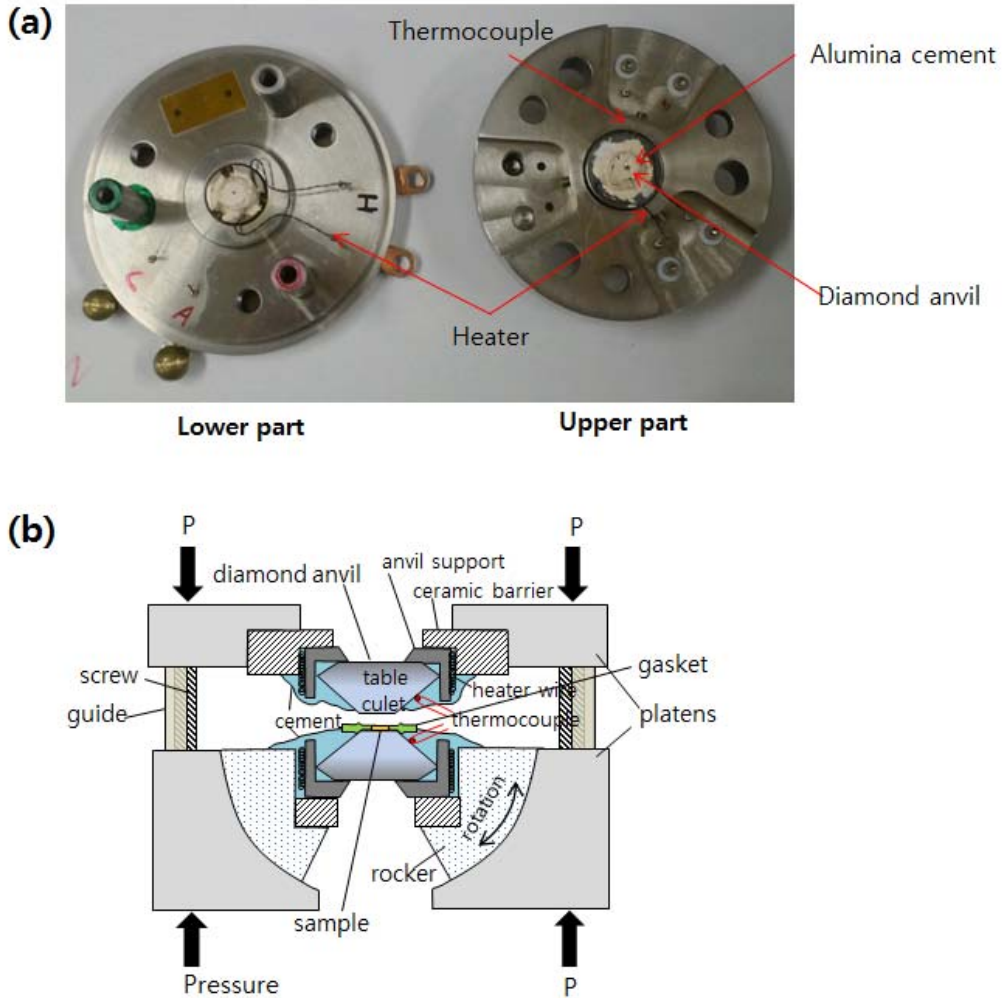
가압은 스크류(screw)를 사용하는 방식으로 기존의 널리 사용되는 대칭형 다이아몬드 앤빌셀(sym-metric diamond anvil cell, SDAC)의 형태와 같다. 다이아몬드 앤빌은 라만 및 적외선분광분석(IR)에 적합한 타입 IIa를, 쿨릿(culet)은 8면으로 크기는 500  $\mu\text{m}$  사용하였다. 개스킷은 레늄(Rhenium, 두께: 0.13 mm)을 만입(indentation) 과정 없이 미세 드릴천공기 또는 미세방전천공기(micro-electronic discharge machine, EDM; Holozioc products)를 이용하여 약 280  $\mu\text{m}$ 로 천공하였다. 압력측정은 라만분광기를 이용하여 루비 형광파( $\lambda = 694.2 \text{ nm}$  (R1))로부터 측정하였다. 계산식은 Mao *et al.* (1986)의  $P(\text{GPa}) = 19.04/7.665 \{ [1 + (\Delta \lambda / \lambda_0)]^{7.665} - 1 \}$ 을 사용하였다. 실험은 가압 이후 증온 방식으로 실시하였고 고온에서의 압력변화는 시료방 내외부에 두 개의 루비를 사용하여 확인하였다.

#### 라만분광분석

라만분광분석(Raman spectroscopy)은 연구실에서 자체적으로 고압실험에 적합한 형태로 제작한 장비를 사용하였다. 검출기는 분광기 + CCD (Acton SP2500 + PIXIS100, Princeton Instruments)를, 레이저는 Newport/Spectra-Physics DPSS (diode-pumped solid state) 그린레이저(Excelsior 532.3 nm, 150 mW)를 사용하였다. 레이저는 대물렌즈 20배율(Mitutoyo)을 사용하여 약 ~20  $\mu\text{m}$ 로 수렴하였다. 실험은 최대한 가시광선이 차단된 암실에서 측정하였으며, 나트로라이트의 상 관찰은 grating 1,200 gr/mm 조건에서 553 nm, O-H 스트레칭은 650 nm의 위치에서 측정하였다. 650 nm는 루비(694.3 nm)의 간섭을 최대한 피하여 측정하였다. 측정시간은 측정조건에 따라서 0.1~3초 사이에서 유동적으로 적용하였으며 레이저에 의한 시료의 손상을 최소화하였다.

#### X-선 회절분석

X-선 회절분석은 연세대학교 지구시스템과학과에 설치된 다기능 회절 시스템을 이용하였다(Seoung *et al.*, 2012). X-선원은 회전 음극선관(rotating anode) 시스템 MicroMax-007HF (50 kV, 24 mA; 1.2 kW)의 Mo-K $\alpha$  선( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ )이고, Vari



**Fig. 3.** (a) Hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) and (b) its cross section redrawn by Smith and Fang (2009). Gasket material was Rhenium with sample room of  $\text{\O}200 \mu\text{m}$  hole size. Diamond anvil used was type II for Raman spectroscopy.

Max-Mo를 이용하여 X-선을 수렴하였으며 이것은 다층형태(multilayer optics)의 수직+수평 미러에 의해 ~수백  $\mu\text{m}$ 로 수렴되며 Mo- $\text{K}\beta$  선을 제거하는 단색화장치(monochromator) 역할을 한다. 실험조건에 따라서 50~200  $\mu\text{m}$  크기의 콜리메이터(collimator)를 사용하여 X-선의 크기를 조절할 수 있어 ~수백  $\mu\text{m}$ 의 미세영역을 측정하는 고압실험 등에 최적화된 형태이다. 또한 평판형 IP 검출기(image plate,  $3,000 \times 3,000$  pixels, pixel size = 100  $\mu\text{m}$ )를 고정된 위치에서 사용함으로써 분말과 단결정 분석이 모두 가능하고 박막의 응력변형 측정이

가능하는 등 다목적으로 활용할 수 있다(Seoung *et al.*, 2012). IP 검출기의 측정된 데이터는 Crystal-clear v2.0과 IPanalyzer v3.551를 이용하여 획득한 기본 제원값(calibration), 시료에서 검출기까지의 거리 119.91 mm와 빔센터 값  $X = 1505.4$  pixels,  $Y = 1504.0$  pixels을 바탕으로 1D 데이터 형태로 변환하여 분석하였다. 고온실험에서 측정범위는 Mo- $\text{K}\alpha$  파장을 기준으로  $5 \sim 20^\circ/2\theta$  까지 측정값을 표시하였다.

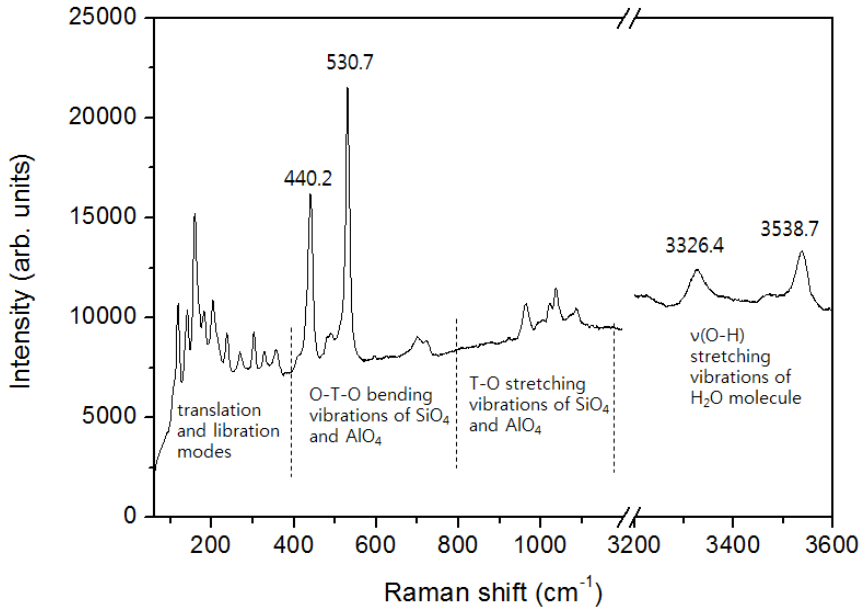


Fig. 4. Raman pattern of natrolite at ambient condition. O-T-O bending vibrations of tetrahedra show 440.2 and 530.7  $\text{cm}^{-1}$ . O-H stretching vibrations show 3326.4 and 3538.7  $\text{cm}^{-1}$ .

### 결과 및 토의

압력이 나트로라이트의 온도에 따른 탈수현상에 미치는 영향을 동시적인 고온-고압환경 적용이 가능한 열수고압기를 사용하여 라만분광분석을 통하여 파악하였다.

구조적으로 나트로라이트는 사면체 5개( $\text{SiO}_4 \times 3$ ,  $\text{AlO}_4 \times 2$ )가 한 단위를 구성하며 c-축을 따라서 8개의 사면체를 기본으로 나선형으로 연결되어 있다. 연결된 사면체의 능을 굽은 실선으로 표시하였다(그림 1). 그림 1은 c-축 ab 평면상에서 관찰한 것이며, 사면체들에 의해 발달한 채널의 중심영역에 Na 원소가 위치하고 가장자리에 물 분자가 위치함을 보여주고 있다. 실제 물 분자는 a-축 또는 b-축의 채널 중심영역에 위치하고 있어 Na 원소와 같이 c-축으로 나선형 형태를 보인다. 고온에서 탈수 시 채널은 좁아지며, 수압 실험 시 압력에 의해 물 분자가  $16\text{H}_2\text{O}$ 에서  $24\text{H}_2\text{O}$ , 이어  $32\text{H}_2\text{O}$ 가 되면서 채널은 팽창 및 수축을 하게 된다(Lee *et al.*, 2005).

### 상온상압

상온상압(ambient pressure)에서 나트로라이트의

라만분광선은 3538.7, 3326.4, 1087.2, 1037.0, 1022.3, 963.7, 722.7, 700.0, 530.7, 489.2, 440.2, 411.6, 357.2, 328.8, 302.7, 269.5, 237.3, 202.9, 181.8, 159.4, 140.4, 118.5  $\text{cm}^{-1}$  등에서 관찰된다. 532.1  $\text{cm}^{-1}$ 과 441.6  $\text{cm}^{-1}$ 이 주분광선이며, 532.1  $\text{cm}^{-1}$ 이 최대 분광선으로 관찰된다(그림 4). 이것은  $\text{AlO}_4$ 와  $\text{SiO}_4$ 의 O-T-O 구조(O: Oxygen, T: Tetrahedron)에 따른 분광선으로 나트로라이트의 4-membered ring 채널을 이루는 구조이다(그림 1). 물 분자에 의한 분광선은 3326.4, 3538.7  $\text{cm}^{-1}$ 이다(Liu *et al.*, 2010, 2012).

### 고온

나트로라이트 고온실험은 Belitsky *et al.* (1992), Baur and Joswig (1996)에 의해 연구되었으며, 이에 대한 검증과 함께 본 시료에 대한 기초자료 및 특성파악을 위해 실시하였다. 온도범위는 고압 하 탈수온도를 결정할 수 있는 450  $^{\circ}\text{C}$ 까지 실시하였으며 이후 상온으로 온도를 낮춘 후의 상을 확인하였다. Mo-K  $\alpha$  파장을 기준으로  $20^{\circ}/2\theta$  까지 측정값을 표시하였다. X-선 회절분석을 실시하여 기본적인 온도에 따른 반응을 먼저 확인 하였다(그림 5). 그림 5에서 주요 회절선으로 (220), (111), (040),



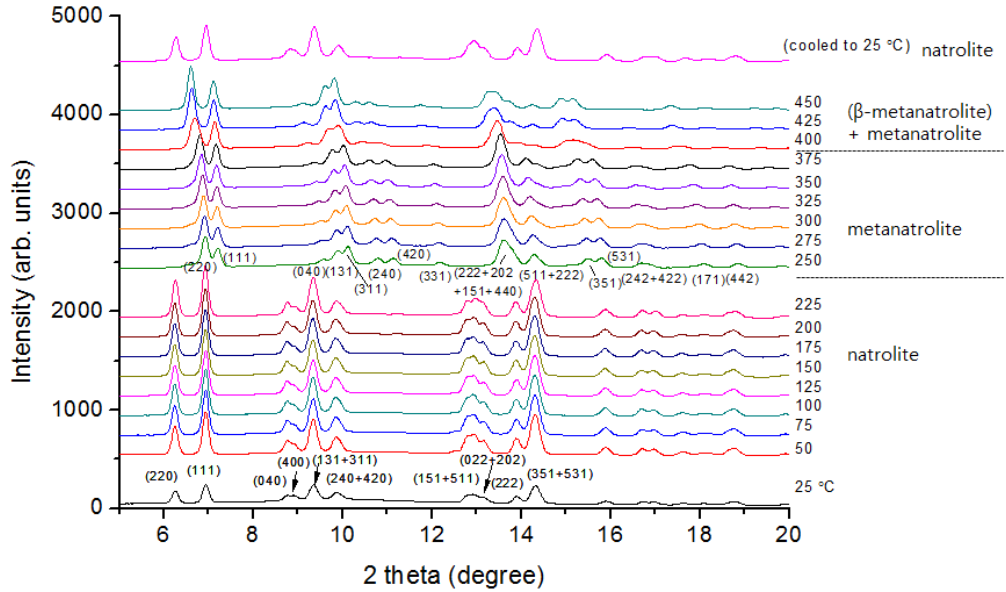
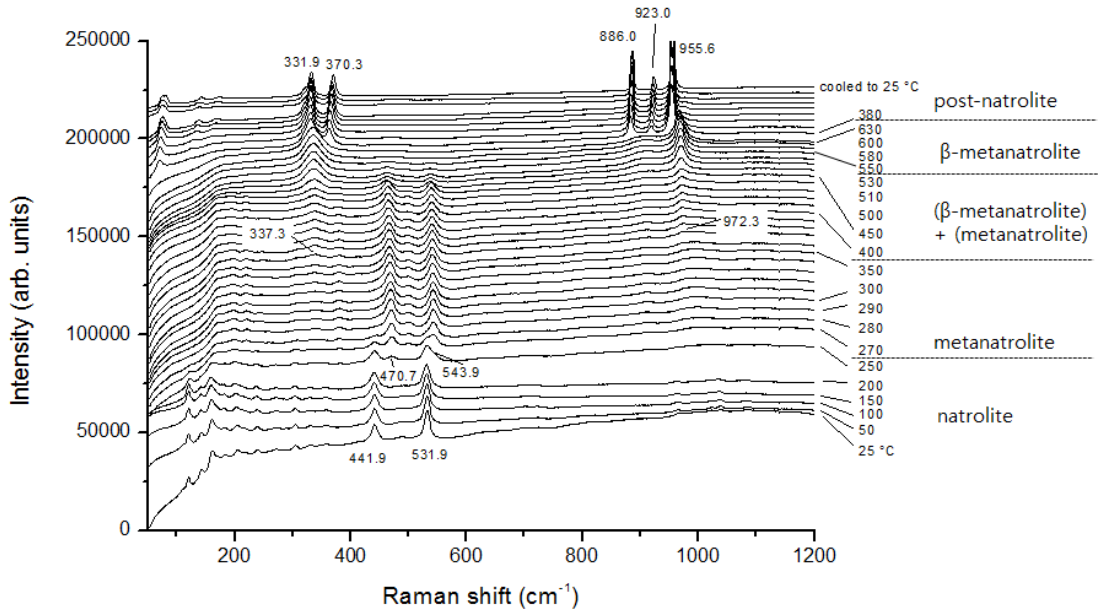


Fig. 5. In-situ XRD pattern taken at various temperatures for natrolite up to 450 °C, then quenched to room temperature at the atmospheric pressure.

(400), (131+311), (240+42), (151+511), (022+202), (222), (351+531)가 확인되며 이 중에서 (111)이  $6.951^\circ/2\theta$ 에서 최대 회절선으로 관찰된다. 상온에서 약 225 °C까지는 나트로나이트 *Fdd2* 정방정계 구조를 유지하고 있으며, 약 250 °C에서 메타나트로나이트 *F112*의 단사정계로 상전이를 한다(Joswig and Baur, 1995; PDF 86-0406). 최초의 상전이가 일어나는 250 °C에서 관찰되는 주요 회절선은 (220), (111), (040), (131), (311), (240), (420), (331), (222+202+151+440), (511+222), (351+531), (242+422), (171), (442)이고 최대 회절선은  $6.927^\circ/2\theta$ 에 위치한다. 메타나트로나이트는 나트로나이트의 탈수형태의 구조이다. 이후 약 375~400 °C 구간에서 β-메타나트로나이트의 회절선이  $10.81^\circ$ ,  $14.29^\circ$ ,  $15.42^\circ/2\theta$ 에서 나타나고, 전체적으로 메타나트로나이트에 비해서 저각으로 회절선의 위치가 이동했음을 알 수 있다. 이 β-메타나트로나이트의 구조에 대해서는 현재 구체적으로 알려지지 않았으며 450 °C까지 상을 유지한다. 상온으로 온도를 낮추고 6 시간 후 측정된 결과 다시 초기 나트로나이트 상으로 돌아온 것을 확인하였다(그림 5, cooled to 25 °C). 그림 5에서 250 °C 탈수 후 450 °C까지 점점 더 저각으로 회절패턴의 이동이 관찰되므로 전체적으로 고온으로 갈수록 격자상수와 체적이 커지

는 것을 알 수 있다.

나트로나이트 구조내의 H<sub>2</sub>O의 변화를 확인하기 위해 HDAC의 상부부분을 제거하고 하부부분의 고온 가열기를 이용하여 상압에서 10 °C 내지 20 °C 간격으로 630 °C까지 측정 후 감온과정으로 상온까지 라만분석법을 이용하여 측정하였다(그림 6). 측정시간은 CCD 검출기의 측정한도(saturation)에 따라 ~1초 내지 3초씩 10회 측정 후 증온 과정을 거쳤다. 이 결과 라만 고온실험에서도 XRD 실험과 같이 250 °C에서 나트로나이트에서 메타나이트로 상으로 변하는 것이  $470.7$ ,  $543.9\text{ cm}^{-1}$  위치한 분광선에서 관찰되었다. 250 °C에서는 두 상이 일정기간 공존하고 있다. 이후 350~400 °C 구간에서 β-메타나트로나이트 상이 나타나기 시작하며 약 550 °C까지 이전의 상과 공존함이 관찰된다. 이후 본 연구의 최고온도 구간인 630 °C까지 β-메타나트로나이트 상으로만 존재한다(그림 6). 이후 감온과정에서 약 380 °C에서 포스트나트로나이트 상이 관찰되었다. 이 포스트나트로나이트 상은 상온에서도 그대로 유지된다(그림 6). 본 실험에서는 포스트나트로나이트 상이 감온과정 약 380 °C에서 나타난다는 것을 새롭게 확인하였다. 그림 7에서  $3327.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $3539.8\text{ cm}^{-1}$  분광선의  $\nu(\text{O-H})$ 를 중심으로 보면 200~250 °C에서 탈수는 거의 모두 이



**Fig. 6.** A series of Raman pattern changes of natrolite under high temperatures at atmospheric pressure. Highest temperature was 630 °C. Post-natrolite phase was observed at 380 °C during cooling cycle to room temperature.

루어지는 것으로 확인된다. 따라서 이것은 250 °C에서 탈수가 모두 이루어진 이후 메타나트로라이트 상으로 전이한다는 사실을 의미한다.

### 고온고압

고온고압 실험은 HDAC을 이용하여 ~500 °C-0.0 GPa, ~300 °C-0.2 GPa, ~300 °C-0.4 GPa, ~300 °C-0.6 GPa, ~300 °C-1.2 GPa, ~350 °C-2.1 GPa에서 실시하였다(그림 8~13). 압력은 각각 고정된 값에서 온도를 상승하면서 실험하였다. 탈수현상의 확인을 위해 압력매체 없이 실시하였다. 상압환경인 ~500 °C-0.0 GPa 실험에서는 약 250~300 °C 구간에서 탈수현상에 기인한 메타나트로라이트로의 상전이에 의해 주요 분광선이 440.3, 531.3 cm<sup>-1</sup>에서 467.7, 541.0 cm<sup>-1</sup>로 이동하는 특징을 보여준다. 이후 350~400 °C 구간에서 β-메타나트로라이트 상이 336.7, 970.2 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되며, 최고 온도 구간이 500 °C까지 메타나트로라이트 상과 공존하게 된다. 다시 상온으로 온도를 낮춘 후 측정하였을 경우 포스트나트로라이트 상이 330.7, 369.1, 474.8, 546.5, 884.9, 921.8, 954.7 cm<sup>-1</sup>의 분광선으로 관찰된다(그림 8). 이 결과는 위에서 기술한 대기압 하 실험결과와 함께(그림 5, 6) Belitsky

*et al.* (1992)와 Baur and Joswig (1996)의 대기압 하에서의 온도실험 결과와 일치한다. 이후 0.2, 0.4, 0.6, 1.2, 2.1 GPa에서의 증온실험에서는 탈수현상에 의한 주요 분광선(약 440, 530 cm<sup>-1</sup>)의 이동현상인(그림 8) 메타나트로라이트 상이 확인되지 않는다(그림 8~13). 감온(cooled) 후에도 포스트나트로라이트 상은 관찰되지 않으며, 초기 나트로라이트 상으로 부분적으로 회복됨이 관찰된다. 2.1 GPa-25 °C에서 초기값(447.8, 540.9 cm<sup>-1</sup>)이 다소 높은 것은 압력에 따른 포어 채널의 수축현상에 기인한 것으로 판단된다.

이상 라만 분광실험으로 관찰한 고압 하에서의 고온실험 결과는 탈수에 따른 조성 및 구조적 변화와 이로 인한 메타나트로라이트 등으로의 상전이를 보여주지 못했으나, 이것이 고압 하에서 탈수현상이 일어나지 않음을 단정하기는 어렵다. 약 300 °C를 전후해서 나트로라이트의 모든 라만패턴이 사라지는 분광특성을 보이기 때문이다. 향후 실험에서는 동시적인 고온-고압 실험이 가능한 현장상태 XRD 분석법을 이용하여 고온고압에서의 탈수현상과 함께 나트로라이트의 입자크기에 따른 재수화 과정에 대한 연구가 수행될 예정이다.



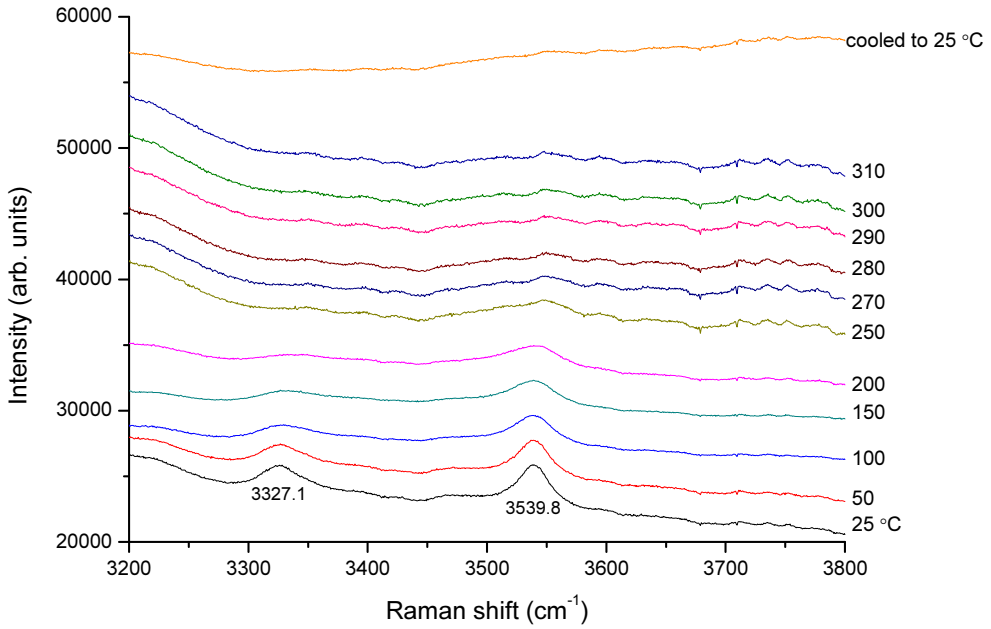


Fig. 7. Raman patterns of O-H stretching vibrations under high temperature and ambient condition.

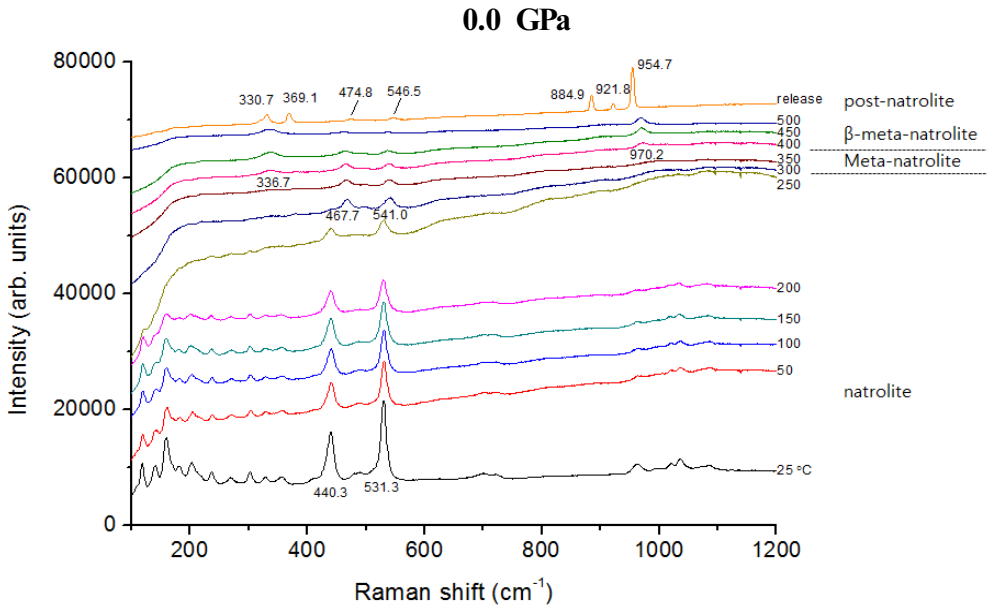


Fig. 8. Raman patterns under high temperature up to 500 °C at 0.0 GPa.

### 결론

본 연구에서는 대표적인 자연산 제올라이트의 하나인 나트로나이트의 고온, 고압 환경과 함께 그간

연구되지 않았던 동시적인 고온-고압 하에서의 결정화학적 특성을 열수고압기기를 이용한 라만분광 분석법과 X-선 회절분석법으로 확인하고자 하였다. 독립적인 고온실험에서는 최고 온도범위에 따

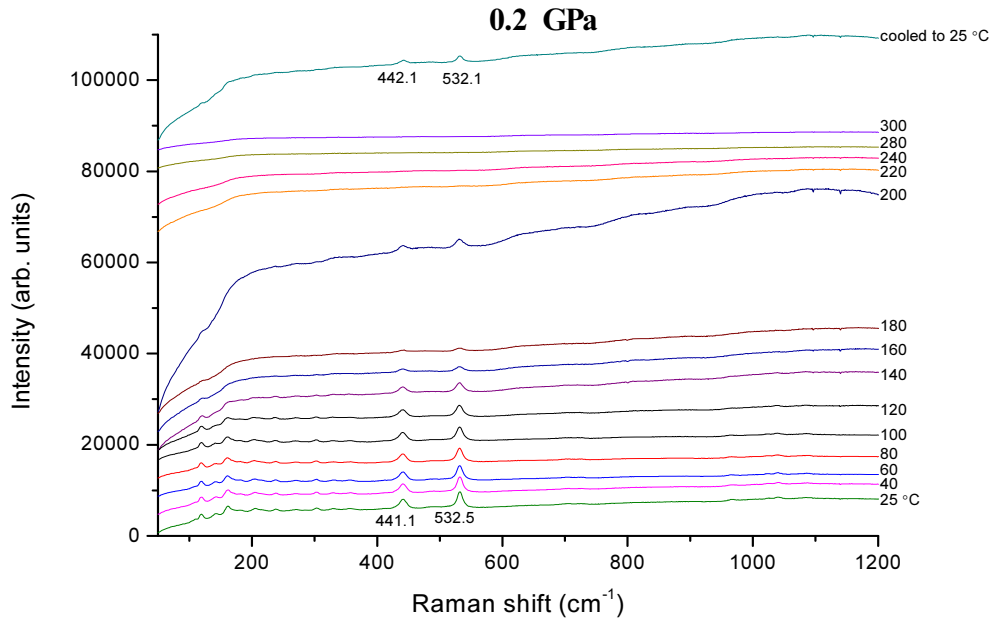


Fig. 9. Raman patterns under high temperature up to 300 °C at 0.2 GPa.

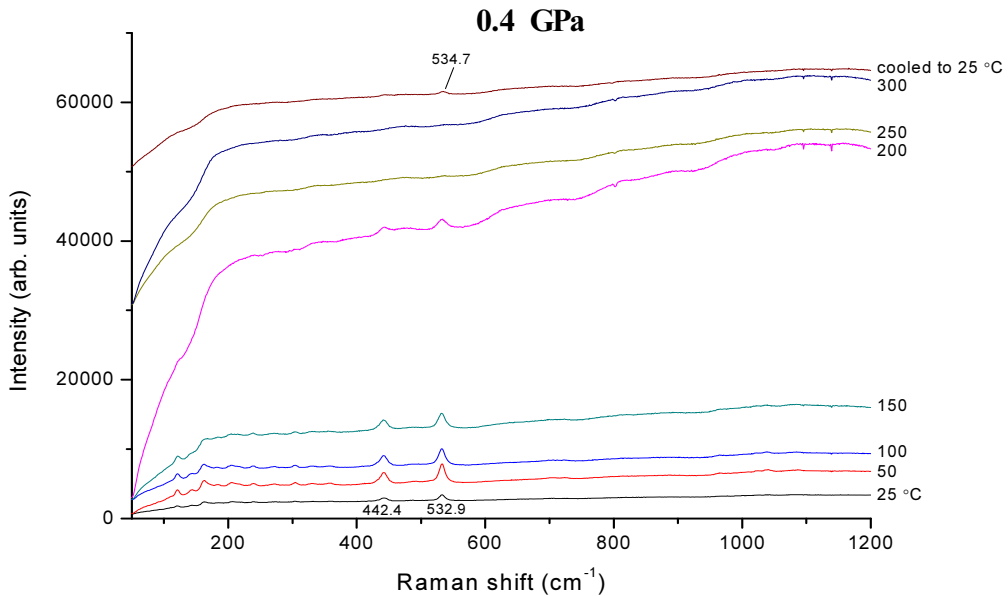


Fig. 10. Raman patterns under high temperature up to 300 °C at 0.4 GPa.

라 ~450 °C까지 증온한 XRD 실험에서는 가역적인 변화를 관찰하였고, ~630 °C까지 증온한 라만 분광실험에서는 포스트나트로나이트로 상전이하는 비가역적인 변화를 관찰하였다. 또한 본 연구에서 포스트나트로나이트로 상이 감온과정 약 380 °C의 온

도구간에서 나타나는 것을 새롭게 확인하였다. 라만 분광선이 관찰되는 고온-고압 하(실온 < T < 300 °C, 0 GPa < P < 2.1 GPa) 조건에서 나트로나이트로에서 메타나트로나이트로의 분광선의 이동은 관찰되지 않았다.

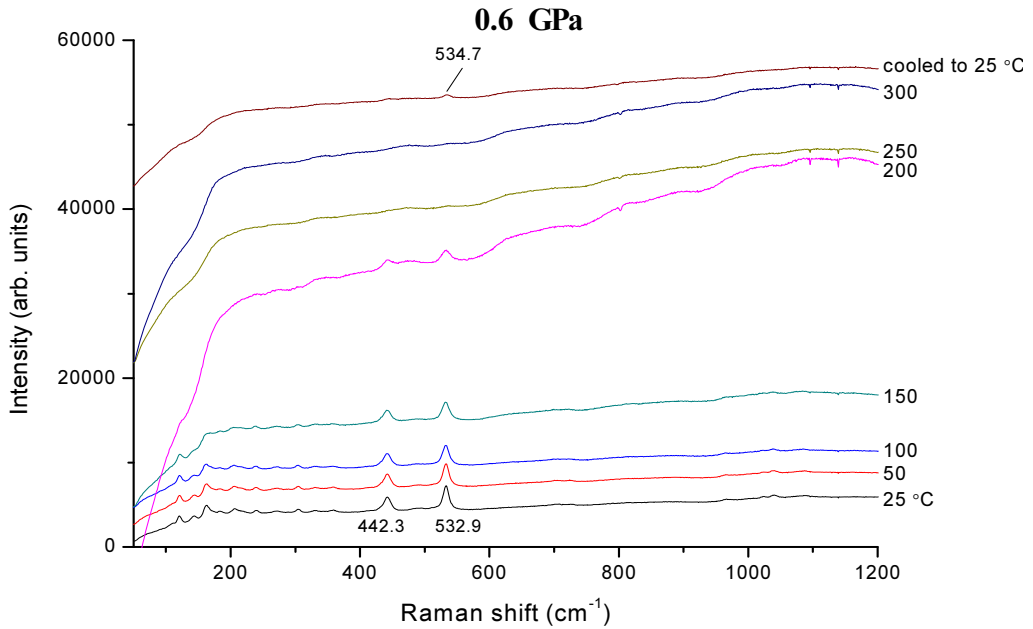


Fig. 11. Raman patterns under high temperature up to 300 °C at 0.6 GPa.

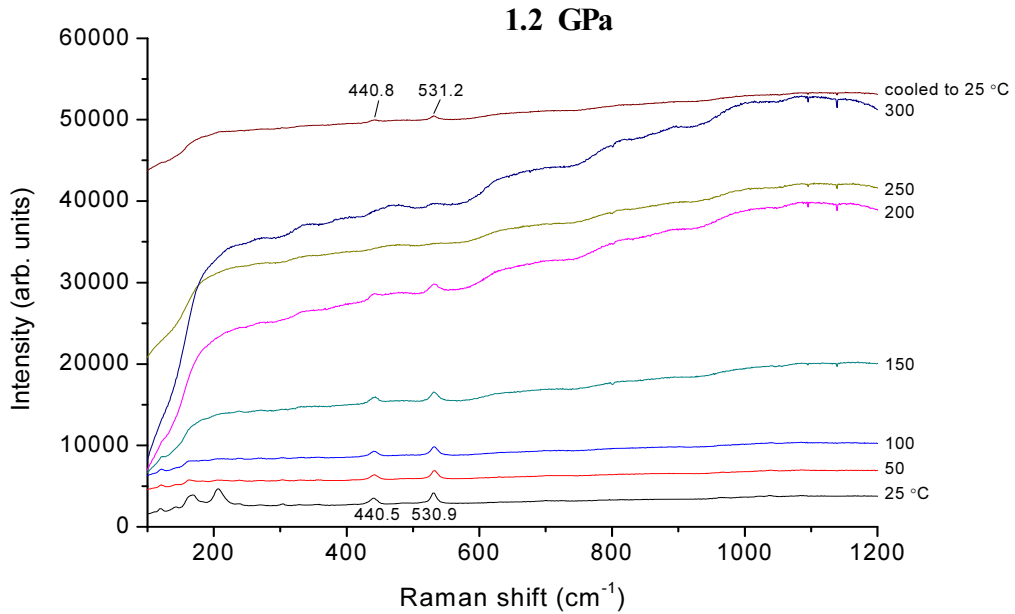


Fig. 12. Raman patterns under high temperature up to 300 °C at 1.2 GPa.

사 사

본 논문은 교육과학기술부(미래창조과학부)의 글로벌 연구실 지원사업과 2013년 한국지질자원연구원의 산업 부산물을 이용한 CO<sub>2</sub> 저감 및 자원실용화 기술개발 위

탁연구, 그리고 2013년도 연세대학교 박사후 연구원 지원사업의 부분적인 지원에 의하여 수행되었다. 본 논문을 심사하고 많은 조언과 오류를 지적하여 주신 경상대학교 김영호 교수님, 익명의 심사위원, 편집위원장님께 감사드립니다.

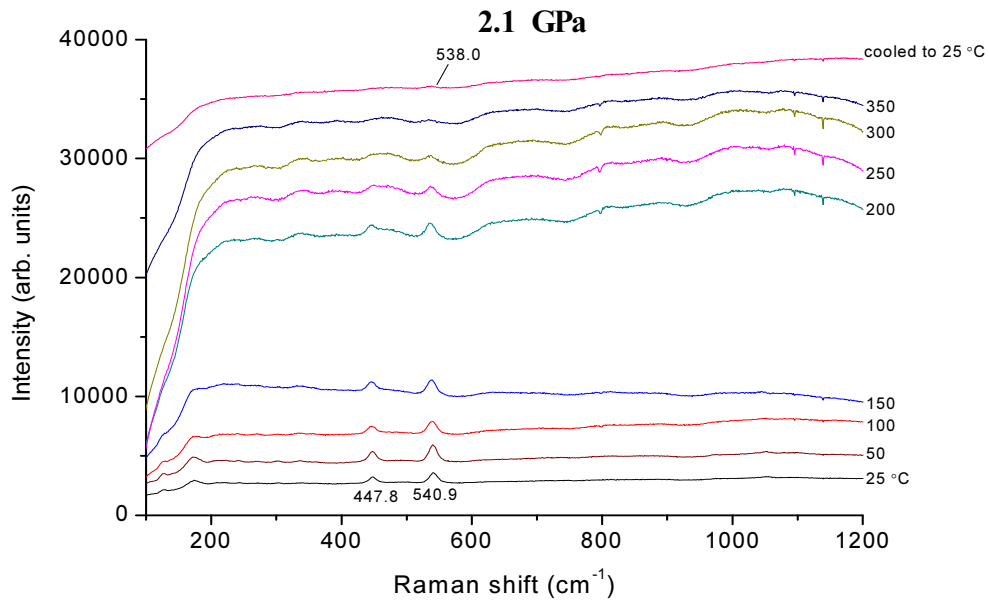


Fig. 13. Raman patterns under high temperature up to 350 °C at 2.1 GPa.

### 참고문헌

- Bassett, W.A., Shen, A.H., Bucknum, M., and Chou, I.M. (1993) Hydrothermal studies in a new diamond-anvil cell up to 10 GPa and from 190-degrees-C to 1200-degrees-C. *Pure and Applied Geophysics*, 141, 487-495.
- Baur W.H. and Joswig, W. (1996) The phases of natrolite occurring during dehydration and rehydration studied by single crystal X-ray diffraction methods between room temperature and 923 K. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 171-187.
- Belitsky, I.A., Fursenko, B.A., Gabuda, S.P., Kholdeev, O.V., and Seryotkin, Y.V. (1992) Structural transformations in natrolite and edingtonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18, 497-505.
- Fang, Z.-H. (2005) Temperature dependence of volume thermal expansion for NaCl and KCl crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 357, 433-438.
- Joswig, W. and Baur, W.H. (1995) The extreme collapse of a framework of NAT topology: The crystal structure of metanatrolite (dehydrated natrolite) at 548 K. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 26-38.
- Klaproth, M.H. (1803) *XV Ges. Naturforsch. Freunde. Berlin N. Schr.*, 4, 243-248.
- Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J.A., Parise, J.B., and Artioli, G. (2002a) Pressure-induced volume expansion of zeolites in the natrolite family. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 5466-5475.
- Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J.A., Parise, J.B., Hanson, J. C., and Kim, S.J. (2002b) Non-framework cation migration and irreversible pressure-induced hydration in a zeolite. *Nature*, 420, 485-9.
- Lee, Y., Hriljac, J.A., Parise, J.B., and Vogt, T. (2005) Pressure-induced stabilization of ordered paranatrolite: A new insight into the paranatrolite controversy. *American Mineralogist*, 90, 252-257.
- Lee, Y., Hriljac, J.A., and Vogt, T. (2010) Pressure-induced argon insertion into an auxetic small pore zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6922-6927.
- Lee, Y., Liu, D., Seoung, D., Liu, Z., Kao, C.-C., and Vogt, T. (2011) Pressure- and heat-induced insertion of CO<sub>2</sub> into an auxetic small-pore zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 1674-1677.
- Liu, D., Lei, W., Liu, Z., and Lee, Y. (2010) Spectroscopic study of the effects of pressure media on high-pressure phase transitions in natrolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 18819-18824.
- Liu, D., Liu, Z., Lee, Y., Seoung, D., and Lee, Y. (2012) Spectroscopic characterization of alkali-metal exchanged natrolites *American mineralogist*, 97, 419-424.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under qua-

- si-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91, 4673-4676.
- Peacor, D.R. (1973) High-temperature, single-crystal X-ray study of natrolite. *American Mineralogist*, 58, 676-680.
- Seo, G. and The Korean zeolite association (2005) Introduction to zeolite. Chonnam National University Press, p. 254. (in Korean)
- Seoung, D., Lee, Y., and Lee, Y. (2012) In-situ phase transition study of minerals using micro-focusing rotating-anode X-ray and 2-dimensional area detector. *Economic and Environmental Geology*, 45, 79-88. (in Korean with English abstract)
- Smith, Jr, R.L. and Fang, Z. (2009) Techniques, applications and future prospects of diamond anvil cells for studying supercritical water systems. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 431-446.
- van Reeuwijk, L.P. (1972) High-temperature phases of zeolites of the natrolite group. *American Mineralogist*, 57, 499-510.
- 
- 접수일(2013년 9월 2일), 수정일(1차 : 2013년 9월 24일),  
게재확정일(2013년 9월 24일), 책임편집위원 : 이수정