

변조 구조를 포함하는 메타카올리나이트 구조의 모델링에 관한 연구

이수정¹ · 김윤중² · 문희수¹

¹연세대학교 지구시스템과학과 (sujeong@yonsim.yonsei.ac.kr)

²기초과학지원연구소 중앙분석기기부

1. 서 론

메타카올리나이트의 비정질적 특성은 X-선회절에서는 물론 전자회절에서도 구조 분석을 어렵게하는 주요 원인으로 작용한다. 본 연구의 목적은 비정질 물질의 구조 분석에 유리한 에너지여과 투과전자현미경을 이용하여, 메타카올리나이트의 구조에 대한 결정구조적 정보를 얻고, 이를 설명할 수 있는 메타카올리나이트 구조를 모델링하는 것이다.

2. 연구방법

카올리나이트 분말시료는 시차열분석 곡선에서 흡열반응이 끝나는 630℃에서 전기로 이용하여 공기 중에서, 승온속도 10℃/분으로 3시간 가열한 후 자연냉각시켰다. 120kV에서 작동하는 에너지여과 투과전자현미경(독일 Carl Zeiss사 제조, 모델 EM912Ω)으로 전자회절도형을 얻었으며, 분말시료는 Holey grid에 놓아 관찰하였다. 저면회절에 관한 직접적인 정보를 얻기위하여는 분말시료를 수지에 넣어 균형 이온 밀링하여 관찰하였다.

3. 결 과

메타카올리나이트는 단범위 질서를 유지하며, 변조 구조를 포함한다. 카올리나이트와 메타카올리나이트의 전자회절도형에서 계산한 면간거리는 Table 1과 같다. c^* 에 수직인 방향에서 메타카올리나이트의 전자회절도형은 육방망형으로, 이는 격자 상수 a 와 b 의 비가 $1:\sqrt{3}$ 임을 지시한다 (Fig. 1(a)). 변조 구조를 나타내는 추가적인 회절강도가 투과빔과 001 회절점 사이에 새로이 나타나며, 투과빔으로부터의 거리로서 계산한 면간거리는 약 $9.5\text{Å} \sim 19.9\text{Å}$ 이다(Fig.1 (b)). 회절강도의 최대점으로부터 계산한 면간거리는 약 14.2Å 으로(Fig. 1(b), 화살표), 이 14Å 의 회절선은 메타디카이트와 메타나크라이트의 X-선회절분석에서 보고된 바 있으나 메타카올리나이트에서는 나타나지 않는 것으로 알려져왔다(Hill, 1955; Brindley and Wan, 1978; Gomes and Worrall, 1979; Suitch, 1986). 따라서 메타카올리나이트에서는 처음으로 보고되는 결과이다.

Table 1. Calculated d-values of kaolinite and metakaolinite from SAED.

	Kaolinite	Metakaolinite
d_{100}	4.94	4.84
d_{010}	8.70	8.89
d_{001}	7.05	6.85
d_{020}	4.60	4.45
$d_{1\bar{1}0}$	4.55	4.45
d_{110}	4.42	4.39

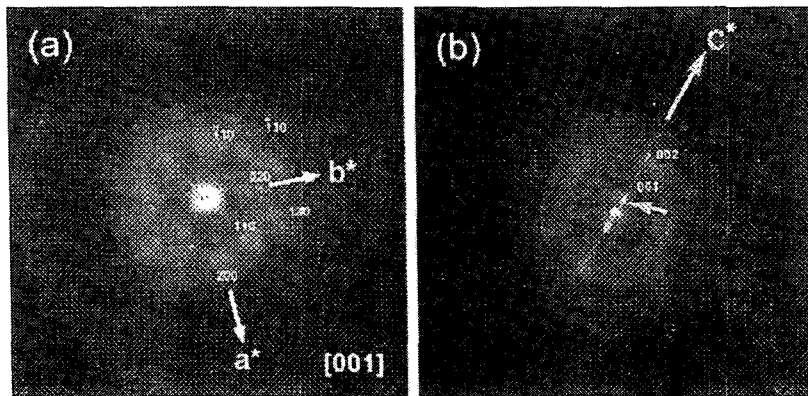


Fig. 1. (a) [001] Selected area diffraction pattern of meta-kaolinite and (b) selected area diffraction pattern with the orientation perpendicular to the c^* .

한편 중량감소는 약 1020°C까지 관찰되고, 630°C까지의 중량감소는 전체의 약 90%이다(Lee et al., 1999).

이상의 실험결과를 바탕으로, 메타카올리나이트 구조는 다음의 조건을 만족하여야 한다 : (1) 메타카올리나이트에는 단범위 질서만 존재한다. (2) 격자상수 a와 b의 비는 대략 1:√3으로 유지된다. (3) $d_{100}=4.84\text{Å}$, $d_{010}=8.89\text{Å}$, $d_{001}=6.86\text{Å}$ 이다. (4) 메타카올리나이트에는 전체 구조수의 약 10%가 잔존한다. (5) c^* 를 따라 변조 구조가 생성되며, 면간거리 약 14.2Å에 해당하는 구조가 가장 우세하다.

이러한 근거를 바탕으로 단위포를 포함한 메타카올리나이트 구조는 Figure 2와 같다.

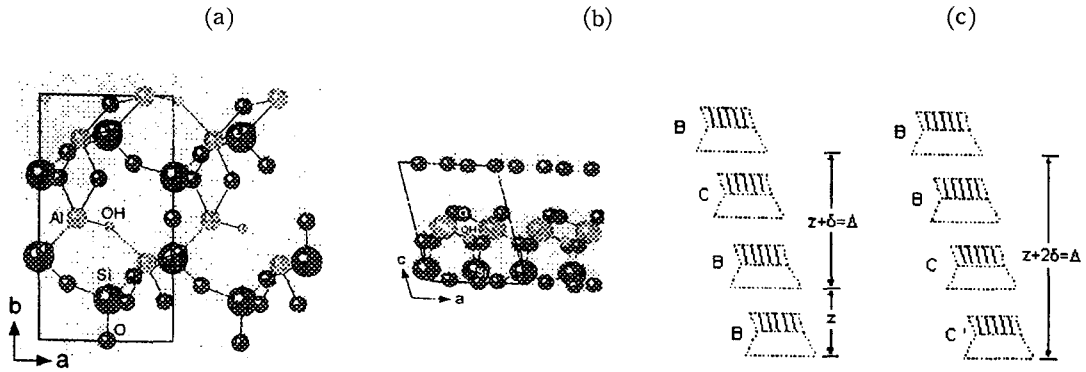


Fig. 2. A schematic diagram of the proposed metakaolinite structure in this study.

4. 토의 및 결론

본 연구에서 제안한 메타카올리나이트 구조로부터 계산한 면간거리는 d_{100} 은 4.86 Å, d_{010} 은 8.90 Å, d_{001} 은 6.86 Å으로 메타카올리나이트의 전자회절도형으로부터 계산한 값과 유사하다. 또한 Si-O 결합길이는 1.61 Å~1.66 Å, Al-O 결합길이는 1.71 Å~1.76 Å으로, RED로 보고된 기존의 연구결과(Sugiyama et al., 1993; Gualtieri and Bellotto, 1998)와 크게 다르지 않다. MAS-NMR 연구결과 탈수반응 결과 팔면체판 Al의 배위수는 4, 5, 6으로 나타나지만 5배위와 4배위가 우세하고, 사면체판에서 Si-O-Si의 결합각과 결합길이가 변화하는 것으로 보고한 기존의 연구결과(MacKenzie et al., 1985; Rocha and Klinowski, 1990)와도 부합된다. 팔면체판과 사면체판 사이에 위치하는 수산기는, 전체적으로는 큰 변화없이 유지될 사면체판과 함께 메타카올리나이트 구조를 지지하는 역할을 할 것으로 추론된다.

한편, Figure 2(c)에서 메타카올리나이트 구조에 카올리나이트의 적층부정 모델(Artioli et al., 1995)을 적용한 이유는 메타카올리나이트가 c^* 방향으로 변조 구조를 이루고 있기 때문이다. 메타카올리나이트의 14 Å 회절선을 층간이동으로 설명한 기존의 연구결과(Hill, 1955; Mitra and Bhattacharjee, 1970; Suitch, 1986)에서도 알 수 있듯이, 적층방식의 변화는 메타카올리나이트의 변조 구조를 설명하기에 유리하다. 즉 본래의 구조, 즉 OH가 남아있거나 완전히 제거되었으나 아직 구조적 규칙성을 유지하고 있는 부분들에, 주기적 변조(modules)가 더해져서 만들어진 변조 구조는 몇 개 층에 걸쳐 적층부정이 일어난 것으로 설명할 수 있다. 그러나 변조 구조는 매우 다양한 원인으로부터 나타날 수 있으므로, 직접적인 증거가 더해져야 더욱 정확한 해석이 가능할 것이다.

5. 참고문헌

- Artioli, G., Bellotto, M., Gualtieri, A. and Pavese, A. (1995) Nature of structural disorder in natural kaolinites: a new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation.

- Clays and Clay Minerals, 43, 438-445.
- Brindley, G. W. and Wan, H. M. (1978) The 14 Å phase developed in heated dickite. *Clay Miner.*, 13, 17-24.
- Gomes, C. S. F. and Worrall, W. E. (1979) Nacrite developing a 14 Å phase. *Proc. Ceram. Soc.*, 28, 107-115.
- Gualtieri and Belloto (1998) Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Phys. Chem. Minerals.*, 25, 442-452.
- Hill, R. D. (1955) Fourteen-Å spacings in kaolin minerals. *Acta Cryst.*, 8, 120.
- Lee, S., Kim, Y. J. and Moon, H-S. (1999) Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *J. Am. Ceram. Soc.* (in press)
- MacKenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Meinhold, R. H. and Bowden, M. E. (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid-state nuclear magnetic resonance: I, Metakaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 293-297.
- Mitra, G. B. and Bhattacharjee, S. (1970) X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin. II. study of layer shift. *Acta Cryst.*, B26, 2124-2128.
- Rocha, J., Klinowski, J. (1990) ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Phys Chem Miner*, 17, 179-186.
- Sugiyama, K., Ryu, H. J. and Waseda, Y. (1993) Local ordering structure of meta-kaolinite and meta-dickite by the X-ray radial distribution function analysis. *J. Mat. Sci.*, 28, 2783-2788.
- Switch, P. R. (1986) Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite, and nacrite from room temperature to 455°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 61-65.