

수열법에 의한 Na-바이델라이트의 합성 및 특성평가 연구

류경원^{1*}, 장영남², 배인국², 채수천², 최상훈¹

¹ 충북대학교 지구환경과학과 (rkw@kis.kigam.re.kr)

² 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

1. 서론

바이델라이트는 사면체판과 팔면체판이 2:1로 결합하고, 사면체의 Si를 Al이 동형치환하므로써 음의 충전하를 나타내는 이팔면체형 Al-스멕타이트로서 특히, 산성축매 반응에 효과적인 광물로 알려져 있으나 자연계에서의 산출량이 극히 적으며, 저온 저압 하에서의 합성이 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 바이델라이트와 결정화학적 구조 및 특성이 유사한 덩카이트를 출발물질로 하여 고품질의 Na-바이델라이트를 수열합성하고, 합성상에 대하여 XRD, IR, TEM 등의 분석기기를 사용하여 분석하고 반응시간에 따라 바이델라이트의 형상변화에 대하여 SEM 분석을 실시함으로써 덩카이트로부터 Na-바이델라이트가 형성되는 메커니즘을 규명하고자 하였다.

2. 출발물질 및 실험방법

스멕타이트를 합성하기 위한 출발물질로서 전남해남의 성산 납석광산에서 채취한 덩카이트(dickite)와 GR급 시약으로서는 Na₂CO₃ (TEDIA COMPANY, INC, Regant Grade), 비정질 SiO₂ (MERCK, Keisel gel 60), NaOH (東洋製鐵 化學株式會社, EXTRA PURE) 등이 사용되었다.

사용된 반응장치는 cold-seal 타입의 고온고압 반응용기를 사용하였으며 고온 고압 하에서도 반응물질이 원활히 그리고 연속적으로 혼합되도록 교반기를 부착하였다. 열수 반응을 위해 수용액 양은 시료를 포함하여 85%정도가 되도록 고온 고압용기에 충전시켰으며, 압력은 수용액의 온도와 충전율에 의해 자동으로 결정되는 자생압력이었다.

합성된 결과물은 Analytical X-ray B.V. X'pert (MPD, Phillips)의 기종을 사용하여 40kV와 25mA의 조건 하에서 X-선 회절분석을 실시하였으며 결정형태 및 구조는 FE-SEM(S-4700, Hitach)과 EF-TEM(EM 912 Omega, Carl Zeiss)를 사용하여 분석하였다. 반응결과물의 화학적 결합 및 결합특성 등을 조사하기 위해 적외선 분광기(Travel-IR, SensIR Techmologies Co)를 사용하였으며, 이때 분해능은 6cm⁻¹이고, 주사수는 120회이었다. 또한 기기 분석외에 암모늄법과 메틸렌블루 흡착실험에 의한 양이온 교환능력 및 팽윤성 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 토의

덩카이트는 Na₂CO₃를 화학 양론적 조성으로 첨가한 후, 800°C에서 4시간 가열하여 활성화시켜 사용하였다. 반응 시간을 72시간으로 고정하고, 반응온도 250, 270 그리고 290°C에서 수열합성한 결과, 250°C, 40kgf/cm²조건에서 반응이 전혀 진행이 되지 않았으며, 270°C, 50kgf/cm²의 조건에서 Na-바이델라이트가 미약하게 형성되기 시작하였다. 반응온도를 290°C, 60kgf/cm²의 온도 및 압력조건으로 반응 시킨 결과 양호한 Na-바이델라이트가 합성되었다(Fig.1)

한편, 반응온도를 290°C로 고정하고 반응시간을 36~96시간 까지 변화시켰다. Na-바이델라이트는 36시간 반응 후 미약하게 형성되기 시작하였으며, 48시간 반응 후 (001)을 비롯한 모든 회절선들의 강도가 급격히 증가함으로써 양호한 결정도를 나타내었다. 반응시간을 96시간까지 증가시켜 보았으나 60시간의 결과와 큰 차이를 나타내지 않았다.

반응시간에 따라 합성된 스펙타이트의 합성 메카니즘을 확인하기 위하여 반응물은 FE-SEM으로 분석하였다. 반응초기의 디카이트는 (001)면을 따라 발달된 벽개면이 관찰되었으며, 반응시간이 증가되면서 디카이트는 용해되어 표면에 발달된 벽개면은 사라지고 크기와 모양이 다양한 판상형의 입자들이 불균질한 형태로 쌓여져 있는 모습이 관찰되었다. 이후에 입자와 입자의 경계가 사라지고 표면으로부터 스펙타이트의 결정들이 성장하기 시작하였으며 완전히 성장한 Na-바이델라이트의 형태는 열개한 꽃잎 모양으로 관찰되었다(Fig. 2). SEM분석결과, 디카이트로부터 스펙타이트의 형성과정은 용해와 재결정화에 의한 것으로 판단되며, 시드의 첨가량에 따라 결정도가 현저하게 변하므로(Fig. 3) 첨가된 시드를 중심으로 성장기구는 신택셜 성장(syntaxial growth)인 것으로 판단된다.

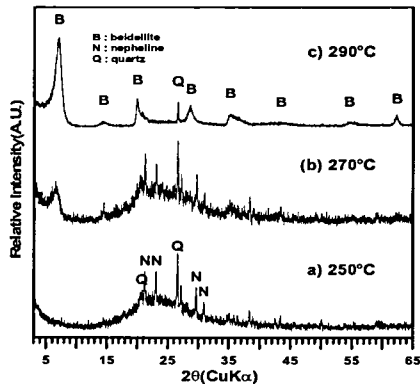


Fig. 1. XRD patterns of beidellites synthesized at various temperatures.

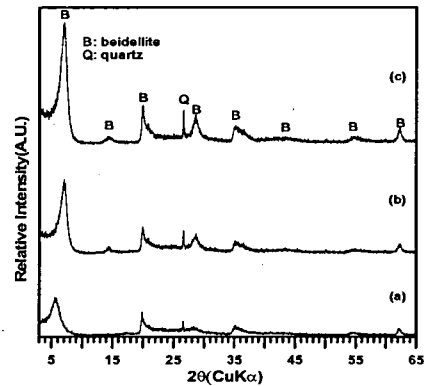
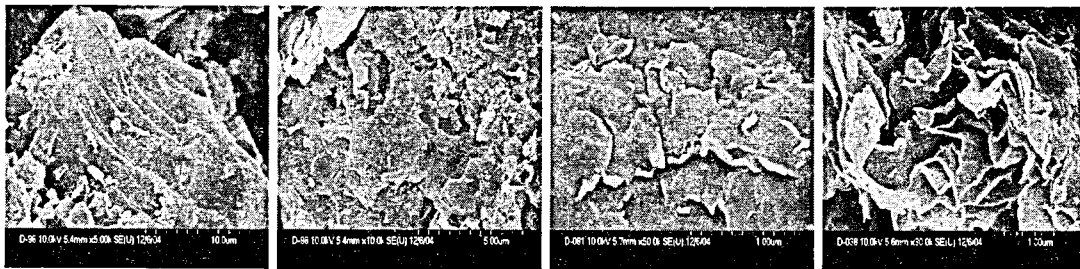


Fig. 3. XRD patterns of beidellites prepared with different amounts of seed solution volume: (a) none (b)200ml, (c) 400ml.



(a-1) (a-2) (b) (c)

Fig. 2. Scanning Electron Micrographs showing the images of Na-beidellite after different reaction time: a) 24 hours, unreacted part (a-1) and reacted part(a-2); (b) 48 hours; (c) 72 hours.

TEM 분석결과, 전자회절패턴은 4.43, 2.52, 2.22, 1.67, 1.47, 1.27, 1.23Å에서 뚜렷한 회절환이 관찰되었으며, 10Å의 평행격자상(parallel lattice image)이 나타났다(Fig.3).

적외선 흡광 분석결과 3672, 3650와 3630 cm^{-1} 부근에서 Al-O-H 신축진동에 의한 흡수띠가 관찰되었으며, 3432 cm^{-1} 에서 'water-water hydrogen bond'에 의한 진동과 1648 cm^{-1} 에서의 단일 H₂O에 의한 층간수의 굽힘 진동이 관찰되었다. 또한, 1030 cm^{-1} 부근에서 Si-O-Si에 의한 신축진동, 그리고 542과 480 cm^{-1} 부근에서의 Si-O-Al^{VI}에 의한 굽힘 진동이 관찰되었다. 770과 818 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 OH 진동은 순수한 바이델라이트에서 관찰되는 특징적인 적외선 흡수띠(Nadeau, et al, 1985)로서, Russel(1987)의 실험 결과와 정확히 일치하였다(Fig. 5).

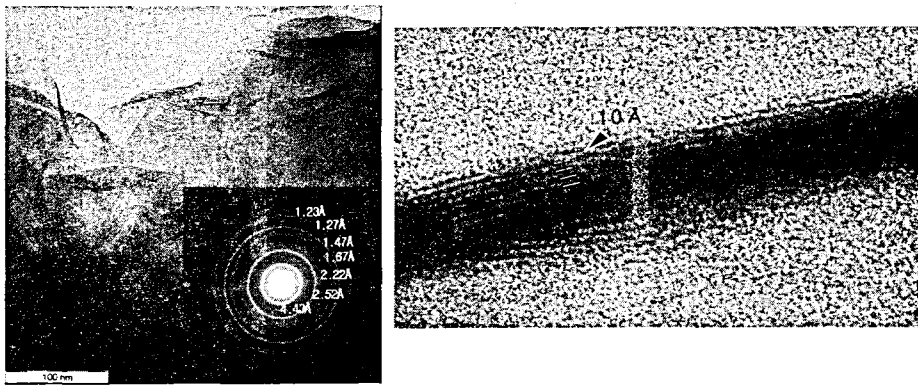


Fig. 4. Transmission electron micrograph with the electron diffraction pattern(left) and high resolution transmission electron micrograph(right) of beidellite formed by reaction at 290°C for 3 days.

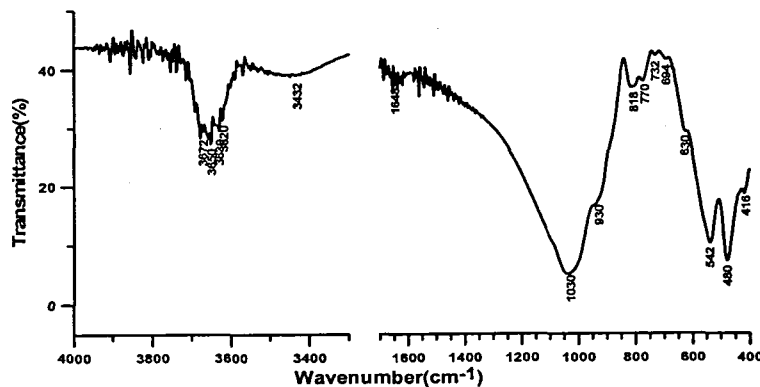


Fig. 5. IR spectrum of beidellite formed by reaction at 290°C for 3 days.

합성 반응물들에 대한 CEC(Cation Exchange Capacity)분석법으로 암모늄법(cmol/kg)과 유기양이온 염료인 메틸렌 블루의 흡착성(%)을 사용하였는데, 결과는 각각 116-118cmol/kg, 84~91%이었으며, 팽윤성 측정 결과는 29~32 ml/2g로 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

3. 결론

1. 최적 합성조건은 반응온도 290℃, 반응시간 72시간, pH 10 및 압력 70-75kgf/cm²인 것으로 확인되었다.
2. 부정방위, 정방위, 에칠렌글리콜 처리 및 Greene-Kelly test를 수행한 시료에 대한 XRD 분석결과, 합성된 스멕타이트는 12Å-바이델라이트임을 확인하였다.
3. SEM 분석결과 합성된 스멕타이트는 전형적인 scalloped된 형태를 나타내었으며, 반응 시간에 따른 합성 메카니즘은 신택셜 그로스(syntaxial growth)로 판단된다.
4. TEM 분석결과 전자회절패턴은 4.43Å, 2.52Å, 2.22Å, 1.67Å, 1.47Å, 1.27Å, 1.23Å에 회절환으로 나타났으며, 10Å의 평행 격자상을 나타내었다.
5. IR분석결과 순수한 바이델라이트에서 관찰되는 OH 진동이 770과 818cm⁻¹부근에서 관찰되었다.
6. 합성 반응물들에 대한 암모늄법과 유기양이온 염료인 메틸레블루의 흡착성에 의한 CEC 및 팽윤성 측정결과는 각각 116-118cmol/kg, 84-91%, 29-32ml/2g으로 비교적 양호한 결과를 나타내었다.