

## 자연산 바이델라이트와 합성 바이델라이트의 특성 비교 연구

류경원<sup>1\*</sup> · 장영남<sup>2</sup> · 배인국<sup>2</sup> · 채수천<sup>2</sup> · 최상훈<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 충북대학교 지구환경과학과 (rkw@kis.kigam.re.kr)

<sup>2</sup> 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

### 1. 서론

바이델라이트의 수열합성이 Plee et al.(1987), Schutz et al.(1987)등에 의해 이루어졌으나 합성된 바이델라이트의 결정도 및 결정상에 대한 특성평가가 이루어지지 못하였으며, Klopogge 등 (1990, 1993)은 합성된 바이델라이트에 대한 특성분석을 연구한 바 있으나, 고순도의 시약으로 수열 합성하였으므로, 자연산 광물을 원료 물질로 사용하여 수열 합성된 바이델라이트에 대한 특성 분석은 이루어진 바가 없다.

본 연구에서는 디카이트로부터 합성된 Na-바이델라이트와 자연산 바이델라이트(Idaho, USA)를 XRD, IR, TG, DTA를 사용하여 물리, 화학적 특성분석을 조사, 평가하였다.

### 2. 실험방법

합성결과물은 흑연 모노크로메이터가 장착된 x-선 회절 분석기(X'pert MPD, Phillips)를 사용하여 상분석을 실시하였고, 정방위 시료를 제작하여 에틸렌 글리콜 처리와 'Greene-Kelly test'를 실시하였다. TG-DTA(TA 50 series, Shimadzu)를 사용하여 열적 특성분석을 실시하였으며, 승온속도는 각각 10°/min와 20°/min이었다. 적외선 분광기(Travel-IR, SensIR Technologies Co.)를 사용하여 바이델라이트의 화학적 및 결합특성을 조사하였으며 분해능은 6cm<sup>-1</sup>이고, 주사수는 120회이었다.

### 3. 실험결과 및 토의

합성 및 자연산 바이델라이트에 대해 Greene-Kelly 시험을 수행하였다. 합성 바이델라이트의 (001)피크는 12.2Å에서, (060)피크는 1.49Å에서 관찰되었으며 합성된 바이델라이트를 Li이온으로 포화시켜 300°C에서 열처리한 결과, (001)면의 저면간격이 9.6Å으로 감소하였으나, 에틸렌글리콜로 처리한 후에는 16.4Å으로 팽창됨으로서 합성상이 바이델라이트임을 확인하였다. 그리고 자연산 바이델라이트의 (001)피크는 12.6Å에서 관찰되었으며, Li이온으로 포화시켜 열처리한 결과, (001)면의 저면간격이 9.6Å으로 감소하였고, 에틸렌글리콜처리 후에는 16.9Å으로 팽창됨으로서 합성 바이델라이트와 매우 유사한 양상을 나타내었다(Fig. 1).

합성 바이델라이트 에서는 3672, 3650와 3630cm<sup>-1</sup> 부근에서 Al-O-H 신축진동에 의한 흡수띠가 관찰되었으며, 3432cm<sup>-1</sup>에서 water-water hydrogen bond에 의한 진동과 1648cm<sup>-1</sup>에서의 단일 H<sub>2</sub>O에 의한 층간수의 굽힘진동이 관찰되었다. 또한, 1030cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-O-Si에 의한 신축진동, 그리고 542과 480cm<sup>-1</sup> 부근에서의 Si-O-Al<sup>VI</sup>에 의한 굽힘진동이 관찰되었다. 한편, 자연산 바이델라이트는 1620cm<sup>-1</sup>에서 H<sub>2</sub>O에 의한 진동이 관찰되고 Si-O 신축진동은 1041cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다.

770과 818cm<sup>-1</sup>부근에서 관찰된 OH 진동은 순수한 바이델라이트에서 관찰되는 특징적인 적외선 흡수띠로써(Nadeau, et al, 1985), Russel(1987)의 실험 결과와 정확히 일치했다. 자연산 바이델라이트는 800cm<sup>-1</sup>과 758cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다.

Al-OH에 의한 진동이 합성된 바이델라이트는  $930\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며 자연산 바이델라이트는  $926\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다(Fig.2).

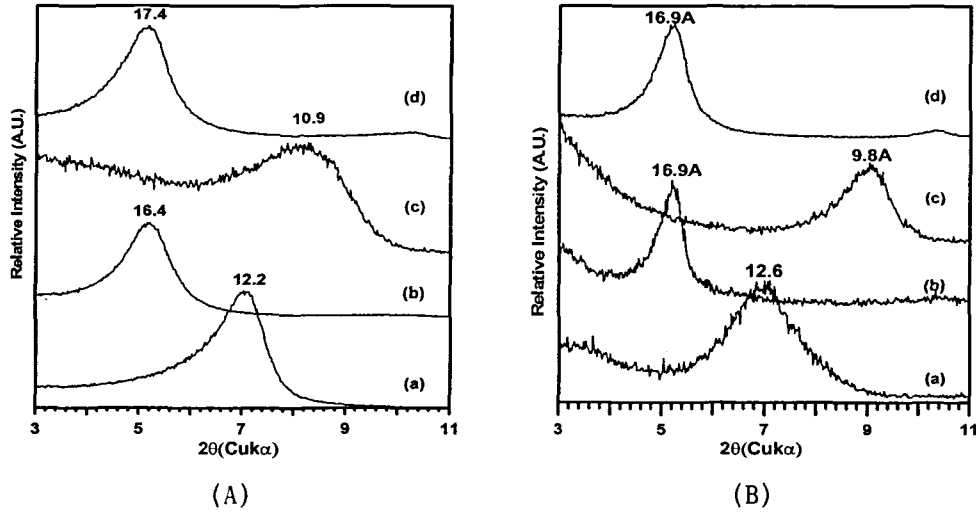


Fig. 1. Variation of d-spacing (001) of synthetic Na-beidellite (A) and natural beidellite (B): (a) oriented, (b) ethylen-glycoled, (c) heated at  $300^{\circ}\text{C}$  after Li-saturation, (d) treated by 'Greene-Kelly test' method.

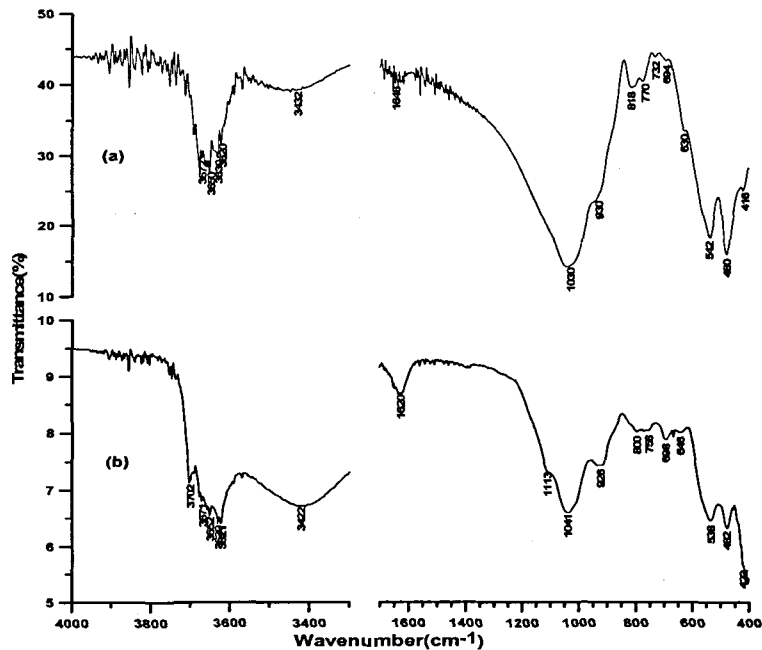


Fig. 2. IR spectra of synthesized beidellite (a) and natural beidellite (b).

합성 바이델라이트의 표면 및 결정내에 함유되어 있는 물의 종류 및 상전이에 대한 정보를 비교 분석하기 위해 DTA 및 TGA 열분석을 실시하였다. DTA 분석결과, 저온영역인 116.5°C에서 흡열반응을 나타내었으며, 482°C와 685°C 부근에서 두개의 탈수산화 피크에 의한 흡열반응이 나타났다. 합성 바이델라이트에서 두개의 탈수산화 피크가 나타나는 원인은 수산기를 이상적인 양보다 많이 함유하므로써, 500~600°C에서 하나의 흡열피크가, 그리고 600~700°C에서 다른 하나의 흡열피크가 나타나거나 (Cuadros, et al, 1994), 또는 Al-팔면체 층에서의 수산기의 양과 Al에 의해 치환된 Si-사면체층에서의 수산기의 양이 균등하지 않음으로서 나타날 수 있다(Kloprogge et al, 1990). 한편, 자연산 바이델라이트는 108°C에서 흡열피크가 관찰되었으며, 515°C 부근에서 탈수산화 작용에 의한 흡열피크 한 개가 관찰됨으로써 합성 바이델라이트와 매우 다른 열적 특성을 보였다.

합성 바이델라이트에 대한 TGA 분석결과, 147°C에서 탈수작용에 의한 11 wt%의 중량손실이 있었으며, 147°C와 733°C의 범위에서 탈수산화 반응에 의한 5.03 wt%의 중량손실이 있었으므로 대략적으로 총 16 wt%의 중량손실을 나타내었다. 한편, 자연산 바이델라이트는 219°C에서 탈수작용에 의하여 6.58%, 515°C에서 탈수산화 작용에 의한 6.07% 등, 약 13%의 중량손실이 관찰되었다. 일반적으로 바이델라이트는 수분함유량이 10~14 wt%이므로 본 연구에서 합성된 Na-바이델라이트는 수분함유량이 다소 많은 것으로 판단된다. 합성 바이델라이트는 993~1061°C 범위에서 무수 바이델라이트가 붕괴되면서 몰라이트와 크리스토팔라이트로 결정화되는 발열반응을 보였으며 자연산 바이델라이트는 978~1051°C의 온도범위에서 발열반응을 나타내었다.

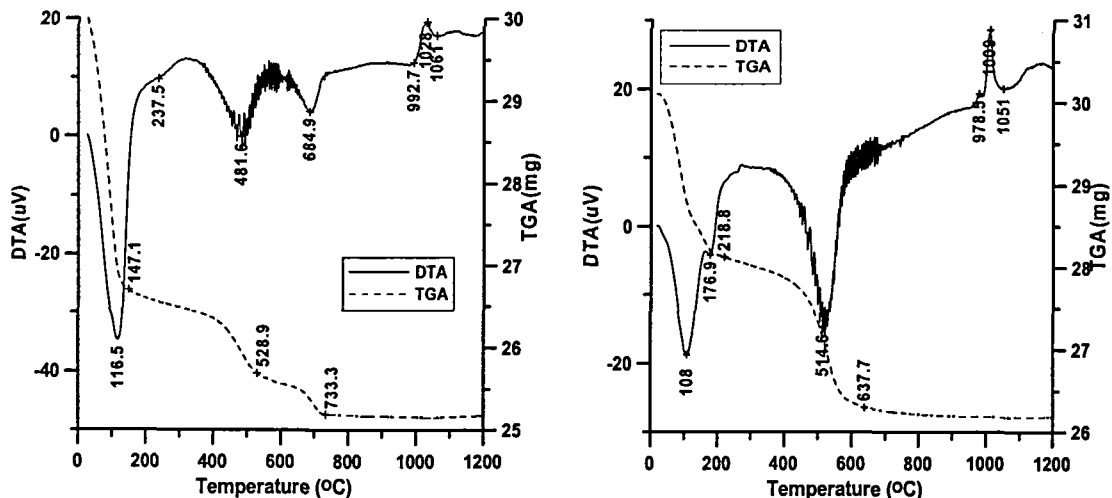


Fig. 3. TGA graph of synthesized beidellite (a) and natural beidellite (b).

#### 4. 결론

- 1) 합성 바이델라이트의 (001)피크는 12.2Å에서, 'Greene-Kelly test' 결과 Li이온으로 포화시켜 300°C에서 열처리한 후 (001)면의 저면간격은 9.6Å으로 감소하였으나, 에틸렌글리콜로 처리한 후에는 16.4Å으로 팽창되었다. 자연산 바이델라이트의 (001)피크는 12.6Å에서 관찰되었으며, Li이온으로 포화시켜 열처리한 후, (001)면의 저면간격은 9.6Å으로

감소하였고, 에틸렌글리콜처리 후에는 16.9Å으로 팽창됨으로서 합성 바이텔라이트와 매우 유사한 양상을 나타내었다.

2) IR 분석결과 바이텔라이트의 특징적인 흡수띠인 818, 770cm<sup>-1</sup>가 관찰되었다.

3) DTA 분석결과, 합성 바이텔라이트는 탈수작용에 의한 흡열반응이 116.5°C에서, 탈수산화 작용에 의한 흡열반응이 482°C와 685°C에서 이중으로 관찰되었으나, 자연산 바이텔라이트의 경우 515°C에서 하나의 탈수산화 피크가 관찰되었다. T.G 분석결과, 합성 바이텔라이트와 자연산 바이텔라이트의 총 중량손실은 각각 약 16wt%, 13wt %이었다.