

캐올리나이트의 합성

장영남^{1)*} · 류경원¹⁾ · 채수천¹⁾ · 배인국¹⁾ · 이성기¹⁾

1. 서론

우리나라의 경남 하동, 산청지역에 광범위하게 분포하고 있는 고령토는 저품위할로이사이트질로서 내화재, 도자기 등의 원료로 사용되고 있다. 그러나 고품질인 경우, 자기테이프의 부재료, 제지코팅, IC 기판용 소재 등 기능성 재료의 주요 원료로서 사용된다. 산업의 발달에 비례하여 점토광물의 효용도는 점차 높아지고 있지만 세계적으로 고품질 매장량은 거의 고갈상태에 도달하였으므로 선진각국에서는 점토광물의 합성 및 기능성 부여를 위하여 노력하고 있으며(Tomura, 1985, Tsuzuki and Suzuki, 1980, Nagy, 1995) 일본의 경우 고순도 캐올리나이트를 공장규모로 생산하고 있다. 본 연구에서는 캐올리나이트의 형성 매카니즘 규명과 형상제어를 위한 예비실험으로써 캐올리나이트를 합성하였다.

2. 본론

비정질 SiO_2 과 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 출발물질로 이용하여 230°C , 30atm 에서 20시간 동안 수열조건에서 반응시켜 결정성이 우수한 캐올리나이트를 합성하였다. 실험범위는 pH 0.3~9.5, 온도 $200\sim 280^\circ\text{C}$, 압력 $10\sim 40\text{atm}$ 이었으며 합성결과에 영향을 주는 주요인자는 출발물질의 종류와 화학조성, 수용액의 pH, 그리고 온도와 압력 등이었다.

수용액의 출발 pH 1.5 이하로 산성이 너무 강할 경우 출발물질의 종류와 화학조성에 상관없이 보에마이트 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]만 안정상으로 나타났으며 SiO_2 성분은 비정질 상태로 확인되었다. 또한 화학조성을 변화시키면서 250°C , 40기압의 조건에서 3일간 반응후에도 캐올리나이트는 전혀 생성되지 않았다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 산성 및 알칼리 조건에서 모두 용해되는 양성적 특성이 있으며 산성 및 알칼리성이 강해질수록 용해도가 기하급수적으로 증가하고 (Curties and Spears, 1971), 150°C 이하에서는 깃사이트 형태로 그리고 200°C 이상에서는 보에마이트가 안정상으로 존재 (Robins, 1967)한다는 연구결과에 잘 부합된다. 그러나 芝琦 등 (1991)은 캐올리나이트를 pH 0.1~2.0의 범위에서 합성한 바 있는데 본 연구결과와 상충된다.

수용액의 출발 pH 2 이상으로 조절한 상태에서 반응온도가 200°C 이하일 때는 5일간의 반응 후에도 안정상으로 보에마이트와 비정질상만 관찰되었다. 그러나 반응온도 230°C 이상에서는 40시간 반응 후에, 그리고 250°C 에서는 20시간부터 (001) 회절선들이 잘 발달된 캐올리나이트가 합성되었다.

수용액의 출발 pH 2.0 이상 그리고 반응온도가 230°C 이상의 조건에서 SiO_2 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 화학양론적 조성으로 혼합하면 캐올리나이트와 함께 미량의 보에마이트가 공존하였다 (Fig.1d). 그러므로 화학조성을 변화시켜 캐올리나이트 단일상 합성을 시도하였다. 실험결과, SiO_2 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 몰비가 1:1.2일 때, 순수한 캐올리나이트가 합성되었다.

합성된 캐올리나이트의 분말 X-선 회절패턴은 자연산 캐올리나이트와 일치하였고 (001) 회절선들이 잘 발달되어 있었다 (Fig. 2). 그러나 (02,11) 및 (13,20) 회절선 밴드의 각각의 회

주요어: 캐올리나이트, 합성

1) 한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부(chae@kigam.re.kr)

결정들이 Georgia산 캐올리나이트에 비해 잘 분리되어있지 않았고 (001) 회절선과 (02,11) 회절선 밴드의 회절강도의 차이가 크지 않았다. 이러한 회절특징은 합성된 캐올리나이트의 a와 b 축의 성장이 Georgia산 캐올리나이트에 비해 상대적으로 미약했으며 판상형이 우세하지 않다는 것을 시사한다.

반응온도 230°C, 반응시간 40시간 이상 그리고 250°C, 24시간이상의 조건에서 합성한 결과물에 대하여 FE-SEM으로 관찰한 결과, 캐올리나이트는 직경 2 μ m의 장미꽃모양(rose-shape)의 균질한 구형 결정군집들로 이루어져 있으며 각각의 구상체는 판상 혹은 주상의 캐올리나이트 결정들이 관찰되지만 외형상 육각형(pseudo-hexagonal)의 판상형태를 이루지는 못한다. 200°C, 5일의 조건에서 반응시킨 반응물에 대하여 FE-SEM을 분석한 결과 합성된 캐올리나이트의 형태와 다른 10-30 μ m크기의 구형입자들이 관찰되었다. 이 구형입자들에 대하여 EDS 분석을 실시한 결과 Al과 Si의 원자비 (atomic ratio)가 1:1인 알루미늄 실리케이트(alumino silicate)인 것으로 확인되었다. 그러나 위의 실험조건에서는 XRD 분석결과 캐올리나이트가 생성되지 않았으므로 따라서 200°C에서 형성된 구형의 비결정질 알루미늄 실리케이트는 캐올리나이트가 합성되기 위한 전구체(precursor)인 것으로 판단된다 (Fig. 3d). 또한, 합성된 캐올리나이트의 형상은 출발물질의 종류와 화학조성, 수용액의 pH와 같은 변수의 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

3. 결 론

SiO₂와 Al(OH)₃를 화학양론적 조성으로 혼합하면 캐올리나이트와 보에마이트가 공존하였으며 SiO₂와 Al(OH)₃의 몰비가 1:1.2일 때, 순수한 캐올리나이트가 합성되었다. 200°C 이하에서는 5일간의 반응 후에서도 안정상으로 보에마이트만 관찰되었지만 250°C에서는 20시간 반응 후에 캐올리나이트가 안정상으로 합성되었다.

합성된 캐올리나이트의 분말 X-선 회절패턴은 자연산 캐올리나이트와 일치하였고 (001) 회절선들이 잘 발달되어 있었다. FE-SEM으로 관찰한 결과, 합성 결과물은 직경 약 2 μ m의 균질한 구형 결정군집들로 이루어져 있었으며 각각의 구상체는 판상 혹은 주상의 결정들로 이루어져 있었으며 캐올리나이트 입자들은 약 10x100nm 정도의 크기를 보였다.

4. 참고문헌

- 芝琦靖雄, 渡村信治, 宮脇律郎, 里川重夫, 大岐恭, 1991, 均一粒子徑, 高結晶度, 高純度 合成製造方法 (1993) 일본 특허 特開平 5-178608.
- Curties, C.D. and Spear, D.A. 1971, Diagenetic development of kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 19, 219-227.
- Robins, R.G., 1967, *J. inorganic Nucl. Chem.* 29, 431-435
- Nagy, K.L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A.F., Brandley, S.L. (Eds), *Chemical weathering rates of silicate minerals*. Mineralogical Society of America, *MI. Rev. Miner.*, 31, 173-233.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Misuta, H., 1985, Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 33, 200-206.
- Tsuzuki, Y., Suzuki, K., 1980. Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 673-683.