

저온 수열법에 의한 헥토라이트 합성

Synthesis of Hectorite by Hydrothermal Method

장 영 남 (Young-Nam Jang) · 배 인 국 (In-Kook Bae)* · 채 수 천 (Soo-Chun Chae) ·
류 경 원 (Gyoung-Won Ryu) · 김 유 동 (You-Dong Kim) · 장 희 동 (Hee-Dong Jang)

한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division, Deajeon
305-350, Korea)

요약: 물유리, 수산화 마그네슘, 리튬염을 이용하여 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 2단계로 수열반응시켜 팽윤성이 우수한 12 \AA 헥토라이트를 합성하였다. 합성과정은 우선 SiO_2 성분을 약 30% 함유한 물유리와 수산화 마그네슘을 화학양론적 조성으로 물에 혼합하고 교반시키면서 pH를 6~8로 유지시켰다. 그 후 수용액을 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1차로 반응시켜 슬러리 형태의 전구체 (precursor)를 제조하였으며 이것을 세척하여 과잉염을 제거하였다. 이때, 리튬 (ie, LiCl)을 팔면체 치환용 이온으로 혼합하였다. 위와 같이 제조된 수용액을 약 10시간 동안 위와 동일한 온도에서 2차로 반응시켜 겔 형태의 헥토라이트를 생성시켰다. 합성된 헥토라이트의 분말 X-선 회절패턴은 자연산 헥토라이트와 일치하였고 FE-SEM으로 관찰한 결과, 직경 50 nm의 균질한 입자로 이루어져 있었다. 이온교환능력과 팽윤성을 측정한 결과, 각각 90 cmol/kg, 60~70 mL/2 g으로 확인되었으며 에칠렌글리콜 처리 후, 저면간격은 12 \AA 에서 17.4 \AA 으로 이동하였다.

주요어: 헥토라이트, 물유리, 겔, 팽윤성, 열수합성

ABSTRACT: Hectorite was synthesized by a two-step hydrothermal process from $\text{Mg}(\text{OH})_2$, water glass (~30 wt% SiO_2) and Li-compound at $90 \pm 5^\circ\text{C}$. The product shows excellent dispersion and swelling properties. The mixture of the starting materials was heated in a glass vessel for the first reaction with continuous stirring and the pH of the solution was adjusted to 6~8, resulting in the formation of a precursor of hectorite. The excess salt components were washed out from the resulting slurry and then was matured in the glass vessel for the 2nd reaction. Li compound was added during the reaction. After a 10 h retention, the gel of hectorite was formed. The XRD pattern of the synthesized one was coincided with that of natural hectorite and SEM study revealed uniform grains 50 nm in diameter. The d_{001} basal spacing of the product moved from 12 to 17.4 \AA after glycolation treatment. The measured value of CEC and the swelling capacity was 90 cmol/kg and 60~70 mL/2 g, respectively.

Key words: Hectorite, Gel, Swelling, Water glass, Hydrothermal synthesis

*교신저자: bae@kigam.re.kr

서 론

스멕타이트(smectite)는 SiO_4 사면체 판(sheet)과 $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 팔면체 판이 2:1로 결합된 합수 알루미늄 규산염(hydroxyl-aluminosilicate) 광물이다. 2:1층은 하나의 팔면체판이 중앙에 위치하고 이 팔면체 판의 위와 아래 양쪽에 2개의 사면체 판이 서로 마주보며 결합하는 형태로 이루어져 있다. 스멕타이트는 층간에 존재하는 양이온의 결합력이 약해 물이나 다른 양이온에 의해 교환되며 수화반응에 의해 쉽게 팽윤한다. 헥토라이트는 결정학적으로 단사정계에 속하고, $\text{Na}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_{4n}\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.66$)의 이상적 화학조성을 갖고 있다.

스멕타이트는 고품질인 경우, 고가의 의약품, 화장품, 페인트 원료로 사용되는 등 산업적으로 그 사용분야가 매우 다양하므로 순수한 스멕타이트를 합성하려는 연구가 지난 수십여년간 수행되어왔다(Torri and Iwasaki, 1987; Vogels *et al.*, 1997; Ryu *et al.*, 2006). 특히 고가의 헥토라이트의 경우, 백색도가 높은 고순도 물질이 요구되므로 시약을 이용하여 제조되며 대표적 제품으로는 미국 Rockwood(주)의 라포나이트(Laponite)와 일본 Kunimine(주)에서 생산되는 합성 헥토라이트가 있다. 이러한 헥토라이트는 현재 150~300°C, 10~90 기압의 조건에서 제조되고 있는데, 이는 100°C 이하에서 제조된 헥토라이트는 물 속에서 분산 및 팽윤이 되지 않기 때문이다(Torii *et al.*, 1983; Torii, 1996).

이와 같이 헥토라이트는 비교적 저온 저압의 조건하에서 합성되므로 이미 산업적 생산기술이 확립되었으나(鳥居, 1985; 近藤 외, 1988) 구체적인 합성 및 특성평가에 대한 논문은 거의 발표되지 않았다. 본 연구에서는 100°C 이하에서 팽윤성 Na-헥토라이트의 합성을 시도하였으며 결과물에 대해 X-선 회절분석(XRD)이나 주사전자현미경(SEM) 등의 기기를 이용하여 그 특성을 조사하고 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity: CEC) 및 팽윤도(swelling)를 측정하였다.

합성시료의 분석

합성된 결과물은 흑연 모노크로메이터가 장착된 XRD 장치(Analytical X-ray B.V. X'pert

MPD, Phillips)를 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건 하에서 정방위 및 부정방위 시료로 제작하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한, 합성상의 화학조성은 EDS (JSM-5410 OXFORD ISIS 300, JEOL), XRF (PW 2400, Philips) 및 ICP-AES (JY 38 Plus, France Jobin Yvon)을 사용하여 그리고 분말의 결정형태 및 구조는 FE-SEM (S-4700, Hitach)을 사용하여 분석하였다. 시료는 카본 테이프에 붙여서 60°C에서 10분 정도 건조한 후, 약 10 nm의 두께로 백금 코팅을 하여, 전자빔 가속전압 10 kilo-electron volt의 조건으로 50만 배까지 시료를 확대하여 분석하였다.

또한 위의 기기분석이외에도 암모늄법과 메틸렌블루 흡착실험(Methylene Blue Test, cmol/kg)에 의한 CEC와 증류수하에서의 팽윤성을 측정하였다. 또한 에틸렌글리콜로 처리함으로써 저면간격의 변화를 확인하였다. 에틸렌글리콜 처리시료인 경우에는 가열에 따른 오차 및 파손을 방지하고자 석영 슬라이드 글래스를 사용하였다.

합성실험

스멕타이트를 합성하기 위한 출발물질로서 SiO_2 를 약 30% 함유한 물유리와 GR급 시약으로써 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 LiOH, LiF, LiCl 등이 주성분 공급원으로 사용되었으며, 그 외에 HCl 및 NaOH (東洋化學, extra pure) 등이 pH 조절을 위해 사용되었다.

합성을 위한 초기시료는 다음과 같이 제조하여 사용하였다. 2 L의 둥근 플라스크에 증류수 700 mL을 붓고, MgO의 공급원으로 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등, 그리고 SiO_2 는 28~30% 함유한 물유리를 이론적 화학조성에 따라 첨가하여 충분히 교반함으로써 혼합물(mixture)을 만들었다. 교반이 완료된 수용액에 산 혹은 알칼리 수용액을 첨가하여 pH를 6~8로 유지시킴으로써 혼합물의 농도를 조절하고 안정화시켰다. 안정화된 혼합물을 가열하여 슬러리의 온도가 약 85~95°C 범위가 되면 슬러리의 pH를 낮추어줌으로써 물유리에서 SiO_2 성분을 결정화를 유도하여 헥토라이트의 전구체(precursor)를 만들었다.

반응은 상당히 신속히 진행되며 반응이 완료

합성실험결과

헥토라이트의 형성조건 및 형태

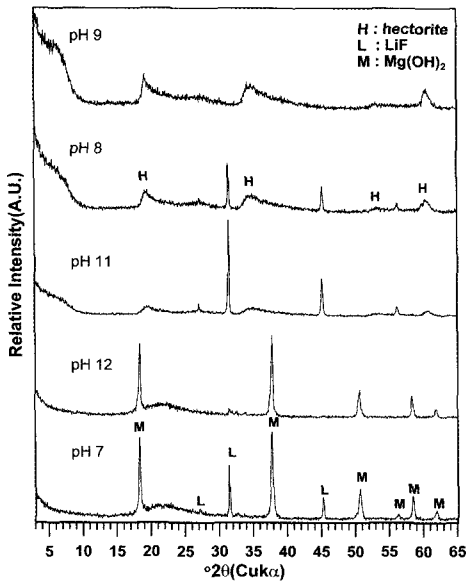


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the synthesized hectorite according to the pH conditions of the solution.

되던 전구체를 냉각, 탈수하여 과잉염을 제거하고 산 및 알칼리 수용액을 첨가하여 pH를 다시 7~9로 유지시켰다. 이때 알칼리 수용액은 NaOH 수용액이 바람직하며 산으로서는 염산, 질산, 황산의 수용액이 모두 사용가능하였다.

농도 조절이 완료된 수용액을 환류관이 장착된 메스플라스크에 넣어서 85~95°C의 온도에서 다시 약 10~20시간 동안 2차로 반응시키면 투명한 겔 형태의 헥토라이트가 생성되었다. 모든 반응이 진행되는 동안 슬러리 형태의 반응물 들은 연속적으로 교반시켰다.

반응과정에서 Li를 팔면체 치환이온으로 그리고 플루오르(F) 화합물을 광화제로 혼합하였다. 본 연구에서는 리튬염으로서 LiOH, LiF, LiCl 모두에 대해 실험하여 팽윤성 헥토라이트를 합성할 수 있었고 플루오르(F) 화합물로는 HF 수용액을 만들어서 수열반응과정에 투입하였다. 한편, 수용액의 고체성분은 전체의 약 5%가 되도록 하는 것이 바람직하였다.

생성된 겔 형태의 헥토라이트는 원심분리 혹은 프레스 필터를 사용하여 탈수하고 약 90°C에서 30시간 정도 건조시키고 분쇄하여 분말화하였다.

헥토라이트 합성 실험은 반응용액의 pH, 압력, 반응시간 및 화학 조성 등을 변화시키면서 합성상의 변화를 관찰하였다. 반응온도(90°C), 충전부피(1000 mL), 반응시간(20 hr), 회전속도(180 rpm) 및 조성(화학양론적 조성)을 일정하게 하고, pH 만을 변화시키면서 pH에 따른 생성상들의 변화를 관찰하였다(그림 1). pH는 합성 전 보다 합성 후 pH가 약 0.5~1 정도 증가하는 양상을 보였다. 합성 후의 pH가 9보다 적은 경우는(001) 회절피크가 잘 발달하지 못하지만(060) 회절피크는 어느 정도 발달된 헥토라이트가 합성되었다.

합성 후의 pH가 9~10보다 적거나 큰 경우 모두 출발물질인 리튬염 혹은 Mg(OH)₂가 반응하지 않은 채 관찰되었다. 따라서, 반응 전후의 pH의 차이를 고려하여, 조성에 따라 HCl 및 NaOH 등을 첨가하여, 반응 전의 pH를 조절하여 반응시켰다. 반응시간, 온도, 압력 조건을 위와 같이 일정하게 고정시킨 경우, pH 9~10의 합성조건에서 비교적 우수한 헥토라이트가 생성되었다.

합성된 헥토라이트의 형태 및 조직을 관찰하기 위하여, 부정방위 시료와 더불어 정방위 시료를 제작하였다. 정방위 시료는 합성된 시료물에 분산시킨 후 15~20일 동안 방치하여 상온에서 건조시키고 FE-SEM을 사용하여 관찰하였다.

FE-SEM 분석결과 부정방위 시료의 경우(그림 2a), 합성 헥토라이트는 직경 50 nm 이하의 입자들이 균질하고 치밀하게 분포되어 있었다. 한편, 적층의 상태를 관찰하기 위하여 정방위 시료의 수직단면을 관찰한 결과(그림 2b), (001)면의 얇은 판상체들의 적층되어 전형적인 스택타이트 구조를 보였으며 판의 두께는 10 nm 이내로 관찰되었다.

저면간격의 변화

부정방위와 정방위 및 에틸렌 글리콜 처리한 합성 헥토라이트에 대하여 XRD 분석을 실시하

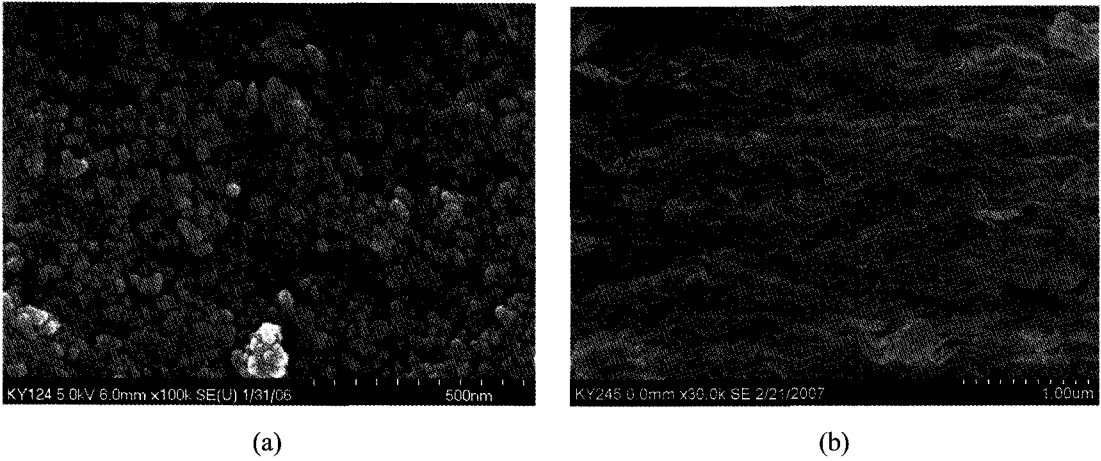


Fig. 2. FE-SEM images of the synthesized hectorite: morphology in randomly oriented specimen (a) and a vertical cross section of a oriented specimen (b).

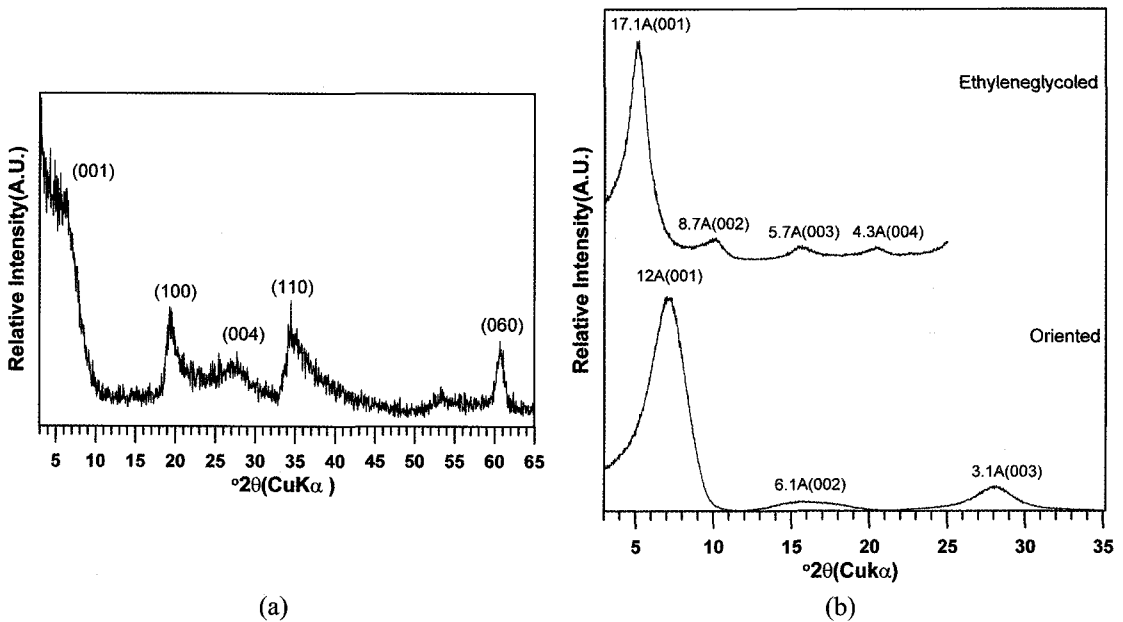


Fig. 3. XRD patterns of synthetic hectorite: (a) randomly oriented, (b) preferred oriented and ethyleneglycoled.

였다. 부정방위 시료의 경우, 주요 회절선은 12.1 Å(001), 4.58(100), 3.1 Å(004), 2.66 Å(110), 1.53 Å(060)에서 관찰된다(그림 3a). 표 1은 합성 헥토라이트와 JCPDS 카드를 비교 분석한 결과로, 합성 헥토라이트의 (001)피크가 12.1 Å에서 관찰되는 것을 제외하고 JCPDS 카드의 결과와 거의 일치한다. 또한 정방위 시료

로 제작한 경우, 2θ 5~35 범위에서 부정방위 시료에서 발견되지 않는 (002), (003) 등 일련의 (001) 회절선 군이 관찰된다. 또한 정방위 시료를 에틸렌글리콜 처리한 경우, (001)은 12.1 Å → 17.1 Å, (002)는 6.1 Å → 8.7 Å, (003)은 3.1 Å → 5.7 Å으로 이동하였으므로 팽윤성과 유기물 흡착능력을 확인할 수 있었다(그림 3b).

Table 1. XRD data of synthetic hectorite

Indices	JCPDS 09-0031		Synthetic hectorite	
	d (Å)	Intensity (I/I ₀)	d (Å)	Intensity (I/I ₀)
001	15.8	80	12.1	100
100	4.58	100	4.6	25
004	3.24	50	3.1	25
110	2.66	40	2.7	20
112	2.48	30	2.5	35
200	2.29	10	2.29	13
211	1.72	20	1.74	13
060	1.53	70	1.525	25

CEC와 팽윤성

합성 반응물들에 대한 CEC를 분석하기 위해 암모늄법과 유기양 이온염료인 메틸렌블루의 흡착성(cmol/kg)을 사용하였는데, 측정된 결과, CEC는 90 cmol/kg으로 우수한 양이온 교환능력을 가지고 있었고 또한, 80 cmol/kg의 메틸렌블루 흡착력을 보였다. 류경원 등(2005a)의 합성 바이델라이트 및 사포나이트에 대한 연구결과 각각 116~118 cmol/kg, 107~115 cmol/kg이었으므로 이 값들은 비교적 다소 낮지만, 특히 Klopogge (1990)가 합성한 바이델라이트에 대한 CEC 분석 결과는 70 cmol/kg이었으므로, 본 연구에서 합성한 Na-헥토라이트의 양이온 교환능력은 상당히 우수한 것으로 판단된다.

또한 제조된 헥토라이트는 60~70 mL/2 g의 팽윤성도 확인되었다. 류경원 등(2005 b)의 합성 바이델라이트 및 사포나이트에 대한 팽윤성 측정 결과는 31~43 mL/2 g를 나타내었으므로 본 연구에서 합성한 Na-헥토라이트의 팽윤성은 월등한 것으로 판단된다.

결 론

물유리를 이용하여 반응온도, 반응시간, 반응용액의 pH 등을 변화시켜 90°C ± 5의 수열합성조건에서 팽윤성 Na-헥토라이트를 합성하였다. 최적 합성조건은 반응시간 10~20시간, pH 9에서 팽윤성이 양호한 헥토라이트를 제조할 수 있었다. 반응온도, 반응시간은 결정도와 비례하지 않았으며, pH를 9 이상 혹은 이하로 증

가 혹은 감소시키면 결정도가 저하되고 Mg(OH)₂상이 공존하였다. 부정방위와 정방위 시료 및 에틸렌글리콜 처리한 시료의 XRD 분석결과, 합성된 스�멕타이트는 양질의 12 Å-헥토라이트이었으며 SEM 분석 결과, 직경 약 50 nm의 균일한 입자로 구성되어 있었다. CEC 및 팽윤도를 분석한 결과, 각각 90 cmol/kg, 60~70 mL/2 g으로 양호한 결과를 나타내었다. 합성된 헥토라이트는 무색투명한 겔을 형성하고 틱소트로 피적 성질을 보이므로 의약품, 화장품, 페인트 원료 등으로 사용될 것으로 기대된다.

사 사

이 연구는 2006년도 일반연구사업인 ‘광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술개발연구’의 일환으로 수행되었다. 양이온교환능력, 메틸렌 블루 흡착량 및 팽윤도 측정실험은 한국수트케미(주)에서 그리고 전자현미경 분석은 한국기초과학지원연구원 전주분소에서 수행되었으며 이에 감사를 표한다.

참 고 문 헌

- 류경원, 장영남, 최상훈, 채수천, 배인국 (2005a) 디카이트로부터 바이델라이트의 수열합성 및 반응기구에 관한 연구. 한국지구시스템공학회지, 42, 498-505.
- 류경원, 장영남, 배인국, 채수천, 최상훈 (2005b) 디카이트로부터 스�멕타이트의 수열합성. 한국광물학회지, 17, 267-275.
- 近藤 三二, 吉賀 慎, 足立 昌義, 兼子 正孝 (1988) 新規合成珪酸鹽 ならびに その 製造方法, 特公昭 63-6486, 41-48.

鳥居一雄 (1985) 3-八面體型 スメタイトの工業的
合性法の検討, 粘土科學, 25, 71-78.
鳥居一雄, 淺賀質, 堀田正巳 (1983) ケイ酸塩の合
成方法, 特公昭 61-12848, 31-34.
Kloprogge, J.T., Jansen, J.B.H. and Geus, J.W.,
(1990) Characterization of synthetic Na-beidellite;
Clays and Clay Minerals 16, 405-414.
Ryu, K.W., Jang, Y.N., Chae, S.C., Bae, I.K. and
Choi, S.H. (2006) Hydrothermal synthesis of
Smectite from Dickite. Clays and Clay Minerals,
54, 80-86.
Torii, K. and Iwasaki, T. (1987) Synthesis of

hectorite. Clay Science. 7, 1-6
Torii, K (1996) 합성 smectite의 신전개, 화학기술뉴
스, 3(5), 68-73.
Vogels, R.J.M.J., Breukelaar, J., Kloprogge, J.T.,
Jansen, J.B.H. and Geus, J.W. (1997) Hydrother-
mal crystallization of ammonium-saponite at 200°C
and autogenous water pressure. Clays and Clay
Minerals, 45, 1-7.

2007년 3월 5일 원고접수, 2007년 3월 14일 게재승인.