

## pH에 따른 캐올리나이트 합성과 특성 분석

류경원 · 장영남\* · 배인국 · 서용재

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Characterization of the Kaolinite Synthesized According to the pH.

Gyoung-Won Ryu, Young-Nam Jang\*, In-Kook Bae and Yong-Jae Suh

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

Kaolinite  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  used in these experiments was synthesized at 250°C for 36 hrs by a hydrothermal process from amorphous  $Al(OH)_3$  and  $SiO_2$ . The change of the mineralogical properties of the phase synthesized were observed in the pH range 2 to 9. The synthetic kaolinite were characterized by the analytical methods of XRD, IR, DTA, and FE-SEM. Kaolinite was obtained in a wide range of pH. The phases with high- to midium- defect kaolinite with high thermal stability were obtained from the acidic conditions and high-defect kaolinite with low thermal stability from the basic conditions. These variations of kaolinite properties appears to be related to the pH dependence of kaolinite surface speciation. The peaks intensity and resolution of the kaolinite decrease according to the alkalinity of the solution by the results of the IR testing. And the peak intensity increases in the 60 to 70°C range due to dehydration reaction observed by TG-DTA. Such phenomena was the result of increase of unreacted amorphous materials in the high pH condition, which could be identified by FE-SEM.

**Key words** : kaolinite, amorphous, hydrothermal synthesis, defect

비정질  $SiO_2$ 와  $Al(OH)_3$ 를 출발물질로 이용하여 250°C, 30kg/cm<sup>2</sup>의 조건에서 pH를 2~9까지 변화시키면서 캐올리나이트를 수열합성하였다. 합성 캐올리나이트는 XRD, FT-IR, TG, DTA, 및 FE-SEM을 사용하여 광물학적 특성 분석을 실시하였으며, 이로부터 캐올리나이트 합성시 pH의 변화에 따른 영향력을 관찰하였다. 실험결과, 산성조건에서 중-저 결합도와 높은 열적 안정성을 갖는 양호한 캐올리나이트가 합성되었으며, 알칼리성 조건에서는 결합이 많은 캐올리나이트가 합성되었다. 이러한 현상은 합성 캐올리나이트의 표면특성이 pH에 의존하기 때문인 것으로 보인다. FT-IR 분석결과, 반응용액의 알칼리도가 증가함에 따라 합성 캐올리나이트의 피크 강도와 분해도가 감소되었으며, TG-DTA 분석결과, 60-70°C의 저온영역에서의 탈수현상에 의한 피크 강도 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 pH의 증가에 따라 반응에 참여하지 못한 비정질 물질의 양이 증가하기 때문이며 FE-SEM 분석에 의해 확인되었다.

**주요어** : 캐올리나이트, 비정질, 열수합성, 결합도

### 1. 서 론

캐올리나이트의 합성은 캐올리나이트의 안정조건 및 생성메카니즘을 연구하기위해 열수합성조건과 풍화환경의 조건하에서 다양하게 이루어져 왔다(Fiore *et al.*, 1995). 그러나 독특한 물리화학적 특성을 가지고 있는 산업용 점토를 생산하기위한 관심이 증가됨에 따라 최근 캐올리나이트의 합성연구가 더욱 활발하게 진행

되고 있다.

캐올리나이트는 높은 반사도, 화학적 안정성, 낮은 점도 그리고 작은 입자 등의 특성을 갖고 있어 종이 코팅 및 충전제, 도자기 및 타일소지용, 유리섬유, 페인트 등의 원료 및 플라스틱 공업에 사용 된다. 최근 고품질의 경우 전자, 반도체, 광학분야에서에서 기능성 재료의 주요 원료로 사용된다. 캐올리나이트의 합성은 주로 열수합성조건에서( $\geq 200^\circ C$ ) 비정질 겔(amorphous

\*Corresponding author: crystal@kigam.re.kr

gel) 혹은 장식과 같은 광물을 출발물질로 사용하여 많은 연구가 수행되었다(Satokawa *et al.*, 1994; Tsuzuku and Miyawaki, 1971). 특히, 합성과정에서의 pH의 역할에 대한 연구가 De Kimpe *et al.*(1964), Fernandez and Vivaldi(1973), Eberl and Hower(1975), 그리고 Satokawa *et al.*(1994, 1996)에 의해 이루어졌다. 따라서 캐올리나이트의 수열합성 실험에서 pH의 조절은 캐올리나이트 형성과 결정구조에 가장 영향이 큰 요소임이 틀림없다.

산성 조건에서 알루미늄은 6배위를 형성하고 활성도가 높아짐으로서 실리카와 Si-O-Al<sup>VI</sup>의 결합형태를 형성하여 캐올리나이트 형성을 촉진시키므로 캐올리나이트는 주로 산성 혹은 중성의 조건하에서 합성되었다. 그러나 합성 캐올리나이트의 특성과 결정화 과정에서 합성조건은 물론 출발물질의 화학조성과 구조 등 다른 요소들에 의해서도 영향을 받는다. 지금까지 캐올리나이트에 대한 많은 연구가 진행되었지만 pH에 대한 영향은 아직 분명히 밝혀지지 못하였다(Eberl and Hower, 1975; Satokawa *et al.*, 1994).

본 연구에서는 비정질 SiO<sub>2</sub>와 Al(OH)<sub>3</sub>를 출발물질로 이용하여 반응용액의 pH를 변화시키면서 캐올리나이트를 합성하여 캐올리나이트의 결정도 및 결합도에 대한 영향력을 확인하고자하였다. 또한, 합성된 캐올리나이트는 XRD, TG, DTA, IR, 및 FE-SEM 등의 기기로 분석하고 힌클리 지수(Hinckley index) 그리고 비표면적을 측정하여 광물학적 제반 특성을 조사하고 자연산(Source clay, Georgia) 캐올리나이트와 비교 분석하였다.

## 2. 연구방법 및 출발물질

캐올리나이트를 수열조건에서 합성하기 위하여 고온 고압 반응용기 (autoclave)를 사용하였다. 사용된 반응장치는 'cold-seal' 타입으로써 고온고압의 조건하에서도 반응물질이 연속적으로 원활하게 혼합되도록 일정한 속도로 교반하였다. 실리카 겔(Merck, Germany)과 비정질 Al(OH)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (Aldrich, 50~55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 출발물질로서 사용되었으며 pH 조절을 위해 HCl과 KOH (東洋化學, extra pure)가 사용되었다.

합성된 결과물은 흑연 모노크로메이타가 장착된 Analytical X-ray B.V. X'pert MPD (Phillips)의 기종을 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건하에서 X선 회절분석을 실시하였다. 시료는 (hkl) 회절선을 효과적으로 관찰하고 힌클리 지수를 이용한 결정도를 확인하기

위해 부정방위시료로 제작하여 분석하였다. 그리고 합성 캐올리나이트의 비표면적은 Brunauer *et al.*(1938)의 질소가스(N<sub>2</sub> gas) 흡착법(BET method)으로 측정하였다.

광물의 열적 특성을 규명하기 위해 시차 열분석 및 열중량분석(TG-DTA, 2000S, MAC Science)을 실시하였다. 분석 조건은 승온 속도 10°C/min로 상온에서 1000°C까지 가열하였으며, 기준물질로는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다.

합성물의 화학적 결합 및 구조 등을 조사하기 위해 적외선 흡광분광기(FT-IR, NICOLET 380, Thermo Electron Corporation)를 사용하여 'KBr tablet'법에 따라 분석하였다. 이때 KBr tablet은 KBr과 시료를 150:1로 평량하여 아게이트 몰탈에서 충분히 혼합시킨 후, 10 kg/cm<sup>3</sup>의 압력 하에서 성형, 제조하였다. 분석기기의 분해능은 4cm<sup>-1</sup>이고 주사수는 32회이었으며 분석범위는 4000-400cm<sup>-1</sup>이었다.

합성상의 형태분석을 위해 FE-SEM(S-4700, Hitachi)을 사용하였다. 분석시료는 카본테이프에 붙여서 60°C에서 10분 정도 건조한 후, 메쉬(mesh)위에 올렸으며, 약 10 nm의 두께로 오스뮴(Osmium)으로 코팅하여, 전자빔 가속전압 10 KeV의 조건으로 10만배 까지 확대하여 분석하였다.

## 3. 실험결과

화학조성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>=0.45, 반응시간 36시간, 반응온도 250°C, 반응압력 30 kg/cm<sup>2</sup> 등의 실험조건은 고정시키고 pH 조건만을 변화시키면서 합성실험을 하였으며, Fig. 1은 합성물질에 대한 X선 회절분석결과이다.

XRD 분석결과, pH 2~6 범위에서 결정도가 양호한 캐올리나이트가 합성되었다(Fig. 1b, c). 캐올리나이트의(001) 저면간격은 7.24Å이었으며, 불순물로 보에마이트(boehmite)와 비정질 물질(amorphous phase)이 관찰되었다(Fig. 1). pH 2에서는 결정도가 매우 양호하였으나 pH 6에서 합성된 캐올리나이트는 (001) 피크의 저면반사가 감소되고, (001) 피크와 (02, 11) 회절밴드와의 회절강도 차이가 크게 감소하였다 (Fig. 1b). pH 9 이상에서는 (001) 피크와 (060) 피크가 아주 미약하게 관찰되고 보에마이트와 비정질 실리카가 안정상으로 공존하는 것이 관찰되었다(Fig. 1a). 보에마이트는 pH값과 상관없이 캐올리나이트와 공존하였다. 산성 용액에서 캐올리나이트 결정화는 중간상인 보에마이트로부터 이루어지며 판상의 캐올리나이트는 보에마이트

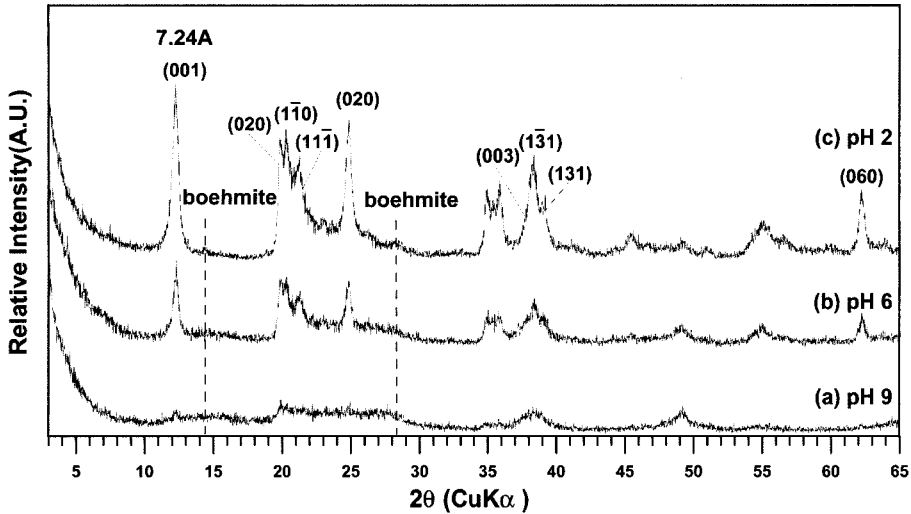


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthetic kaolinite according to pH.

의 판상구조(sheet structure)를 기반으로 결정화가 진행되는(Satokawa *et al.*, 1994).

pH 2에서 합성된 캐올리나이트는  $(\bar{1}\bar{3}1)$ 과  $(131)$ 의 회절선이 미약하게나마 분리되었으나  $(003)$ 의 피크가 거의 분리되지 않아 대칭을 이루지 못하고 있다(Fig. 1c). pH값의 증가에 따라  $\text{pH} \geq 6$ 의 조건에서 합성된 캐올리나이트는  $\bar{1}\bar{3}1$ 과  $131$ 의 회절선이 거의 분리되지 않았으므로 pH의 증가는 단상정계의 특성을 증가시키는 것으로 판단된다(Fig. 1b). 일반적으로 캐올리나이트의  $(\bar{1}\bar{3}1)$ 과  $(131)$  회절선이 뚜렷이 분리되면 삼상정계에, 그리고 분리되지 못한 경우, 단상정계에 속하는 것으로 해석된다(Plançon and Tchoubar, 1977; Liétard, 1977; Brindly and Porter, 1978).

합성 캐올리나이트의 적층부정 및 저면반사의 강도 비율을 평가하기 위해 힌클리 결정지수(Hinkley, crystallinity indexes, Hinkley, 1963)를 pH 2와 pH 6에서 합성된 반응물들에 대하여 각각 계산하였다. 힌클리 지수는 반응량적인 값으로 캐올리나이트의 모든 결정결함에 대하여 민감하지만, 실질적으로 하나의 결함도 보다는 다른 여러 종류의 결함의 수와 관련이 있으며, 힌클리 지수에 따라 낮은 결함( $\text{HI} > 0.5$ )과 중간에서 높은 정도( $\text{HI} < 0.5$ )의 결함을 갖는 것으로 분류된다(Plançon *et al.*, 1988). 측정결과, 힌클리 지수는 pH에 관계없이 0.53이었으므로 본 연구에서는 pH의 변화가 힌클리 지수에 영향력을 크게 미치지 않는 것으로 판단된다. Filaps *et al.*(2000)은 물유리, 질산알루미늄( $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ), 수산화나트륨(sodium nitrate)

을 사용하여  $240^\circ\text{C}$ 에서 pH를 0.5에서 14까지 변화시키면서 캐올리나이트를 합성하였는데, 실험결과 pH 1~6의 범위 내에서 합성된 캐올리나이트의 힌클리 지수는 1정도로 거의 변화가 없었으므로 본 연구결과와 일치한다. 그러나 Satokawa *et al.*(1994, 1996)은 실리카 겔과 깁사이트(gibbsite)를 사용하여  $220^\circ\text{C}$ 에서 pH를 0.8에서 4.8까지 변화시키면서 캐올리나이트를 합성하고 산성도에 따른 캐올리나이트의 결정도에 대하여 연구한 결과, 반응 후 용액의 pH가 낮을수록 힌클리 지수가 증가함으로써 본 연구와는 상이한 결과를 제시하고 있다. 이러한 결과는 출발물질의 종류 및 활성도 그리고 반응온도 등의 반응조건 차이에 의한 것으로 해석된다.

합성 캐올리나이트에 대하여 BET 법에 의한 비표면적을 측정하였다. 측정 결과 pH 2에서 합성된 캐올리나이트는  $58 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, pH 6과 pH 9에서 합성된 반응물은 각각  $115 \text{ m}^2/\text{g}$ 와  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 합성된 캐올리나이트의 비표면적이 pH의 증가에 따라 증가하는 이유는 합성 캐올리나이트의 결정도가 감소할 뿐 아니라 보에마이트와 반응하지 않고 남아 있는 비정질 상 때문인 것으로 판단된다. 또한, 이러한 결과는 XRD 결과와 일치한다.

$250^\circ\text{C}$ 에서 pH에 따라 합성 및 자연산 캐올리나이트의 FTIR 스펙트럼을 Fig. 2와 Table 1에 제시하였다(Fig. 2, Table 1). 캐올리나이트의 적외선 흡수 분광 특성은  $3690 \sim 3620 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 수산기에 의한 신축진동(O-H stretching vibration),  $1117 \sim 1016 \text{ cm}^{-1}$ 의

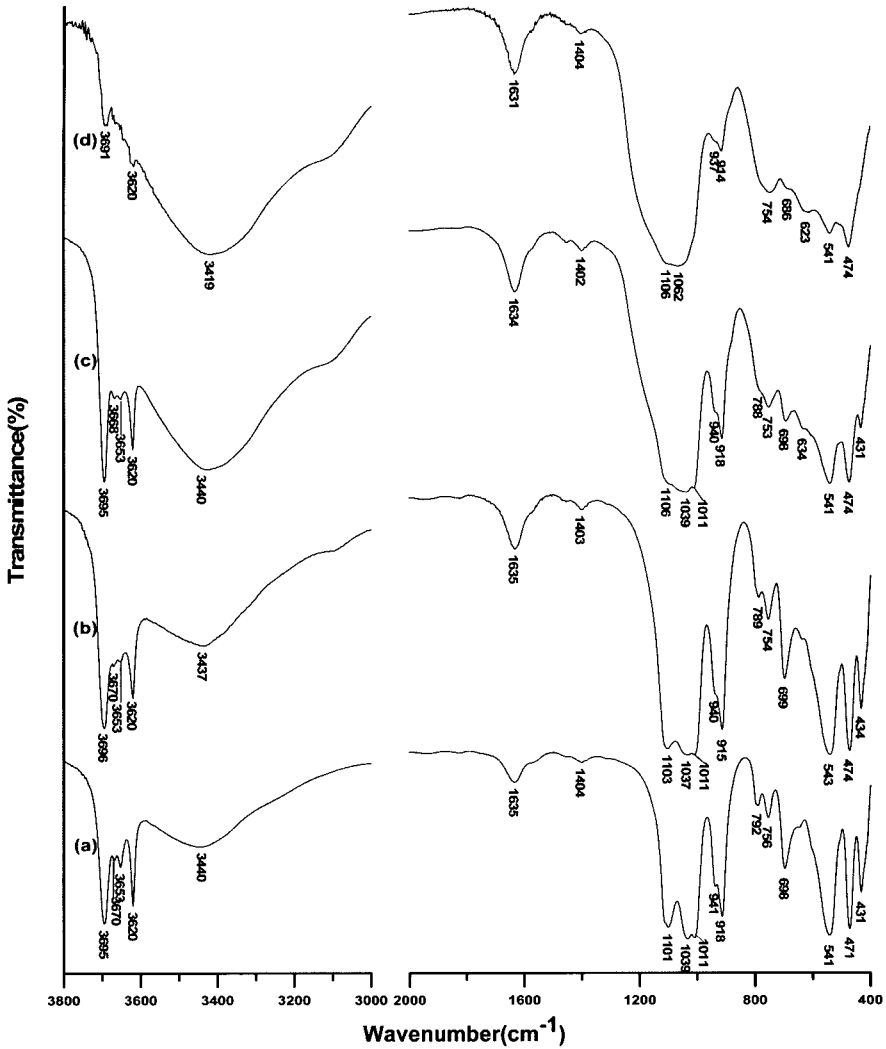


Fig. 2. FT-IR spectra of natural (a) and synthetic kaolinite at various pH : (b) pH 2, (c) pH 6, (d) pH 9.

범위에서 Si-O 결합의 평면내 진동(Si-O in plane vibration) 그리고 941~917cm<sup>-1</sup>의 범위 내에서는 Al-OH의 진동 (Al-OH vibration)에 의한 흡수띠가 나타난다. 또한, 797~693cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 피크는 캐올리나이트의 구조에서 깃사이트형(gibbsite-like layers of kaolinite) 층진동으로 인한 흡수띠로 해석된다(Vempati *et al.*, 1996). 캐올리나이트의 질서도는 OH 신축진동 영역에서 관찰된다. 일반적으로 질서도가 낮은 캐올리나이트의 경우, 3669cm<sup>-1</sup>와 3652cm<sup>-1</sup> 부근의 인접한 작은 두개의 피크는 3653cm<sup>-1</sup>에서 하나의 넓은 피크로 변위되어 나타나므로 이 때의 존재가 질서도가 낮은 캐올리나이트를 구별하는 기준이 된다(Moon, 1996).

본 연구의 합성 캐올리나이트는 3696cm<sup>-1</sup>, 3670cm<sup>-1</sup>,

3653cm<sup>-1</sup> 및 3620cm<sup>-1</sup>에서 특징적인 수산기의 신축 진동으로부터 기인한 밴드(hydroxyl band)가 잘 분해되어 관찰되었다. 캐올리나이트의 질서도를 구분할 수 있는 3653cm<sup>-1</sup>와 3670cm<sup>-1</sup>의 작은 두개의 피크가 하나의 넓은 피크로 변위되지 않고 나타났으므로 캐올리나이트의 질서도는 비교적 우수한 것으로 판단된다(Fig. 2b). 합성 캐올리나이트는 915와 940cm<sup>-1</sup>에서, 자연산 캐올리나이트는 918과 941cm<sup>-1</sup>에서 Al-OH 격자내부와 표면의 (OH)진동과 관련된 특징적인 흡수띠가 관찰되어 Vempati *et al.*(1996)의 결과와 거의 일치하고 있다(Fig. 2b). 또한 1101, 1039, 1011cm<sup>-1</sup>에서 Si-O 신축진동에 의한 흡수띠가 합성 및 자연산 캐올리나이트 모두 거의 유사한 파수에서 관찰되었으며, 합성 캐

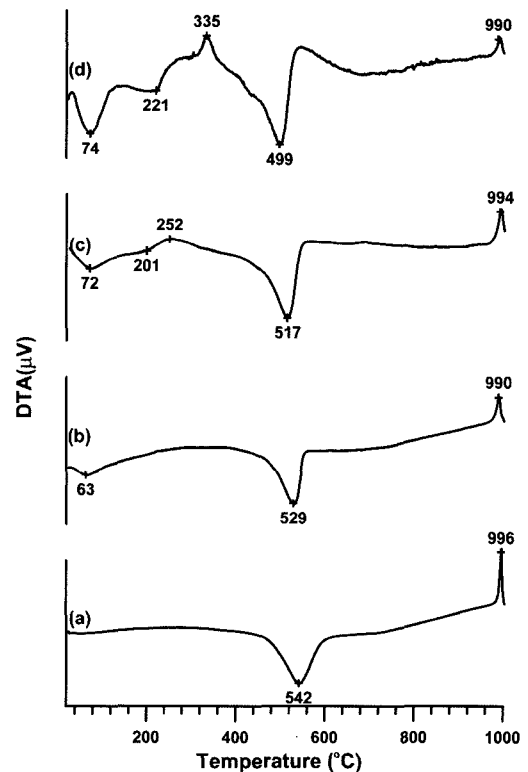
**Table 1.** Infrared absorption maxima ( $\text{cm}^{-1}$ ) of synthetic and natural kaolinite (Georgia, USA).

This study	Natural kaolinite	Assignments
3696	3698	internal-surface free OH symmetric stretching ( $\text{Al}_2\text{O-H}$ )
3670,3653	3670,3653	degenerate internal-surface free OH antisymmetric stretching modes ( $\text{Al}_2\text{O-H}$ )
3620	3620	internal-O-H stretching( $\text{Al}_2\text{O-H}$ )
3437	3440	$\text{OH}_2 \cdots \text{OH}_2$ hydrogen bonding(absorbed water)
1635	1635	$\text{H}_2\text{O}$ deformation(absorbed water, accompanied by rotational transitions)
1103	1101	Si-O stretching hydrogen bonded to $\text{H}_2\text{O}$
1037	1039	Si-O-Si antisymmetric stretch
1011	1011	Si-O-Si symmetric stretch
940	941	$\text{Al}_2\text{O-H}$ deformation(internal free OH)
915	918	$\text{Al}_2\text{O-H}$ deformation(internal-surface OH)
789,754	792,756	Si-O- $\text{Al}^{\text{VI}}$ compounded vibrations
699	698	Si-O bending vibration
543	541	Si-O- $\text{Al}^{\text{VI}}$ compounded vibrations
474	471	Si-O-Si deformation (bending)
434	431	mixed Si-O deformations, and octahedral sheet vibration stretching

올리나이트는 789, 754, 699 $\text{cm}^{-1}$ 에서, 그리고 자연산 캐올리나이트는 792, 756, 698 $\text{cm}^{-1}$ 에서 깎사이트형 층진동의 흡수띠가 관찰되었다(Fig. 2a, 2b).

3695, 3670, 3655 $\text{cm}^{-1}$  그리고 3621 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 OH 신축진동의 파수는 힌클리 지수와 마찬가지로 캐올리나이트의 결정도와 관계가 있는데(Brindley *et al.*, 1986), 합성 캐올리나이트와 자연산 캐올리나이트의 FT-IR 분석 결과, Brindley *et al.*(1986)의 연구결과와 유사하므로 비교적 양호한 캐올리나이트가 합성된 것으로 판단된다. 그러나 자연산 캐올리나이트보다 흡수띠의 강도가 약하게 관찰됨으로써 결정도는 다소 낮은 것으로 확인되었다. 특히 3653 $\text{cm}^{-1}$ 에 대한 3670 $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 상대적 강도가 낮고 미약하게 관찰되었다(Fig. 2a, 2b).

캐올리나이트 합성용액의 알카리도가 높아질수록 흡수 피크의 강도 및 분해도가 감소하였다. 3440 $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 강하고 넓은 밴드는 층간에 흡착된 수소결합수  $\text{OH}_2 \cdots \text{OH}_2$ 에 대한 OH 신축진동으로 알카리도가 증가할수록 강한 피크가 관찰되었다(Fig. 2b, c, d). pH 9에서 합성한 경우, 3691 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 내부-표면 OH 신축진동(internal-surface OH stretch)과 3620 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 내부 OH 신축진동(internal OH stretch) 만이 미약하게 관찰되었고 3419 $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH 신축진동이 강하게 관찰되었다(Fig. 2d). 한편, 1630 $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡착수 분해에 의한 피크는 pH의 증가에 따라 크게 변화되지 않았다. 그리고 1103~1011 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 Si-O 결합의 평면내 진동은 pH의 증가에 따라 피크의 분해도가 점진적으로 감소하여 pH 9에서 합성된 캐올



**Fig. 3.** Results of DTA analysis of (a) natural and synthetic kaolinite at various pH : (b) pH 2, (c) pH 6, (d) pH 9.

리나이트에서는 하나의 넓은 피크로 변이되어 관찰되었다(Fig. 2b, c, d).

합성 캐올리나이트의 표면 및 결정 내에 함유되어 있는 물의 종류 및 상전이에 대한 정보를 비교 분석

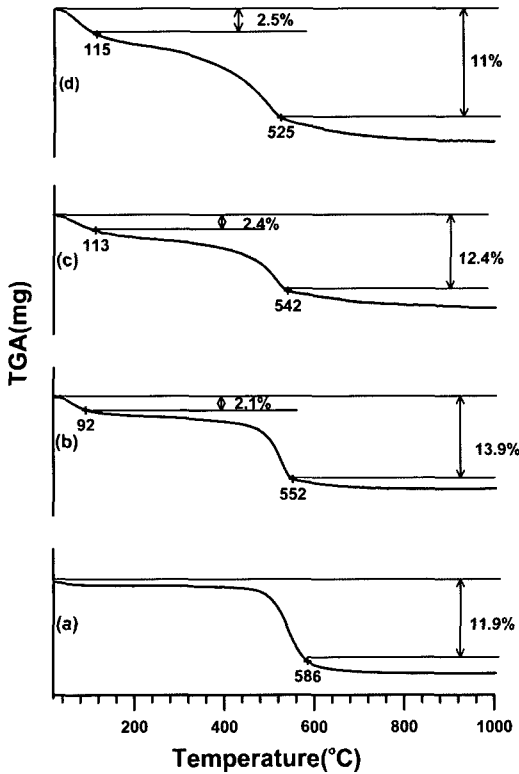


Fig. 4. Results of TGA analysis of (a) natural and synthetic kaolinite at various pH : (b) pH 2, (c) pH 6, (d) pH 9.

하기위해 DTA 및 TGA 열분석을 실시하였으며, 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 제시하였다. DTA 분석 결과, pH 2에서 합성된 캐올리나이트는 탈수산화 반응에 의한 흡열피크가 529°C에서 관찰되었으며, 스피넬 상으로의 상전이에 따른 발열피크는 990°C에서 관찰되었다 (Fig. 3b). 반응용액의 pH의 증가에 따라 흡열피크의 강도는 증가하고 흡열 반응온도는 점차 감소되었다. 또한 탈수산화 반응에 의한 흡열피크가 비대칭 형태로 관찰되었는데 이는 합성된 캐올리나이트의 결정도와 결정크기의 다양성 때문이다(Fialips *et al.*, 2000). 50-100°C의 저온영역에서 관찰되는 흡열피크는 반응에 참여하지 못한 잔류물질의 탈수반응에 의한 것으로 반응용액의 알칼리도가 증가함에 따라 저온영역의 흡열피크 강도가 증가하였다. 따라서 이러한 결과는 출발물질의 반응성이 낮아 합성된 캐올리나이트의 결정도가 낮다는 것을 시사한다(Fialips *et al.*, 2000). 또한 pH 6과 9에서 합성된 경우 스피넬 상으로의 상전이에 의한 발열피크 외에 252와 335°C에서 각각 미지의 발열피크가 관찰되었는데 반응에 참여하지 않고 남아있던 비정질물질로부터 미지의 상의 결정화가 이루어진 것

으로 판단된다(Fig. 3c, d).

자연산 캐올리나이트의 흡열 및 발열피크가 542°C와 998°C에서 각각 관찰되었다(Fig. 3a). 합성 캐올리나이트의 529와 990°C에 비해 다소 높은 온도에서 흡열 및 발열피크가 관찰되었는데, 이러한 결과는 합성 캐올리나이트에서 일반적으로 관찰되는 현상이다 (Calvert, 1981; Petit *et al.*, 1995).

열중량 분석결과 합성 캐올리나이트는 저온영역에서 미반응물질의 탈수작용에 의한 중량손실이 반응용액의 pH 증가에 따라 2.1, 2.4, 2.5%로 각각 증가하였으며, 탈수산화작용(dehydroxylation)에 의한 중량손실은 552, 542, 525°C에서 각각 13.9, 12.4, 11%로 감소하였다 (Fig. 4b, c, d). 자연산 캐올리나이트의 경우 전체 중량손실이 13.6%로 이론적인 중량손실 값인 약 14%에 거의 일치하였으며, 합성 캐올리나이트는 전체 중량손실이 15.3%(Fig. 4b)로 자연산 캐올리나이트보다 다소 많았으나 탈수산화 반응에 의한 중량손실은 자연산 캐올리나이트와 거의 유사하였다.

그리고 SEM 관찰결과, pH 2에서 합성된 캐올리나이트는 직경 ~3 μm의 ‘장미꽃 모양’(rose shape) (Fiore *et al.*, 1995)의 균질한 구형 결정군집(clusters or crystal aggregates)으로 이루어져 있었다(Fig. 5a). 구형의 결정군은 굴곡된 판상 층, 플레이크(flake) 형태였는데, 이러한 형태는 합성된 캐올리나이트 결정의 a축과 b축 모두가 질서도가 낮은 적층부정을 보일 때 형성되는 것으로 알려져 있다(Brindley *et al.*, 1963).

한편, pH 6과 9에서 합성된 캐올리나이트는 판상체의 결정들이 관찰되었으나 외형상 육각형(pseudo hexagonal)의 판상형태를 이루지는 못하였다. 특히 pH 값이 증가함에 따라 결정의 크기가 작은 캐올리나이트와 반응에 참여하지 못한 비정질 물질들이 판상체의 표면에 공존하고 있음이 관찰되었다(Fig. 5b, c).

캐올리나이트의 합성 메카니즘은 자발적 핵생성(spontaneous crystallization)에 의한 급속한 캐올리나이트의 결정화이다(Jang *et al.*, 2007). 따라서 pH 2에서 비교적 균질한 크기의 장미꽃 모양의 결정군집이 형성되지만 육각 외형의 형태를 갖는 캐올리나이트로 지속적인 성장을 하지 못하는 것으로 판단된다. 또한 pH의 증가에 따른 반응성의 감소는 결정성장의 둔화로 이어져 불규칙한 형태의 결정도가 낮은 미립의 캐올리나이트가 순간적으로 형성된 후 더 이상 결정이 성장하지 못하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 BET 방법에 의한 비표면적 측정 결과와 일치된다.

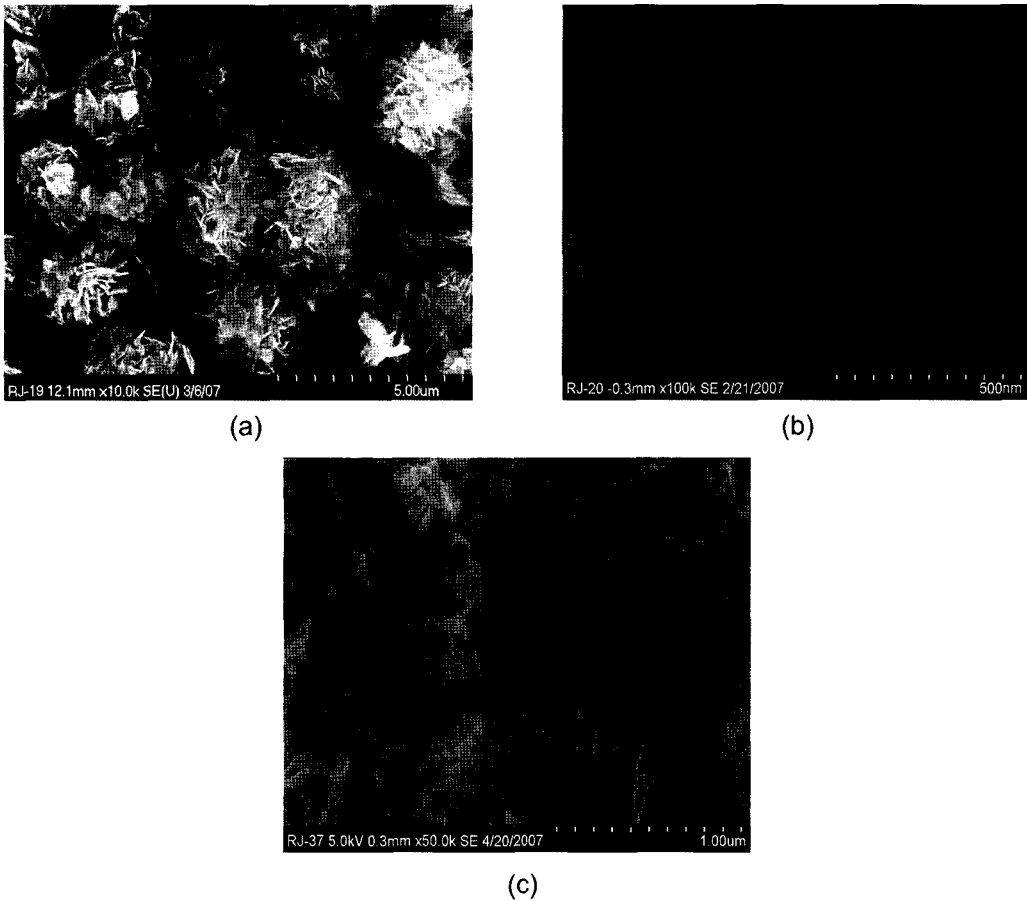


Fig. 5. SEM image of kaolinite synthesized according to the pH : (a) pH 2, (b) pH 6, (c) pH 9.

#### 4. 결 론

온도를 250°C에 고정하고 pH를 변화시키면서 캐올리나이트를 합성한 결과, 결정도가 양호한 캐올리나이트는 pH 2~6의 범위에서 합성되었다. 합성 캐올리나이트의 (001) 저면간격은 7.24Å이었으며, 불순물로 보에마이트와 반응에 참여하지 못한 비정질 물질들이 공존하였다. 그리고 합성 캐올리나이트의 힌클리 지수는 반응용액의 pH 변화에 관계없이 0.53으로 중간에서 낮은 결합도를 갖는 캐올리나이트가 합성되었다.

FT-IR 분석 결과, 질서도를 구분할 수 있는 3653cm<sup>-1</sup>과 3670cm<sup>-1</sup>부근의 피크가 잘 분리되어 관찰되었으며, 915cm<sup>-1</sup>와 940cm<sup>-1</sup> 부근에서 Al-OH 격자 내부와 표면의 (OH) 진동과 관계된 전형적인 캐올리나이트의 피크가 관찰되었다. 반응용액의 pH 증가는 피크의 강도 및 분리정도를 감소시킴으로서 캐올리나

이트가 형성될 때 pH의 영향력이 큼을 나타내었다.

열분석 결과, 합성 캐올리나이트는 529°C와 990°C에서, 자연산 캐올리나이트는 542°C와 998°C에서 흡열 및 발열피크가 각각 관찰됨으로서 거의 유사한 결과가 관찰되었다. 열 중량 분석결과, 합성 캐올리나이트는 15.3%, 그리고 자연산 캐올리나이트는 13.6%의 총 중량손실이 관찰되었는데 저온영역에서 미 반응 물질에 의한 중량손실 2.1%를 제외하면 탈수산화 반응에 의한 중량손실은 자연산 캐올리나이트와 거의 유사한 결과다. 반응용액의 pH가 증가할수록 저온영역에서의 중량손실은 증가하였다.

pH 2에서 합성된 캐올리나이트는 직경 ~3μm의 ‘장미꽃 모양’의 균질한 구형 결정군집으로 이루어져 있었다. pH 6에서 합성된 캐올리나이트는 350~50 nm의 크기를 갖는 불규칙한 형태의 판상의 캐올리나이트가 관찰되었으며, pH값이 증가할수록 (pH 9) 50 nm

이하의 크기를 갖는 캐올리나이트가 다량 관찰되었다.

## 사 사

이 연구는 2006년도 기본연구사업인 ‘천연 나노광물 활용 기술 개발: 스마트 나노컨테이너 제조’와 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었다(KRF-2007-532-C00024). 전자현미경 분석은 한국기초과학지원연구원 전주분소에서 수행되었으며 이에 감사를 표한다.

## 참고문헌

- Brindley, G.W., Santos, P.S., and Santos, H.S. (1963) Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: Part I. Identification problems. *The American Mineralogist*, v. 48, p. 897-910.
- Brindley, G.W. and Porter, A.R.D. (1978) Occurrence of dickite in Jamaica-ordered and disordered varieties. *American Mineralogist*, v. 63, p. 554-562.
- Brindley, G.W., Kao, C.-C., Harrison, J.L., Lipsicas, M., and Raythatha, R. (1986) Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, v. 34, p. 239-249.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multi-molecular layers. *Journal of American society*, v. 60, p. 309-319.
- Calvert, C.S. (1981) Chemistry and mineralogy of iron-substituted kaolinite in natural and synthetic systems. Ph.D. thesis, Texas A&M university, Texas, USA, p. 224.
- De Kimpe, C., Gastuche, M.C., and Brindley, G.W. (1964) Low-temperature syntheses of kaolin minerals. *American Mineralogist*, v. 49, p. 1-16.
- Eberl D., Hower J. (1975) Kaolinite synthesis: The role of the Si/Al and (alkali)(H<sup>+</sup>) ratio in hydrothermal systems. *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 301-309.
- Fialips, C.I., Petit, S., Decarreau, A., and Beaufort, D. (2000) Influence of synthesis pH on kaolinite ‘crystallinity’ and surface properties. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 173-184.
- Fiore, S., Huertas, F.J., Huertas, F. and Linares, J. (1995) Morphology of kaolinite crystals synthesized under hydrothermal conditions. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, p. 353-360.
- Hinkley, D.N. (1963) Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals*, v. 11, p. 229-235.
- Jang, Y.S., Ryu, K.W., Bae, I.K., Chae, S.C., Lee, S.K., Suh, Y.J. (2007) Hydrothermal synthesis of kaolinite. *Journal of The Mineralogical Society of Korea*, v. 20, p. 147-153.
- Petit, S., Decarreau, A., Mosser, C., Ehret, G., and Grauby, O. (1995) Hydrothermal synthesis (250°C) of copper-substituted kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, p. 482-494.
- Plançon, A., and Tchoubar, C. (1977) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, v. 25, p. 436-450.
- Plançon, A., Giese, R.F., and Snyder, R. (1988) The Hinkley index for kaolinites. *Clay Minerals*, v. 23, p. 249-260.
- La Iglesia Fernandez, A. and Martin Vivaldi, J.L. (1973) A contribution to the synthesis of kaolinite. In *Proceedings of the International Clay Conference, Madrid, 1972*, J.M. Serratosa and A. Sanchez, eds., Division de Ciencias, Madrid, p. 173-184.
- Liétard, O. (1977) Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Ph. D. thesis, University Nancy, Nancy, France, p. 322.
- Moon, H.S. (1996), *Clay Mineralogy*. Min Eum Sa, 649p.
- Satokawa, S., Osaki, Y., Samejima, S., Miyawaki, R., Tomura, S., Shibasaki, Y., and Sugahara, Y. (1994) Effects of the structure of silica-alumina gel on the hydrothermal synthesis of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, v. 42, p. 288-297.
- Satokawa, S., Miyawaki, R., Osaki, Y., Tomura, S., and Shibasaki, Y. (1996) Effects of acidity on the hydrothermal synthesis of kaolinite from silica-gel and gibbsite. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, p. 417-423.
- Tsuzuku, Y., and Miyawaki, S. (1971) A study of rock alteration process based on kinetics of hydrothermal experiments. *Contrib. Miner. Petrol.* 30, 15-33.
- Vempati, R.K., Mollah, M.Y.A., Reddy, G.R., Cocke, D.L., and Lauer, Jr., H.V. (1996) Intercalation of kaolinite under hydrothermal conditions, p. 1255-1259.