

## Dickite의 메카노케미칼 효과에 관한 연구

류 호 진

한국화학연구소 무기소재연구부

### A Study on the Mechanochemical Effects of Dickite

Hojin Ryu

Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606

(1996년 11월 26일 받음, 1997년 1월 15일 최종 수정본 받음)

**초 록** 본 논문은 분쇄한 dickite의 메카노케미칼 효과에 관해서 연구한 것이다. 유성밀을 사용하여 분쇄한 dickite의 메카노케미칼 효과를 알아보기 위하여, 분쇄시간을 달리하여 얻어진 dickite에 대하여 시차열분석과 X선 동경분포함수를 이용하여 정밀구조분석을 하였다. 분쇄한 dickite에 대하여 동경분포함수 해석 결과, SiO<sub>4</sub> 사면체는 분쇄한 dickite 내에서 국소단위구조로 그대로 잔류하고 있었다. 한편, Al-O의 배위수 및 원자간 거리는 분쇄시간의 증가에 따라 점점 감소하였고, 이에 대한 정량화가 가능했다. 이는 시차열분석 결과의 Al 주위의 환경변화와 일치하였다. 따라서, 분쇄함에 따른 dickite의 메카노케미칼 현상은 Al 주위의 환경변화에 기인된 것으로 볼 수 있다.

**Abstract** In this paper, I mentioned a study on the mechanochemical effects of ground dickite. To investigate the mechanochemical effects of ground dickite by planetary mill, a structural analysis of dickite prepared with different grinding time has been made by X-ray diffraction and differential thermal analysis. The SiO<sub>4</sub> tetrahedra was unchanged by milling and remained as the local ordering unit structures in the ground dickite samples by analyzing the radial distribution function. On the other hand, with an increase of the grinding time a decrease of coordination number and atomic distance between aluminum and oxygen have been occurred, and quantitatively confirmed them. This result corresponded to the local change around aluminum by differential thermal analysis. Therefore, the mechanochemical phenomena of ground dickite were due to the local change around aluminum by the prolonged grinding.

### 1. 서 론

고체물질에 기계적 에너지를 가하여 물질의 물리·화학적 변화가 생기게하는 효과를 메카노케미칼(mechanochemical) 효과라고 한다. 이 효과는 재료의 개질 또는 신물질 개발에 이용할 수 있어서 최근 매우 기대되는 연구분야이다<sup>1,2</sup>. 한편, 여러 무기물의 구조변화에 대한 해석은 메카노케미칼 효과의 정밀한 조사와 신재료를 제조하는 데 있어서의 새로운 방법이라는 점에서 많은 관심을 가져 왔다<sup>3,4</sup>. 따라서, 기계적 분쇄에 의한 광물의 구조적 변화는 상변화나 고상반응 등의 관점에서 폭 넓게 연구되어 왔다<sup>5</sup>.

결정계에서 원자 스케일의 구조는 격자구조로 잘 표현될 수 있다. 그러나, 원자 배열에 있어서의 주기성은 가스, 유리, 레진과 같은 비정질계에서는 사라진다. 이와같은 비정질체는 초급냉 비정질 금속, 고기능성 유리, 용체, 비정질 박막 및 mechanical activation이나 mechanical alloying 과정의 비정질계 등에서 나타난다. 비정질인 무질서계의 원자 규모의 구조를 나타내는 데는 동경분포함수(radial distribution function, RDF)를 보통 사용한다. X선 회절로부터

얻어진 동경분포함수의 해석은 비정질계 물질의 정밀구조 해석의 강력하고 편리한 수단인 하나로서 이용되고 있다.

점토광물은 세라믹 원료, 화학공업 원료, 토목·건축 재료 등에 널리 이용되어 왔다<sup>6,7</sup>. 이와같은 점토광물은 장시간 분쇄를 하는 동안 강한 메카노케미칼 효과가 나타나며, 쉽게 결정질에서 비정질로 변하는 것으로 알려져 있다. 특히, kaolin 광물은 확실히 분쇄에 의해 메카노케미칼 효과를 보이는 것으로 보고되고 있다<sup>8,9</sup>. 그러나, 분쇄에 의하여 발생된 이와같은 광물의 구조변화는, 장시간 분쇄된 kaolinite의 구조변화를 검토하는 데 약간의 분광 데이터가 있지만, 아직 완전하게 규명되지 않고 있다<sup>10</sup>. 이는 분쇄된 kaolin 광물의 기본적인 국소단위구조를 직접 결정하게 하는 강한 요구를 불러 일으켜 왔다. 따라서, 본연구에서는 분쇄된 dickite에 대하여 동경분포함수의 해석을 X선 산란 강도에 적용하여, 분쇄시간에 따른 시료의 정밀구조를 조사하고, 이를 시차열분석(differential thermal analysis, DTA) 결과와 비교하여, dickite의 분쇄에 따른 메카노케미칼 효과가 발생하는 기구를 규명하였다.

Table 1. The chemical composition of used dickite determined by X-ray fluorescence analysis.

Composition	mass%
SiO <sub>2</sub>	46.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
TiO <sub>2</sub>	0.3
Na <sub>2</sub> O	0.1
CaO	0.1
Ig. Loss	13.86

Table 2. Milling condition employed for grinding.

Material of mill	stainless steel(SUS304)
Mill diameter	40mm
Volume of mill	50ml
Material of ball	steel
Ball diameter	16mm
Density of ball	7860kg/m <sup>3</sup>
Number of ball	7
Actual rotational speed	1350rpm(30G)
Grinding condition	dry
Weight of feed sample	3.5g

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 dickite의 화학조성을 표 1에 나타내었다. dickite에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 불순물을 약간 함유하고 있다. 출발시료는 100 $\mu$ m 이하의 분말을 사용하였다. 분쇄는 고에너지를 갖는 유성밀에서 행하였으며, 출발시료의 분쇄조건을 표 2에 나타내었다. 출발분말의 분쇄는 주어진 시간동안(30, 60, 120, 240분) 건식 중에서 행하였다.

분쇄한 시료의 밀도변화는 톨루엔 중에서 Archimedes 법에 의하여 측정하였다. 시차열분석은 시료 23.5mg을 사용하여 10K/min의 승온속도로 행하였다. 분쇄된 분말에 대한 X선 회절패턴은 50~150nm<sup>-1</sup>의 파수벡터,  $Q(Q = 4\pi \sin\theta/\lambda, \theta = \text{산란각}, \lambda = \text{입사 X선의 파장})$  범위에서, 흑연

monochromator가 있는 MoK $\alpha$ 선원을 사용하여 얻었다.

## 3. 동경분포함수 데이터 해석

무질서계의 X선 회절패턴을 해석하기 위한 방법은 많은 연구자들에 의해 자세히 알려져 있다<sup>11-13)</sup>. 따라서, 이에 대한 중요한 특성들만을 아래에 기술한다.

전자 동경분포함수(Electron RDF)는 실험으로부터 직접 얻어진 단위전자에 있어서 보간함수,  $i(Q)$ 에 Fourier 변환을 적용함에 따라 쉽게 산출될 수 있다. 이는 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$i(Q) = \left[ \frac{I_{\text{ex}}(Q)}{N} - \sum_{\text{ex}} f_j^2 \right] / f^2 \quad (1)$$

$$RDF_{\text{exp}} = 2\pi^2 r \rho \sum_{\text{ex}} Z_j + \int_0^{Q_{\text{max}}} Qi(Q) e^{-\alpha^2 Q^2} \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

여기서,  $I_{\text{ex}}/N$ 는 화학조성 단위당의 산란강도( $I_{\text{ex}}$ : 전자단위로 표시한 X선 산란강도,  $N$ : 배위수)이며,  $f_i, f_j$ 는 각각 원자산란인자 및 전자 1개당 평균산란인자를 나타낸다.  $\rho_j$ 는 평균전자밀도이며,  $Z_j$ 는  $j$  원소의 원자번호이다. 흡수된 물과 건식분쇄에 의해 유성밀 벽과 볼의 마모로부터 함유된 불순물의 영향은 본 연구의 구조해석에 있어서 별문제가 되지 않는다. 왜냐하면 흡수된 물과 마모의 불순물에 따른 전중량은 최대 4.5wt%에 불과하며, 산란강도에 있어서 이들의 기여는 거의 무시할 정도로 작다. 식 (2)의 우변에 있는 인자  $\exp[-\alpha^2 Q^2]$ 는 보통 truncation error를 최소화하고,  $Q$ 가 큰 영역에서 불확정적으로 커지는 효과를 경감시키기 위해서 도입되었다. 그러나,  $\alpha$ 값을 실험된 동경분포함수의 본연구 계산에서는 0으로 가정하였다.

한편, 소정의 위치  $r_{ij}$ 에 특정의 원자 pair가 배위수  $N_{ij}$ 의 관계를 갖고 있는 경우의 전자 동경분포함수는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$RDF_{\text{cal}} = \sum_{\text{ex}} \sum_i \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \int_0^{Q_{\text{max}}} Qi(Q) e^{-\alpha^2 Q^2} \sin(Qr) dQ \quad (3)$$

Pair function의 개념을 사용한 이 식은 Pair Function Distribution(PDF)의 이름하에 Mozzi와 Warren<sup>14)</sup> 등에

Table 3. Chemical composition of ground dickite and density values measured by the Archimedes method.

Grinding Time (min)	Chemical compositions used in present analysis	Impurity (mass%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2.0H <sub>2</sub> O	0.0	2.58
30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2.6H <sub>2</sub> O	0.8	2.33
60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O	1.2	2.28
120	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O	2.4	2.26
240	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2.8H <sub>2</sub> O	4.5	2.21

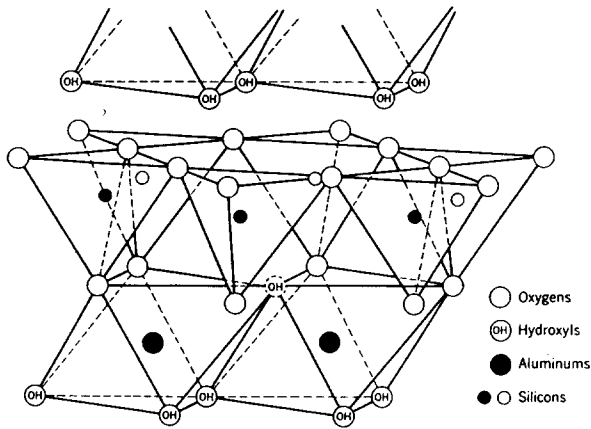


Fig. 1. Diagrammatic sketch of the structure of the dickite layer.

의하여 제창되었다. 원자간 거리는 실험된 동경분포함수 데이터에서 나온 피크의 위치로부터 쉽게 결정된다. 그리고, 배위수는 식 (3)에 의해 계산된 동경분포함수에 실험된 동경분포함수를 잘 fitting함에 따라 N<sub>i</sub>의 양을 알아내어 산출할 수 있다. 이 과정에서, 많은 산화물 유리에 대한 과거의 연구를 토대로 하면 α=0.05~0.08의 값이 적용될 수 있다<sup>15)</sup>. 식 (3)를 적용함에 따라 본 연구는 Si-O, Al-O, O-O와 같이 단지 몇개의 근접한 주변관계에는 효과적이라는 것이 주목할 만하다.

4. 결과 및 고찰

표 3은 분쇄한 dickite의 화학조성 및 밀도변화와 불순물의 혼입량을 나타낸다. 분쇄시간이 길어짐에 따라 밀벽과 불의 마모에 의한 불순물의 혼입에 의해서 백색의 출발시료 dickite는 점점 검은색으로 변화하였다. 이때의 불순물의 혼입량은 분쇄시간에 의존하며, 거의 직선적으로 증가하여, 240분 분쇄한 시료에서는 4.5mass%를 나타내었다. 한편, dickite의 밀도는 분쇄 초기에 급격히 감소하고, 분쇄시간이 30분 경과한 후에는 서서히 감소하였다.

그림 1에 나타낸 바와 같이, dickite[Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]는 4면체의 Si sheet가 8면체의 Al sheet와 연결되어 있는 두 층상구조를 갖고 있는 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. 그림 2은 출발시료 및 분쇄한 시료에 대한 중량-시차열분석(TG-DTA)의 결과를 나타낸다. 이 그림으로부터, 탈수반응에 따른 meta-dickite의 형성을 나타내는 약 770K에서의 흡열피크는 30분 분쇄한 dickite 시료에서 낮은 온도 영역으로 이동하며, 분쇄가 진행함에 따라 약 870K에서 넓은 밴드의 흡열반응만이 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 dickite 구조에서의 수산기(OH기)가 훨씬 느슨하게 결합한 수산기로 바뀌며, 수분을 흡수한 것을 의미한다. 분쇄한 dickite 시료의 약 470K에서 새로운 흡열피크가 나타나는 것은 약 770K에서의 흡열피크의 소멸에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한, 대기 중으로부터 흡수된 많은 양의 물분자의 존재는

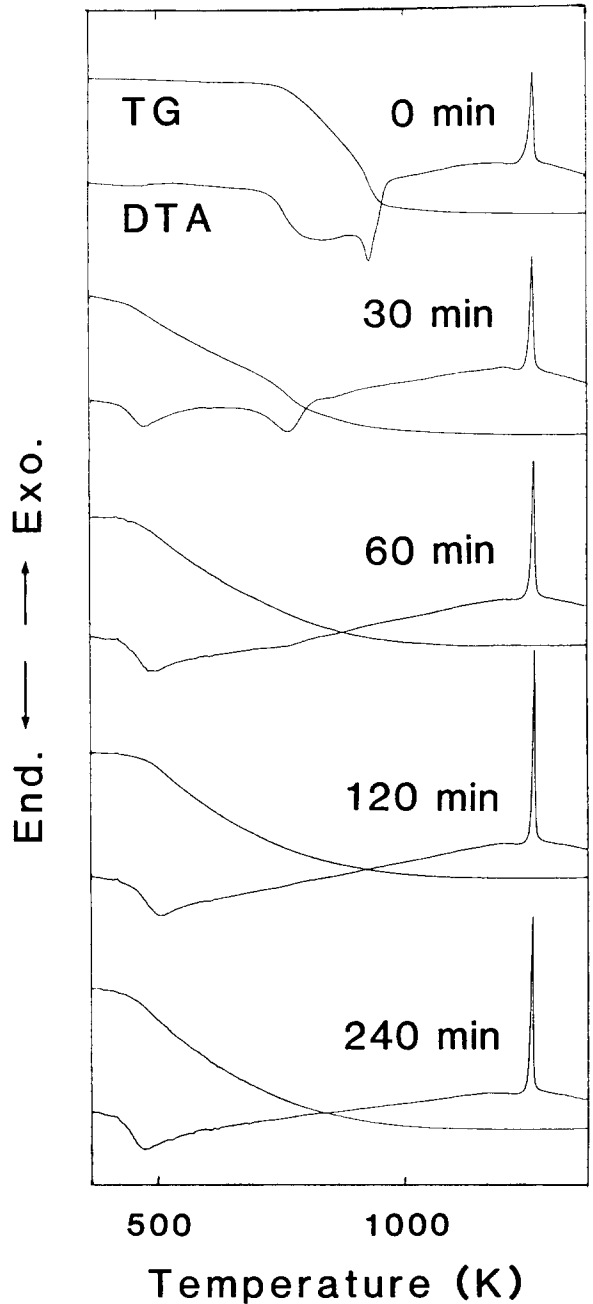


Fig. 2. TG-DAT curves of ground dickite samples.

Fig. loss를 분석함에 따라 알 수 있었으며, 이는 470K의 새로운 흡열피크의 위치에 영향을 준다. 1270K의 피크를 보면, 피크폭이 분쇄시간의 증가에 따라 감소하는 반면, 240분 분쇄한 시료를 제외하고는 피크의 높이는 증가한다. 이와같은 변화는 Takahashi<sup>8, 9)</sup>의 실험결과와 잘 일치한다. 이는 입자응집 및 Si-O-Al linkage<sup>17)</sup>와 같은 구성원소의 결합 에너지 등 여러 요소에 의하여 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

그림 3은 분쇄된 dickite 시료의 X선 산란강도를 나타낸다. 이와같은 시료들의 X선 회절강도 패턴은 원래의 dickite 구조와 다르며, 유리화 같이 보통의 무질서 구조를

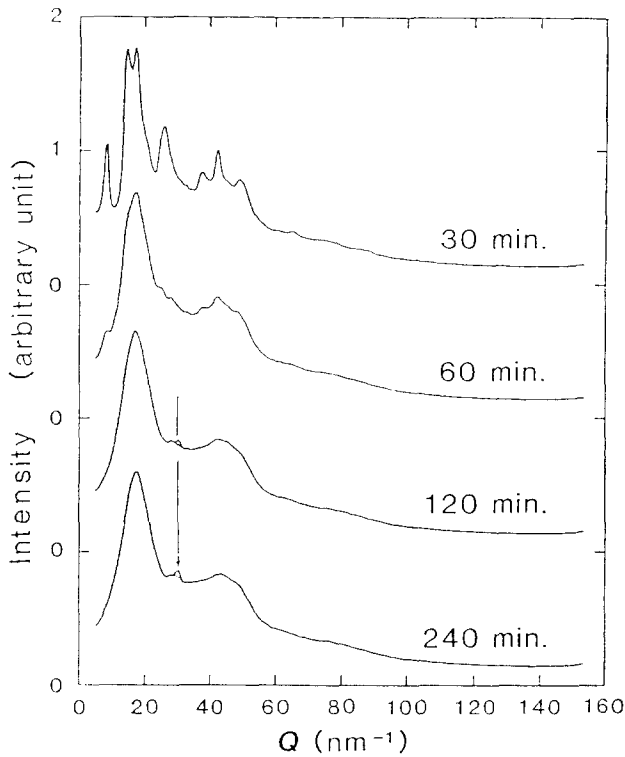


Fig. 3. X-ray scattering intensity patterns of ground dickite samples as a function of the grinding time, obtained by MoK $\alpha$  radiation.

나타낸다. 그러나, 몇개의 작은 피크들이 30분 분쇄한 시료에서  $Q = 7, 14, 19, 24, 48 \text{ nm}^{-1}$  지점에서 나타났다. 이는 소량의 원래의 dickite 구조가 이 시료에 남아있는 것을 의미한다. 그러나 이들의 피크는 분쇄시간이 증가함에 따라 사라졌다. 이 그림에서와 같이, 분쇄 에너지가 강력한 유성 밀을 사용함에 따라 dickite는 쉽게 결정질에서 비정질화됨을 알 수 있었다. 그러나 종래에는 고체를 구성하고 있는 결정질 중에 어느 결합이 분쇄에 의하여 비정질화되는 지 등에 관한 비정질화 기구에 대하여 정량적인 평가는 미개적 상태였다. 최근 Waseda는 액체 및 유리 등의 비정질의 구조 해석에 관해 X선 회절법에 기초를 둔 동경분포함수 해석법을 분쇄의 진행에 따른 비정질 고체의 구조 해석에 적용하여, 구성원소의 국부적 구조변화와 분쇄에 따른 비정질화의 관계에 관해서 중요한 결과를 얻고 있다<sup>15)</sup>.

그림 4는 분쇄시간에 따른 분쇄한 dickite 시료의 동경분포함수를 나타낸다. 한편, 분쇄한 dickite의 구조특성을 논하는 데 있어서, 결정 dickite에 있어서의 여러 원자간 거리를 계산하여 그들의 평균값들을 화살표로 나타내었다<sup>16)</sup>. 결정 dickite의 이와같은 원자 pair들을 설명하는 데 있어서, Si-O와 Al-O 기여에 따른 약 0.16nm 부근의 제 1 피크 및 O-O에 따른 약 0.26nm 부근의 제 2 피크를 조사해 보는 것이 가능하다. 30분 분쇄한 시료의 0.16nm 부근의 제 1 피크가  $r$ 이 큰 영역에서는 분명히 shoulder가 나타났는데, 이 shoulder는 분쇄시간의 증가에 따라 사라졌다. 이

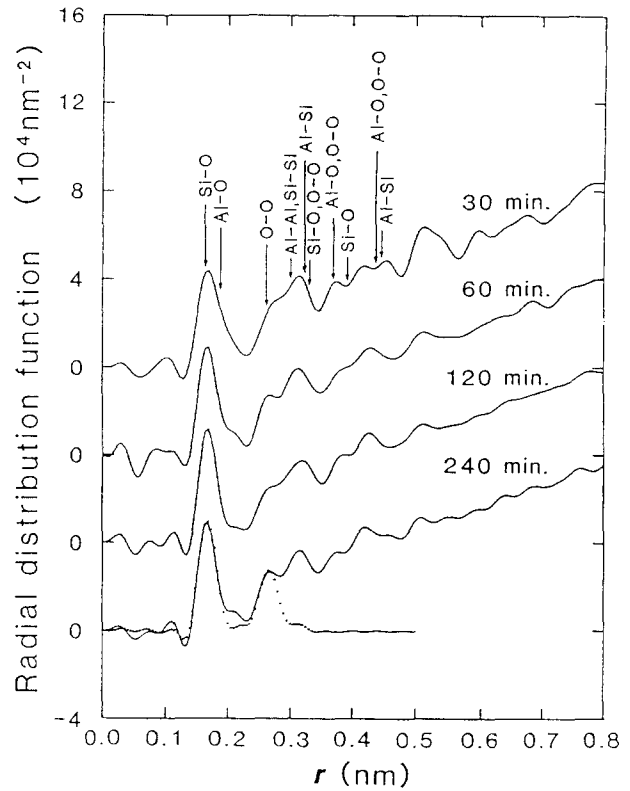


Fig. 4. Electron radial distribution functions(RDFs) for ground dickite samples as a function of grinding time. The solid line is the experimental data and the dotted line is an example of the calculated sum of a few pair functions.

결과는 dickite를 분쇄함에 따라 메카노케미칼 효과에 의하여 발생된 국소단위구조에 있어서의 변화를 나타낸다.

표 4는 분쇄한 dickite에 대하여 동경분포함수를 해석함에 의해 얻어진 원자간 거리 및 배위수를 나타낸다. 이 결과로부터 알 수 있듯이, 분쇄한 dickite 시료들에서 Si-O의 원자간 거리 및 배위수는 전혀 변하지 않았다. 따라서, SiO<sub>4</sub> 사면체는 분쇄된 시료에 국소단위구조로서 변하지 않고 잔류하는 것을 알 수 있다. 한편, Al-O 간의 배위수는 분쇄전에는 6(이론치)이었지만, 30분 분쇄에서는 4.9, 60분에서는 4.4, 120분에서는 4.1, 240분에서는 4와 같이, 분쇄의 진행과 함께 그 값이 점점 작아져서 4의 값에 접근하는 결과가 얻어졌다. 그리고 원자간 거리도 분쇄시간의 증가에 따라 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, 원래의 dickite의 층상구조에서 층이 파손됨에 따라, 가열에 의한 meta-kaolin의 형성에서와 같이, 원래의 Al(OH)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>가 AlO<sub>4</sub>로 변화됨에 따라 탈수를 수반하여 Al 주위를 더욱 느슨한 환경구조를 형성한다<sup>20)</sup>. 이는 분쇄시간이 증가함에 따라 4면체 배위를 갖는 Al의 형성을 나타내는 magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR)의 결과와 잘 일치한다<sup>19)</sup>. Si 주위의 구조의 변화는 수산기의 결합상태가 변화한 것으로 예상할 수 있으며, 이것을 시차 열분석으로 확인할 수 있다. 그림 2에서와 같이, 비정질화된 분쇄산물에 있어서는 비교적 저온에서 탈수가 시작되는

Table 4. Comparison of distance(r) and coordination number(N) for the ground dickite samples determined in this work. The variations of r and N are of the order of 0.002 and 0.2, respectively.

Grinding time (min)	Si-O		Al-O		O-O	
	r(nm)	N(atom)	r(nm)	N(atom)	r(nm)	N(atom)
30	0.162	4.0	0.187	4.9	0.266	5.5
60	0.162	4.0	0.184	4.4	0.265	5.8
120	0.162	4.0	0.181	4.1	0.266	5.8
240	0.162	4.0	0.180	4.0	0.266	5.7

것을 확인할 수 있었다. 즉, 분쇄의 진행과 함께, 흡열피크가 저온 쪽으로 이동한다. 이는 Al 주위의 환경변화를 분명히 나타내고 있다. 이와같은 메카노케미칼 현상은 분쇄한 활석(talc)과 비교해 볼 수 있는 데, 이 시료에서도 Mg 주위의 배위수 감소를 나타내고 있다<sup>18)</sup>. 본 연구로부터, X선 회절법에 기초한 동경분포함수 해석은 물질의 분쇄에 따른 비정질화 기구를 해명하는 데 있어서 매우 유효한 수단인 되는 것을 알았다.

### 5. 결 론

건식 중에서 유성밀을 사용한 dickite 시료의 분쇄과정에서 메카노케미칼 효과가 발생하는 현상을 X선회절 및 시차열분석 등으로 분석하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Dickite는 고에너지 분쇄에 의하여 결정질에서 비정질로 구조가 변화하였다.

2) 시차열분석으로 부터 meta-dickite의 형성을 나타내는 770K의 흡열피크가 30분 분쇄한 시료에서 저온측으로 이동하였으며, 분쇄시간의 증가에 따라 피크가 사라졌다.

3) SiO<sub>4</sub> 사면체가 분쇄한 dickite 시료에 국소단위구조로서 잔류하고 있다. 한편, 분쇄시간이 증가함에 따라 Al-O의 배위수와 원자간 거리는 점점 감소하였으며, 이를 정량화할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- M.S. El-Eskandarany, K. Aoki, and K. Suzuki, *Metal. Trans.*, **23A**, 2131 (1992)
- 이민용, 遠茂壽, 岩田博行, 제7회 요업원료 심포지움, **109** (1995)
- J.B. Benjamin, *Met. Trans.*, **1**, 2943 (1970)
- S. Kawai, M. Yoshida, and G. Hashizume, *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**, 669 (1990)
- I.J. Lin, S. Nadv, and J.M. Grodzian, *Minerals Sci. Engng.*, **7**, 313 (1975)
- Y. Takahashi and T. Mohri, *J. Aerosol Research, Japan*, **6**(1), 4(1991)
- T. Hiraiwa, *Kogyo-Zairyo*, **34**, 67 (1986)
- H. Takahashi, *Chem. Soc. Japan*, **32**, 235 (1959)
- ibid*, 245 (1959)
- H. Kodama, L.S. Kotlyar, and J.A. Ripmeester, *Clay and Clay Minerals*, **37** 364 (1989)
- Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, (1980)
- K. Furukawa, *Rep. Progr. Phys.*, **25**, 395 (1962)
- C.N.J. Wagner, H. Ocken, and M.L. Joshi, *Zeit. fur Naturforsch.*, **20a**, 325 (1965)
- R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969)
- K. Sugiyama, E. Matsubara, I.K. Suh, Y. Waseda, and J.M. Toguri, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University*, **A34**, 143 (1988)
- P.R. Switch and R.A. Young, *Clay and Clay Minerals*, **31**, 357 (1983)
- K. Okada, N. Otsuka, and J. Ossaka, *Clay Science*, **6**, 283 (1987)
- K. Sugiyama, J. Filio, S. Saito, and Y. Waseda, *J. Mat Sci.*, **26**, 5297 (1991)
- G.W. Brindley and M. Nakahira, *Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 314 (1959)