

## Synthesis and characterizations of the non-swelling property micas by hydrothermal method

Chun-Won Park<sup>†</sup>, Sun-Min Park\* and Akira Kambayashi\*\*

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

\*Processing Tech. Lab., KICET, Seoul 153-801, Korea

\*\*Nikki Trading Co., Ltd., Nagoya 460-0003, Japan

(Received March 28, 2006)

(Accepted June 14, 2006)

**Abstract** Synthesis of the non-swelling property micas was carried out by hydrothermal method. In order to artificially induce the diffusion of ions, a rotating system was attached to the hydrothermal apparatus and by adding 0.7 mm zircon beads, synthesis of the non-swelling property micas could be performed in a low temperature area. The hydrothermal conditions for the preparation of micas were a reaction temperature of 260°C, for 72 hrs, using  $1K_2O$ ,  $1Al(OH)_3$ ,  $4Mg(OH)_2$  and  $6SiO_2$  as the starting materials and a 8M-KOH solution as the hydrothermal solvent. The micas obtained under these conditions were a plate shape with a size of 2.89  $\mu m$  and showed a whiteness of over 97%. Also, through the FT-IR analysis, because the absorption peak of the  $Mg_3OH$  vibration was observed at approximately  $3700\text{ cm}^{-1}$ , it could be known that it was phlogopite of non-swelling property showing the chemical composition of  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ . This result was very consistent with the EDS analysis where O (41.34%), Mg (3.88%), Al (11.45%), Si (17.62%) and K (25.71%) elements were detected.

**Key words** Non-swelling property, Mica, Phlogopite, Hydrothermal method, Whiteness

## 비팽윤성 운모의 수열합성 및 특성평가

박춘원<sup>†</sup>, 박선민\*, 上林晁\*\*

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

\*요업기술원 공정기술팀, 서울, 153-801

\*\* (주)니키통상, 나고야, 460-0003

(2006년 3월 28일 접수)

(2006년 6월 14일 심사완료)

**요약** 수열법을 이용하여 비팽윤성 운모의 합성을 행하였다. 인위적인 이온의 확산을 유도시키기 위하여 수열장치에 회전장치를 부착하고 0.7 mm 크기의 지르콘 비드를 첨가시킴으로써 저온영역에서 비팽윤성 운모를 합성할 수 있었다. 비팽윤성 운모를 제조하기 위한 수열조건은 다음과 같다. 즉, 출발원료:  $1K_2O$ ,  $1Al(OH)_3$ ,  $4Mg(OH)_2$  및  $6SiO_2$ , 수열용매: 8M-KOH, 반응온도: 260°C, 반응시간: 72시간 이었다. 이와 같은 조건에서 얻어진 운모는 2.89  $\mu m$  크기의 판상형 이었으며, 97% 이상의 백색도를 나타내었다. 그리고  $3700\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $Mg_3OH$  진동에 의한 흡수피크를 나타내었기 때문에  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ 의 화학조성을 나타내는 비팽윤성의 금운모임을 FT-IR 분석을 통하여 알 수 있었다. 이 결과는 O (41.34%), Mg (3.88%), Al (11.45%), Si (17.62%) 및 K (25.71%)의 원소가 검출된 EDS 분석결과와 잘 일치하였다.

### 1. 서론

운모(mica)는 성인에 따라 그 종류가 다양하고  $K^+$  및  $OH^-$  이온을 수반하는 규산염 광물로써 형상은 기본적으로

로 층상구조적 특징에 의해 판상, 편상 및 엽상의 형태를 보이는 것이 일반적이다. 이와 같은 운모는 적당한 양의 물과 섞이면 가소성(plasticity)의 성향을 보이는 팽윤성과 가소성이 없는 비팽윤성 운모로 크게 나누어 지는데, 비팽윤성 운모의 경우 절연성, 단열성, 보강성이 우수하다는 특징으로 인하여 고체 윤활제, 화장품의 체질안료, 내열수지용 충전제 등 다양한 분야에서 응용이 되고 있다. 여기에 있어서, 비팽윤성 운모는 천연에서 산출되는

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-330-3241

Fax: +82-61-330-3251

E-mail: cw9007@hanmail.net

금운모( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )와 백운모( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) 그리고 금운모에서의  $\text{OH}^-$  이온과 이온반경이 유사한  $\text{F}^-$ 를 첨가한 다음 용융법을 이용하여 합성한 불소운모( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ )가 대표적이다[1-3]. 불소운모는 일반적으로  $1400^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 가열반응을 거친 후 냉각-분쇄-분급 과정을 통하여 제조가 이루어 지는데, 양질의 불소운모를 얻기 위해서는 출발원료에 대한 미립자화 및 균일한 혼합이 필수적이다. 또한, 용융법을 이용할 경우에는 입자의 형태 및 크기를 제어할 수 없으며, 분쇄 과정에서 다량의 불순물이 혼입되는 문제점을 가지고 있다.

한편, 천연에서 산출되는 비팽윤성 운모는 인도, 브라질, 캐나다 등의 일부 지역에서만 채굴이 되고 있으며, 오랜 기간의 과잉채취로 인하여 고갈현상이 심화되고 있는 실정이다. 또한, 다양한 형태의 불순물을 함유한 상태로 산출이 되기 때문에 백색도가 현저히 떨어지고 품질이 일정하지 않다는 문제점이 있다. 특히, 천연산 운모는 표면의 운활성이 뛰어나고 판상의 층상구조적 형상으로 인하여 외부에서 가해지는 에너지를 각 층에서 흡수하기 때문에 일반 광석과는 달리 분쇄가 매우 어렵다는 단점이 있다. 이와 같은 배경으로 입자의 형태 및 크기 제어가 가능하고 분쇄공정이 필요 없으며, 운모의 생성 당시 환경과 가장 유사한 조건을 구현할 수 있는 수열법이 비팽윤성 운모의 합성에 채택되고 있다[4, 5]. 그러나 종래의 연구를 살펴보면,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  등과 같은 출발원료의 실용적인 용해도를 구현하기 위해 일반적으로  $400^\circ\text{C}$ , 1000기압 이상의 가혹한 수열조건하에서 합성을 행하기 때문에 반응용기의 부식에 따른 속도 및 백색도 저하와 같은 문제점을 해결하여야 한다. 이에 본 연구에서는 비팽윤성 운모의 수열합성시 저온영역에서 인위적인 이온의 확산을 유도하기 위해 수평형의 수열장치에 회전장치를 부착하고 0.7 mm 크기의 지르콘 비드를 첨가함으로써 종래의 연구와 비교하였을 때 보다 저온 및 저압 상태에서의 수열조건을 구현하고자 한다.

## 2. 실험 방법

종래의 연구에서는 상부와 하부의 온도구배에 의한 수직형의 반응용기를 이용하여 비팽윤성 운모의 수열합성을 행하고 있으며, 가압하고자 하는 압력은 수열용매의 충전율로 조절하고 있다. 그러나 용매의 농도가 높을 경우에는 충전율을 높여도 가압되는 압력의 수준은 한계가 있기 때문에 수열용매는 가급적 낮은 농도가 채택되었고 이에 따라 합성온도는 고온영역에서 이행할 수 밖에 없었다. 따라서 본 연구에서는 수열반응시 인위적인 이온

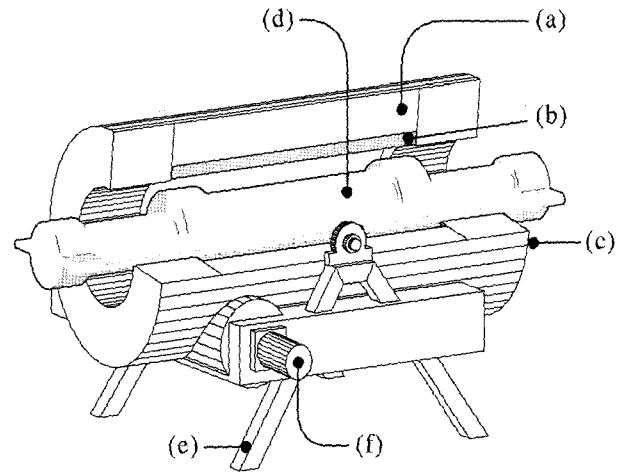


Fig. 1. A schematic diagram of apparatus used for hydrothermal synthesis of the non-swelling property micas; (a) insulator, (b) electric heater, (c) furnace, (d) autoclave, (e) susceptor and (f) motor.



Fig. 2. Optical micrograph of zircon beads used for hydrothermal synthesis of the non-swelling property micas.

의 확산[6]을 유도하여 비팽윤성 운모의 합성온도를 낮추기 위해 Fig. 1에서와 같이 수평형의 수열장치에 회전장치를 부착하였으며, 반응용기 용적의 60%를 0.7 mm 크기의 지르콘 비드(Fig. 2)로 충전하였다. 그리고 반응용기의 회전속도를 25 rpm으로 유지한 상태에서 반응온도  $200\sim 260^\circ\text{C}$ , 반응시간 8~72시간의 범위 내에서 수열합성을 행하였다. 이와 같은 조건에서 얻어진 운모는 XRD (X-ray diffractometer: Rigaku, D/MAX-IIIC)를 이용하여 결정상을 분석하였으며, SEM (scanning electron microscope: Hitachi, U-7100)을 이용하여 입자의 분포 및 형태를 관찰하였다. 또한, 수열합성된 운모는 색차계(Choice 45%)를 이용하여 Hunter 방식으로 백색도를 계산하였으며,  $\text{OH}^-$  이온의 혼입을 확인하기 위해서 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy: Bomem,

DA) 분석을 행하였다. 그리고 EDS (energy dispersive spectroscopy: Hitachi, S-23 50)를 이용하여 화학성분을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 비팽윤성 운모의 수열합성

비팽윤성 운모의 수열합성을 위한 출발원료는 K원으로  $K_2O$ ,  $K_2CO_3$ , Al원으로  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(SO_4)_3$ ,  $Al(NO)_3$ , Mg원으로  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ ,  $MgCO_3$ , 그리고 Si원으로  $SiO_2$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $Na_2O \cdot nSiO_2$  등을 대상으로 검토를 행하였다. 그 결과,  $1K_2O$ ,  $1Al(OH)_3$ ,  $4Mg(OH)_2$  및  $6SiO_2$ 가 비팽윤성 운모의 합성에 최적이었다. 그리고 용해도가 클 것, 분해가 일어나지 않을 것, 중간화합물을 형성하지 않을 것 등과 같은 조건에 만족하는 실용적인 수열용매를 찾아내기 위하여 HCl,  $CH_3COOH$  등과 같은 산성용액, 중성의  $H_2O$  및 알칼리성의 KOH 용액을

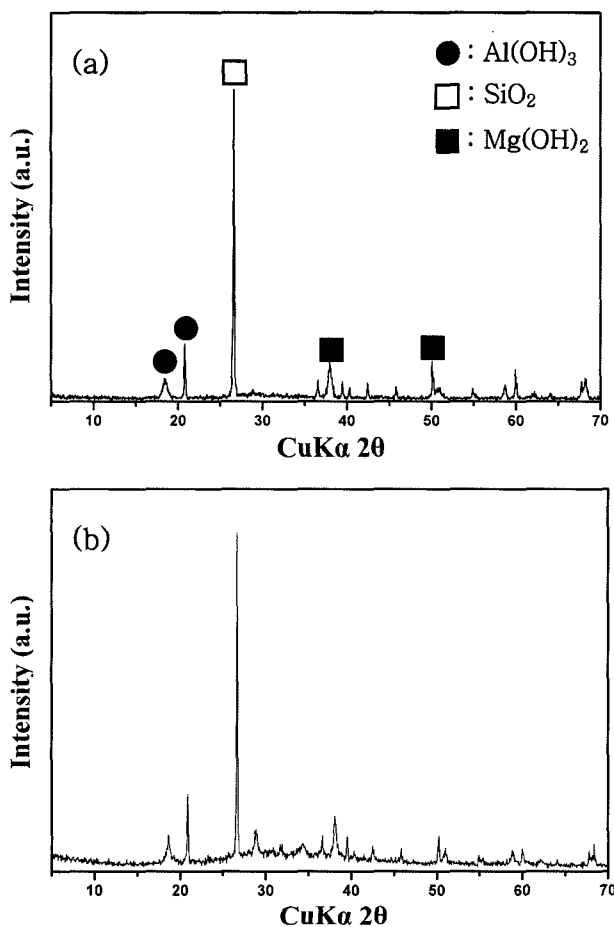


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the non-swelling property micas hydrothermally synthesized (a) at 210°C for 48 hrs in a  $H_2O$  solution and (b) at 260°C for 72 hrs in a  $H_2O$  solution.

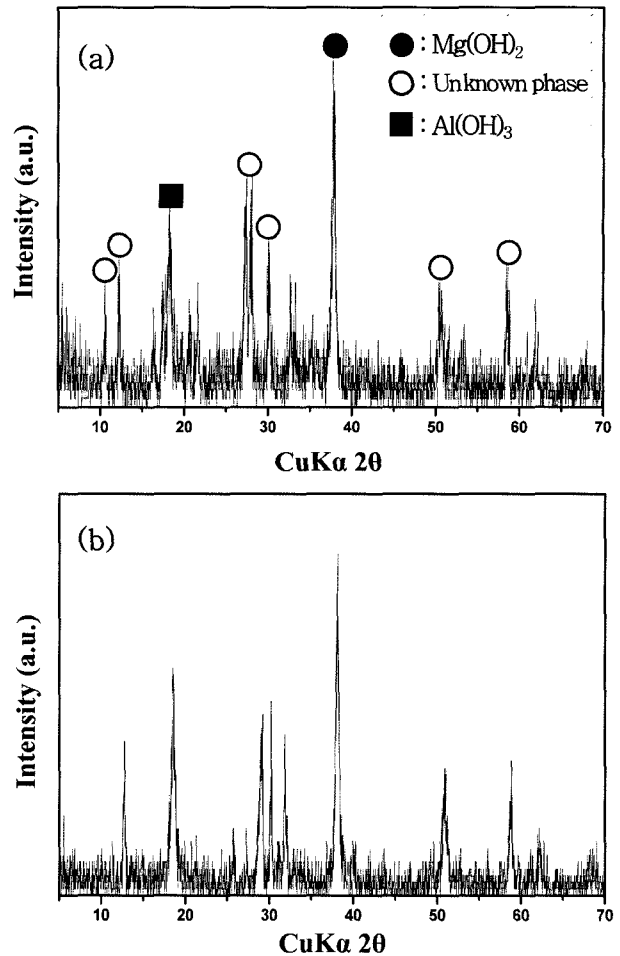


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the non-swelling property micas hydrothermally synthesized (a) at 210°C for 48 hrs in a HCl solution and (b) at 260°C for 72 hrs in a HCl solution.

대상으로 수열합성을 행한 후 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3~5에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 중성(Fig. 3)과 산성(Fig. 4)의 용액을 수열용매로 사용한 경우에는 반응온도 및 반응시간에 관계없이 출발원료에 대한 용해도가 낮아 반응이 이루어지지 않거나 미지의 중간화합물이 생성되었다. 그러나 알칼리성의 KOH 용액을 수열용매로 하여 210°C, 48시간의 조건에서 합성(Fig. 5(a))한 경우에는 결정성이 떨어지고 미지의 중간화합물이 일부 생성되었지만  $2\theta = 8.8^\circ, 26.7^\circ$  부근에서 비팽윤성 운모에 해당하는 회절피크가 생성되었다. 그리고 반응온도와 반응시간을 높인 260°C, 72시간의 조건에서 합성한 경우에는 Fig. 5(b)에 나타난 것처럼 단일상의 비팽윤성 운모가 얻어졌다. 이처럼 KOH 용액의 수열용매에서 비팽윤성 운모의 합성이 이루어진 것은 출발원료로 사용한  $Al(OH)_3$ 와  $SiO_2$ 의 용해도가 알칼리성 용액에서 증가한 것과 더불어 인위적인 이온의 확산을 유도하기 위한 방법의 일환으로 고안한 회전장치가 부착된 수열장치에 의해서 용매의 유동성이 지속적으

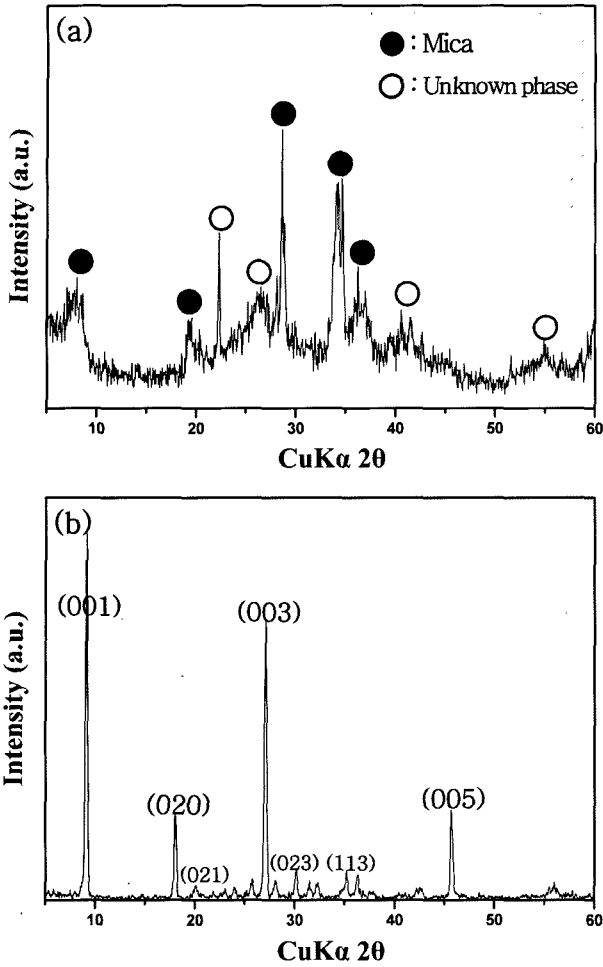


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the non-swelling property micas hydrothermally synthesized (a) at 210°C for 48 hrs in a 8M-KOH solution and (b) at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution.

로 부여되었기 때문으로 판단된다. 또한, 0.7 mm 지르콘 비드의 첨가로 인하여 수열용매와 출발원료가 반응용기 내에 침적되어 반응속도를 저하시키는 것을 억제하였을 뿐만 아니라 수열반응시 출발원료 성분들에 대한 원활한 혼합이 이루어 졌기때문으로 판단된다. 이것은 Fig. 6에 나타낸 XRD 분석결과와 잘 일치하였다. 즉, 종래의 비평윤성 운모의 합성에 사용된 수직형의 수열장치를 이용하여 260°C, 72시간의 조건에서 합성을 행한 경우에는 Fig. 5(b)와 동일한 조건임에도 불구하고 비교적 비중이 크고 용해도가 작은 Al(OH)<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub> 성분들이 반응용기 하단부에 침전되어 반응성을 지연시켰기 때문에 단일상의 운모가 얻어지지 않았다. 이 결과로부터 본 연구에서 활용한 수열장치와 지르콘 비드의 첨가는 비평윤성 운모의 수열합성에 있어서 종래에서와 같이 대류현상에 의해 이온확산을 유도하기 위한 고온영역에서의 온도구배 형성이 필요없는 장점이 있다는 것을 알 수 있었다.

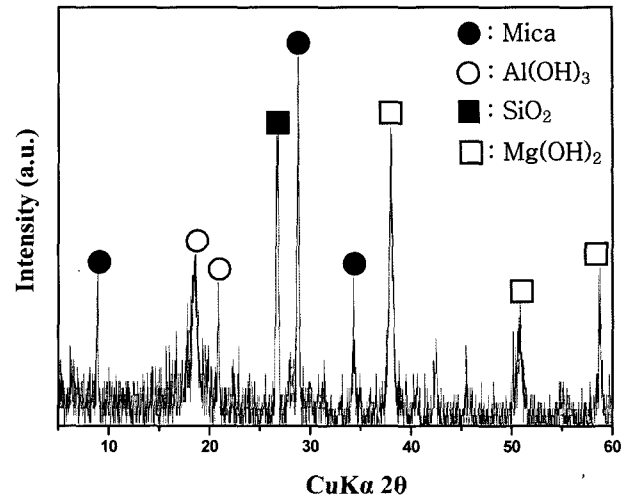


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the non-swelling property mica hydrothermally synthesized by the existing method with a vertical type autoclave at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution.



Fig. 7. SEM image of the non-swelling property mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution.

### 3.2. 수열합성된 비평윤성 운모의 특성평가

일반적으로 판상형의 운모는 1,500~3,000 V/mm의 높은 절연강도, 10<sup>12</sup>~10<sup>16</sup> ohm/cm의 높은 저항 및 우수한 유전율(dielectric constant)을 나타내기 때문에 콘덴서, 변압기, 가감 저항기(rheostat) 등과 같은 전기제품과 관련된 분야의 전체 90% 이상이 사용되고 있다. 또한, 산과 알칼리 성분에 반응을 하지 않는 화학적 불활성, 가소성(flexibility) 및 우수한 기계적 강도 때문에 헬륨-네온 레이저의 감속판, 광학적 필터 등 매우 다양한 분야에 응용되고 있다. 따라서 8M-KOH 용액을 수열용매로 하여 260°C, 72시간의 조건에서 수열합성한 운모의 형상을 관찰하는 것이 중요하다고 판단되어 SEM 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 수열합성 된 운모는 판상의 형상을

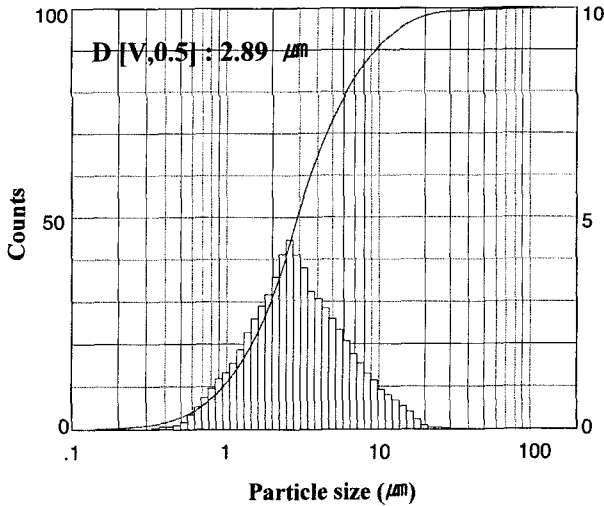


Fig. 8. Result of particle size analysis for the non-swelling property mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution.

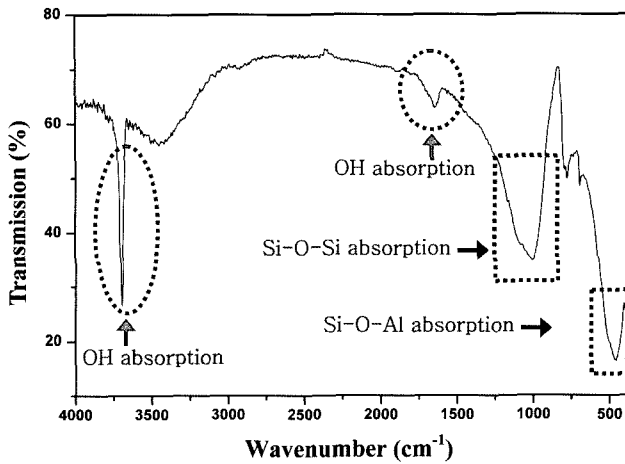


Fig. 9. FT-IR spectrum of the non-swelling property mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution.

가진 입자들로 분포하고 있었으며, 분쇄과정을 통하여서는 얻기 어려운 평균 2.89 μm의 입자크기를 나타내었다 (Fig. 8). 이처럼 미립자에 해당하는 운모가 얻어진 것은 인위적인 이온의 확산을 유도하기 위해서 첨가한 지르콘 비드가 출발원료에 대한 균일한 혼합과 더불어 수열반응 과정에서 생성된 화합물을 분쇄하는 효과를 나타내었기 때문으로 판단된다. 이와 같은 미립자의 운모는 진주광택용 안료[7]로 제조하기 위한  $Ti^{4+}$  및  $Fe^{3+}$  이온과의 피막형성이 용이하기 때문에 표면개질 분야에서도 폭넓게 응용될 것으로 기대된다.

한편, Fig. 9에는 상기의 조건에서 얻어진 운모의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 여기에서 알 수 있듯이 수열합성된 운모는 479  $cm^{-1}$ 에서 Si-O-Al 결합에 의한 신

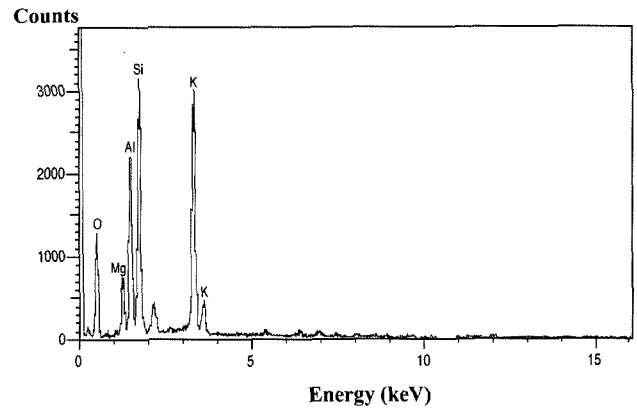


Fig. 10. EDS spectrum of the non-swelling property mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution.

Table 1  
Results of whiteness analysis for the non-swelling property micas (a-c) hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8M-KOH solution

Sample	L	a	b	Whiteness
(a)	97.92	-0.14	0.91	97.72
(b)	98.23	-0.32	0.94	97.97
(c)	98.06	-0.44	1.70	97.38

L : brightness, a : redness, b : blueness.

축진동이 나타났으며, Si-O-Si 결합에 의한 신축진동이 1000  $cm^{-1}$  부근에서 관찰되었다. 특히, 1500  $cm^{-1}$  부근에서  $OH^-$  이온에 의한 신축진동은 작지만 3700  $cm^{-1}$  부근에서의  $Mg_3OH$  진동[5]에 의한 흡수피크는 큰 것이 특징이었다. 따라서 수열적으로 합성된 운모는 천연에서 산출되는 운모와 동일한 결정구조를 가지며, 비팽윤성을 나타내는 금운모에 해당할 것으로 판단되는데 이 결과는 Fig. 10에 나타낸 EDS 분석결과와 잘 일치하였다. 즉, 금운모의 주성분에 해당하는 O (41.34%), Mg (3.88%), Al (11.45%), Si (17.62%) 및 K (25.71%)의 원소가 검출되었기 때문에 본 연구를 통하여 얻어진 운모는  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ 의 화학조성을 가지는 비팽윤성의 금운모임을 알 수 있었다. 비팽윤성 금운모는 D65/10°를 광원으로 하는 색차계를 이용하여 백색도를 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타 내었다. 백색도는 Hunter 방식인  $100 - [(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)]^{1/2}$ 을 이용하여 계산을 하였다. 여기에 있어서 L은 명도를 나타내는 수치이며, a는 적색 그리고 b는 청색을 나타내는 수치의 값이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 비팽윤성 금운모의 백색도는 97.38~97.97%의 범위에 있었으며, 평균 97% 이상의 백색도를 나타내기 때문에 수열법은 천연산 운모가 가지는 특성을 유지하면서 양질의 비팽윤성 운모의 합성이 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

화장품의 체질안료, 내열수지용 충전제 등으로 폭넓게 응용되고 있는 비팽윤성의 천연산 운모는 백색도가 우수하지 못할 뿐만 아니라 분쇄공정에 의한 미립화가 어려운 문제점이 있다. 특히, 과잉채취로 인한 고갈현상이 심화되고 있어 이에 따른 대책강구가 요구되고 있다. 이와 같은 배경으로 본 연구에서는 수열법을 이용하여 비팽윤성 운모를 합성하고 특성평가를 행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 수열법에 의한 비팽윤성 운모의 합성은 수열용매의 의존성이 매우 크며, 반응온도와 반응시간이 중요한 인자로 작용하였다. 비팽윤성 운모를 얻기 위한 최적의 수열조건은 다음과 같다. 즉, 출발원료:  $1\text{K}_2\text{O}$ ,  $1\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $4\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $6\text{SiO}_2$ , 수열용매: 8M-KOH, 반응온도:  $260^\circ\text{C}$ , 반응시간: 72시간 이었다.

2) 상기의 조건에서 단일상의 운모가 얻어진 것은 본 연구에서 개발한 회전장치가 부착된 수열장치 및 0.7 mm 지르콘 비드의 첨가가 저온영역에서 인위적인 이온의 확산을 유도시켰기 때문임을 XRD 분석을 통하여 알 수 있었다.

3) 수열적으로 얻어진 운모는 기능성 화장품의 원료로 사용이 가능한 평균  $2.89\ \mu\text{m}$  크기의 판상형 입자들이 균일하게 분포하고 있음을 SEM 및 입도분석의 결과로부터 알 수 있었으며, 양질의 천연산 운모보다 우수한 97% 이상의 백색도를 나타내었다.

4) 또한, 수열합성된 운모는  $3700\ \text{cm}^{-1}$  부근에서  $\text{Mg}_3\text{OH}$  진동에 의한 큰 흡수피크를 나타내었기 때문에  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 의 화학조성을 가지는 비팽윤성의 금운모임을 FT-IR 분석을 통하여 알 수 있었으며, 이 결과는 O (41.34%), Mg (3.88%), Al (11.45%), Si (17.62%)

및 K (25.71%)의 원소가 검출된 EDS 분석결과와 잘 일치하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년도 에너지관리공단 에너지·자원기술 개발과제(2003-R-NM11-P-01-3-110-2005)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M.Y. Zolotov, B. Fegley and K. Lodders, "Stability of micas on the surface of Venus", *Planet. Space Sci.* 47 (1999) 245.
- [2] H. Tateyama, S. Nishimura, K. Tsunematsu and M. Kimura, "Synthesis of expandable fluorine mica from talc", *Clays Clay Miner.* 40 (1992) 180.
- [3] S. Komarneni and B.L. Newalkar, "Low-temperature synthesis of micas under conventional and microwave hydrothermal conditions", *Clays Clay Miner.* 51 (2003) 693.
- [4] H.S. Yoder and H.P. Eugster, "Synthetic and natural muscovites", *Geochim. Cosmochim. Acta* 8 (1955) 225.
- [5] A. Bos, J.H.L. Voncken and L.M. Geert Jan, "Hydrothermal synthesis of ammonium phlogopite", *Geol. Mijnbouw* 66 (1987) 251.
- [6] J.K. Choi, W.I. Hwang and P.C. Kim, "Hydrothermal synthesis of (Li, Al)  $\text{MnO}_2(\text{OH})_2$  : Co compound", *J. Korean Crystal Growth and Crystal Tech.* 11 (2001) 154.
- [7] J. Tan, L. Shen, X. Fu, W. Hou and X. Chen, "Preparation and conductive mechanism of mica titania conductive pigment", *Dyes Pigments* 62 (2004) 107.