

온도 변화에 따른 합성 버네사이트 특성 변화 연구

Effects of Temperature on A Synthesized Birnessite

박 수 오(Soo Oh Park) · 김 영 재(Young Jae Kim) · 이 영 재(Young Jae Lee)*

고려대학교 지구환경과학과

(Department of Earth & Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-713, Korea)

요약 : 버네사이트를 25, 40, 60과 80°C 각각에서 합성하였다. 이들 각 시료에 대해 X-선회절분석을 실시한 결과 합성 온도가 25°C에서 60°C까지 증가 시 X-선회절분석의 피크의 강도가 강해지는 반면 80°C에서는 오히려 피크의 강도가 약해지는 것으로 나타났다. 이는 60°C에서 합성된 버네사이트의 결정도가 상대적으로 가장 높다는 것을 의미한다. 그러나 60과 80°C에서 합성된 버네사이트의 BET 비표면적은 39.4에서 89.7 m²/g로 증가한다. SEM 분석 결과 25°C에서 합성된 버네사이트의 경우 2~500 nm 크기의 구형으로 나타난 반면 합성 온도가 증가함에 따라 판상의 버네사이트가 관찰되었다. 뿐만 아니라, 80°C에서 합성된 버네사이트의 경우 60°C에서 합성된 버네사이트와는 달리 판상의 결정에 많은 다공성을 띠고 있다. 따라서 80°C에서 합성된 버네사이트의 BET 비표면적 증가는 합성된 버네사이트 결정 내 다공성증가에 의한 것으로 판단된다. 따라서 합성된 버네사이트의 결정성, 형성 등과 같은 다양한 이화학적 특성은 온도와 같은 영향인자에 의해 매우 민감하게 변화함을 보여주고 있다.

주요어 : 버네사이트, 망간산화물, 결정도, BET 비표면적, 다공성 층상구조

ABSTRACT : A series of birnessite was synthesized at 25, 40, 60, and 80°C, respectively. Intensities of XRD and the ratio of signal to noise of the peaks for samples increases with increasing temperature up to 60°C, whereas the intensity and ratio for a sample synthesized at 80°C decrease, showing that crystallinity of the birnessite synthesized at 60°C is better than that of the synthesized at 80°C. However, BET surface areas for these two samples show that the surface area increases 39.4 to 89.7 m²/g with increasing synthesizing temperature from 60 up to 80°C, indicating that a small surface area is shown in a well-crystallized birnessite rather than that of a poorly crystallized birnessite. SEM images show that morphologies for samples are seriously influenced by temperature. The morphology of the synthesized at 25 shows a round-shape, while a plate-like morphology is shown in the synthesized birnessite at 80°C. In addition, a porous layered structure is also shown in the synthesized birnessite at 80°C. These results suggest that physicochemical properties of the synthesized birnessite are sensitively affected by mechanical changes of parameters such as temperature during the synthesization.

Key words : birnessite, manganese oxide, crystallinity, BET surface area, porous layered structure

*Corresponding author: +82-2-3290-3181, E-mail: youngjlee@korea.ac.kr

서 론

버네사이트(birnesstie, δ - MnO_2)는 층상 구조를 가진 수화 망간산화물 중에 자연계에서 가장 보편적인 광물이다. 토양에서 버네사이트는 망간을 포함하는 주요 광물이며(Taylor *et al.*, 1964; Chukhrov and Gorshkov, 1981), 뿐만 아니라 해양의 단괴상과 지각에서도 망간을 포함하는 대표적인 광물이다(Glover, 1977; Burns and Burns, 1978). 망간산화물의 주요 구조는 층상구조(phyllomanganate)로 모서리를 공유하는 Mn-(O, OH) 팔면체 층상 구조로 10 Å를 주기로 c축에는 교환 가능한 양이온이 있고, 두 개의 물 분자(H_2O)층을 가지고 있다. 이 때 층간 구역에는 망간 양이온과 전하를 맞추어 주기 위한 음이온들이 존재한다(Silvester *et al.*, 1997). 부분적으로 탈수작용이 일어나면 한 개의 물 분자층과 다양한 내부 층위 양이온으로 이루어진 7 Å 버네사이트가 형성된다(Burns and Burns, 1977; Stumm, 1992; Manceau *et al.*, 1997, 2000; Chorover and Amistadi, 2001). 이러한 구조로 인해 토양·지하수 내에서 주목할 만한 양이온 교환과 흡착, 그리고 산화-환원 등 다양한 화학반응 보이는 특성을 지니고 있기 때문에 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 기존 연구에서 망간산화물의 종류인 birnessite (δ - MnO_2), cryptomelane (α - MnO_2), hausmannite (γ - Mn_2O_3) 및 todorokite의 구조와 산화수(average oxidation state, AOS)에 따른 중금속 흡착능 상관관계를 제시하였다. 합성된 버네사이트의 산화수가 3.96으로 가장 높으며 그에 따라 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 및 Cd^{2+} 와 같은 중금속의 흡착능이 가장 높은 것으로 보고되었다(Feng *et al.*, 2007). 특히 버네사이트는 합성 방법과 조건에 따라 결정 구조와 크기 및 형태가 다양하며, 그에 따라 서로 다른 화학반응성과 흡착능을 보이기 때문에 다양한 합성 방법에 대한 많은 연구가 수행되어져 왔다(McKenzie, 1971; Luo and Suib, 1997; Luo *et al.*, 1998; Gaillot *et al.*, 2005). 또한 망간산화물은 높은 산화력을 지니고 있으며 이에 따라 자연계에 존재할 수 있는 다양한 형태의 유기물에 대한 산화제 또는 산화반응의 촉매로서 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Wang and Huang, 1992). 그럼에도 불구하고 다양한 이화학적 조건에서 합성된 버네사이트와 그 특성에 대한 연관성이 명확하게 규명되지 않았으며, 특히 합성 온도변화에 따른 버네사이트 특성 규명 연구는 미비하다. 이에

본 연구에서는 온도 변화와 합성된 버네사이트와의 연관성을 알아보고자 하였다.

연구방법

버네사이트의 합성

본 연구에서 사용한 버네사이트의 합성은 Ma *et al.* (1999)에 의해 제시된 방법으로 에탄올(C_2H_5OH)을 환원제로 이용하는 방법을 이용하였다. 과망간산 용액 150 mL (시그마-알드리치社の $KMnO_4$, 0.32 M)에 0.38 mol의 KOH (시그마-알드리치社)를 첨가한 50 mL의 에탄올을 넣어서 30분간 저어 주었다. 이 때 전체 용액의 부피는 250 mL가 되도록 증류수를 넣어준다. 본 연구에서 사용된 증류수는 제어 조건 이외의 영향을 최소화하기 위해 배경 전해질의 이온세기를 적용하지 않았으며 초순수($I = 0, > 18.3 \text{ m}\Omega$)를 이용하였다. 그 후 10일과 20일에서 다양한 온도 조건에서 에이징하였다. 기존 연구에서 10일간 에이징하면 약 90%의 결정이 완성된다는 것을 참고하여 주로 10일에서 다양한 온도 조건을 적용하였다(Luo and Suib, 1997; Luo *et al.*, 1998). 반응이 진행될수록 보라색의 과망간산 용액은 초록색이 되었다가 환원이 될수록 진회색의 침전물이 생성된다. 반응이 끝난 후 증류수를 이용하여 불순물을 제거하고 60°C에서 24시간 건조시킨다.

X-선회절(XRD)분석

합성된 버네사이트의 광물학적 특성을 규명하기 위하여 X-선회절법(X-ray diffraction, XRD)을 이용하였다. 합성된 버네사이트를 분말(powder) 형태로 만든 후 X-선회절분석을 Rigaku 社の D/MAX-2500V/PC를 이용하여 Cu-K α 광원으로 수행하였으며, 분석조건은 2 theta 10~60°의 범위에서 스캔속도(scan speed)는 1°/min, 스텝 사이즈(step size)는 0.01°으로 측정하였다.

주사전자현미경(FESEM) 분석

주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM)은 고체 상태에서 미세조직과 형상을 관찰하는데 가장 보편적으로 사용되는 분석기기로서 합성된 버네사이트의 형상(morpholo-

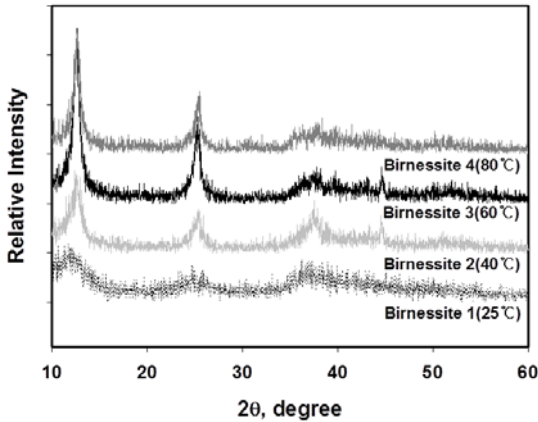


Fig. 1. XRD patterns for the synthesized birnessites. Note that birnessites synthesized at different temperatures show different XRD peak intensities, indicating that their crystallinity is different.

gy)을 비교·분석하기 위해 사용하였다. 분석을 위해 합성된 버네사이트를 증류수에 넣어 분산시킨 후 FESEM 전용 홀더에 탄소 테이트를 이용하여 고정시키고 백금도금을 하여 관찰하였다.

BET 비표면적 분석

BET (Brunauer-Emmett-Teller) 비표면 측정방법은 물리·화학적 흡착 현상을 이용하여 시료의 소재에 상관없이 고체 시료가 지니고 있는 비표면적을 측정하는 방법으로 분말 표면에 N₂ 기체를 흡착시켜 그 흡착된 기체의 양을 측정하여 BET 식으로 계산하며 표면적을 구한다. 합성한 버네사이트의 비표면적을 측정하는 것은 버네사이트의 표면 반응성을 확인하기 위한 기초자료로 이용되며, 또한 결정성과 비표면적과의 상관성을 연구하였다.

고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 분석

고해상도 투과전자현미경(high resolution transmitting electron microscope, HR-TEM)을 이용하여 합성한 버네사이트의 미세구조를 알아보려 하였다. 이를 위해 합성된 버네사이트를 증류수에 미량 넣어 분산시켜 구리 그리드에서 건조하여 관찰하였다. 사용된 투과전자현미경은 한국기초과학지원연구원 서울센터의 장비를 활용하였다.

Table 1. Synthesis conditions for birnessite samples in this study

Sample	Temperature (°C)	Time (day)
Birnessite 1	R.T.	10
Birnessite 2	40	10
Birnessite 3	60	10
Birnessite 4	80	10
Birnessite 5	60	20

* R.T.: Room Temperature

연구결과 및 토의

합성 버네사이트 특성

본 연구에서 사용한 버네사이트의 합성 조건을 그림 1에 정리하였다. 또한 합성된 버네사이트의 에이징 온도에 따른 X-선회절분석 결과를 그림 1에 도시하였다. 분석 결과를 보면, 주요 피크는 기존의 연구에서 밝혀진 버네사이트의 피크(7.0, 3.4 Å)로 합성된 물질이 버네사이트임을 나타내고 있다(Ma *et al.*, 1999). 본 연구에서 온도가 제일 낮은 25°C에서 합성된 버네사이트의 피크는 매우 넓은 폭을 지니고 있어 거의 버네사이트 고유의 결정을 지니지 않고 있다고 해석된다. 이는 낮은 온도에서는 버네사이트가 제대로 합성되지 않음을 시사하고 있고 또한 합성된 버네사이트의 결정성이 매우 낮음을 나타내고 있다. 합성 조건의 온도가 60°C까지 증가하면 합성된 버네사이트의 XRD 피크의 강도가 높아지고 폭이 감소하는 경향이 나타나고 있으며 이는 이들 합성된 버네사이트의 결정성이 증가하는 것으로 판단된다. 하지만 합성 조건의 온도가 60°C를 넘어서면 다시 강도가 낮아지는 것으로 나타났으며 이는 일정 온도를 넘어서면 결정성이 다시 감소되는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 일반적으로 합성 시 온도가 증가할수록 합성된 결정의 결정도가 증가하는 경향과 달리 버네사이트의 경우는 합성 시 필요한 온도와 결정성은 정비례적인 관계를 나타내고 있지 않으며 최대 결정성을 보이는 온도 값이 존재한다는 것을 지지한다.

합성 온도와 시간에 따른 BET 비표면적 결과를 그림 2에 정리하였다. 80°C에서 합성한 버네사이트의 비표면 측정 결과 89.7 m²/g으로 60°C에서 합성한 버네사이트의 비표면적 39.4 m²/g보다 약

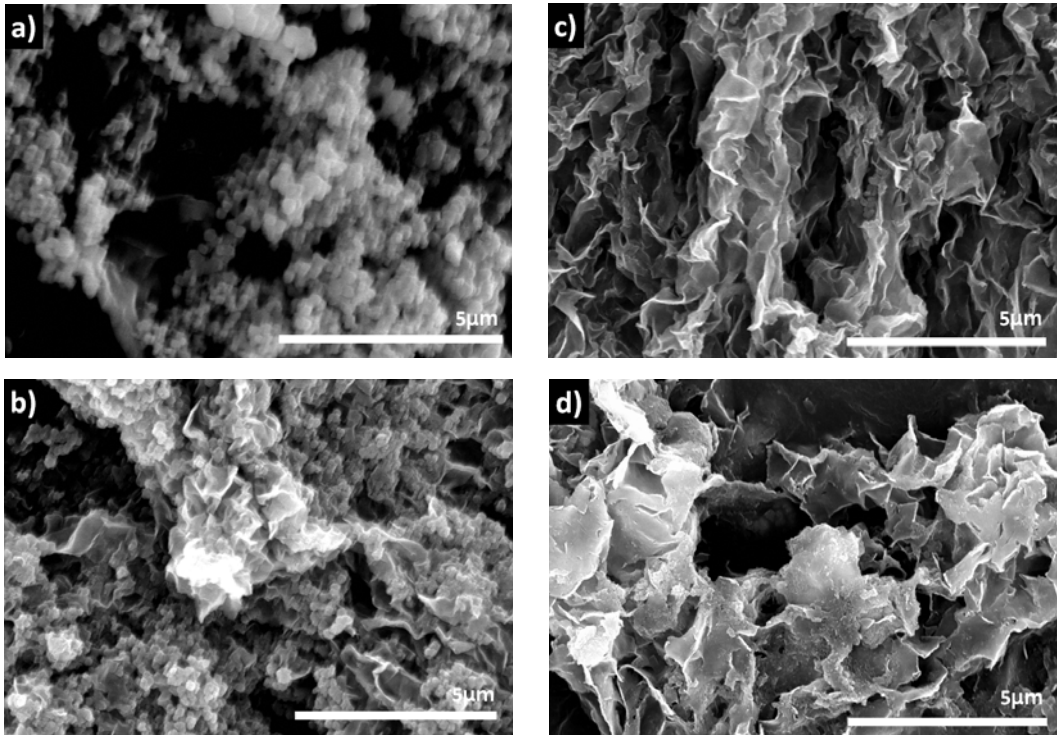


Fig. 2. SEM images for the synthesized birnessite at temperature of (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C, and (d) 80°C.

2.3배 크다. 이러한 결과는 80°C에서 합성한 버네사이트의 결정의 입도가 60°C에서 합성된 버네사이트의 입도보다 작다는 것을 나타낸다. 뿐만 아니라, 총 합성 시간에 따른 비표면적 값의 차이는 20일 동안 에이징한 경우 30.6 m²/g으로 10일 동안 에이징한 경우와의 차이가 매우 작기 때문에 합성 시간(에이징 시간)과 비표면적 사이의 연관성은 크지 않는 것으로 나타났다.

합성 버네사이트의 형상 비교

합성 온도에 따른 버네사이트의 형상(morphology)과 입도 차이를 비교하고자 하였다. 25°C에서 합성된 버네사이트에서는 버네사이트 고유의 형상인 판상 형태가 보이지 않으며 3~500 nm 크기의 구형을 지니고 있어(그림 2a) 비정질의 망간산화물로 나타났다. 이는 앞서 언급한 XRD 결과와 매우 잘 일치하고 있다. 따라서 온도가 25°C에서는 결정질 형태의 버네사이트가 만들어지지 않는다는 것을 나타내고 있으며, 이는 흔히 자연계에서 버네사이트가 비정질형태로 나타나고 있다는 것과 잘 일치

한다. 온도가 증가해 40°C에서 합성한 버네사이트의 경우 구형의 비정질 버네사이트의 수가 감소하고 판상의 버네사이트의 수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 60°C에서 합성한 버네사이트의 경우 구형의 비정질 버네사이트가 나타나지 않으며 판상의 버네사이트만 나타났다. 하지만 온도가 80°C에서 합성한 버네사이트는 표면에 다공구조(그림 2d)를 보였으나 60°C에서 합성한 버네사이트와 판의 크기와 수는 매우 비슷한 것으로 관찰되었다. 이러한 관찰은 BET 비표면적 결과에서 유추한 결과, 보편적으로 BET 비표면적이 증가함에 따라 입도가 감소하는 경향을 띠는 것과 달리, 표면에 나타난 다공구조에 의해 80°C에서 합성된 버네사이트의 BET 비표면적이 60°C에서 합성된 버네사이트보다 큰 값을 나타내는 것으로 판단한다.

고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)으로 관찰한 버네사이트는 SEM과 마찬가지로 온도 변화에 따른 형상의 차이를 보인다. 25°C에서 합성된 버네사이트는 SEM 분석 결과와 마찬가지로 구형의 비정질 형태를 지니고 있으며, 버네사이트 간 응집이 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 따라서 HR-TEM

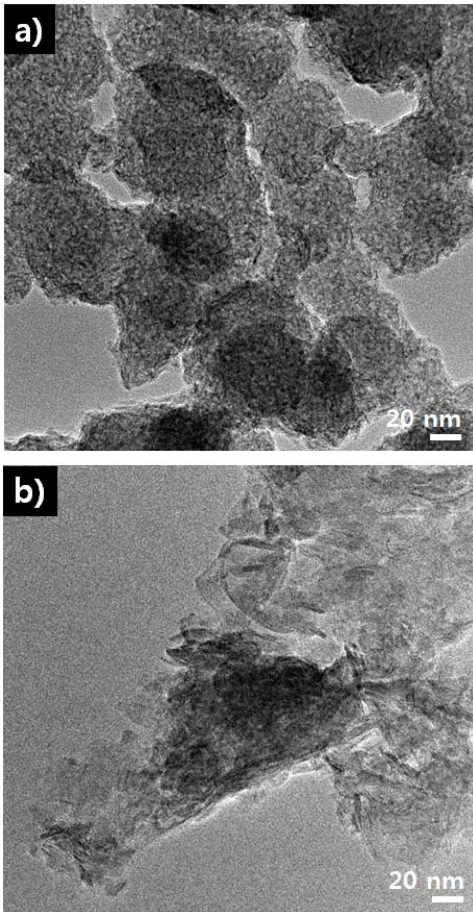


Fig. 3. HR-TEM images for the synthesized birnessite at temperature of (a) 25°C and (b) 80°C.

분석 결과, 결정들이 비교적 고르게 분포되어져 있다(그림 3a). 반면 60°C에서 합성된 버네사이트는 25°C에서 합성된 버네사이트와 달리 판상의 버네사이트가 응집되어 있는 것으로 나타났다(그림 3b). 뿐만 아니라 25°C에서 합성된 버네사이트의 경우 결정 구조가 거의 보이지 않는 반면, 60°C에서 합성된 버네사이트는 결정을 보이고 있어 앞서 언급한 다른 분석 결과들과 잘 일치한다.

결 론

다양한 온도 조건에서 합성한 버네사이트의 특성을 규명하기 위한 연구 결과, 합성 온도 조건과 버네사이트의 특성 사이에는 큰 연관성을 지니고

Table 2. Specific surface area of the synthesized birnessite in this study

Temperature (°C)	Aging time (day)	Specific surface area (m ² /g)
60	10	39.4
80	10	89.7
60	20	30.6

있는 것을 확인할 수 있었다. 특히 합성 온도 조건에 따라 버네사이트의 결정성과 형상에 큰 차이를 나타나고 있으며, 60°C에서 합성한 버네사이트가 결정성이 가장 크고 버네사이트 고유의 판상구조를 지니고 있는 것이 관찰되었다. 하지만 60°C 온도를 전후로는 결정성이 감소하고 형상의 차이가 많이 나타난다. 이는 버네사이트가 합성되는 조건에서 온도는 큰 영향인자이며 결정성이 최대가 되는 온도 값이 존재함을 지시한다. 이는 버네사이트가 합성되는 반응에서 알칼리 용액이 만들어지는 과정은 발열반응이기 때문에 합성 온도가 일정 온도를 넘으면 충분한 반응 물질이 반응 용액 내에 존재하지 않게 된다. 이에 따라 망간의 환원정도가 달라 버네사이트의 산화수가 다를 것으로 사료되며 합성 온도가 증가함에 따라 결정화가 감소되는 것으로 사료된다. 이와 반대로 합성 온도가 낮은 경우(25°C와 40°C)에서는 버네사이트 고유의 판상구조가 보이지 않는 것으로 보아 결정화 초기 단계로 판단된다.

버네사이트가 합성되는 온도에 따라 망간의 산화수가 다르다면 표면의 반응성 또한 다르게 나타나므로, 표면의 반응성을 규명하기 위해서 추가적인 흡착 실험이 필요할 것으로 보이며, 향후 X-선 광전자분광법(XPS)와 같은 원자의 조성과 전자의 결합상태 등을 알 수 있는 추가적인 분석이 필요할 것으로 보인다.

사 사

본 논문은 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(No. 2011-0010785).

참고문헌

Burns, R.G. and Burns, V.M. (1977) The mineralogy

- and crystal chemistry of deep-sea manganese nodules, a polymetallic resource of the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A)*, 286, 283-301.
- Burns, V.M. and Burns, R.G. (1978) Post-depositional metal enrichment processes inside manganese nodules from the North Equatorial Pacific Ocean, *Earth & Planetary Science Letters*, 39, 341-348.
- Chorover, J. and Amistadi, M.K. (2001) Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 95-109.
- Chunkhrov, F.K. and Gorshkov, A.I. (1981) Iron and manganese oxide minerals in soils, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 72, 195-200.
- Feng X.H., Zhai L.M., Tan, W.H., Liu, F., and He, J.Z. (2007) Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals, *Environmental Pollution*, 147, 366-373.
- Gaillot, A., Lanson, B., and Drits V.A. (2005) Structure of birnessite obtained from decomposition of permanganate under soft hydrothermal conditions. 1. Chemical and structural evolution as a function of temperature, *Chemistry of Materials*, 17, 2959-2975.
- Glover, E.D. (1977) Characterization of a marine birnessite, *American Mineralogist*, 62, 278-285.
- Luo, J. and Suib, S.L. (1997) Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessite, *The Journal of Physical Chemistry*, 101, 10403-10413.
- Luo, J., Huang, A., Park, S.H., Suib, S.L., and O'Young C. (1998) Crystallization of sodium-birnessite and accompanied phase transformation, *Chemistry of Materials*, 10, 1561-1568.
- Ma, Y., Luo, J., and Suib, S.L. (1999) Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: Effect of synthesis parameters on the formation of birnessite, *Chemistry of Materials*, 11, 1972-1979.
- Manceau, A., Drits, V. A., Silvester, E. J., Bartoli, C., and Lanson, B. (1997) Structural mechanism of Co^{2+} oxidation by the phyllo-manganate busserite, *American Mineralogist*, 82, 1150-1175.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazemann, J.-L., Chateigner, D., and Lambie, G.M. (2000) Chemical forms of trace metals in soils by XAFS spectroscopy. I. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils, *American Journal of Science*, 300, 289-343.
- McKenzie. R.M. (1971) The Synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese, *Mineralogical Magazine*, 38, 493-502.
- Silverster, E., Manceau, A., and Drits, V.A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy, *American Mineralogist*, 82, 962-978.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface and particle-water interface in natural systems*, Wiley, New York., 428 p.
- Taylor, R.M., McKenzie, R.M., and Norrish, K. (1964) The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils, *Australian Journal of Soil Research*, 2, 235-248.
- Wang, M.C. and Huang, P.M. (1992) Significance of Mn(IV) oxide in the abiotic ring cleavage of pyrogallol in natural environments, *Science of the Total Environment*, 11, 147-157.

접수일(2013년 6월 3일), 수정일(1차 : 2013년 6월 22일),
 게재확정일(2013년 6월 24일), 책임편집위원 : 유재영