

n-Alkylammonium 유도체를 이용한 국산 Montmorillonite의 특성 연구

김 환* · 김영도 · 신건철
*서울대학교 무기재료공학과
강원대학교 재료공학과
(1985년 7월 30일 접수)

Characterization of Korean Montmorillonite by *n*-Alkylammonium Derivatives

Hwan Kim*, Young-Do Kim and Kun-Chul Shin

¹Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul Nat. Univ.
Dept. of Material Eng., Kang Weon Nat. Univ.

(Received 30 July, 1985)

ABSTRACT

Korean montmorillonite from Youngil district was characterized by Alkylammonium derivatives. This method was very sensitive to the basal plane spacing d and the charge in the layer charge.

The results include the values of average layer charge, charge distribution, equivalent area, interlayer cationic exchange capacity (C. E. C.) and total C. E. C.

1. 서 론

Montmorillonite의 특성을 연구하는 데는 layer charge (=cation density, number of interlayer cations per $(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ unit. ξ)가 매우 중요하다. 그 값은 산지에 따라서 일정한 범위 ($\xi=0.25-0.5$)¹⁾ 내에서 변화할 것이며 이러한 현상은 지질학의 Genesis와 밀접하게 연유되어 있다. 이 값은 어떤 특정 산지의 montmorillonite의 특성을 규정지어 줄 뿐만 아니라 이 자원을 활용시 chemical activity를 여러 측면에서 예견할 수 있게 하며 나타난 제 현상에 대하여 이론적으로 징검적인 설명을 가능하게 한다. 또한 이 값의 측정방법에 따라서는 equivalent area(Ae), cation exchange capacity (C. E. C.)를 산출할 수 있을 뿐만 아니라, 전하밀도분포(charge distribution)까지도 산출해낼 수 있다. Layer charge 추량에 대하여는 montmorillonite의 silicate interlayer 사이에서의 alkyl chain의 거동에 관한 연구와 더불어 지난 30여년 많은 연구^{2)~7)}가 수행되어 보고되었는데 그 연구 결과를 종합하면 다음 3가지 방법

으로 요약된다.

1. Chemical analysis and C. E. C. 2. Alkylammonium method 3. Alkylammonium+Alcohol method

위 세가지의 방법은 서로 장단점을 가진다. 즉 1.의 방법은 습식화학의 분석 과정을 거쳐야 하므로 시간적인 낭비가 많음에도 불구하고 정확도는 10% 밖에 안되며 mixed-layer mineral이나 경계되지 않은 점토에 대하여는 응용할 수 없는 단점⁸⁾이 있다. 한편 3.의 방법은 시간이 극히 절약되는 실험상의 장점을 가지나, 이 역시 정확도는 $\pm 10\%$ 이며 mixed-layer mineral에는 사용하지 못하는 단점⁹⁾이 있다. 2.의 방법은 3.의 방법 보다는 시간이 더 걸리지만 훨씬 정확한 실험치를 얻을 수 있는 점과 특히 불균일한 충전하 분포의 시료에서 그 전하밀도분포도까지 산출할 수 있는 장점이 있다. 코로 본 연구에서는 2.의 방법을 택하여 현재까지 알려진 국내 유일의 montmorillonite 산출지인 영일지구 montmorillonite를 대상으로 layer charge, equivalent area, C. E. C., cation density distribution 등의 특성을 연구하여 국산 montmorillonite를 보다 기술집약

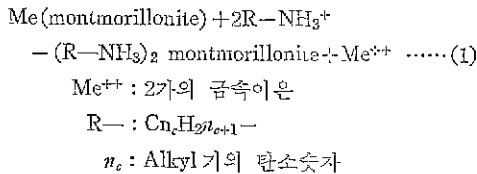
적이며 부가치가 높은 용도 활용의 이론적인 기초 자료로 사용코져 한다.

2. 실험

2.1 시료

국산 질토는 현재까지 보고된 바르른 제 3기층의 용회암질 암석을 모암으로 생성된 영일지구 montmorillonite가 자원으로써 경제성이 있는 유일한 광상이다.^{10~12} 고로 본 연구에서는 이 지역 내의 갈평동에서 서로 다른 5개 시료를 취하여 각각을 원심 분리기를 사용 석영단 제거 시키고 출발 시료로 삼았다. 이 천연 montmorillonite는 interlayer cation으로서 주로 Ca^{2+} 를 함유하고 있는 montmorillonite로 보고 되고 있다.

2.2 Montmorillonite의 *n*-Alkylammonium 유도체 출발 시료의 *n*-Alkylammonium 유도체는 다음식(1)의 양이온 교환반응에 의하여 만들어 졌다.



잘 분쇄된 시료 100mg을 3ml의 *n*-alkylammonium chloride 용액과 ($n_c=6, 7, 8, 9$ 일 경우 2ml,) 65°C에서 2일간 반응 시켰다. 이때 사용된 *n*-alkylammonium chloride 용액들은 $n_c=6, 7, \dots, 15, 16$ 이며 농도는 2N($n_c=6, 7$), 0.5N($n_c=8-10$), 0.1N($n_c=11-16$)이다. 사용된 시약은 일제 Tokyo Kasei 1급 이었다. 반응후 여분의 여액들을 다루어서 버린 다음 같은 분량의 세 용액으로서 한번더 2일간 반응 시켰다. 그후 에탄올과 에탄올+증류수 혼합용액으로 여분의 chloride ion과 amino을 완전 세척하고 공기 중에 건조한 후 분쇄 10^{-2} Torr, 65°C에서 건조된 시료들을 $\phi=0.5\text{mm}$ capillary에 넣어 봉한 후 Debye-Scherrer powder camera ($\phi=114\text{mm}$)의 X-선 촬영 시료로 삼았다.

2.3 실험 방법

Layer charge의 확정을 위하여는 alkylammonium method¹²를 사용 하였는데 그 개요는 시료의 *n*-alkylammonium 유도체 각각의 층간거리(d_L)를 X-ray로 측정하면 (00 l) reflection 중 d_{001} , d_{002} , d_{003} 으로부터 계산된 d_L 값이 일관적으로 일치 하는데 (integral), 값이 커짐에 따라 서로 일치하지 않는(non-integral) alkyl-

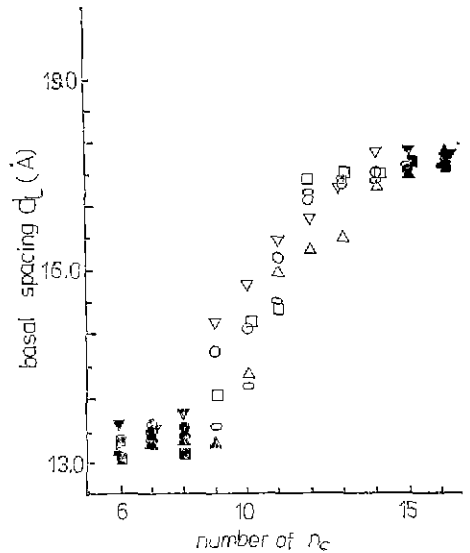


Fig. 1. Basal plane spacing (d_L) of the alkylammonium derivatives of Youngil montmorillonites, (open symbol; non-integral, close symbol; integral) Different symbols indicate 5 different samples selected in the same area Kal Pyoung-Dong.

ammonium 유도체가 있다. 이때의 n_c 보다 큰 유도체의 d_L 값도 non-integral 한 현상을 보인다. 이 현상으로부터 d_L 값과 ξ 의 관계를 규명한 식을 이용 상한 ξ 값과 하한 ξ 값을 구할 수 있고 또 이들로 꾸미 평균 ξ 도 구할 수 있다. d_L 의 측정을 위하여 사용된 X-선 회절장치는 philip 사의 Model No. pw1710이며 측정 조건은 $\text{CuK}\alpha$ (Ni-filter), time const. 1sec, scanning speed 3°/min. counting range 1×10^5 cps였다. C. E. C., equivalent area, cation density distribution 등의 특성은 전부 계산에 의하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

영일 montmorillonite의 *n*-alkylammonium basal spacing(d_L)을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다(00 l) reflection의 non-integral series가 대개 $n_c=9$ 에서 시작되어 $n_c=14$ 에서 끝나며 $n_c=15$ 에서 다시 integral이 됨을 알 수 있다. 이러한 non-integral 한 현상은 montmorillonite의 silicate 층 사이의 층전하가 불균일하게 분포되어 있음에 기인하며^{5), 13~16} 구조상 alkylammonium ion이 Fig. 2에 도시된 바와 같이 monolayer에서 bilayer로의 전이 도중임을 뜻한다. monolayer 구조일 경우 *n*-alkylammonium montmorillonite는

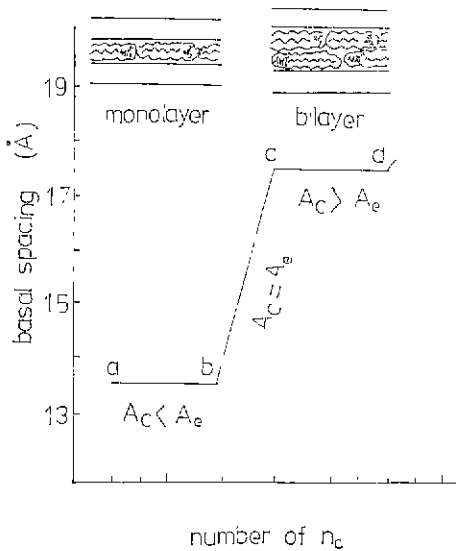


Fig. 2. Schematic diagram of transition(mono-/bilayer) of *n*-alkylammonium-montmorillonite and relation between A_c and A_e in transition(after Weiss et al.)

$d_L=13.6\text{\AA}$ 이며 bilayer 인 경우 $d_L=17.6\sim 17.7\text{\AA}$ ¹²⁾¹⁷⁾이다. Alkylammonium method⁶⁾ 이론에 의하면 평평하게 monolayer로 누워있던 한개의 alkylammonium 이 필요로 하는 면적(A_c)이 증가함에 따라 equivalent area(A_e)보다 커져서 bilayer로 전이한다. 이때 equivalent area는

$$A_e = a_0 b_0 / 2\xi \quad \dots\dots\dots (2)$$

$a_0 b_0$: unit cell dimension of the montmorillonite(=2(Si, Al)₄O₁₀ units)

이며 montmorillonite의 경우 $a_0 b_0 \approx 46.5\text{\AA}^2$ 이므로 $A_e = 23.3/\xi$ 이다. 한편

$$A_c = 1.26 \times 4.5 \times n_c + 14(\text{\AA}^2) \quad \dots\dots\dots (3)$$

로 쓸 수 있는데 그 이유는 alkylammonium ion의 silicate 층 사이에서의 배합과 층간에 관한 연구들³⁾⁹⁾에서 밝힌 바 있다. Fig. 2의 b-c 구간은 (00 l) reflection series가 non-integral 한 구간으로서 이 구간에서 $A_c = A_e$ 이다. 이 관계로부터

$$\xi = \frac{23.3}{5.67 \cdot n_c(b) + 14} \quad \dots\dots\dots (4)$$

을 얻을 수 있고 이는 ξ 가 정수이므로 다음과 같은 범위내에 있다.

$$\frac{23.3}{5.67n_c(b)+14} < \xi < \frac{23.3}{5.67n_c(b)+14} \dots (5)$$

monolayer의 상한 n_c 값 즉, 절 b에 대하여 식(4)과 식(5)를 적용하면 상한전하밀도(ξ_u)를 구할 수 있다. 그러나 실제 본 실험에 사용한 시료는 입자가 머털이며 이러한 입도가 비교적 작은 입자에 대하여는 다른 연구^{6),7),18)}에서 언급되었듯이 silicate interlayer 아닌 edge에 많이온 교환반응을 통하여 결합된 alkylammonium ion이 많으며 이것은 식(4,5)에 관여되어 있는 $A_e = A_c$ 에 무관하여 이들의 영향을 고려한다면 Lagaly & Weiss¹⁷⁾가 제시하는 약 5~6% 높은 값들로 ξ 를 확정 시킬이 타당할 것이다. 고로 sample의 layer charge는 이 입도의 영향을 고려한 Table 1의 상한 $\xi_u=0.40$, 하한 $\xi_L=0.25$ 범위가 타당하다고 본다.

같은 방법으로 구한 다른 sample들의 layer charge의 범위를 Table 2에 모았다.

sample 들은 Fig. 1에서 본수 있듯이 대부분 유사한

Table 1 Relations between Chain Length n_c and Interlayer Cation Density ξ for Small Particle Sizes.

n_c	Interlayer cation density
6	0.50
7	0.44
8	0.40
9	0.37
10	0.34
11	0.32
12	0.29
13	0.28
14	0.26
15	0.25
16	0.235

Table 2. Layer Charge of Samples

sample No.	ξ_u	ξ_L
1	0.40	0.25
2	0.37	0.25
3	0.40	0.25
4	0.40	0.25
5	0.40	0.235

ξ_u =upper limit

ξ_L =lower limit

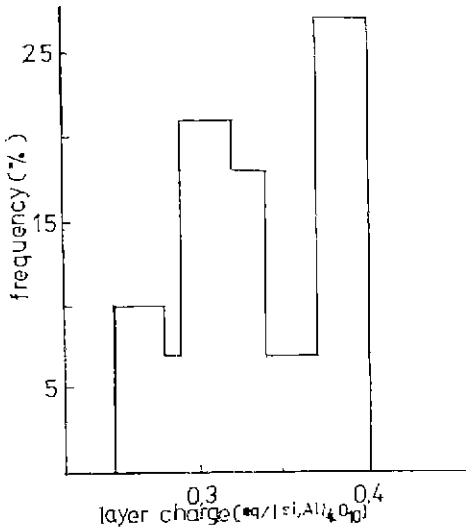


Fig. 3. Layer charge distribution of Youngil montmorillonite

형질의 n_c 에 따른 basal spacing curve를 가지며 단지 basal spacing (d_L) 값만 약간의 차이를 낼 뿐이다. 고로 본 실험에서 행한 Sample 중 대표적으로 sample 3을 택하여 non-integral series의 보다 세밀한 분석을 하였다. d_{001} series가 non-integral하다는 것은 바로 alkylammonium chain의 monolayer로 부터 bilayer로의 전이에서 불균일한 층간 양이온 밀도로 인하여 서로 상이한 basal spacing의 layer를 가졌을 뜻한다. 이들의 밀도분포는 McEwan et al¹⁹⁾이 제시한 바와 같이 non-integral Series의 d_{001} 값으로서 서로 상이한 전하 범위에 나타나는 전하의 밀도수를 백분비로 나타낼 수 있다. 즉 이 방법을 환원하면 monolayer의 basal spacing $d_{001}=13.6\text{\AA}$ 을 0%, bilayer $d_{001}=17.6\text{\AA}$ 을 100%로 하여 이 범위내에서 bilayer의 portion을 계산할 수 있게 한다는 뜻이며 특별한 경우에는 Tettenhorst & Grim²⁰⁾, Stul & Motier¹⁸⁾와 Reynolds & Hower²¹⁾등이 개발한 computer program에 의하여 계산된다.

본 연구에서는 단지 McEwan method¹⁹⁾에 의하여 간략하게 층전하밀도분포를 구하였고 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

또 이러한 층전하밀도 분포도도 부터 이 사료의 평균 layer charge (ξ)를 계산할 수 있으며 그 값은 0.32 cq/(Si, Al)₄O₁₀이다. 일단 ξ 값만 구해지면 이틀 이용 특성을 규정하기에 필요한 여러 값을 구할 수 있다. Equivalent area (Ae)는 식(2)에 의하여 72.8Å²로 구해

지며 C. E. C (cation exchange capacity) 또한 평균층간 전하밀도(ξ)로 부터 다음식(6)에 의하여 계산된다.

$$\text{interlayer C. E. C.} = 100 \times \xi / 360 (\text{meq/g}) \text{ or } 278 \times \xi (\text{meq/100g}) \dots \dots \dots (6)$$

그 값은 88.9meq/100g이다.

이 값은 순전히 silicate 층 사이 cation에 관한 값으로 보통 분석실험에 의하여 측정되는 total C. E. C.와는 약 20% 차이가²²⁾ 있다. Total C. E. C.는 silicate 결정 모서리면에 존재하는 음전하에 의하여 행해지는²³⁾ cation exchange도 포함한 값이므로 interlayer C. E. C. 보다는 20% 높은 값인 111meq/100g로 추정된다.

4. 결 론

국산 점토 자원층 경제성이 있고 앞으로 다방면에 활용이 기대되는 유일한 montmorillonite 광산인 영일지구 시료의 특성을 보다 세로운 관점에서 그 특성을 조사 연구 하였다. 이를 위하여 montmorillonite의 alkylammonium 유도체로부터 layer charge (=cation density)를 확정하였는데 그 값은 0.10~0.25cq/(Si, Al)₄O₁₀ 범위에 불균일하게 분포되어 있고 특히 0.40~0.37과 0.32~0.29의 범위에 상대적으로 많이 분포되어 있으며 그 평균 층간 밀도치는 0.32cq/(Si, Al)₄O₁₀이었다, 또한 평균밀도로 부터 구한 equivalent area는 72.8Å²이며 interlayer C. E. C.는 88.9meq/100g, total C. E. C.는 약 111 meq/100g이다.

본 인구는 1984년도 산학협동재단 연구비로 수행된 것으로 당재단에 감사드립니다.

REFERENCES

- 1) A. Weiss, "Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie", 3. Auflage, 17, 583-597(1966)
- 2) J. W. Jordan, "Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids", *J. phys. Colloid Chem.*, 53, 294~306(1949)
- 3) G. W. Brindley & R. W. Hofmann, "Orientation and packing of aliphatic chain molecules on montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, 9, 246~256(1962)
- 4) G. Lagaly & A. Weiss, "Determination of the layer charge in mica-type layer silicates", *Proc. Intern. Clay. Conf.*, Tokyo, 61~80(1969)
- 5) G. Lagaly & A. Weiss, "Anordnung und Orientierung Kationischer Tenside auf Silicatoberflächen,

- Teil III Paraffinähnliche Strukturen bei *n*-Alkylammonium Schichtsilicaten mit mittlerer Schichtladung (Vermiculite)", *ibid.*, 253, 485~493(1970)
- 6) G. Lagaly & A. Weiss, "Anordnung und Orientierung Kationischer Tenside auf Silicatoberflächen, Teil IV Anordnung von *n*-Alkylammoniumionen bei niedrig geladener Schichtsilicaten", *Kolloid Z. Z. polymere*, 243, 48~55(1971)
- 7) G. Lagaly & A. Weiss, "The layer charge of smectitic layer silicates", *Proc. Intern. Clay. Conf. Mexico City*, 157~172(1976)
- 8) Kanehara, "Geological study of Northern Yeongil Kun, N. Kyeongsang Province", *Korea. J. Geol. Geogr.*, 43, 73~103(1936).
- 9) B.G. Kim, "A Study on the Neogene Tertiary deposits in Korea", *J. Geol. Soc. Korea*, 6, 77~96(1970)
- 10) K. Huzioka, "The Tertiary floras of Korea", *J. Mining college of Akida Univ.*, 5, 1~83 (1972)
- 11) B.G. Kim, C.H. Cheong & S.J. Kim, "Stratigraphical studies on the lignite beds in Yeongil area", *J. Geol. Soc. Korea*, 11, 240~252(1975)
- 12) G. Lagaly, M. Fernandez-Gonzalez & A. Weiss, "Problems in layer-charge determination of montmorillonites," *Clay Miner.*, 11, 173~187(1976)
- 13) J.L. Mcatee, "Heterogeneity in montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, 279~288, 303(1958)
- 14) R. Tetteng orst & W.D. Johns, "Interstratification in montmorillonite". *Clays and Clay Minerals*, 13th Natn. Conf., 85(1966)
- 15) E.C. Jonas & H.E. Roberson, "Structural charge density as indicated by montmorillonite hydration". *Clays and Clay Minerals*, 13th Natn. Conf., 223(1966)
- 16) D.M. Clemrntz & M.M. Mortland, "Properties of reduced charge montmorillonite : tetra-alkylammonium ion exchange forms", *Clays and Clay Minerals*, 22, 223(1974).
- 17) G. Lagaly. "Characterization of clays by organic compounds", *Clay Miner.*, 16, 1~21(1981)
- 18) M.S. Stul & W.J. Mortier, "The heterogeneity of the charge density in montmorillonites", *Clays and Clay Minerals*, 22, 391~396(1974)
- 19) D.M.C. MacEwan. A. Ruiz Amil & G. Brown, "Interstratified clay minerals", *The X-ray Identification and Crystal structures of Clay Minerals*, Mineral Society, London(1961)
- 20) R. Tettenhorst & R.E. Grim, "Interstratified Clays, I and II", *Amer. Miner.*, 60, 49~59, 60~65(1975)
- 21) R.C. Reynolds & J. Hower, "The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites", *Clays and Clay Minerals*, 18, 25~36(1970)
- 22) Vogt. K. & Köster H.M., "Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten". *Clay Miner.*, 13, 25~43 (1976)
- 23) P. Peigneur, A. Maes & A. Cremers, "Heterogeneity of charge density distribution in montmorillonite as inferred from cobalt adsorption", *Clays and Clay Minerals*, 23, 71~75(1975)