

Decylammonium 이온과 n-Alcanol 분자에 의한 Ca-montmorillonite 의 Intercalation†

최진호·김창은*·형경우*

서울대학교 자연과학대학 화학과

*연세대학교 공과대학 요업공학과

(1983년 8월 4일 접수)

Intercalation of Ca-montmorillonite with Decylammonium Ion and n-Alcanol

Jin-Ho Choy, Chang-Eun Kim* and Kyung-Woo Hyung*

Department of Chemistry, Seoul National University

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received August 4, 1983)

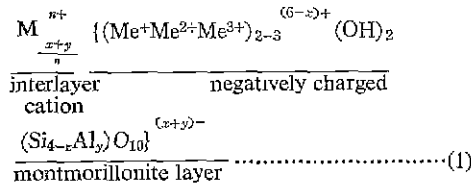
ABSTRACT

The determination of charge density and charge distribution in montmorillonite are discussed. The method is based on cation exchange of the inorganic interlayer cations against decylammonium ion and molecular intercalation of n-alcanol.

The results obtained from Youngil-bentonite show that charge density of 0.37 per unit formula and cation exchange capacity of 102.5 meq./100g.

I. 서 론

일반적으로 mica 형의 층상 실리케이트는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서 (x+y)는 실리케이트의 충전하이다. aluminosilicate(이하 AS로 약기함)의 (SiO₄)⁴⁻ 사면체에 자리하고 있는 Si⁴⁺가 Al³⁺로 일부 치환되거나 또는 팔면체의 Al³⁺가 +2가 또는 +1가 금속 이온으로 일부 치환됨으로써 AS 층에 과잉 음전하가 생성된다. 이 충전하의 전기적 중성화를 위하여 천연에서 +1가(K⁺,

Na⁺, H⁺) 또는 +2가(Mg²⁺, Ca²⁺) 양이온이 AS의 층간 공간내에 국제화되며 이 양이온들은 이온교환반응이 가능하다. 그러므로 이온 교환반응을 이용하여 유기 양이온을 층간양이온으로 갖는 organo-silicate를 합성할 수 있으며 이와 같은 아이디어를 기초로 한 새로운 화합물의 합성 연구가 활발히 진행되고 있다. 1950년대의 George¹⁾와 Mooney²⁾ 이전에도 montmorillonite의 흡착거동에 관한 논문이 상당히 많이 발표되었지만 1960년대에 들어서서 Weiss³⁾와 Brindley⁴⁾에 의해서 더욱 체계화되었으며 새로운 organo-silicate 화합물의 합성과 반응기구^{5,6)}에 관해서 보고되었다.

충전하는 AS의 물리화학적 특성을 지배하며 특히 콜로이드 화학적 성질을 좌우하는 주요 인자가 된다. 그러나 국내 점토에 대해서는 아직도 화학적 방법에 의한 계통적 연구가 부족하며 특히 국내 천연자원의 개발과, 수입에 의존하고 있는 외국산 점토의 국산 대체라는 측면에서 보다 기초적인 기술 집약적 연구가 절

† 은사이신 연세대학교 화공과 홍윤명 교수님의 정년퇴직을 기념하며

실험이 요구된다. 이러한 관점에서 본 연구는 정량적인 화학반응을 통하여 점토의 층간하 또는 층간 양이온 밀도를 측정함으로써 극산 점토의 응용을 위한 기초자료로서 이용하고자 한다.

지금까지 알려진 일반적인 층간하밀도 측정방법은 정확히 화학분석을 하거나 양이온 교환능(C. E. C)을 측정하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법들은 구성 성분이 복잡하거나 불순물이 많을 때에는 정확한 층간하 밀도를 측정할 수 없다. 그러나 교환 가능한 층간 금속 양이온을 분자 체적을 알고 있는 유기 양이온으로 이온교환반응 시킴으로써 organo-aluminosilicate의 합성^{7,8)} 및 이온교환 type의 intercalation mechanism 연구⁹⁾뿐만 아니라 점토의 층간하밀도를 용이하게 측정할 수 있는 방법이 보고되었다.

특히 유기 양이온인 alkylammonium 이온을 층상의 AS 층간에 intercalation 시킨 후 그때의 격자팽창에 의한 층간 거리를 측정함으로써 층간하 밀도를 구하는 alkylammonium 법¹⁰⁾과 이 때에 합성된 alkylammonium 유도체에 다시 분자성 alcohol을 intercalation 시킴으로써 얻어진 alcohol 유도체의 격자팽창에 따른 층간거리로부터 구하는 alcohol 법¹⁰⁾을 제시하였다. 특히 alcohol 법은 실험방법이 비교적 간편하여 시간 낭비가 적고 불순물이 다량 함유된 천연광물에서도 잘 적용되기 때문에 본 연구에서는 alcohol 법을 택하였다.

II. 실험

1. 시료 준비

본 실험에는 영일지역 동해 bentonite 광상의 혈암속에 존재하는 핑크색 시료를 사용하였다. 원료 정제를 위하여 Stokes 법칙에 따라 적합한 조건하에서 침강입도분리하고 원심분리시켜 0.2 μm 이하의 입자를 분별하여 사용하였으며 특히 침강분리시 불순물 및 석영은 선별되어지므로써 분리된 입자는 거의 montmorillonite이다.

입도 분리하여 얻어진 시료의 층간양이온인 Ca⁺, Mg⁺ 이온 등을 C₁₀H₂₁NH₃⁺ 이온으로 교환반응시켜 C₁₀H₂₁NH₃⁺-intercalation 화합물을 합성하기 위해서 다음과 같은 실험을 하였다. 20 ml 물이 시험관에서 위도분리된 시료(AS) 1 g 에 10 ml의 0.1 N-C₁₀NH₃Cl 수용액을 넣어 65°C에서 72시간 반응시켰으며, 그때 C₁₀NH₃Cl 수용액의 pH는 1N-HCl을 적가하므로써 약 6.5로 고정시켰다. 세척한 후 원심분리하여 모액은 버리고 위와 같은 조건하에서 같은 양의 0.1N-C₁₀NH₃Cl을 2회 반복 반응시킴으로써 유기 양이온 교환반응을 완결

시켰다. AS의 표면 또는 층간에 존재하는 excess Cl⁻ 이온과 free amine을 제거하기 위하여 에탄올로 5회 세척하고 다시 에탄올과 증류수 1:1 혼합용액으로 10회 세척하였으며 진공에서 약간 건조한 후 조심스럽게 분쇄하여 10⁻³ Torr의 진공에서 완전히 건조시켰다.

이렇게 얻은 alkylammonium 유도체에 n-alcohol을 excess로 첨가하여 65°C에서 72시간 반응시킴으로써 paraffine형의 구조를 갖는 alcohol 유도체를 얻었다. 이때 alcohol은 decanol(99%), dodecanol(98%), tetradecanol(97%)로서 각각 Aldrich사의 상품으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 또 시료의 interlayer에 존재하는 alcohol의 고온상(high temperature phase)인 rotation isomer 형성을 막기 위해서 0.2°C/min의 속도로 실온까지 서냉시켰다.

2. 실험 장치

X선 회절 장치는 JEOL사 X-ray diffractometer를 사용하였고 그 조건은 다음과 같다. Cu, Kα(Ni filter), scanning speed 1200 mm/hr, counting range 4×10, time constant 4, receiving slit은 측정하려는 2θ-각에 따라 임의로 바꾸어 가면서 사용하였다.

적외선 흡수 스펙트럼은 4000~400 cm⁻¹ 범위로 Perkin Elmer Model 283을 사용하였고 미세 조직관찰을 위해서 임의로 배향시킨 점토 입자를 10⁻⁵ Torr의 고진공하에서 ~600 Å의 두께로 백금 진공증착 시킨 후 S. E. M으로 확인하였으며 열분석은 DuPont사 제품인 DSC 910, TGA Analyser 990, Analyser 1090을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

시료를 수비와 침강 분리하여 얻은 <0.2 μm의 AS를 X-ray 회절 분석한 결과 대기중에서 측정된 시료의 층간거리(d₀₀₁)는 1578 pm이고 65°C에서는 1425 pm, 110°C에서는 1320 pm로써 전형적인 Ca-montmorillonite임을 알았다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 AS의 미세구조는 입자의 측면을 주사하므로써 층상구조임을 확인하였다. 또한 alkylammonium intercalation 화합물에서도 층상구조가 유지되었으므로 intercalation 반응은 topotatic process임을 알 수 있다.

raw sample의 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. DSC curve로부터 흡열 peak의 면적을 지분하므로써 dehydration energy를 구한 결과 65 cal/g이었으며 이에 대한 비교 문헌 data가 거의 없으나 본 연구실에서 측정된 영일만 인접 지역 시료의 열분석 결과¹¹⁾인 45~70 cal/g의 dehydration energy 값과 비교적 잘 일치하



a)



b)

Fig. 1 Scanning electron micrographs of a) fractionated sample $<0.2\mu\text{m}$ b) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3^+$ ion exchanged one.

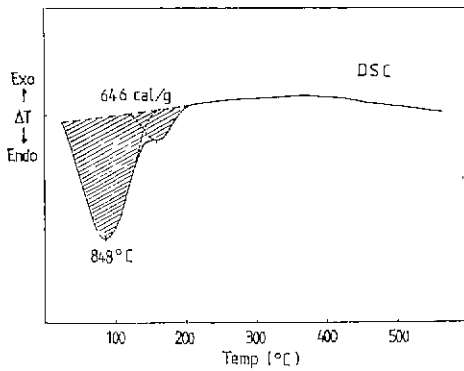


Fig. 2-a DSC curve for bentonite (Yongil) in an atmosphere of nitrogen gas at 1 atm. pressure.

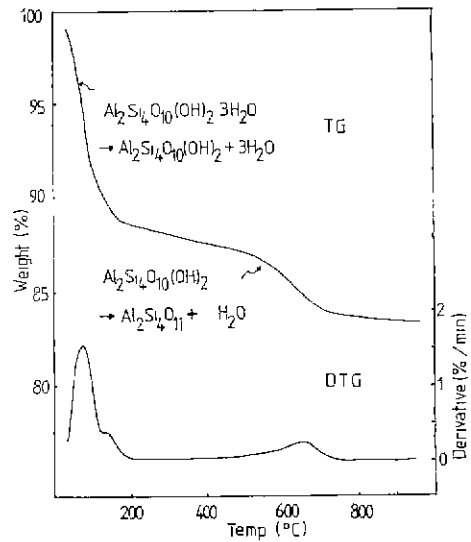


Fig. 2-b Decomposition curves of TG and DTG for bentonite (Yongil) in an atmosphere of nitrogen gas at 1 atm. pressure.

고 있다. T. G. A에서 보면 물리흡착된 층간수는 10.08 %임을 알 수 있었고 특히 열분석 결과로써 본 AS는 탈수반응에서 2 단계의 반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 85°C에서 첫번째 흡열 피크와 150°C에서 shoulder 피크가 특징되었으며 200°C 이하에서 이와같은 탈수 반응은 Ca-montmorillonite의 이중탈수효과(dual dehydration effect)로서 일반적으로 천연 montmorillonite 응회암의 환경에 따라 통상 관측되어 진다¹²⁾.

1. 적외선 분광 분석

raw sample 과 $\text{C}_{10}\text{NH}_3^+$ intercalation 화합물의 IR

spectrum 을 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ frequency 영역에서 측정 하였으며 이를 Fig. 3 에 나타내었다.

대기중에 있던 AS 시료는 층간 양이온에 수화된 물 분자를 함유하고 있으므로 broad 한 3650 cm^{-1} 와 3450 cm^{-1} 에서 OH group의 stretching vibration 이 있고 16

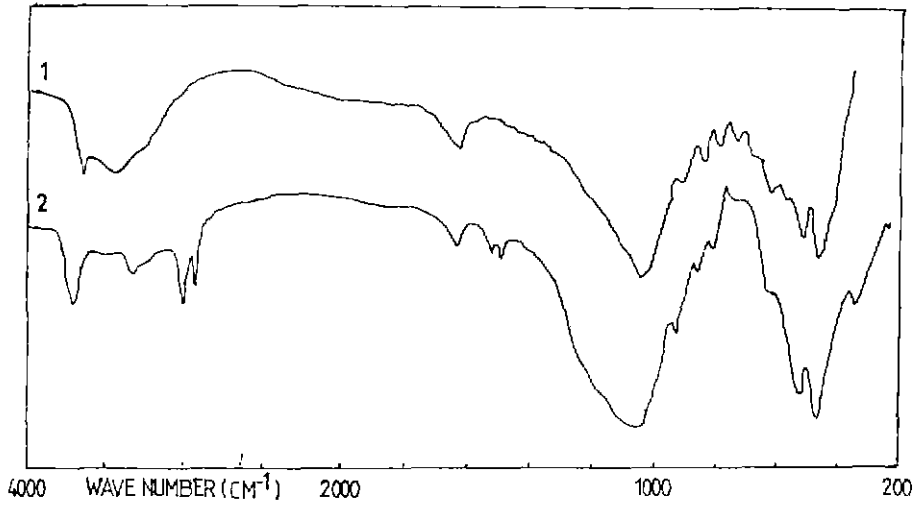


Fig. 3 IR spectra of the sample (1; raw sample stocked in air, 2; $C_{10}NH_3^+AS$)

Table 1 Basal spacings (pm) under specified conditions

$C_{10}-\bar{C}_{10}AS$		Δd_1	$C_{10}-\bar{C}_{12}AS$		Δd_2	$C_{10}-\bar{C}_{14}AS$		Δd_3	layer charge density	C.E.C. (meq/100 g) for divalent cation
A	B		A	B		A	B			
2	3842.8 ± 25	2882.8	2	4214.8 ± 5	3254.8	2	4667.1 ± 5	3737.1	0.378	102.5

A : No. of (001) observed in X. R. D. pattern

B : mean basal spacing

Δd_i : mean basal spacing - distance of c-coordinate in AS (i; 1, 2, 3,)

45 cm^{-1} 에서 H_2O deformation band 가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 $C_{10}NH_3^+AS$ 에 있어서는 3450, 1645 cm^{-1} 에서의 흡수 band 가 없어지고 AS의 hydroxyl group의 ν_{OH} 에 해당하는 3110 cm^{-1} 에서 약간 강한 band 가 나타났다. 이것은 montmorillonite group의 nontronite의 IR spectrum 에서도 3610 cm^{-1} 의 hydroxyl group 진동에 해당하는 흡수 band 가 관측되었으^{13,14)}, 이는 본 연구와 잘 일치하고 있다. 아울러 3220, 1600, 1490 cm^{-1} 에서 나타나는 N-H stretching 과 deformation band^{15,16)}는 AS 층내에 $C_{10}NH_3^+$ 이온이 흡착되어 $C_{10}NH_3^+AS$ 복합체가 합성되었음을 뒷받침해 준다. 특히 이러한 사실들은 합성된 화합물의 층간거리 증가 원인이 $C_{10}NH_3^+$ 이온의 흡착으로 인한 격자팽창임을 확신하게 한다.

2. XRD 에 의한 층간거리로부터 전하밀도 측정

long chain alcohol 로 처리한 $C_{10}NH_3^+AS$ 의 격자팽창은 alcohol 의 alkyl chain length 에 의존된다. alcohol

이 AS의 층간 공간에서 paraffine 형으로 배열되기 때문에 alkyl chain length 즉 탄소원자의 수에 비례하게 된다¹⁰⁾. 그러나 AS의 층전하 밀도와 그 분포에 따라 배열이 약간씩 달라지게 되는데 층전하 밀도가 작으면 alkyl chain의 경사각(tilting angle)이 커져서 alkyl chain length의 증가에 따라 격자간의 basal spacing 도 점차 증가한다. 즉 alcohol intercalate의 basal spacing 과 AS의 층전하 밀도 사이에는 비례관계가 성립하며^{3,10,17)} 이로부터 AS의 층전하 밀도를 계산할 수 있다.

alcohol 에서 탄소원자수가 (n_A)이고 alkylammonium 의 탄소원자수가 (n_B)라고 할 때 만약 $n_A \geq n_B$ 라면 alcohol intercalation 화합물의 basal spacing 은 n_A 에 따라 좌우되며 Table 1 에서와 같이 직선적인 함수 관계를 갖는다. Weiss^{10,17)}는 중량분석을 통하여 $(SiAl)_4O_{10}$ unit 당 흡수된 alkylammonium 양이온과 alcohol 분자의 합은 2.04 ± 0.04 임을 측정하였으며 다음과

같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$n_{\text{ch}_2} = [(x+y)n_B + \{2.0 - (x+y)\}n_A] \text{ for } n_A > n_B \dots (2)$$

$$d = 1.4 \{ (x+y)n_B + \{2.0 - (x+y)\}n_A \} + 9.6 \text{ \AA} \dots (3)$$

으로 쓸 수 있는데 이 식들로부터 alkyl chain의 탄소 원자수를 알고 있는 한계의 alcanol intercalation 화합물의 basal spacing으로부터 충전하 밀도를 구할 수 있다.

그러나 $n_A \ll n_B$ 이거나 $n_A \gg n_B$ 인 경우에는 이 방법은 적당하지 못하다. 왜냐하면 chain length의 큰 차로 인하여 형성된 hole을 alkyl chain의 methyl group이 채우면서 rotation isomer가 생성될 수 있으며 이로 인한 basal spacing 감소는 alkyl chain의 결함구조(defect structure) 또는 킵크형성(kink formation)¹⁸⁾으로 설명되고 있다. 이러한 견지에서 정확한 충전하 밀도를 구하기 위해서는 alcanol과 alkylammonium의 chain length 차가 가급적 적은 화합물을 합성하여 그 basal spacing을 측정하여야 한다. 이러한 이유로 본 연구에서는 decylammonium 유도체에 decanol, dodecanol, tetradecanol을 사용하여 alcanol intercalation complex를 합성하였으며, 한편 hexadecanol 및 octadecanol 유도체의 경우 basal spacing은 실험 조건에 따라 재현성이 없었으며 이론치보다 현저하게 작은 값을 보여주었다.

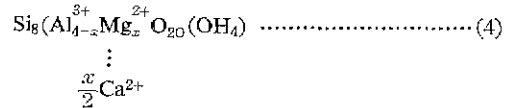
Table 1에서와 같이 각 조건에서의 basal spacing과 앞의 식으로부터 AS의 충전하 밀도를 구한 결과 unit formula 당 -0.37 임을 알았다.

대기중 실온에서의 AS의 basal spacing은 1578 pm이고 65°C에서는 1425 pm, 110°C에서는 1320 pm로서 hydration 정도에 따라 변화되었으며 intercalation 반응에서는 Table 1과 같이 chain length가 큰 alcanol의 intercalation에 의해 (001)-reflection이 저각으로 현저히 shift됨을 알 수 있다. decylammonium intercalate는 65°C, 10^{-3} Torr의 진공하에 건조하였을 때 1458 pm로써 이 값은 decylammonium 이온이 AS 층과 parallel하게 interlayer space에 흡착된 것으로 AS 자체의 층간거리(~ 1000 pm)와 alkylammonium 이온의 van der Waals thickness(450 pm)에 비교적 잘 일치됨으로 alkylammonium ion이 AS 층간 공간내에서 parallel monolayer로 배향되어 있음을 알 수 있다. 그러나 decylammonium 유도체에 alcanol을 반응시킨 경우에는 basal spacing이 급격히 증가하였으며 이는 alcanol이 $C_{10}NH_3^+AS$ 층에 intercalation되어 paraffine형의 구조로 AS 층에 수직인 이중층(perpendicular double layer)을 형성하였다. excess decanol 존재하에서 d-

value는 3830 ± 25 pm, dodecanol에서는 4230 ± 15 pm, tetradecanol에서는 4690 ± 35 pm로 측정되었다.

AS 층간에 monolayer로 배향된 decylammonium 이온은 alcanol intercalation에 의해 paraffine형의 double layer를 형성하며 $n_A = n_B$ 인 경우에는 층간 hole이 존재하지 않는다. 그러나 $n_A > n_B$ 인 경우에는 chain length의 차로 인해 hole이 생성될 수 있으며 n_A 와 n_B 의 차가 큰 경우에는 큰 hole의 생성으로 재현성 있는 basal spacing을 얻을 수 없으므로 측정하려는 전하밀도의 오차한계가 커지게 된다.

한편 AS 충전하의 생성은 이상적인 경우 alumina octahedral 중심 금속 이온인 Al^{3+} 가 Mg^{2+} 로 이질동상치환(isomorphous substitution)되었으며 층간 양이온을 모두 Ca^{2+} 로 취했다고 가정했을 때 AS 단위격자를 다음의 식으로 나타낼 수 있는데 여기에서 양이온 교환능을 계산할 수 있다.



x 는 충전하 밀도이며 x 와 양이온교환능 사이에는 다음 (5)식이 성립되며 여기에서 C. E. C를 구할 수 있다.

$$C. E. C. = x/\text{unit cell wt.} \times 1000 \times 100 \text{ meq./100g} \dots (5)$$

이 식을 이용하여 본 실험에서 사용한 영일 bentonite의 양이온 교환능은 102.5 meq./100g으로 양이온 교환능이 큰 montmorillonite임을 알았다.

IV. 결 론

2:1 type 층상구조를 갖는 천연의 영일 bentonite를 이온 교환반응에 의하여 안정한 alkylammonium 유도체와 alcanol 화합물을 합성하였다.

본 연구에서 사용한 AS의 미세구조를 S. E. M으로 관찰한 결과 층상구조임을 확인하였으며 또 alkylammonium 유도체의 층상 미세구조로부터 alkylammonium intercalation 반응은 topotactic process임을 알았다.

또 본 aluminosilicate의 열분석 결과 dehydration energy는 65 cal/g으로 dehydration 반응은 약 85°C의 제 1 단계와 150°C 부근의 제 2 단계로 나뉘어져 일어나며 이는 Ca-montmorillonite의 dual dehydration effect로 설명될 수 있다.

alkylammonium 유도체는 interlayer에 H_2O 의 흡수가 억제되어 hydrophobic character를 갖고 있음을 I. R. spectrum으로 확인하였다.

decylammonium intercalation 화합물의 층간거리는

1458 pm 로 aluminosilicate 에 평행한 monolayer 로 흡착되었고, 이를 alcanol 과 반응시키므로써 decanol 에서는 3830 ± 25 pm, dodecanol 에서는 4230 ± 15 pm, tetradecanol 에서는 4490 ± 35 pm 로써 AS 에 수직인 double layer 의 구조를 하고 있음을 알 수 있다.

이들로부터 계산한 결과 본 실험에 사용한 aluminosilicate 는 총전하 밀도가 unit formula 당 -0.37 이며 양이온 교환능(C. E. C.)은 102.5 meq/100 g 인 montmorillonite 임을 알았다.

(이 논문은 1982 년도 한국 과학 재단 연구비에 의해 연구되었습니다.)

참 고 문 헌

- 1) George L. Gaines, Jr., and Henry C. Thomas, "Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption," *J. Chem. Phys.*, **21**(4), 714 (1953)
- 2) R. W. Mooney, A. G. Keenan and L. A. Wood, "Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory," *J. Am. Chem. Soc.*, **74**(6), 1376 (1952)
- 3) G. Lagaly and Armin Weiss, "Zur van der Waals Wechselwirkung in n-Dodecylammonium-Schichtsilicaten", *Z. Naturforschg.* 24b, 1057 (1969)
- 4) G. W. Brindley and Satyabrata Ray, "Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols", *Am. Mineralogist*, **49**, 106 (1964)
- 5) Laurier L. Schramm and Jan C. T. Kwak, "Thermochemistry of ion exchange and particle interaction in clay suspensions", *Can. J. Chem.*, **60**, 486 (1982)
- 6) Gavin J. Ewin, Brian P. Erno and Loren G. Hepler, "Clay chemistry: Investigation of thermodynamics of ion exchange reactions by titration calorimetry", *Can. J. Chem.*, **59**, 2927 (1981)
- 7) W. H. Slabaugh and P. Anne Hiltner, "The swelling of alkylammonium montmorillonites", *J. Phys. Chem.*, **72**(12), 4295(1968)
- 8) G. W. Brindley and William F. Moll, Jr., "Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids", *Am. Mineralogist*, **50**, 1355 (1965)
- 9) D. J. Greenland, "Interaction between clays and organic compound in soils. Part I. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds", *Soils and Fertilizers*, **28**(5), 415 (1965)
- 10) G. Lagaly and A. Weiss, "Determination of the layer charge in mica type layer silicates", *Intern. Clay Confer.*, p61 (1969)
- 11) in publication.
- 12) H. van Olphen, An introduction to clay colloid chemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, U. S. A. p254 (1977)
- 13) Robert L. Ledoux, "Infrared studies of the hydroxyl groups in intercalated kaolinite complexes", *Clays and Clay Minerals*, 13th Conf., Pergamon Press, New York, p289 (1964)
- 14) Serratos, J. M., "Dehydration and rehydration studies of clay minerals by infrared absorption spectra", *Clays and Clay Minerals*, 9th Conf., Pergamon Press, New York, p412 (1962)
- 15) M. M. Mortland, et al., "Interaction between ammonia and the expanding lattice of montmorillonite and vermiculite", *J. Phys. Chem.*, **67**, 248 (1963)
- 16) R. H. Laby and G. F. Walker, "Hydrogen bonding in primary alkylammonium-vermiculite complex", *J. Phys. Chem.*, **74**(11), 2369 (1970)
- 17) Armin Weiss and G. Lagaly, "Ein einfaches verfahren zur Abschaetzung der Schichtladung quellungsfahiger Schichtsilicate", *Kolloid Z. Z. Polymere*, **216**, 356 (1967)
- 18) G. Lagaly, "Kink-Block and Gauche-Block structure of bimolecular films", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 575 (1976)