

Intercalation 반응에 의한 Organo-montmorillonite 의 합성 및 반응속도 연구

김창은 · 최진호* · 형경우
연세대학교 공과대학 요임공학과
*서울대학교 자연과학대학 화학과
(1984년 2월 21일 접수)

Synthesis of Organo-montmorillonite by Intercalation Reaction and its Kinetic Study

Chang-Eun Kim, Jia-Ho Choy* and Kyung-Woo Hyung
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University,
*Department of Chemistry, Seoul National University
(Received February 21, 1984)

ABSTRACT

A stable intercalation complex was formed by adsorption of alkanol (ROH, R; C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉) on the surfaces of Yongil bentonite in which the interlayer cation had been exchanged by n-decylammonium ion (C₁₀H₂₁NH₃⁺). The layer charge density calculated from the increments of basal spacings was 0.34 per unit chemical formula.

Thermochemical properties of synthesized C₁₀H₂₁NH₃⁺-montmorillonite were studied by means of DSC, TGA, DTG. Thermal analysis showed two steps of desorption behavior of C₁₀H₂₁NH₃⁺ ion namely nonyl (CH₃(CH₂)₈) decomposition reaction of 400°C and methyleneammonium decomposition reaction of 780°C.

The activation energy of nonyl decomposition reaction of C₁₀H₂₁NH₃⁺-montmorillonite was also calculated from the variation of heating rate in differential scanning calorimeter. Kissinger's plot and Ozawa's plot were adopted to be compared, and the obtained activation energies are 46.30 and 46.56 kcal/mol of C₁₀H₂₁NH₃⁺-montmorillonite, respectively.

I. 서 론

층상구조를 갖는 montmorillonite는 결정내사면체의 Si⁴⁺ 일부가 +3가로 또는 팔면체의 Al³⁺가 +2가 또는 +1가로 이질동상 치환됨으로써 층내에 과잉 음전하를 띄게 되며 이 층전하의 전기적 중성화를 위하여 층간에 +1가(K⁺, Na⁺)와 +2가(Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺) 양이온이 자리하게 되는데 이러한 층간 양이온들은 이온 교환 반응에 의해서 유기 양이온으로 치환 가능하게 된

다. 이러한 양이온교환 특성에 의해서 montmorillonite와 유기 양이온과의 intercalation 화합물을 합성할 수 있으며 이들의 합성 및 반응 기구에 관해서도 활발히 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 intercalation chemistry의 진전된 연구 결과로부터 층상구조인 montmorillonite의 물리화학적 특성과⁵⁻⁷⁾ 콜로이드 화학적 성질을 파악하는 층전하 밀도 및 그 분포의 측정⁸⁾도 가능하게 되었다.

그러나 이러한 intercalation 화합물의 열화학적 성

결 및 kinetics 에 관한 연구는 찾아 볼 수 없으며 특히 정밀기기분석방법을 이용한 연구 결과는 아직 발표된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 정량적인 화학 반응을 통하여 유기 양이온인 alkylammonium 이온을 montmorillonite 의 interlayer 에 이온교환시켜 안정한 intercalation 화합물을 합성하고 이들을 열분석하프로서 그 열화학적 특성과 활성화 에너지를 구하였다.

열분석 결과로부터 반응 속도론 및 활성화에너지에 관한 연구는⁸⁻¹²⁾ 1960년대 이후 열분석 장치의 경멸화트 더욱 가속화되었다.



의 한 화학반응에서 반응속도는

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n \dots\dots\dots (2)$$

$$K = A_0 \exp(-\Delta E^\ddagger / RT) \dots\dots\dots (3)$$

이므로

$$\frac{dx}{dt} = A_0 \exp(-\Delta E^\ddagger / RT) \cdot (1-x)^n \dots\dots\dots (4)$$

로 Coats and Redfern¹³⁾은 위의 (4)식을 적분함으로써

$$\log_{10} \left\{ \frac{1 - (1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} = \log_{10} \frac{A_0 R}{\phi \Delta E^\ddagger} \left[1 - \frac{2RT}{\Delta E^\ddagger} \right] - \frac{\Delta E^\ddagger}{2 \cdot 3RT} \dots\dots\dots (5)$$

$\phi = dT/dt$ 로써 heating rate 이다.

또한 1 차반응에서는

$$\log_{10} \left[-\log \frac{1-x}{T^2} \right] = \log_{10} \frac{A_0 R}{\phi \Delta E^\ddagger} \left[1 - \frac{2RT}{\Delta E^\ddagger} \right] - \frac{\Delta E^\ddagger}{2 \cdot 3RT} \dots\dots\dots (6)$$

의 반응속도식을 유도하고 TGA 결과를 이용하여¹⁴⁾ 위의 (5)식과 (6)식의 좌변과 1/T 을 plot 함으로써 활성화에너지를 구하였다. 그러나 많은 열화학자들은^{15,16)} (4)식을 여러가지로 변형하거나 전개하고 열분석기기를 이용함으로써 열화학반응의 탄상을 정확히 분석할 수 있게 되었는데 더구나 Differential scanning calorimeter(DSC)의 개발로 유기-무기 복합체의 열화학 특성은 보다 이른치에 접근할 수 있게 되었으며 본 연구에서는 DSC 열분석 결과를 이용하여 Ozawa 식¹⁷⁾에 대입함으로써 활성화 에너지를 구하였고 비교 자료로서 Kissinger 식¹⁸⁾을 이용하여 plot 하프으로써 상호 검토하였다.

한편 alcanol 법에 의한 충전하밀도를 측정하기 위하여 alkylammonium-montmorillonite 유도체에 long chain alcanol 을 intercalation 시키고 그들의 C축격자 팽창으로부터 충전하밀도를 구하였으며 그들의 배향구

조를 확인하였다.

II. 실험

II-1 실험 방법

본 실험에서 사용한 montmorillonite 는 영일만 지역 의 bentonite 로서 스트루크스의 법칙에 따라 침강 분리하여 사용하였고 이때 불순물과 석영은 건별되어 집으로써 분리된 입자는 montmorillonite 라 할 수 있으며 그 화학 조사는 atomic absorption spectrum 과 emission spectrum 을 이용하여 분석한 결과 Table 1 과 같다.

C₁₀H₂₁NH₃⁺-intercalation 화합물을 얻기 위하여 20 ml 들이 시험관에 임도 분리된 시료 1g 과 0.1N-C₁₀H₂₁NH₃Cl 수용액 10ml 를 넣고 65°C 에서 72시간 반응시켰다. C₁₀H₂₁NH₃Cl 수용액의 pH는 1N-HCl 을 적가하프으로써 6.5 로 고정시켰다. 반응시킨 다음 원심 분리하여 드액은 버리고 위에서와 같은 조건으로 반복 반응시켰으므로 유기 양이온 교환반응을 완결시켰다.

Table 1. Chemical composition of the raw material

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
%	65.1	16.8	2.57	0.04	1.56	0.95
Composition	K ₂ O	CuO	TiO ₂	MnO	B ₂ O ₃	Ig. loss
%	1.25	0.88	0.22	0.11	0.01	11.41

실리케이트 포면 또는 층간에 존재하는 excess Cl⁻ 이온과 free amine 을 제거하기 위하여 에탄올로 5회 세척하고 다시 에탄올과 증류수 1:1 혼합 용액으로 상정액에 0.1N AgNO₃ 를 적가하여 염소이온이 나타나기 않을 때까지 10회 이상 세척하였으며 진공에서 약간 건조한후 조심스럽게 분쇄하고 10⁻³Torr 의 진공에서 완전히 건조시켜 alkylammonium 유도체를 얻었으며 이들을 열분석하고 승온속도 변화에 따른 DSC curve 의 최대피크온도 변화로부터 활성화 에너지를 구하였다. 또한 alkylammonium 유도체에 n-alcanol 을 excess 로 적가하고 65°C 에서 72시간 반응시킨후 층간에 존재 가능한 alcanol 의 고온상인 회전이성체 (rotational isomer) 의 형성을 막기 위해서 0.2°C/min 의 속도로 실온까지 서냉시킴으로써 paraffine 형 구조를 갖는 alcanol 유도체를 얻었다. 이때 사용한 alcanol 은 decanol(순도 99%), dodecanol(순도 98%), tetradecanol(순도 97%)로 Aldrich 사 상품으로 경계하지 않고 그대로 사용하였다.

II-II 실험 장치

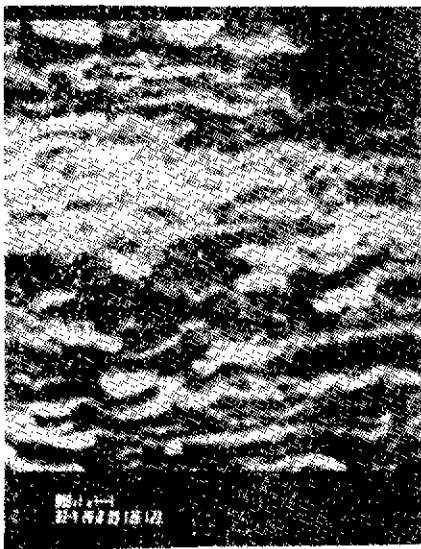
atomic absorption spectrum은 Jarrel Ash Co. 82-600을 사용하였고 Emission spectrum은 V-25 ICAP를 사용하여 시료의 화학 조성을 분석하였다. X선 회절장치는 JEOL사 JDX-5P를 사용하였고 그 사용 조건은 다음과 같다.

CuK α (Ni-filter), counting range 4×10^2 cps
 time const 4 sec, scanning speed 1, 200mm/hr
 적외선스펙트럼은 $4,000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 Perkin Elmer Model 283을 사용하였으며 미세구조관찰은 임의로 배향시킨 시료를 10^{-5} Torr의 고진공하에서 ~ 600 Å 두께로 박막 증착시킨후 SEM으로 확인하였다. 열 분석은 Du Pont사 DSC 910, TGA Analyser 990, Analyser 1090을 사용하였으며 특히 Kinetic study를 위한 DSC의 승온속도는 각각 5, 7, 10, 15, 20°C/min의 속도로 변화시켰다.

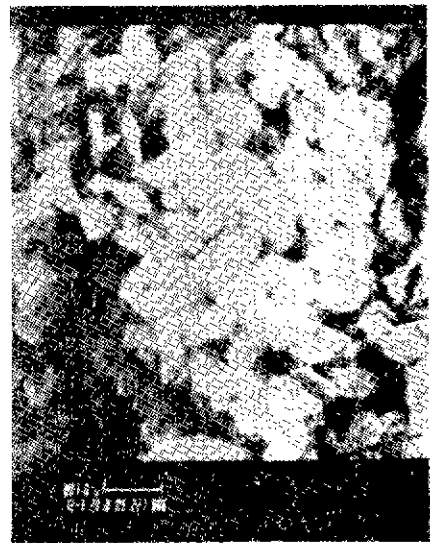
III. 결과 및 고찰

III-I 시료의 특성화

수미하고 침강 분리하여 얻은 시료를 X-ray 회절 분석한 결과 층간거리(d_{001})는 대기중에서 1535pm이며 65°C에서는 1425pm, 110°C에서는 1240pm였으며 입자의 측면을 주사함으로써 층상구조임을 확인하였다. 또한 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3^+$ 이온교환반응을 거치는 동안 층상구조는 변화가 없는 것으로 보아 이 반응은 topotactic process임을 알 수 있었다. (Fig. 1)



(a)



(b)

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

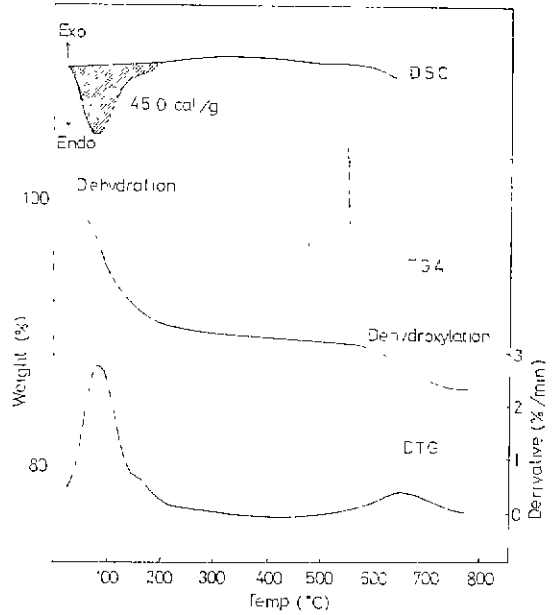


Fig. 2 Thermal analysis for aluminosilicate in an atmosphere of nitrogen gas of 1 atm.

한편 Fig. 2에서 raw sample의 DSC curve로부터 dehydration 반응에 의한 peak 너적을 적분함으로써 얻은 dehydration energy는 45.0 cal/g of mont이었으며 본 연구에 사용된 montmorillonite는 80°C 부근의 첫번째 흡열 피크와 두번째 피크에 해당하는 150°C 부근의 shoulder로부터 2 단계로 dehydration 되는 것을

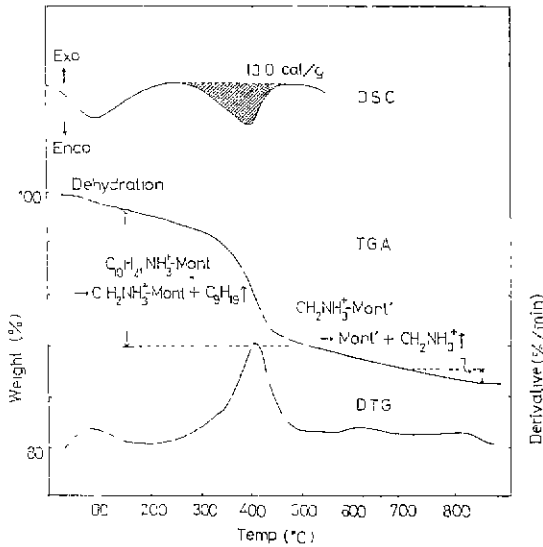


Fig. 3 Thermal analysis for decylammonium derivative in an atmosphere of nitrogen gas of 1atm. (Mont'; dehydroxylated montmorillonite)

확인할 수 있었다. 이러한 결과는 TGA 와 DTG 의 경향과도 잘 일치하는데 montmorillonite sheet 에 보다 강하게 흡착된 물의 일부가 두번째 단계에서 desorption 되고 있음을 나타내며 특히 이러한 현상은 층간에 존재하는 양이온의 종류에 따라 다르며 II A 족인 알칼리 토류 금속에서 보다 큰 dehydration energy 를 갖고 친수성이 더욱 큰 것으로 확인되었다.²⁰⁾

한편 Fig. 3 에서 보는 바와같이 raw sample 파는 달리 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ ion intercalation compound 의 열분석에서 300°C 에 이르러서 층간에 자리하고 있는 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ 이온의 degradation 반응이 일어나기 시작하며 TGA 와 DTG 결과로부터 600°C 부근의 dehydroxylation 외에 ~400°C 부근의 10.8% 중량 감소와 ~780°C 부근의 2.6% 중량 감소를 볼 수 있는데 이는 decylammonium 의 nonyl ($CH_3(CH_2)_8$) 와 methylene ammonium ($CH_2NH_3^+$) 의 분자량 비 (80.4 : 19.6) 와 일치하는 것으로 보아 본 연구에서 사용한 진하밀도가 0.34 인 montmorillonite 로부터 합성된 alkylammonium 유도체는 400°C 부근에서 먼저 nonyl 이 degradation 되고 750°C 부근에서 methylene ammonium 이 떨어져 나가는 특성을 가지고 있음을 알았다.

Fig. 4 에 raw sample 파 $n-C_{10}H_{21}NH_3^+$ 이온 intercalation compound 와의 IR pattern 을 비교하였다. $n-C_{10}H_{21}NH_3^+$ 이온이 실리케이트 층내에 intercalation 됨으로써 N-H 신축과 변형에 해당하는 3,220, 1,600,

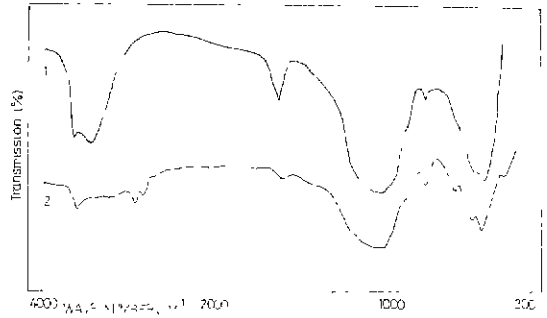


Fig. 4 I. R. Spectra of the sample (1; raw sample stocked in air, 2; decylammonium derivative)

1, 500 cm^{-1} 의 흡수띠와 2, 840 cm^{-1} 에서의 C-H 신축이 특징적으로 나타나는데 이는 알루미늄실리케이트 층내에 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ 이온이 흡착 배향되어 basal spacing 의 증가를 초래하는 것을 뒷받침하고 있다. 또 X-ray 회절결과 van der Waals thickness 인 ~450pm 와 일치함을 볼 때 alkylammonium 이온이 층간에 monolayer 로 흡착되어 있음을 제시해주고 있다.

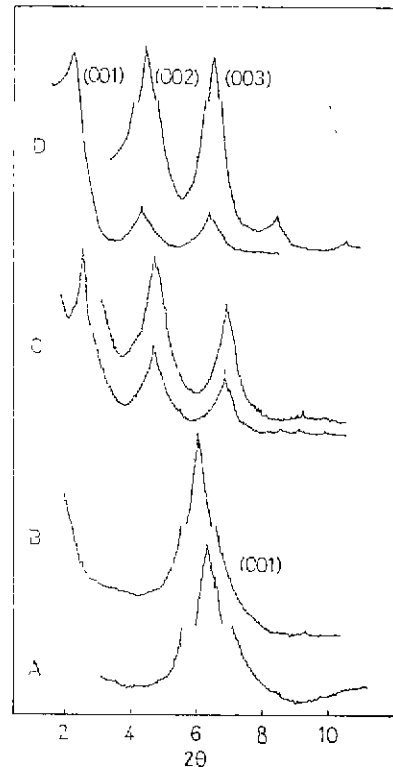


Fig. 5 X-ray diffraction patterns A) raw sample at 65°C drying, B) $C_{10}AS$, C) $C_{10}-C_{10}AS$, D) $C_{10}-C_{12}AS$

Table 2. Basal spacings (pm) under specified conditions

C ₁₀ -C ₁₀ AS		Δd ₁	C ₁₀ -C ₁₂ AS		Δd ₂	C ₁₀ -C ₁₄ AS		Δd ₃	layer charge density
A	B		A	B		A	B		
2	3853.8 ± 25	2893.8	2	4224.9 ± 5	3264.9	2	4688.8 ± 5	3728.8	0.34

C; decylammonium ion
 C̄; alcanol (decanol, dodecanol, tetradecanol)
 A; No. of (001)
 B; mean basal spacing
 Δd_i; mean basal spacing - distance of c - coordinate in AS
 AS; aluminosilicate

한편 C₁₀H₂₁NH₃⁺-aluminosilicate 에 long chain alcanol 인 decanol, dodecanol, tetradecanol 을 intercalation 시킴으로써 각각 3,853.8, 4,224.9, 4,688.8 pm 의 basal spacing 을 얻었다. 이것은 평행한 단분자층 (parallel monolayer) 으로 배향되었던 C₁₀H₂₁NH₃⁺ 이온이 alcanol 이 intercalation 되면서 수직이중층 (perpendicular double layer) 으로 배향됨에 따라 격자팽창 (lattice expansion) 을 수반하며 이때의 basal spacing 은 guest molecule 인 alcanol 의 dimension 에 의존된다.

한편 이들의 basal spacing 을 이용하여 alcanol method 로부터 구한 전하밀도는 단위화학식량당 0.34 이었으며 alcanol 유도체의 -CH₂- 한개당 basal spacing 의 증가는 118pm 로 전부 trans 형으로 보아 알루미노실리케이트의 sheet 와의 tilting angle²²⁾은 69.2° 들이 루니 배향되고 있음을 알 수 있다.

III-1 활성화에너지

Bochard 와 Daniel 이 DTA 로부터 활성화에너지를 구할 수 있는 이론을 제시한 이래 많은 열화학자들이 여기에 대한 이론을 발표해왔다. 특히 Murray 와 White 는 1 차반응에서 승온속도를 peak 의 절대온도 제곱으로 나눈 것과 peak 의 절대온도의 역수 사이에는 직선 관계가 있음을 제시했다. 그러나 Kissinger¹⁸⁾는 DTA 들 이용하여 다음과 같이 반응 차수에 제한을 받지 않고 적용할 수 있는 식을 유도했다.

즉 크크은도 T=T_m 에서

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = 0 \dots\dots\dots (7) \text{이므로}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left\{ \frac{\Delta E^\ddagger \phi}{RT^2} - A_0 n (1-x)^{n-1} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT} \right) \right\} = 0 \dots\dots\dots (8)$$

그러므로,

$$\frac{\Delta E^\ddagger \phi}{RT_m^2} = A_0 n (1-x)_m^{n-1} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT_m} \right) \dots\dots\dots (9)$$

(where suffix m denotes the peak)

$$\ln \frac{\phi}{T_m^2} = \ln \frac{RA_0 n (1-x)_m^{n-1}}{\Delta E^\ddagger} + \left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT_m} \right) \dots\dots\dots (10)$$

그러므로

$$\frac{\partial (\ln \phi / T_m^2)}{\partial (1/T_m)} = -\frac{\Delta E^\ddagger}{R} \dots\dots\dots (11) \text{로써}$$

lnφ/T_m² 과 1/T_m 을 plot 하므로써 활성화에너지를 구할 수 있게 하였다.

그러나 최근 Ozawa 등¹⁷⁾은 polymer 열분해 반응 분석에 적합한 DSC 를 사용하여 활성화에너지를 구할 수 있도록 (4) 식을 p-function 으로 치환 정리하여 제시하였는데 이론치에 가까운 값을 얻을 수 있었으며 Kissinger 의 식과 비교함으로써 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

$$p(y) = -\int_0^y \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \dots\dots\dots (12)$$

로 이를 approximation 하여

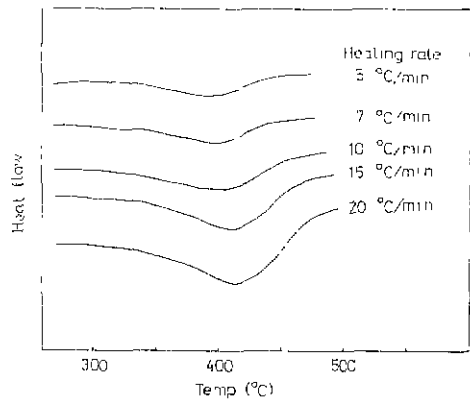


Fig. 6 Variation of peak absolute temperature with the heating rate of DSC

Table 3. Results of the kinetic analysis of DSC data

heating rate ϕ	T_m ($^{\circ}$ K)	$1000/T_m$	Kissinger's method $\ln\phi/T_m^2$	Ozawa's method $\log\phi$
5	661	1.512	-11.3781	0.699
7	668	1.497	-11.0627	0.845
10	675	1.481	-10.7268	1.000
15	681	1.468	-10.3391	1.176
20	687	1.456	-10.0689	1.301

$$\log\phi = -0.4567\Delta E^{\ddagger}/RT_m - 2.315 + \log A_0\Delta E^{\ddagger}/R - \log G(X_m) \dots (13)$$

을 얻었다.

따라서 $\log\phi$ 와 $1/T_m$ 을 plot 함으로써 그 기온기로부터 활성화에너지를 구할 수 있는데 본 실험에서는 DSC 의 승온속도를 5, 7, 10, 15, 20 $^{\circ}$ C/min 으로 바꾸어 주었다. 그 결과 Fig. 6 과 같이 nonyl ($CH_3(CH_2)_8$)의 분해 반응 피크의 절대온도는 이동되어감을 볼 수 있었으며 Table 3 에 자세히 나타내었다. Ozawa 법과 Kissinger 법을 상호 비교하기 위해서 식 (11)과 (13)을 이용하여 plot 한 Fig. 7 의 slope 에서 활성화에너지를 계산하였는데 그 결과 Kissinger 식에서는 $\Delta E^{\ddagger}_{Kiss} = 46.30$ kcal/mol of $C_{10}H_{21}NH_3^+$ -montmorillonite 이고 Ozawa 식에서는 $\Delta E^{\ddagger}_O = 46.56$ kcal/mol of $C_{10}H_{21}NH_3^+$ -montmorillonite 로 거의 유사한 값을 갖고 있음을 알았다.

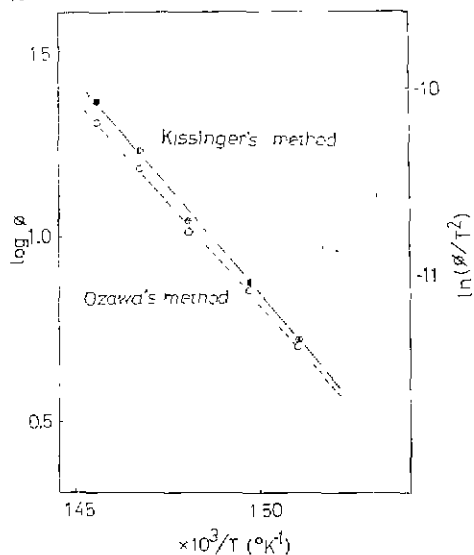


Fig. 7 Plots of $\log\phi$ vs $1/T_m$ (below) and $\ln\phi/T_m^2$ vs $1/T_m$ (upper)

이에 관해서는 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ -montmorillonite 계의 분해 반응에 대한 문헌이 발표된 바 없어 비교 검토할 수는 있으나 본 연구실에서 행한 몇개의 전하밀도가 다른 montmorillonite 와 비교할 때 층간에 존재하는 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ 이온의 흡착 모델에 따라 활성피크에너지 값이 달라지며 전하밀도에 따라 decomposition pattern 도 달라지는 것을 알 수 있었다.²³⁾

IV. 결 론

2 : 1 형의 층상구조를 갖는 영일만 지역 bentonite 의 특성화를 위하여 X-ray 회절분석한 결과 층간거리 (d_{001})는 대기중에서는 1,535pm 이며 65 $^{\circ}$ C 에서 건조시켰을 때 1,425pm, 110 $^{\circ}$ C 에서는 1,240pm 이었고 열 분석 결과 탈수변응은 2 단계로 일어나며 dehydration energy 는 45.0 cal/g of montmorillonite 이었다.

또 montmorillonite 의 층간에 존재하는 양이온은 n-decylammonium 이온 ($C_{10}H_{21}NH_3^+$)으로 이온교환반응 시키고 alcanol (ROH, R= $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$)을 흡착시켜 안정한 intercalation 화합물을 합성하였다. 또 그배의 격자팽창에 의한 basal spacing 의 증가, 즉 3853.8, 4224.9, 4688.8pm 로부터 alcanol 급을 이용하여 층전하밀도를 구한 결과 단위화학식당량 0.34 이었고 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ 이온 또는 alcanol 분자와 montmorillonite sheet 와는 69.2 $^{\circ}$ 들 이루어 배합됨을 알았다.

본 실험에서 얻어진 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ -montmorillonite 의 열분석 결과 interlayer 에 intercalation 되었던 $C_{10}H_{21}NH_3^+$ 중 400 $^{\circ}$ C 에서 nonyl ($CH_3(CH_2)_8$)이 먼저 decomposition 되고 그후 다시 780 $^{\circ}$ C 부근에서 methylene ammonium 이 decomposition 되는 현상을 확인하였으며 DSC 의 승온속도를 5, 7, 10, 15, 20 $^{\circ}$ C 로 변화시켜 줌으로써 Kissinger 식과 Ozawa 식으로부터 활성화에너지를 구한 결과 46.30 과 46.56 kcal/mol of $C_{10}H_{21}NH_3^+$ -montmorillonite 로 거의 유사한 값을 얻었다.

Nomenclature

- x : reacted fraction
- K : rate constant
- ΔE^{\ddagger} : activation energy
- T : temperature
- ϕ : heating rate
- t : time
- A : frequency factor
- R : gas constant
- n : reaction order

References

1. T. Pinnavaia and M. Mortland, "Interlamellar Metal Complexes on Layer Silicates. I. Copper (II)-Arene Complexes on Montmorillonite." J.

- Phys. Chem.*, 75(26) 3957(1971)
2. G. Brindley and W. Moll, Jr., "Complexes of Natural and Synthetic Ca-Montmorillonites Fatty Acids (Clay-Organic Studies IX)" *Am. Mineralogist*, 50, Sept. 1355(1965)
 3. P. Hang and G. Brindley, "Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic XVIII)" *Clays and Clay Minerals* 18, 203(1970)
 4. A. Maes and A. Cremers, "Influence of Charge Density on the Acid-Base Equilibrium of Ethylenediamine in Montmorillonites." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, 1553(1981).
 5. A. Diamant and M. Pasternak, "Characterization of Adsorbed Iron in Montmorillonite by Moessbauer Spectroscopy" *Clays and Clay Minerals*, 30(1) 63(1982).
 6. L. Schramm and J. Kwak, "Influence of Exchangeable Cation Composition on the Size and Shape of Montmorillonite Particles in Dilute Suspension" *Clays and Clay Minerals* 30(1) 40 (1982)
 7. G. Lagaly and A. Weiss, "Determination of the Layer Charge in Mica-type Layer Silicates" Intern. Clay Confer. 61(1969).
 8. J. Sestak, "Errors of Kinetic Data obtained from Thermogravimetric Curves at Increasing Temperature" *Talanta*, 13, 567(1966).
 9. J. Ward, "Kinetics of Talc Dehydroxylation" *Thermochimica, Acta*, 13, 7(1975).
 10. E. Mache and B. Carrol, "The Kinetic Isotope Effect in Dehydration of Ionic Solids I. The Kinetics of Dehydration of Calcium Oxalate Monohydrate" *Thermochimica Acta*, 24, 1(1978)
 11. W. Wendland, "Thermal Analysis" *Anal. Chem.*, 54(5) 97R(1982)
 12. R. Speyer and S. Risbud, "Methods for the Determination of the Activation Energy of Glass Crystalization from Thermal Analysis". *Physics and Chemistry of Glasses*, 24(1), 26(1983).
 13. Coats and J. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data" *Nature*, 201, 68(1964)
 14. C. Doyle, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", *J. Appl. Polymer Sci.*, 5(15), 285(1961)
 15. A. Duswalt, "The Practice of obtaining Kinetic Data by Differential Scanning Calorimetry", *Thermochim. Acta*, 8, 57(1974)
 16. T. Ozawa, "Critical Investigation of Methods for Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data". *J. Thermal Anal.* 7, 601(1975)
 17. T. Ozawa, "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis" *J. Thermal Anal.* 2, 301(1970)
 18. H. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, 29(11), 1702 (1957).
 19. K. Hyung et al, "Characterization of 2:1 type Layered Aluminosilicate via Intercalation reaction" *Hwahakkonghak*, 22(2), (1984)
 20. unpublished
 21. A. Weiss and J. Choy, "Intercalationskomplexe von Eisen (III) oxidchlorid FeOCl mit Alkanolen" *Z. Naturforsch.* 35b, 157(1980).
 22. J. Choy and A. Weiss, "Schichteinlagerungsverbindungen von Titan (III)-oxidchlorid (TiOCl) mit Alkanolen" *Proc. Coll. Natur. Sci. SNU*, 7(1) 57(1982)
 23. unpublished