

N-alkylammonium법에 의한 Mica형 층상 규산 알루미늄의 양이온 전하 밀도의 측정

최진호 · 박중철 · 김창은* · 이창교*

서울대학교 자연대학 화학과

*연세대학교 공과대학 요업공학과

(1985년 5월 29일 접수)

Determination of Cation Charge Density in Mica-type Layered Aluminosilicates by N-alkylammonium Method

Jin-Ho Choy, Jung-Chul Park, Chang-Eun Kim*
 and Chang-Kyo Lee*

Department of Chemistry, Seoul National University

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received 29 May, 1985)

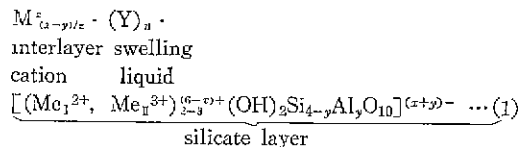
ABSTRACT

The layer charge densities and interlayer C. E. C (cation exchange capacity) of ten mica-type aluminosilicates from Yong-il, Pohang-prefecture were determined by n-alkylammonium method, which is based on the monolayer-doublelayer structural transition of n-alkylammonium ion in interlayer space of the layered silicates.

The upper and lower limits of layer charge and interlayer C. E. C estimated were about 0.25~0.36 eq/(Si, Al)₄O₁₀ and 69~99meq/100g, respectively.

I. 서 론

일반적으로 이상적인 mica-type aluminosilicate는 두 개의 사면체층인 Si₄O₁₀ 단위 사이에 Al이 사면체층의 oxygen과 hydroxyl기로 정팔면체 구조를 이루며 전기적으로 중성을 유지하며 2차원적으로 무한히 배열되는 층상구조를 이룬다¹⁾. 그러나 자연계에 존재하는 aluminosilicate는 Si⁴⁺나 Al³⁺대신에 이들보다 낮은 전하를 띠는 금속 양이온에 의한 이질동상치환(isomorphous substitution)이 일어나기 때문에 전하의 결핍이 생겨 aluminosilicate(이하 AS로 약기함) 격자면은 음전하를 띠게 된다. 따라서 전기적 중성원리를 만족하기 위하여 그에 상응하는 정도의 양이온이 수화된 형태로 층간에 존재하게 된다. 일반적인 Mica형 AS의 구조식은 다음과 같이 나타낼 수 있다²⁾.



여기서 x+y는 팔면체층(x)과 사면체층(y)에서 치환된 양이온의 전하의 합이고 Z는 교환될 수 있는 양이온의 원자가, Me₁와 Me₂는 팔면체층의 양이온의 종류, x, y는 상대적인 비율이다.

이때 전하의 결핍정도, 즉 단위구조식당 전하를 전하밀도라 한다. 이러한 전하밀도는 점토의 가장 중요한 화학적 특성이며 그 자체의 콜로이드 성질, 전기적 특성, 또한 흡착반응에서 가장 중요한 영향을 나타내는 요인이 된다. 특히 ceramic 산업에서 clay suspension의 안정화의 조절과 구조시의 열적특성은 매우 중요하므로³⁾ mica형의 전하밀도 측정은 점토의 응용을 위한

기본적인 연구과정이라 할 수 있다. 전하밀도의 측정 법에는 전형적인 화학분석법과 *n*-alcohol 입^{4,5,6)} 및 *n*-alkylammonium 입^{7,8,9,10,11)}이 알려져 있으나 본 연구에서는 *n*-alkylammonium 입을 이용하여 경북 포함 영일 단 지역에 분포하는 10종의 시료에 대해 충전하밀도를 측정하였다.

II. 실험 방법 및 재료

II-a) *n*-alkylammonium 입에 의한 충전하밀도 측정법
음전하를 띠는 AS($x+y>0$)에서 층내부의 무기 양이온들이 수용액상에서 다른 무기 양이온 혹은 유기 양이온으로 교환되면 basal spacing 은 layer charge 와 alkyl chain 에 의해 매우 큰 영향을 받게된다. 즉 무기 양이온이 *n*-alkylammonium ion 으로 이온교환되면 짧은 chain 을 갖는 경우에는 AS 의 층사이에 monolayer 로 층과 평행하게 배열하고 chain 이 길어지면 제한된 표면전하밀도 분포 때문에 double layer 로 전이된다. 다시 말해서 Fig.1 에서와 같이 대략 13.5Å 의 basal spacing 값을 갖는 층과 평행한 monolayer 구조를 가지고 *n*-alkylammonium ion 의 chain length 가 커짐에 따라 약 17.5Å 의 값을 갖는 double layer 구조를 취하게 된다. 이때 carbon 원자의 수가 Nc 인 *n*-alkylammonium ion 이 층과 평행한 배열을 할 때의 단적을 Ac 라 하고 단위전하가 차지하는 면적을 Ae 라 한다

$$Ae = Nc \times 1.26 \times 4.5 + 14 (\text{Å}^2) \dots\dots\dots (2)$$

$$Ac = d_{(001)} \cdot d_{(010)} / 2(x+y) \dots\dots\dots (3)$$

여기서, 1.26Å; projection of C-C distance along the chain
4.5Å; van der Waals thickness of alkyl alkyl chain
14Å²; area demand for end groups(CH₃ and NH₃)

따라서, Ac=Ae 인 Nc 를 X-ray data 에서 구하면 (2)와 (3)식으로부터 전하밀도 $\xi(=x+y)$ 를 구할 수 있다.

또한 *n*-alkylammonium 번에 의한 전하밀도 결정에서 충전하분포의 불균일성 여부도 추정할 수 있다. Fig.2 는 이상적인 monolayer-doublelayer 전이를 나타내고 있는데 여기에서 전이구간에 대한 Nc 범위가 넓을수록 결정내에서의 충전하분포는 불균일 하다는 것을 알 수 있다¹²⁾.

II-b) 시료

영일단 지역에 분포하는 10종의 시료를 선택하여

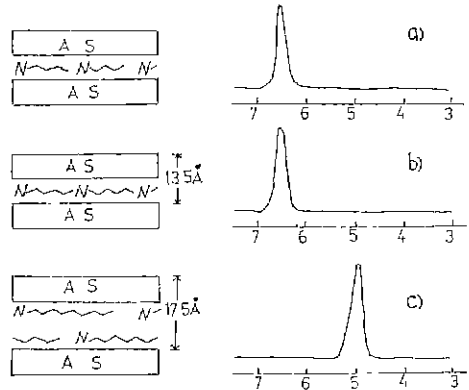


Fig. 1. Schematic illustration for arrangement of the alkylammonium ions in the interlayer space of aluminosilicate
a) loosely packed mono-layer structure
b) densely packed mono-layer structure
c) double-layer structure

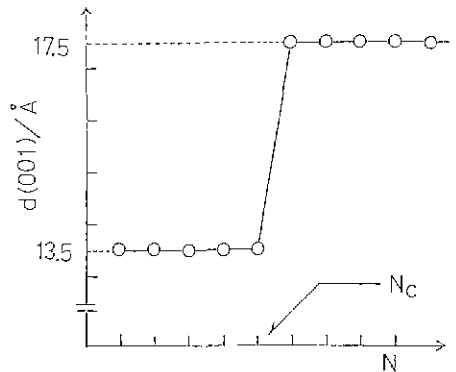
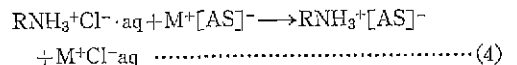


Fig. 2. Variation of the basal spacings of *n*-alkylammonium aluminosilicates with chain length due to the formation of mono-layer and doublelayer

Stokes'law 에 의하여 <2μm 로 침강 분리하여 사용하였고 이때 석영 등의 불순물을 제거하였다. 충전하밀도 측정을 위하여 시료에 대한 이면 화학적 전처리도 하지 않았다.

II-c) *n*-alkylammonium 유도체의 합성

n-alkylammonium 유도체는 다음과 같은 이온교환반응에 의해 합성하였음



이때 R=C₄H₉⁻, C₆H₁₃⁻, C₈H₁₇⁻, C₁₀H₂₁⁻, C₁₂H₂₅⁻,

C₁₄H₂₉⁺, C₁₆H₃₃⁺로서 모두 7종이다. 합성반응은 모두 수용액중에서 이루어졌으며 RNH₃Cl 수용액은 RNH₂를 HCl로 potentiometric titration에 의하여 합성하였다. 용액의 농도는 RNH₃의 용해도와 AS와의 반응속도를 고려하여 chain이 길수록 묽은 용액으로 반응시켰다. *n*-alkylammonium 유도체는 분말시료 200 mg에 alkylammonium 용액 4~6 ml를 넣어서 65°C에서 48시간 반응시킨 다음 용액을 교환하여 48시간 연속반응시켰다. 반응이 완결된 후 과량의 RNH₃⁺Cl⁻와 RNH₂를 제거하기 위하여 에탄올로 10번이상 시료를 세척한 다음 에탄올-H₂O(1:1) 용액으로 상정액에 0.1N AgNO₃를 적가하여 염소이온이 나타나지 않을 때까지 20번 세척하였다. 세척과정이 끝난 후 정확한 basal spacing을 얻기 위하여 진공기에서 시료를 건조(65°C에서)시킨 후 조심스럽게 시료를 분쇄한 다음 65°C에서 다시 진공건조(*p*≈0.01 torr)시켰다. 이런 조작을 끝낸 즉시 *n*-RNH₃⁺-(AS)⁻의 basal spacing을 측정하기 위하여 X-선 회절 장치로 분석하였다.

II-d) 실험 장치

X-선 회절장치는 JEOL사 제품을 사용하였고 사용 조건은 다음과 같다.

CuKα(Ni filter), counting range 4×10² cps, time constant 4sec, scanning speed 1, 200 mm/hr,

열분석 장치는 Rigaku사의 TG와 DTA를 사용하였다.

TG range는 5 mg f. s, heating rate 15°C/min, DTA range ±25μV, air 분위기에서 측정하였다.

적외선 분광분석은 JASCO BS-701G를 사용하였다.

주사전자현미경을 이용하여 orientation mounting 시킨 시료를 10⁻⁵torr 이하의 고진공하에서 백금증착시킨 후 점토의 미세구조를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

시료를 Stokes' law에 의해 <2μm로 침강 분리시킨 후 X-선을 이용하여 회절분석한 결과(*d*₀₀₁)은 대략

16.00Å의 전형적인 hydrated montmorillonite임을 알았으며 주사전자현미경으로 입자측면을 주사함으로써 2차원 구조를 가지고 있음이 확인되었다. (Fig. 3) 특히 유기 양이온이 층간공간내로 삽입반응이 일어날 때 구조의 제구성이 일어나지 않고 원래의 층상구조를 유지하는 topotactic process임을 알았다. 시료의 열분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 점토의 thermal dehydration은 점토광물의 특성을 잘 나타내므로 제조업이나 요업 등에서 water-loss의 온도범위는



Fig. 3. Scanning electron micrograph (SEM) of fractionated clay sample (<0.2μm)

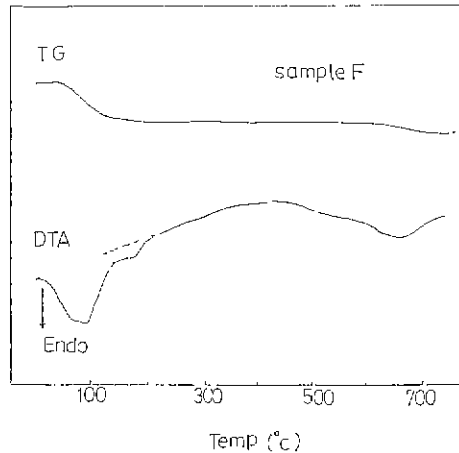


Fig. 4. DTA and TG curve for fractionated clay sample (<2μm) (measured under air-atmosphere)

중요하다¹³⁾. 점토를 가열할 때 free H₂O의 탈착과 점토의 격자안에 존재하는 hydroxyl기의 dehydroxylation에 해당하는 두가지 형태의 흡열피크가 나타난다. Fig. 3에서 30°C에서 200°C 사이의 흡열피크는 H₂O의 dehydration에 기인된 것이며 450°C에서 700°C 사이의 피크는 dehydroxylation에 의한 피크이다.

또한 30°C에서 200°C 사이의 피크에서 T_m(maximum

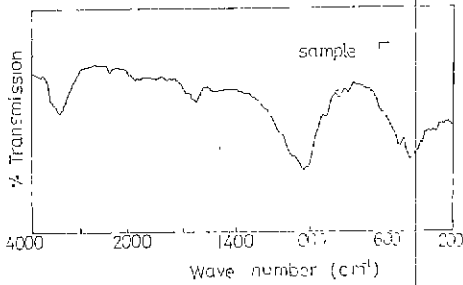


Fig. 5. Infrared spectrum for the fractionated clay sample

peak temperature) 93°C에서 main 피크가 나타나고 Tm 183°C에서 shoulder 피크가 나타나는데 shoulder 피크는 수화된 metal 양이온의 H₂O-dehydration에 기인되는 피크임을 알 수 있다. 이와같은 탈수반응은 이중탈수효과(dual dehydration effect)로써 일반적으로 천연 montmorillonite 용화암의 환경에 따라 통상적으로 관측, 보고되었다^{14,15,16}. 영일만 지역의 점토시료들에 대한 DTA 분석결과는 Table 1에 나타내었다. 본 실

Table 1. DTA Data for Mica-type Aluminosilicates in Yong-il area (in °C)

Sample	Endothermic reaction	
	Dehydration(Tm)	Dehydroxylation (Tm)
A	70	641
	163	
B	—	—
	—	
C	68	650
	169	
D	82	620
	165	
E	75	645
	169	
F	93	673
	178	
G	83	660
	160	
H	73	630
	156	
I	72	680
	165	
J	65	685
	158	

*Tm: maximum peak temperature (°C)

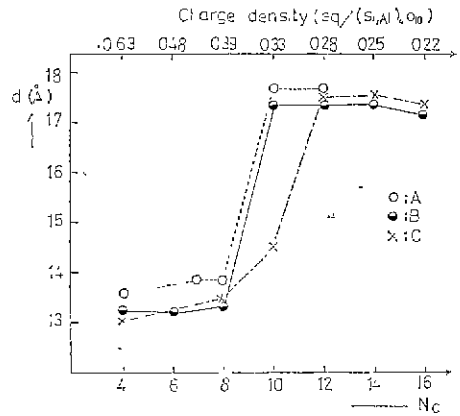


Fig. 6. Variation of basal spacings and charge densities of RNH₃-aluminosilicates with the number of carbon atoms in RNH₃⁺

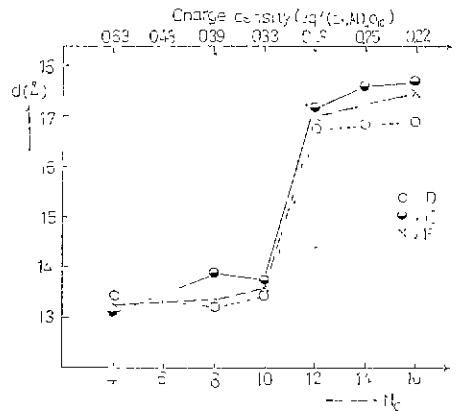


Fig. 7. Variation of basal spacings and charge densities of RNH₃-aluminosilicates with the number of carbon atoms in RNH₃⁺

험에 사용된 시료중 하나를 선택하여 얻은 IR pattern은 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 3650cm⁻¹의 영역에서 shoulder 피크는 격자에 존재하는 hydroxyl기의 OH stretching-vibration이며 3450 cm⁻¹ 영역의 broad 한 피크는 층안에 존재하는 free H₂O에 의한 OH stretching-vibration이고 1650cm⁻¹의 피크는 H₂O의 bending-vibration에 기인된 것이다. 한편 1050cm⁻¹에서는 사면체층에 존재하는 Si-O stretching-vibration에 해당되며 920cm⁻¹의 band는 H-O...Al deformation에 의한 것이다. 840cm⁻¹의 영역에서는 Si-O...Al stretching-vibration, 460 cm⁻¹에서는

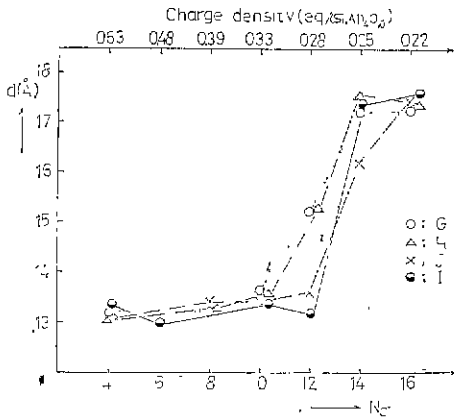


Fig. 8. Variation of basal spacings and charge densities of RNH_3 -aluminosilicates with the number of carbon atoms in RNH_3^+

Si-O-Mg deformation에 해당된다. 따라서 이러한 IR의 특징으로써 미루어 보아 선택된 시료들이 montmorillonite임을 알 수 있었다¹⁷⁾. *n*-alkylammonium 범으로 전하밀도를 결정하기 위한 alkyl chain의 carbon 원자수에 대한 basal spacing의 변화는 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다. Fig. 6의 A, B 시료는 monolayer-doublelayer 전이구간이 $N_c=8$ 에서 $N_c=10$ 사이이므로 평균전하밀도는 $0.36eq/(Si, Al)_4O_{10}$ 이고 비교적 균일한 전하분포를 가지며, c 시료의 전이구간은 $N_c=8$ 에서 $N_c=12$ 사이이므로 평균전하밀도는 0.33이며 비교적 불균일한 전하분포를 갖는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에서 시료 D, E, F는 전이구간이 $N_c=10$ 에서 $N_c=12$ 사이이므로 평균전하밀도는 0.31이며 균일한

Table 2. Characterization of Layered Aluminosilicates in Yong-il area.

Sample	Charge density (eq/(Si, Al) ₄ O ₁₀)	Interlayer C. E. C (meq/100g)	Equivalent area (Å ² /monovalent cation)	Surface charge density (esu/cm ²)
A	0.36	99.3	127.2	3.8×10^4
B	0.36	99.3	127.2	3.8×10^4
C	0.33	91.2	138.0	3.5×10^4
D	0.31	85.8	147.8	3.3×10^4
E	0.31	85.8	147.8	3.3×10^4
F	0.31	85.8	147.8	3.3×10^4
G	0.29	80.2	158.1	3.0×10^4
H	0.29	80.2	158.1	3.0×10^4
I	0.26	72.0	176.0	2.7×10^4
J	0.25	69.3	183.4	2.6×10^4

전하분포를 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 8에서 시료 G, H의 전하밀도는 0.29이고 전하분포는 비교적 불균일하다. I 시료의 평균전하밀도는 0.26이고 비교적 균일한 전하분포를 가지며 시료 J는 평균전하밀도 0.25인 불균일한 전하분포를 가진다는 것을 알 수 있다. 천연에 존재하는 montmorillonite는 주로 팔면체층에서 치환이 일어나므로 unit cell의 구조식을 $Si_8[Al_{4-x}Mg_x]O_{20}(OH)_4$ 라 설정하여 *n*-alkylammonium 범으로 구한 전하밀도로부터 interlayer C. E. C (meq/100 g), equivalent area (Å²/monovalent cation), surface charge density (esu/cm²)를 구하였으며 결과는 Table 2에 정리하였다.

IV. 요약

영일만 지역에 분포하는 bentonite 광에서 30여종의 시료를 채취하여 그중 천연 zeolite의 함량이 높거나 montmorillonite 함량이 낮은 것을 제외한 10종에 대하여 stokes' law에 따라 정제 및 입도분리를 하였으며 *n*-alkylammonium 범을 이용하여 층전하밀도를 측정하였다. 영일산 montmorillonite의 층전하분포는 0.25~0.36eq/(Si, Al)₄O₁₀이었으며 층간양이온 교환능은 69~99meq/100g임을 알 수 있었다.

† 본 연구는 산학협동재단 1984학술연구 조성비에 의해 이루어졌습니다.

REFERENCE

- Grim, R. E., Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, U. S. A p. 78(1953)
- Weiss, A., Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals. In: G. Englington and M. T. J. Murphy (Editors), Organic Geochemistry. Springer Verlag, Berlin p. 741~746(1969)
- H. Van Olphen, Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, U. S. A p. 129~130(1977)
- K. W. Hyung, et al, Characterization of 2.1 type layered aluminosilicate via intercalation reaction, *Kor. J. Ch. E.*, 1(2). p. 99-104(1984)
- J. H. Choy, Intercalation of Ca-montmorillonite with decylammonium ion and *n*-alcohol, *J. Kor. Cer. Soc.*, 20, p. 205-210(1983)
- J. H. Noh, et al, Mineralogical and chemical characterization of bentonites from tertiary tuffaceous sediments in the Donghae bentonite mine,

- J. Geol. Soc. Kor.*, **19**, p. 39-48(1983)
- 7) J.H. Choy, et al, Bestimmung der Schichtladung quellungsfähiger glimmerartiger Schichtsilicate, *Proc. Coll. Natur. Sci.*, **9**, p. 77-83(1984)
- 8) J.C. Park, et al, A study on the development & application of slow releasing fertilizer using Korean natural clay mineral, I Characterization of Korean natural clay, *Kor. J. Envi. Agr.*, **3**, p. 50-54(1984)
- 9) Lagaly, G. Weiss, A. Determination of the layer charge in mica type layer silicate, Proc. Intern. clay Conf., Tokyo, p. 61-80(1969)
- 10) Lagaly, G. Gomez M.F., Weiss, A., Problems in layer charge determination of montmorillonites, *Clay Minerals*, **11**, p. 173-187(1976)
- 11) Lagaly, G. Characterization of clays by organic compounds, *Clay Minerals*, **16**, p. 1-21(1981)
- 12) Lagaly, G. The layer charge of regular interstratified 2:1 clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, **27**, p. 1-21(1979)
- 13) Murray, P. White, J. Dehydration characteristics of the clay minerals. In: Kinetics of the thermal dehydration of the clays, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, **54**, p. 137-150(1955)
- 14) Van Olphen, H. Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A p. 72(1977)
- 15) Werner, S.K, Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, Berlin, p. 69(1974)
- 16) Sudo, T. et al, Differential thermal analysis curves of mica clay minerals, Proc. Intern. Clay. Conf., Tokyo, p 197-206(1969)
- 17) Beutelspacher, H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Scientific Pub.Co., New York, p. 112(1976)