

상온 및 고온에서 점토광물 층간의 Li 환경

Local Environments of Li in the Interlayer of Clay Minerals at Room and High Temperatures

김 영 규 (Yeongkyoo Kim)* · 이 지 은 (Ji-Eun Lee)

경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701)

요약 : ^6Li 과 ^7Li MAS NMR을 이용하여 점토광물 층간에 있는 Li의 환경에 대하여 상온과 고온 (250°C)에서의 변화를 알아보고 ^6Li 의 효용성을 검토하였다. 연구대상광물로는 헥토라이트, 와이오밍-몬모릴로나이트, 바이텔라이트가 사용되었고 레피돌라이트가 추가적으로 사용되었다. 층간에 존재하는 Li의 연구에서 ^6Li 은 ^7Li 에 비하여 좁은 피크를 보여주나 S/N의 비가 낮고 화학적 이동에 의한 환경변화를 뚜렷이 보여주지 않았다. 또한 피크의 모양이나 너비의 변화가 크지 않아 이를 이용한 구조 해석도 쉽지 않은 것으로 나타났다. ^7Li NMR 스펙트럼의 경우 역시 화학적 이동의 변화는 크지 않으나 피크의 너비 변화 및 2차 사중극 패턴의 변화를 통하여 층간 내 존재하는 Li의 미시적 환경 및 이의 변화에 대한 정보를 얻을 수 있었다. ^7Li NMR의 경우 몬모릴로나이트에서 두 개의 다른 환경을 갖고 있는 Li이 관찰되며 좁은 피크를 갖으며 2차 사중극 패턴이 아주 잘 나타나는 Li과 전체적으로 이러한 특성 없이 넓은 너비를 갖는 피크를 보인다. 고온에서 Li의 변화는 주로 넓은 피크를 갖는 Li에 의해서 주로 일어나며 이는 아마도 물의 결합과 관계있는 것으로 판단된다. 헥토라이트에서는 넓은 피크를 관찰할 수 없었고 바이텔라이트에서도 몬모릴로나이트의 스펙트럼에서 보여지는 넓은 피크를 볼 수 있으며 고온에서 역시 피크의 너비가 좁아짐을 관찰할 수 있었다. 이 두 개의 피크 중 넓은 피크를 갖는 Li은 Si 사면체의 기저면에 상대적으로 강하게 결합하고 있는 내부권 복합체로, 몬모릴로나이트에서 보여지는 좁은 피크의 Li은 Si-사면체에서 비교적 떨어져 있는 외부권 복합체로 해석하였다.

주요어 : ^6Li NMR, ^7Li NMR, 헥토라이트, 몬모릴로나이트, 바이텔라이트, 점토광물 층간

ABSTRACT : We used ^6Li and ^7Li MAS NMR to investigate the fate and local environments of Li in the interlayer of clay minerals such as hectorite, Woming-montmorillonite, beidellite, and lepidollite at room and high (250°C) temperature. Although ^6Li NMR spectra show narrower peaks than those of ^7Li NMR, S/N ratio is low and there are no obvious differences in chemical shifts suggesting that it is difficult to apply ^6Li NMR to have information on the local environments of Li in the clay interlayers. ^7Li NMR spectra, however, show changes in the peak width and quadrupole patterns providing information on the local environments of Li in the interlayer even though changes in the chemical shift are not observed. In montmorillonite, two different local environments of Li are observed; one has a narrow peak with typical quadrupole patterns whereas another has a broad peak without those of the

*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

patterns. Changes in the peak width is also observed from broad to narrow in the ^7Li NMR spectra for beidellite but not for hectorite at high temperature. Our results suggest that the peak width change in the broad peak is attributed to the coordination changes in the water molecules around Li which is tightly bonded on the basal oxygen of Si tetrahedra as inner-sphere complexes. The narrow peak in montmorillonite can be assigned to the Li bonded as outer-sphere complexes.

Key words : ^6Li NMR, ^7Li NMR, hectorite, montmorillonite, beidellite, clay interlayer

서 론

점토광물의 경우 NMR을 이용한 연구는 1980년대부터 활발히 수행되어 구조에 대한 많은 정보들이 축적되었으며 그 후에 층간에 존재하는 Li, Na, Cd, Cs, K 등의 이온에 대한 연구들도 많이 수행되어 층간에 존재하는 이러한 이온들의 존재형태 및 동역학적인 정보들이 포괄적으로 연구되었다(Bank *et al.*, 1989; Luca *et al.*, 1989; Laperche *et al.*, 1990; Weiss *et al.*, 1990a, b; Lambert *et al.*, 1992; Tinet *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 1996a, b; Kim and Kirkpatrick, 1997). 이러한 층간이온의 경우 층간 내에서 동역학적인 성질을 갖기 때문에 온도에 따른 의존성을 보이거나 저온에서 이러한 이온들의 동역학적인 연구들이 일부 수행되었고(Weiss *et al.*, 1990a, b; Kim and Kirkpatrick, 1997) 고온에서의 이러한 이온들의 거동에 대하여는 연구가 거의 수행되지 않았다.

이중에서 가장 관심을 끄는 것은 스�멕타이트 내의 Li의 거동이다. Hofmann and Klemen (1950)은 Li으로 치환된 스�멕타이트가 어느 정도 온도가 올라가면 대부분의 이온교환능력을 잃어버리는 것을 최초로 발견했다. 이러한 점토에 있어서 물을 흡착하여 팽창하는 능력도 어느 정도 감소되는 것으로 보고되었다(Greene-Kelly, 1953; Quirk and Theng, 1960). 이러한 현상을 설명하기 위하여 일반적으로 스�멕타이트의 경우 고온에서는 크기가 작은 Li 이온이 양이온 교환 가능한 층간에서 팔면체층의 빈자리로 이동한다고 여겨지고 있다. 즉 스�멕타이트에 있어서 팔면체의 Al^{3+} 를 Mg^{2+} 이온이 치환을 해서 층간 전하가 발생하나 Li의 이동으로 인하여 이러한 전하발생의 기작이 일어나지 않고 결과적으로 양이온 교환 능력이 감소된다는 생각이다(Jaynes and Bigham, 1987). 그러나 이러한 것은 단지 추측일 뿐 명확한 증거가 있는 것

은 아니다. Tettenhorst (1962)은 그의 IR 연구의 결과로 Li은 단지 사면체층의 구멍(ditrigonal hole)까지만 이동할 수 있다고 주장하였다. 그러나 Calvet and Prost (1971)는 Li이 팔면체층까지 뚫고 올라갈 수 있다고 주장하기도 하였다. Alvero *et al.* (1994)는 다양한 실험을 통하여 실제 Li은 고온에서 사면체의 구멍에 존재하며 열수처리하였을 경우 다시 층간으로 온다고 결론지었다. 가장 최근에 Theng *et al.* (1997)은 ^7Li 고체상태 NMR을 이용하여 Li으로 치환되어 가열된 스�멕타이트를 연구하여 실제 Li은 사면체 구멍으로 이동한다고 발표하였다. 그러나 Theng *et al.* (1997)이 사용한 ^7Li (스핀 3/2, 자연산출량 92.6%)는 시그널을 얻기는 좋으나 화학적 이동(chemical shift)의 범위가 좁아서 구조 해석이 쉽지 않은 단점이 있다. 따라서 많은 연구자들이 Theng *et al.* (1997)의 연구에 대한 신뢰성에 의문을 갖고 있는 것이 현실이다. Xu and Stebbins (1995)의 연구에 의하면 ^7Li 보다 ^6Li 의 경우(스핀 1, 자연산출량 7.4%) 감도는 많이 떨어지나 원자 주변 배위수와 환경 등에 민감한 화학적 이동의 범위는 ^7Li 보다 큰 것을 알려져 있다.

Li은 헥토라이트 등과 같은 점토광물의 경우 광물구조를 이루는 아주 중요한 원소이고 헥토라이트 내의 팔면체 층에서 Mg를 치환하여 층간전하를 발생시킨다. Li은 또한 점토광물의 층간에 물과 함께 양이온 교환에 의하여 존재할 수 있으며 일반적으로 점토광물은 층간에 존재하는 원소들의 종류에 따라서 점토광물의 팽창도를 포함한 물리적 화학적 특성 그리고 나아가 이러한 점토를 포함하고 있는 토양의 공학적 특성들이 변한다. 따라서 이들 층간의 이온의 거동의 이해는 점토광물의 특성을 이해하는데 가장 기본인 정보라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 ^6Li 과 ^7Li MAS (magic angle spinning) NMR을 이용하여 다양한 스�멕타이트와

이와 유사한 층상광물의 상온과 고온에서의 데이터를 얻어 Li이 이들 층간에서 어떻게 이동하는지의 대한 정보를 얻는데 있다.

실험방법

본 실험을 위하여 다양한 종류의 스펙타이트를 미국의 점토광물학회(The Clay Minerals Society)의 원시료 점토(source clay)를 구입하였다. 구입한 광물로는 와이오밍-몬모릴로나이트(Wyoming-montmorillonite, Na-스펙타이트), 바이델라이트(beidellite), 헥토라이트이다. 실험을 위하여 Li이 팔면체 구조 내 포함되어 있는 2:1층 광물인 레피돌라이트(lepidolite)를 추가로 실험에 사용하였다. 레피돌라이트의 경우 미국 일리노이 대학 지질학과의 표품을 사용하였다. 팽창 가능한 2:1층의 시료들의 경우 층간에 Li이 존재하지 않기 때문에 Li으로 치환하였다. 바이델라이트의 경우 층간이온이 주로 Ca으로 구성되어 있기 때문에 이를 Li으로 치환하기 전 Na로 치환한 후 다시 Li으로 치환하였다. Na를 치환하기 위하여 시료를 1 M NaCl 용액에 약 4시간 동안 마그네틱바를 이용하여 저으면서 반응시키고 이를 원심분리 후 증류수에 넣고 다시 4시간 동안 반응을 시켰다. 같은 과정을 한번 더 반복하여 바이델라이트의 Ca를 Na로 치환시켰다.

바이델라이트 및 다른 점토광물들을 2 μm 이하로 분리시키기 위하여 원심분리기를 사용하였다. 헥토라이트, 몬모릴로나이트, Na로 치환된 바이델라이트 등 세 개의 시료를 각각 3 g씩 300 mL의 LiCl 용액과 마그네틱바로 저어주면서 반응시키고 이를 원심분리한 후 똑같은 조건으로 다시 LiCl 용액에서 치환시켰다. 이러한 과정을 3번 반복하여 Li으로 치환된 각각의 점토광물에 대하여 일부 잔류되어 있는 Li을 제거하기 위하여 증류수 300 mL에서 마그네틱바를 이용하여 5시간을 반응시킨 후 원심분리하고 다시 같은 조작을 반복하였다. 마지막으로 혹시 존재할 수 있는 추가의 LiCl을 제거하기 위하여 증류수와 반응 후 원심분리한 시료를 투석막 안에 넣은 후 증류수로 채워진 수조에 넣고 하루에 3~4회 증류수를 갈아주며 일주일 정도 투석을 시켜 LiCl의 잔존물을 완전히 제거하였다.

Li로 치환된 시료들과 더불어 2 μm 이하의

Li으로 치환되지 않은 헥토라이트를 추가로 준비하여 총 4개의 시료를 동결건조를 시켰고 이 시료들을 반으로 분리하여 반은 실온시료로 사용하고 나머지 반은 오븐을 이용하여 250°C에서 16시간 가열하여 층간의 물이 완전히 빠져나가도록 하였다. 기존의 연구에 의하면 200°C 이상에서 스펙타이트들이 양이온 교환능력을 대부분 상실한다고 보고 되어 있고(Theng *et al.*, 1997) 기존 실험들이 대부분 250°C를 실험 조건으로 사용하여 이를 비교하기 위하여 본 연구에서도 250°C를 사용하였다.

실온과 고온에서 준비된 4가지 시료(총 8개)와 레피돌라이트의 시료 총 9개의 시료에 대하여 기초과학연구원 대구분소에서 브루커(Bruker)사의 DSX 400 MHz 고체전용 NMR을 이용하여 ⁶Li과 ⁷Li에 대하여 각각 MAS NMR 스펙트럼을 얻었다(라모어 진동수는 각각 155.5 MHz, 58.9 MHz를 사용) 1.3 μs의 펄스를 사용하였고 펄스간의 간격은 3 sec로 하였다. 표준시료로는 1 M의 LiCl 용액을 사용하였고 각각 4 mm MAS 전용 시료 튜브를 사용하여 약 12 kHz로 시료를 회전시켰다.

결과 및 토의

레피돌라이트의 스펙트럼

Xu and Stebbins (1995)의 연구에 의하면 ⁷Li보다 ⁶Li의 경우(스핀 1, 자연산출량 7.4%) 감도는 많이 떨어지나 원자 주변 배위수와 환경 등에 민감한 화학적 이동의 범위는 ⁷Li보다 큰 것을 알려져 있다. 그림 1은 ⁷Li과 ⁶Li의 실험결과를 비교하기 위하여 레피돌라이트에 대한 스펙트럼을 보여주고 있다. 레피돌라이트는 Li이 팔면체 내에 존재하는 대표적인 경우로서 두 스펙트럼의 경우 피크의 위치는 ⁷Li과 ⁶Li의 -0.81과 -0.87 ppm으로서 거의 차이가 없음을 보여주고 있다. 가장 큰 차이는 피크의 너비로서 스펙트럼 오른쪽에 추가로 보여주고 있는 것이 각 중앙의 피크를 확대한 것이다. ⁶Li NMR의 경우 훨씬 좁은 피크를 보여주고 있어 화학적 이동의 범위가 크다면 광물 내 각각의 Li 환경을 구별하는데 아주 유용하게 사용될 수 있음을 보여주고 있다. MAS의 경우 화학적 이동 비등방성(chemical shift anisotropy, CSA)과

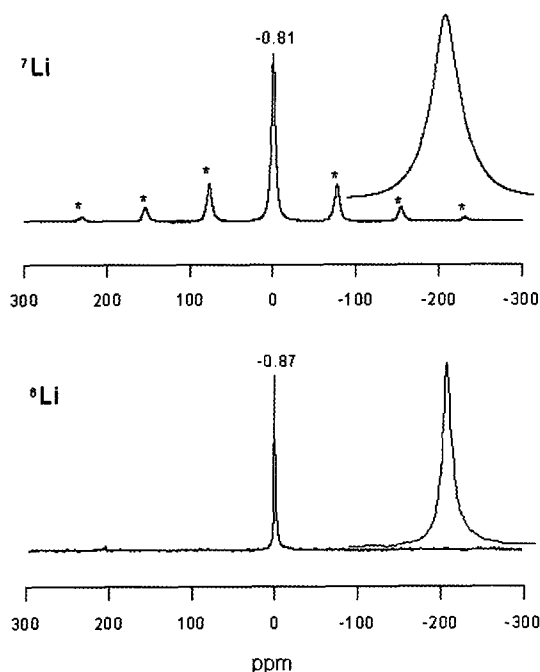


Fig. 1. ${}^6\text{Li}$ 과 ${}^7\text{Li}$ 의 MAS NMR spectra of lepidolite at room temperature. The symbol * indicates spinning side band (ssb).

일차 사중극 상호작용(quadrupole interaction)에 의하여 발생하는 피크의 넓어짐을 줄일 수는 있으나 이차 사중극 상호작용에 의한 피크의 너비는 줄일 수 없다. ${}^7\text{Li}$ 종의 점토광물 연구에서 이들의 ${}^6\text{Li}$ 과 ${}^7\text{Li}$ 의 정확한 사중극 상수의 값은 제시된 적이 없다. Li과 ${}^6\text{Li}$ 의 경우 ${}^6\text{Li}$ 의 사중극 상수(quadrupole constant)가 작기 때문에 레피돌라이트의 경우 훨씬 너비가 적은 피크를 보여 주고 있다. 그러나 두 피크의 경우 공통적으로 전형적인 이차 사중극 패턴은 보여 주지 않는다. 이는 아마도 Li 주변의 환경이 연속적으로 변하는 다양한 환경이 겹쳐져서 인 것으로 판단된다. 즉 레피돌라이트의 경우 두 종류의 Li NMR로 볼 때 ${}^6\text{Li}$ NMR이 폭이 좁은 피크를 보여 Li의 환경을 연구하는 데 유용할 수 있음을 보여준다.

헥토라이트의 스펙트럼

그림 2는 레피돌라이트를 비롯하여 본 연구에서 얻은 각 스펙트럼의 너비를 비교해 놓은 것이다. 헥토라이트의 경우 레피돌라이트 피크

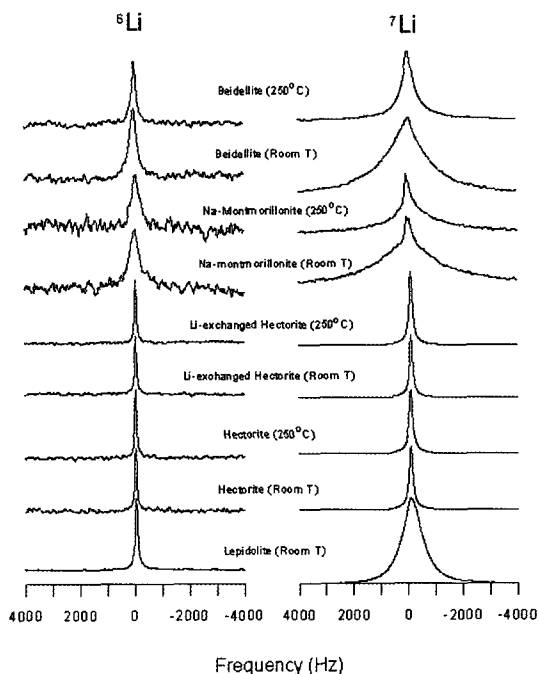


Fig. 2. Comparison of the peak width and shapes of the spectra collected for clay minerals at frequency scale.

보다는 상당히 좁은 피크를 보여준다. 그림 3의 경우 Li으로 치환된 헥토라이트와 치환되지 않은 헥토라이트에 대한 ${}^7\text{Li}$ MAS NMR 스펙트럼이다. 위에서 언급하였듯이 MAS의 경우 CSA와 일차 사중극 상호작용을 없애 주기 때문에 피크의 너비를 증가시키는 요소들은 철과 같은 상자성(paramagnetic) 원소의 함유, 구조변화 등으로 인한 이차 사중극 상호작용의 변화에 의한 요소, 그리고 실제 다양한 Li 환경들에 의한 다양한 화학적 이동의 중첩 등이 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. Theng *et al.* (1997)의 경우 같은 헥토라이트로부터 얻은 스펙트럼에서 실온이나 고온에서의 시료의 피크 너비는 같았고 이를 같은 양의 철을 함유하였기 때문이라고 설명하였다. 그러나 본 연구 결과에 의하면 전체적으로 나타나는 피크의 위치는 거의 동일하였고(-0.70 ~ -0.76 ppm) 피크의 위치에 따른 Li의 환경변화를 예측하기는 쉽지 않았다. 원래 ${}^7\text{Li}$ 의 화학적 이동 범위는 작은 전자수에 의하여 아주 좁게 나타난다. 따라서 이러한 좁은 피크의 범위가 이러한 작은 화학적 이동 변화 때문인지 아니면 실제 나타나는 환경의 변

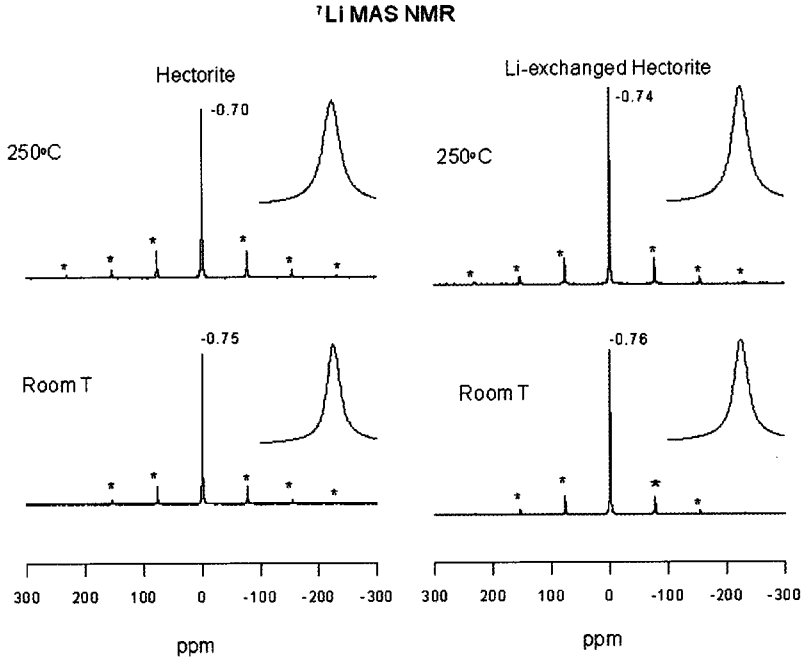


Fig. 3. ^7Li MAS NMR spectra of hectorite and Li-exchange hectorite obtained at room temperature and after heating at 250°C .

화가 작아서 그런지는 알기가 힘든 상황이다. Li으로 치환되지 않은 시료의 경우 팔면체에 있는 Li에 의하여만 피크가 발생하기 때문에 층간에 있는 Li에 상관없이 구조 내의 Li의 변화를 알 수 있다.

실온에서 가열하였을 경우 화학적 이동의 변화는 뚜렷하지 않은데 비하여 피크의 너비에 있어서는 높은 온도의 시료가 실온에서보다 다소 증가함을 보인다. 그리고 사이드밴드(side band)의 경우 높은 온도에서의 피크가 크고 이것은 Theng *et al.* (1997)의 연구결과와 일치하며 MAS가 아닌 상태에서 고온에서의 피크가 더 넓은을 지시한다. 모든 시료들의 Li이 같은 환경에 있다고 고려해 볼 때 고온에서 층간의 물이 빠져나가면서 구조의 변화에 따른 결과라 생각된다. Li을 치환한 헥트라이트의 경우 실온에서 Li을 치환하지 않은 시료와 비교하였을 때 뚜렷한 피크의 변화는 보이지 않고 있다. 즉 층간에 존재하는 Li과 팔면체 층 내에 존재하는 Li을 NMR 스펙트럼으로 뚜렷하게 구분할 수 없음을 보여주고 있다. 헥트라이트의 경우 삼팔면체 광물로서 추가의 Li이 층구조 내로 들어갈

수 없고 층안에 존재하여야 하는데 고온의 ^7Li MAS NMR의 경우 증가된 피크 너비를 보여주고 층간의 Li의 환경 변화에 따른 피크너비의 증가로 인하여 층간에 존재하는 Li의 환경변화를 정확히 감지할 수 없다.

^6Li 의 경우 역시 화학적 이동의 변화는 아주 미미하다(그림 4, $-0.68 \sim -0.74$ ppm). 전체적으로 비슷한 화학적 이동 범위를 보여주고 피크의 너비 변화는 ^7Li 보다도 작다. ^6Li 의 경우 화학적 이동의 변화에 따른 환경변화를 유추해보는데 유용하게 사용될 수 있다고 알려져 있으나 헥트라이트의 경우는 ^6Li 의 화학적 이동만으로는 이러한 분자구조의 환경변화를 알아 낼 수 없음을 보여준다. 고온의 경우 상온에 비하여 아주 미미하나마 피크 너비 증가가 있으나 이로부터 특정한 정보를 알아내기는 쉽지 않다.

몬모릴로나이트의 스펙트럼

몬모릴로나이트의 경우 헥트라이트와는 다른 결과를 보여주고 있다(그림 5). ^6Li 과 ^7Li NMR의 경우 전체적으로 구조 내의 철의 함유에 의

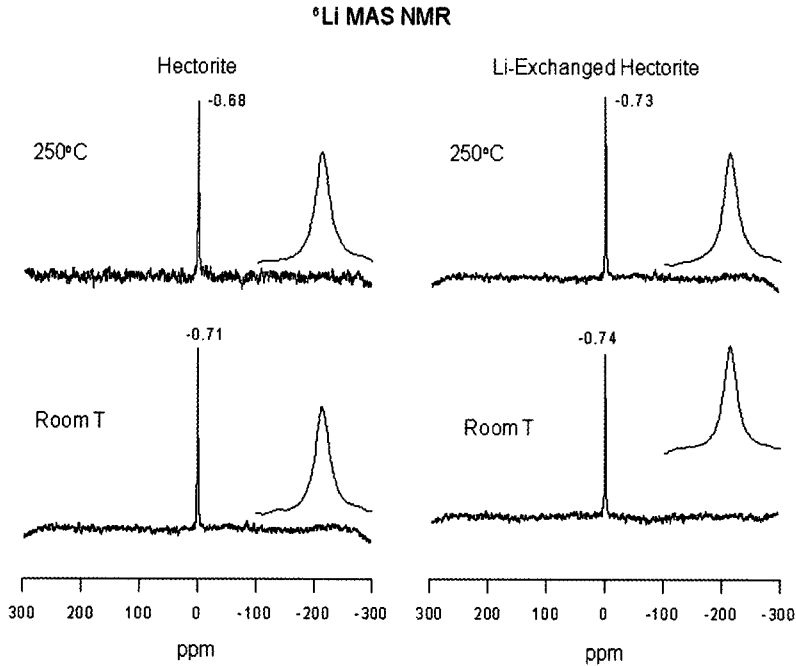


Fig. 4. ^6Li MAS NMR spectra of hectorite and Li-exchange hectorite obtained at room temperature and after heating at 250°C.

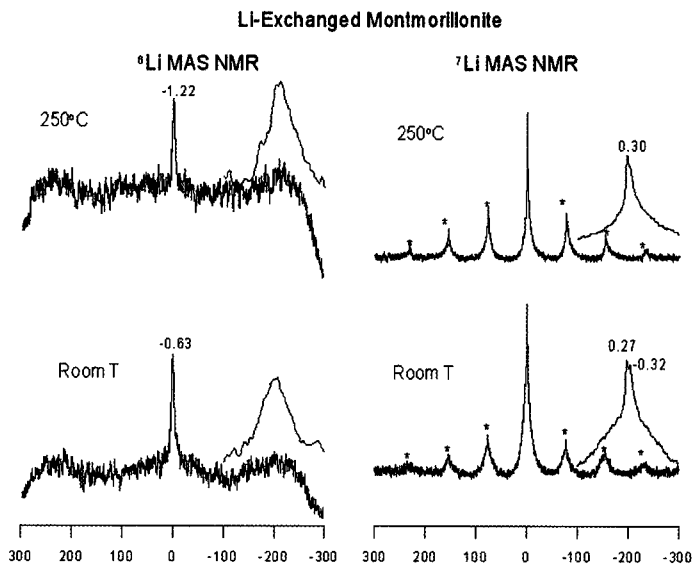


Fig. 5. ^6Li 과 ^7Li 의 MAS NMR spectra of Li-exchanged montmorillonite obtained at room temperature and after heating at 250°C.

하여 헥토라이트에 비하여 너비가 증가했음을 보여준다. ^6Li 의 경우 전체적으로 S/N가 좋지 않아서 정확한 차이를 알아내는 것은 쉽지 않

으나 상온과 고온의 경우 아주 뚜렷한 차이는 없다. 몬모릴로나이트의 경우 이팔면체 광물이기 때문에 고온에서는 Li이 이동하여 팔면체 층

Li-Exchanged Beidellite

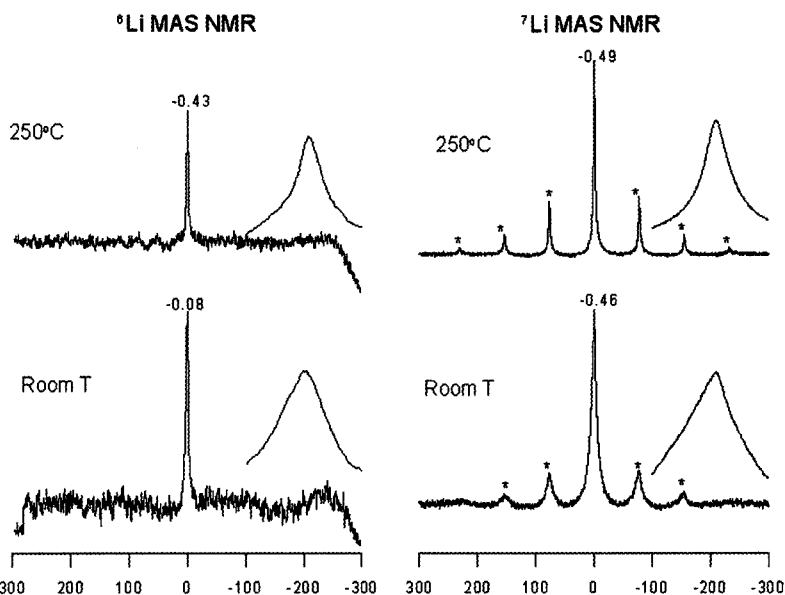


Fig. 6. ${}^6\text{Li}$ 과 ${}^7\text{Li}$ 의 MAS NMR spectra obtained from Li-exchanged beidellite obtained at room temperature and after heating at 250°C .

으로 움직일 가능성이 크다. ${}^7\text{Li}$ 의 경우 상온과 고온의 경우 다른 광물들과 다른 특성을 보여준다. 전체적으로 고온의 스펙트럼의 너비가 저온의 것보다 좁은 특성을 보여주며 자세히 관찰해보면 피크의 너비가 좁고 아주 특징적인 2차 사중극 패턴을 잘 보여주는 피크와 이러한 특징이 없이 너비가 넓은 또 하나의 피크가 존재함을 보여준다. Li 스�멕타이트의 경우 2가의 층간이온들과 비교했을 때 물분자의 경우 사면체 층과 물 분자 층 사이에 존재하게 된다. 너비가 작은 피크는 층간의 Li의 활발한 움직임에 의하여 야기된 평균적인 피크를 보이는 것은 아니라 판단된다. 만일 이러한 작은 피크 너비의 원인이 Li의 빠른 움직임에 의한 것이라면 사이드밴드에서 같은 모양의 피크가 나오지 않아야 하는데 각 사이드밴드의 피크 모양은 중앙의 피크 모양과 같다. 따라서 이 피크의 모양에 있어서 노이즈에 의한 피크의 분리는 아니고 2차 사중극 패턴에 의한 것이며 또한 층간 내에서 빠른 움직임에 의한 것도 아님을 보여준다. 즉 저온이나 고온에서 큰 변화 없이 두 개의 서로 다른 미시적 환경의 Li이 존재한다는

것을 보여준다. 그러나 이 경우 전체적인 피크의 너비 변화는 상온에서 넓은 피크가 고온에서 그 너비가 줄어들음에 의한 것임을 알 수 있다. 좁은 피크의 2차 사중극 패턴은 변하지 않고 넓은 피크를 갖는 Li만이 변화된 Li의 환경을 보여준다.

바이델라이트의 스펙트럼

바이델라이트의 경우 그림 6에서 보여지는 것처럼 헥토라이트에서와 같은 좁은 피크를 보여주지 않고 또한 몬모릴로나이트에서와 같은 두 개의 뚜렷하게 차별되는 피크를 보여주지도 않는다. 화학적 이동의 변화도 ${}^6\text{Li}$ 의 경우를 제외하고는 거의 차이가 없으며 ${}^6\text{Li}$ 의 경우도 S/N의 경우를 고려하면 그렇게 뚜렷하게 차이나는 것은 아니다. 그러나 ${}^6\text{Li}$ 과 ${}^7\text{Li}$ 의 경우 두 경우 모두 피크의 너비가 고온에서 감소하는 경향을 보여준다. 이것은 몬모릴로나이트에서 보여주는 결과와 유사하다. 특히 ${}^7\text{Li}$ 의 경우 이러한 변화는 아주 뚜렷하게 관찰되며 이러한 결과는 몬모릴로나이트의 경우와 견주어 생각해 볼 수

있다. 즉 바이델라이트의 경우 몬모릴로나이트의 넓은 너비의 피크와 비슷한 환경의 Li이 주로 존재하며 피크의 모양으로 보아서 약간의 다른 환경의 Li의 존재 가능성도 배제할 수 없음을 시사하고 있다. 그러나 저온에서 넓고 고온에서 약간 좁아지는 피크 모양으로 미루어 볼 때 주 피크의 변화는 몬모릴로나이트의 넓은 피크와 유사한 환경의 Li이 존재하기 때문으로 해석할 수 있다. Greathouse and Sposito (1998)의 몬테카를로 연구와 분자동역학 연구에 의하면 바이델라이트의 경우 물이 적은 경우 이온과 광물의 사이에 물분자 없이 직접 결합하고 있는 내부권복합체(inner-sphere complex)로 Li이 층간의 전하를 발생시키는 기저 Si 사면체 밑에 위치하고 있으며 결합하고 있는 물분자는 2~4개로 존재할 수 있음을 보여주었다. 이 연구 결과를 본 실험 결과와 연관시켜 볼 때 바이델라이트에서 보여지는 넓은 피크는 서로 다양한 수의 물과 결합하고 있는 다양한 환경의 Li에 의하여 넓은 피크를 보이는 것으로 생각할 수 있다. 또한 내부권 복합체로 비교적 정전기력에 의하여 강한 결합을 하고 있어서 비교적 잘 발달된 사이드 밴드를 보이는 것으로 생각된다(Kim *et al.*, 1996a, b; Kim and Kirkpatrick, 1997). 이러한 바이델라이트가 가열되어서 물이 빠져나가게 되면 Li의 경우 비교적 균일한 환경이 되고 따라서 피크가 좁아지는 것으로 판단된다.

층간 내 Li의 환경

몬모릴로나이트의 넓은 피크의 경우도 바이델라이트의 경우와 마찬가지로 작지만 일부 Si 사면체에서의 전하가 발생할 수 있고 이러한 원인에 의하여 Si 사면체 기저면에 비교적 강하게 결합하고 있는 내부권 복합체에 의한 것으로 판단된다. Greathouse and Sposito (1998)의 경우 와이오밍 몬모릴로나이트에서 내부권 복합체와 외부권복합체(outer-sphere complex)로 Li이 모두 존재할 수 있음을 계산결과로 보여주었는데 비교적 좁은 피크는 또 다른 환경인 외부권 복합체의 Li일 수 있다. 그러나 정형화된 사중극 패턴을 보이는 것으로 보아 일반적인 외부권 복합체보다는 잘 정의된 환경으로 상대적으로 강하게 결합되어 있음을 알 수 있다. 만

일 고온에서 Li의 이동이 팔면체 층 내로 일어난다면 이러한 외부권 복합체에 의한 결과일 것이다. 왜냐하면 바이델라이트의 경우는 주로 층간전하가 Si 사면체 층에서 발생하고 Li의 이동은 일어날 수 없고 몬모릴로나이트에서 보여지는 넓은 피크(내부권 복합체)는 바이델라이트와 비슷한 환경이라 추론되기 때문이다. 그러나 좁은 피크의 경우 피크의 모양이나 화학적 이동, 너비 등이 뚜렷하게 변하지 않는 것으로 보아 이 Li이 실제 팔면체 층으로 이동하였는지를 명확하게 밝히기는 현단계에서는 어렵다.

결 론

^6Li 과 ^7Li MAS NMR을 이용하여 다양한 종류의 스�멕타이트와 레피돌라이트에 대하여 스펙트럼을 얻어 이를 바탕으로 상온과 250°C 로 가열하였을 때 나타나는 여러 가지 특성을 기초로 하여 층간 내 Li의 환경 변화를 알아보았다. ^6Li 의 경우 화학적 이동의 범위가 ^7Li 의 경우보다 다양하기 때문에 이러한 화학적 이동의 변화를 기초로 Li의 환경변화를 예측할 수 있을 것이라 기대했지만 온도변화에 따른 화학적 이동의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 피크의 너비가 작아서 이러한 피크의 너비 변화를 통한 구조변화의 해석도 쉽지 않은 것으로 나타났다. 이에 비하여 ^7Li 의 경우 역시 화학적 이동의 변화는 거의 없었지만 피크의 너비 변화 및 2차 사중극 패턴의 변화를 통한 정보를 얻을 수 있었다. 특히 몬모릴로나이트의 경우 좁은 피크를 갖으며 2차 사중극 패턴이 아주 잘 나타나는 Li과 전체적으로 이러한 특성 없이 넓은 너비를 갖는 피크의 두 개의 환경을 갖는 Li이 존재하며 고온에서의 Li의 변화는 주로 넓은 피크를 갖는 Li에 의해서 주로 일어나는 것으로 판단된다. 바이델라이트에서도 몬모릴로나이트의 스펙트럼에서 보여지는 넓은 피크를 볼 수 있으며 고온에서 역시 피크의 너비가 좁아짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 넓은 피크는 Si 사면체의 기저면에 상대적으로 강하게 결합하고 있는 내부권 복합체로 해석하였고 몬모릴로나이트에서 보여지는 좁은 피크는 Si-사면체에서 비교적 떨어져 있는 외부권 복합체로 해석할 수 있었다.

사 사

본 논문의 심사를 맡아주신 이성근 교수님과 이영재 교수님에게 감사드린다. 이 논문은 2004년도 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었다(C00507, 구 과학재단, R05-2004-000-11398-0).

참 고 문 헌

- Alvero, R., Alba, M.D., Castro, M.A. and Trillo, J.M. (1994) Reversible migration of lithium in montmorillonites. *J. Phys. Chem.*, 98, 7848-7853.
- Bank, S., Bank, J.F. and Ellis, P.D. (1989) Solid-state ^{113}Cd nuclear magnetic resonance study of exchanged montmorillonites. *J. Phys. Chem.*, 93, 4847-4855.
- Calvet, R. and Prost, R. (1971) Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Mineral.*, 19, 175-150.
- Greathouse, J. and Sposito, G. (1998) Monte Carlo and molecular dynamics studies of interlayer structure in $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$ -smectite. *J. Phys. Chem. B*, 102, 2406-2414.
- Greene-Kelly, R. (1953) Irreversible dehydration in montmorillonite: II. *Clay Min. Bull.* 2, 52-56.
- Hofmann, U. and Klemen, R. (1950) Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 262, 95-99.
- Jaynes, W.F. and Bigham, J.M. (1987) Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites. *Clays Clay. Miner.*, 35, 440-448.
- Kim, Y., Cygan, R.T. and Kirkpatrick, R.J. (1996a) ^{133}Cs NMR and XPS investigation of Cs adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 1041-1052.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J. (1997) ^{23}Na and ^{133}Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 5199-5208.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J. and Cygan, R.T. (1996b) ^{133}Cs NMR Study of Cs on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4059-4074.
- Lambert, J-F., Prost, R. and Smith, M.E. (1992) ^{39}K solid-state NMR studies of potassium tecto- and phyllosilicates: The *in situ* detection of hydratable K^+ in smectites. *Clays Clay Mineral.*, 40, 253-261.
- Laperche, V., Lambert, J.F., Prost, R. and Fripiat, J.J. (1990) High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica: ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Cs vermiculites. *J. Phys. Chem.*, 94, 8821-8831.
- Luca, V., Cardile, C.M. and Meinhold, R.H. (1989) High-resolution multinuclear NMR study of cation migration in montmorillonite. *Clay Mineral.*, 24, 115-119.
- Quirk, J.P. and Theng, B.K.G. (1960) Effect of surface density of charge on the physical swelling of lithium montmorillonite. *Nature*, 187, 967-968.
- Tettenhorst, R. (1962) Cation migration in montmorillonite. *Amer. Mineral.*, 47, 769-773.
- Theng, B.K.G., Hayashi, S., Soma, M. and Seyama, H. (1997) Nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of lithium migration in montmorillonite. *Clays Clay Mineral.*, 45, 718-723.
- Tinet, D., Faugere, A.M. and Prost, R. (1991) ^{111}Cd NMR chemical shift tensor analysis of cadmium-exchanged clays and clay gels. *J. Phys. Chem.* 95, 8804-8807.
- Weiss, C.A. Jr., Kirkpatrick, R.J. and Altaner, S.P. (1990a) The structural environment of cations adsorbed onto clays: ^{133}Cs variable- temperature MAS NMR spectroscopic study of hectorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1655-1669.
- Weiss, C.A. Jr., Kirkpatrick, R.J. and Altaner, S.P. (1990b) Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ^{133}Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Am. Mineral.*, 75, 970-982.
- Xu, Z. and Stebbins, J.F. (1995) ^6Li nuclear magnetic resonance chemical shift, coordination number, and relaxation in crystalline and glassy silicates. *Solid State Nucl. Mag. Reson.*, 5, 103-112.

2007년 8월 31일 원고접수, 2007년 9월 14일 게재승인.