

몬모리노나이트와 란탄족 원소들과의 인터카레이션에 관한 연구

河 英 龜

서울대학교 자연과학대학 화학과

(1986. 5. 21 접수)

Studies on the Intercalation between Montmorillonite and Lanthanides

Young Gu Ha

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received May 21, 1986)

요약. 경북 월성군 감포 78에서 산출되는 벤토나이 중 몬모리노나이트를 분리하여 Ca, Mg-형을 NaCl 용액으로 처리하여 Na-형 몬모리노나이트를 만들었다. 이때 가장 적당한 조건은 0.50M NaCl 용액으로 80°C에서 24시간 반응시켜 치환되는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 량을 EDTA로 쟁정하여 양이온 교환 용량을 구하였다. Na-형에 Ln^{3+} 이온용액과 같은 조건하에서 반응시켜 Ln^{3+} -형 몬모리노나이트를 만들었다. 치환되는 량은 Ln^{3+} 이온들의 이온 크기에는 무관함을 알 수 있었고, X-선 회절 실험 결과 순수한 몬모리노나이트를 얻을 수 있음을 밝혔고, 또한 Ln^{3+} -형은 새로운 결정모양이 되는 것을 알 수 있었다. 이는 단순한 틈새끼우기 반응이 아닌 새로운 결정형이 생성됨을 알 수 있다.

ABSTRACT. The Ca^{++} and Mg^{++} released during Ca, Mg-Na exchange on Kampo 78 montmorillonite which was treated with various concentrations of NaCl solution, were measured with EDTA titration method in the leaching salutions. Lanthanide montmorillonite was prepared with various neutral lanthanide ions from sodium montmorillonite in which the exchangeable ions are displaced from the exchanger, such as the displacement of Na^+ by Ln^{3+} ions. Cation exchange capacity (CEC) is determined on remaining lanthanides in the leaching solutions with E.D.T.A titration method. As a results of this study, there were no difference of C.E.C in series of lanthanide contraction, but C.E.C depends on charge density of montmorillonite. When we conformed the structure of Ln -montmorillonite by X-ray diffraction. It was found that there was much diffrence of pattern between Na-montmorillonite and Ln -montmorillonite.

1. 서 론

천연자원의 적절한 활용방안으로 원료의 물리적 화학적 성질을 구명하여 보다 효율적인 이용방법을 모색하고 있다. 1972년 스페인, 마드리드 국제 접토학회에서 몬모리노나이트의 물성에 관한 발표가 있은 다음 많은 학자들에 의하여 여러가지 연구가 진행되고 있다.

Maes 와 Cremers¹는 모로코의 Camp Bertean 산 몬모리노나이트와 미국 Wyoming 산 벤토나

이트에 대하여 이온교환에서 전하밀도에 대한 연구를 하였다. 이들은 균일원자가 이온교환과 불균일원자가 이온교환에 대하여 실험한 결과 몬모리노나이트중 동형충전하(isomorphic layer charge)에서의 Na-Ca 상호교환은 완벽하게 가역적이라는 것을 열역학적분석법으로 입증하였다. Lagoly 와 공동연구자들²은 전하분포와 양이온 밀도를 n-alkylammonium으로 틈새끼우기시켜 스페인 산 몬모리노나이트는 불균일한 전하 분포를 하고 있다는 것을 밝혔다.

Maes 와 공동연구자들³은 Camp Bertean 산 몬모리노나이트 중 다섯종의 RCM(reduced charge montmorillonites)에 대하여 층전하와 양이온교환능에 관한 연구를 발표하였다. 전처리한 이들 다섯종의 RCM(0.94, 0.72, 0.61, 0.55, 0.34 RCM)에서 RCM 값이 증가함에 따라 양이온교환능도 증가한다고 하였다. 몬모리노나이트의 구조는 U. Hofmann에 의하여 1933년에 그 구조가 밝혀졌으며 일반적인 화학식으로서 $2[(Al, Mg)_2(OH)_2SiO_2O_{10}(Na^+, Ca^{++})_nH_2O]$ 인 것이라고 하였으며 최근에는 사면체형 자리에 Al_3^+ 에 의하여 Si^{4+} 와 동형질치환된 것과 팔면체형 자리에 Mg^{2+} 에 의하여 Al^{3+} 와 동형질치환된 것으로 일반식이 $K \cdot Na \cdot Ca(Al \cdot Fe \cdot Mg)(Al \cdot Si)O_{10}(OH)_2$ 임이 밝혀지고 있다⁴.

우리나라에도 경남북지방에 상당한 매장량이 있음이 한국동력자원연구소에 의하여 조사 보고되고 있다⁵. 산지별 주 구성광물과 및 구성광물 및 생산량이 발표되어 있다⁶. 국내에서는 처음으로 몬모리노나이트의 화학적성질을 신유주⁷가 열적유도 틈새끼우기 반응으로 동형질치환반응효과에 관한 연구를 한 바 있다.

몬모리노나이트는 주로 벤토나이트라는 광물 중에 함유된 것으로 그 층상구조가 사면체(SiO_2)-팔면체(Al_2O_3)-사면체(SiO_2)를 한 단위로 하여 구성되어 있고 사면체와 사면체 층사이에는 음전하를 갖고 있으며 또 사면체와 사면체사이에 Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 및 H_2O 가 자리잡고 있다. 이와같이 층사이에 있는 음전하분포와 동형질치환반응을 이용하여 Na^+ , Ca^{++} 대신에 여러가지 양이온을 교환시켜 층상구조 무기화합물의 특성에 영향을 미치고 있는 사실을 무기화학, 고체물리, 고체화학 및 재료화학분야에서 많은 관심을 가지고 있다. 새로운 틈새끼우기 반응으로 얻어진 물질들은 촉매에 활용하고 있다⁸.

본 연구에서는 아직도 개발되어 있지 아니한 국산 몬모리노나이트를 이용하여 원자가(3+)가 같고 원자번호에 증가함에 따라 이온의 크기가 감소하는 란탄족원소들과 동형질치환반응으로 사면체와 사면체층사이에 란탄족원소를 틈새끼워 이들의 양이온교환반응의 용량과 구조상의 변화를 구명하고자 하였다.

2. 실험

시료. (1) 광물시료는 산지에 따라 그 성질이 다양하기 때문에 매장량이 비교적 많은 경북 월성군 감포 78호(한국자원개발연구소 및 서울대학교 자연과학대학 지구과학과 제공)를 선택하였다.

광물 약 2g을 물 1l에 풀어서 400매쉬 채로 걸러 일단 불순물(모래, 정석, 규석 등)을 제거하고 입도별로 분리하고자 유리거르게(G-2, G-3 및 G-4)로 걸러 선별하였다. 자연산 벤토나이트 중 대부분의 몬모리노나이트는 그 입도가 2.0~0.5μm 사이의 크기를 갖고 있었다(Table 1). 불순물을 없애고 동일한 크기의 시료를 얻기 위하여 Stocke's의 법칙에 따라 침강법을 이용하여 시료를 만들고 150°C에서 24시간 건조시켰다. 불순물의 종류와 함량을 알기 위하여 X-선회절시험을 측정한 결과 불순물이 거의 없었다. 또한 층사이의 수분함유량을 조사하기 위하여 150°C에서 3시간 동안 진공건조($10^{-2}mmHg$) 시켜 X-선회절시험을 측정하여 결정의 변형상태를 조사하여 본 결과 그림 1, 2에서 보는 바와 같이 아무런 변화도 없었다.

(2) 감포 78호로 부터 얻은 몬모리노나이트는 대부분 Ca-형 및 Mg-형으로 되어 있어 이것을 Na-형으로 만들기 위하여 NaCl 용액으로 치환시켰다. 온도변화와 NaCl의 농도변화에 따른 Mg^{++} , Ca^{++} 와 Na^+ 이온의 상호교환시험 결과는

Table 1. Chemical analysis of montmorillonite (Kampo 78)⁶

Kampo	성분 %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Ig. Loss
Kampo	63.2	18.2	2.24	0.92	0.80	3.01	2.67	4.50
U. S. A volclay	56.6	21.0	4.68	1.79	0.57	2.23	3.02	8.01

험에 있어서의 rubrene에 의한 산화아연의 물성 변화가 없음을 확인하였다.

결과 및 고찰

상온에서 O_2^- 가 흡착된 산화아연에 금지대 에너지 부근이나 그 보다 큰 에너지 범위에 해당하는 에너지를 가진 빛($3.0\text{eV} < E < 3.8\text{eV}$, $3.8\text{eV} < E < 4.5\text{eV}$)을 쪼였을 때 축매의 양이 bromobenzene 10ml 당 5mg~20mg의 범위에서 증가함에 따라 변화된 rubrene의 양도 증가하였다. 그러나 금지대 에너지 보다 적은 에너지를 가진 빛($E < 3.1\text{eV}$, $E < 2.3\text{eV}$)을 쪼였을 때는 변화된 rubrene의 양은 축매 양이 증가함에 따라 감소하였다. 즉 Fig. 2에서와 같이 bromobenzene 10ml에 5mg의 산화아연을 넣었을 때 rubrene의 변화량은 $E < 3.1\text{eV}$, $3.8\text{eV} < E < 4.5\text{eV}$, $3.0\text{eV} < E < 3.8\text{eV}$, $E < 2.3\text{eV}$ 순으로 감소하였으나 20mg의 산화아연을 넣었을 때는 $3.8\text{eV} < E < 4.5\text{eV}$, $E < 3.1\text{eV}$, $3.0\text{eV} < E < 3.8\text{eV}$, $E < 2.3\text{eV}$ 순으로 감소하였다.

산소의 영향을 알아보기 위하여 산소 대신에 질소를 통과시키면서 금지대 에너지 이상의 빛을 쪼였을 때 산소를 통과시킨 경우보다 rubrene 변화량이 현저히 적었다(Fig. 3).

여러 연구들에 의하면 $^3\Sigma O_2$ (바닥상태)가 산화아연의 전도대로부터 전자를 포획하여 O_2^- ($^2\Pi$) 상태로 흡착한다고 보고되었다. 이렇게 O_2^-

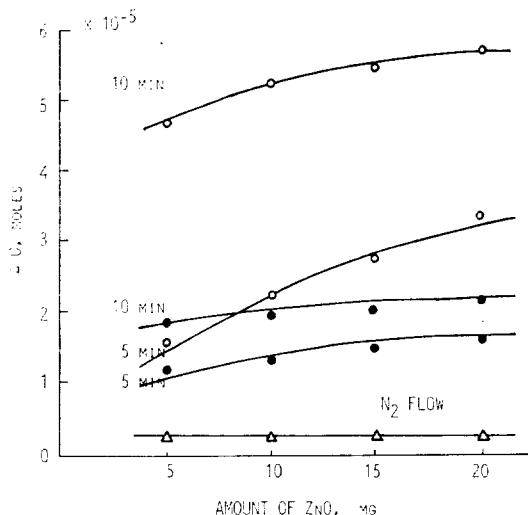


Fig. 3. The effect of amount of ZnO on the reacted amount of rubrene in ZnO-O₂-rubrene and ZnO-N₂-rubrene systems under illumination. For ZnO-O₂-rubrene system, the illuminated light was $3.0\text{eV} < E < 3.8\text{eV}$ (●) and $3.8\text{eV} < E < 4.5\text{eV}$ (○). ZnO-N₂-rubrene system was exposed to the light of $3.0\text{eV} < E < 3.8\text{eV}$. Illumination times are indicated and the light intensity for all the cases was 10×10^{-4} einstein/min.

가 흡착된 산화아연에 금지대 에너지 이상의 빛을 쪼여주면 자유 구멍과 자유 전자가 증가하고 표면의 potential의 영향으로 빛에 의해 생성된 구멍-전자중 자유 구멍은 표면으로 이동하여 O_2^- 이온과 결합하므로서 $^1\Delta O_2$ 의 성격을 떠고 물리 흡착종으로 탈착될 것이 예측된다.

본 연구에서 관찰된 ZnO-O₂-rubrene에서의 rubrene의 변화는 바로 이렇게 생성된 $^1\Delta O_2$ 가 rubrene과 반응한 결과라 생각된다. 축매의 양이 증가함에 따라 rubrene 변화량이 증가하는 것은 축매 표면적이 증가하고, 빛을 받는 총 단면적이 증가하여 흡착된 O_2^- 의 탈착이 증가되기 때문일 것이다. 그리고 O_2^- 와 반응하여 없어진 자유 구멍의 수만큼 축적된 전자는 다시 산소를 O_2^- 로 변화시키는 역할을 할 것이 기대된다.

즉 이들을 종합하면

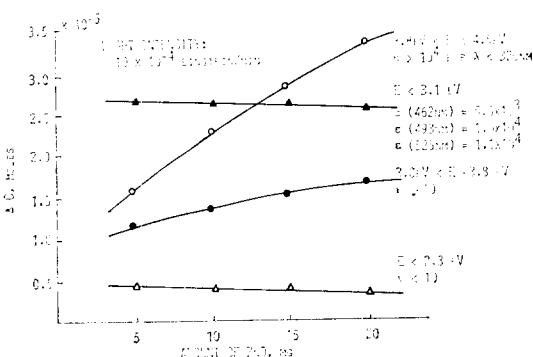
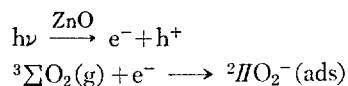


Fig. 2. The effect of amount of ZnO on the reacted amount of rubrene in ZnO-O₂-rubrene system under illumination. The energy of photon and the absorbance of rubrene for the illuminated light were indicated. System was exposed to the light for 5 minutes.

Table 2와 Fig. 6에 나타내었다.

시약. 질산화란탄족원소들의 중성용액 0.1M (세륨은 제외)을 얻기 위하여 탄탄족원소들의 산화물(Ln_2O_3 99.9%)을 약간 여분의 질산에 녹이고 여분의 질산을 가열하여 날려보낸 다음 증발건고시키는 조작을 되풀이하여 용액의 pH가 3-4 되게 하였다. 세륨(Ce)은 위조작에서 수산화세륨이 얻어지므로 황산제이 세륨암모늄 [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]으로 0.1M 용액을 만들었다.

원소들의 정량은 Ca는 o-Cresolphthalein Complexone(P. C)¹⁰, Mg은 EBT¹⁰, 탄탄족원소들은 Xylenol Orange⁹(X. O.)를 지시약으로 하여 합당한 완충용액으로 pH를 조절한 다음 EDTA로 쟁정하여 정량하였다.

Ln -형 몬모리노나이트를 만들기 위하여 시료 0.2gr에 0.100M $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 용액 50.0mL를 가하여 물증탕에서 80°C로 가열하면서 자석젓게로 24시간 저어주었다. 원심분리기(3000RPM)로 거르고 물로 두번 씻은 다음 100mL 메스풀라스크에 거른액과 씻은액을 모아 물로 눈금까지 묽힌 다음 일정량을 분취하여 교환되지 않고 남아 있는 Ln^{3+} 을 EDTA로 쟁정하여 Na -형을 Ln^{3+} 로 양이온교환시킨 Ln -형 몬모리노나이트를 만들었다(Table 2). X-회절시험결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

천연광물의 물리적 화학적 성질과 화학조성은

Table 2. Sodium Cation Exchange Capacities of Montmorillonite

	NaCl M					
	0.10	0.30	0.50	0.70	1.0	2.0
C. E. C (meq/100g)	25.6	41.6	49.3	53.4	53.4	53.4

Table 3. Cation (Ln^{3+}) Exchange Data for Montmorillonite from Kampo 78

	La^{3+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Sm^{3+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}
Ionic Radius(Å)	1.061	0.92	1.013	0.964	0.908	0.881	0.858
C. E. C meq/100g	92.5	116	91.8	92.8	92.1	91.9	93.0

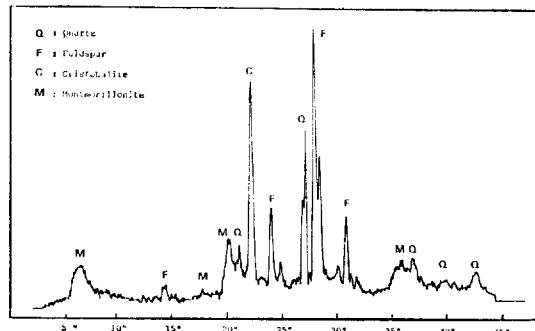


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Bentonite mineral from Kampo 78.

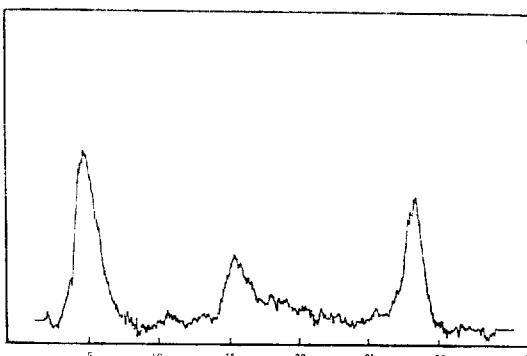


Fig. 2. X-ray diffraction pattern to domestic montmorillonite from kampo 78.

산지에 따라 아주 심한 차이가 있다. 감포 78호는 비교적 Ca이 많이 함유되어 있어 Na가 많이 함유된 것과의 비교에서 팽용도에서도 2.1배 밖에 되지 않는다⁶. Table 1에서 보는 바와 같이 미국산보다 Ca가 많이 함유되어 있어 주로 Ca -형 몬모리노나이트이다. 이것을 Na -형으로 만들기 위해서 NaCl 의 농도를 변화시켜 교환되어 나오는 Ca, Mg의 양을 Table 2에 나타내었다. 본표에서 NaCl 의 농도가 0.50M일 때 가장 적당하다는 것을 알 수 있었다. 또 온도에 대한 영향도 80°C까지는 상당한 변화가 있었으나

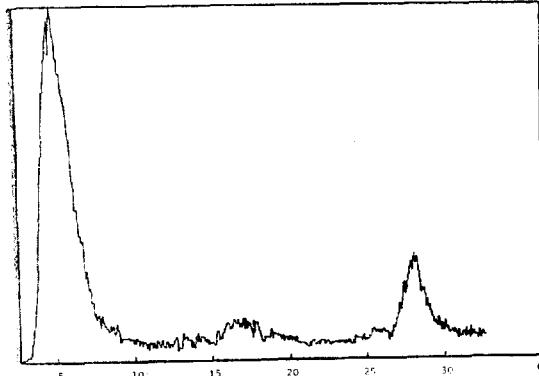


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Na-type montmorillonite.

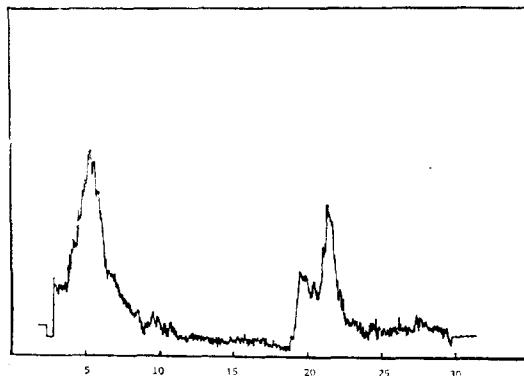


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Ce-type montmorillonite.

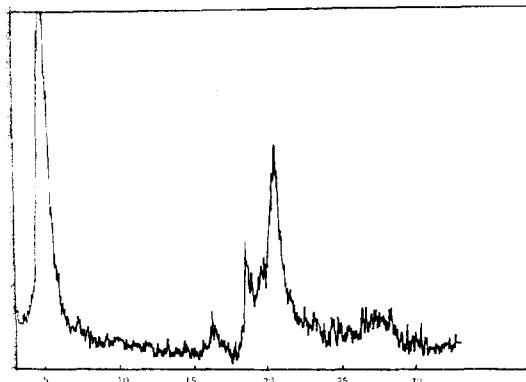


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of La-type montmorillonite.

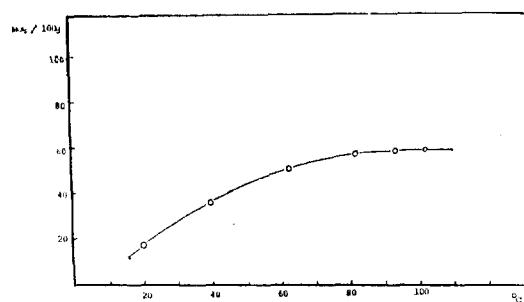


Fig. 6. Temperature effect of cation exchange for montmorillonite (0.50M NaCl).

80°C 이상에서는 거의 변화가 없었다. 따라서 양이온교환조건을 0.5M 양이온농도와 80°C에서 24시간 저으면서 교환반응을 시키는 것이 가장 적당하다고 판단하여 모든 실험을 상기조건 하에서 실시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 원광석의 X-선희결시험에서는 석영, 장석, Cristobalite 등의 불순물이 있었으나 Fig. 2에 나타난 바와 같이 정제한 몬모리노나이트의 X-선희결시험에는 이러한 불순물을 나타내는 피이크는 없었고 순수한 몬모리노나이트임을 확인하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 Ln^{3+} 이온들과의 양이온 교환반응에서는 양이온의 크기가 작으면 보다 많이 교환되는 것으로 예상하였으나 이온의 크기에는 무관함을 알 수 있었다. 그러니까 이것은 층간 전하밀도에 관계되는것이지 틈새끼

움의 반응에서 양이온의 크기에는 상관없는 것으로 판단된다. 또한 Table 3에서 Ce^{4+} 의 (Cation Exchange Capacity)값이 많은 것은 천연산 몬모리노나이트에 함유된 환원성물질(주로 유기물)에 의하여 Ce^{4+} 가 Ce^{3+} 로 환원되어 Ce^{3+} 가 교환된 것으로 판단된다. 이는 실험도중 용액중에 Ce^{4+} 의 색이 짙어짐으로도 확인할 수가 있었다.

몇가지 Ln^{3+} 들을 이용하여 Ln^{3+} -형 틈새끼운 몬모리노나이트의 X-선희결시험결과를 보면 Fig. 4, 5에 나타난 바와 같이 피이크의 폐인이 La^{3+} -형과 Ce^{4+} -형이 상호 변하는 것으로 보아 변화가 없는 것 같으나 그래도 Na-형에 비하면 상당한 변화를 나타내고 있다. 이는 Na-형 몬모리노나이트에 Ln^{3+} 를 양이온교환 및 틈새끼우기 시키면 단순한 전하밀도에 의하여 치환되는 것 뿐만 아니라 새로운 결정모양이 생성된다고

볼 수 있다. 확실한 구조변화와 Ln^{3+} 의 치환관 계는 더 연구하여 볼 가치가 있다고 생각된다. 본 실험에서 $\text{pH}=3$ 이하 일때 시료가 상당량 녹아 나오는 것을 확인할 수가 있었다. 이것은 시료가 $\text{pH}=3$ 이하의 산성하에서는 불안정하며 시료중에 있는 Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} 등의 이온이 용해됨을 뜻한다.

4. 결 론

Ca , Mg -형 몬모리노나이트를 Na -형 몬모리노나이트로 만들어 다시 Ln -형 몬모리노나이트를 만들기 위한 실험조건을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ca , Mg -형을 Na -형으로 만드는데는 0.50 M NaCl 가 가장 이상적이며 80°C 에서 24시간 반응시키는 것이 적당하다.

2. Na -형에서 Ln^{3+} 을 틈새끼우는 반응은 $\text{pH}=3$ 이상에서 반응시켜야 하며 Ln^{3+} 이온의 이온 크기에는 무관하고 몬모리노나이트의 틈새전하밀도에만 관계된다.

3. Ln -형 몬모리노나이트는 새로운 결정모양이 되는 것으로 단순한 틈새끼우는 반응만이 아닌 새로운 결정형이 생성된다.

4. Ln -형 몬모리노나이트는 450°C 이상에서 결정형이 변형된다.

5. Ln^{3+} 로 반응시킨 몬모리노나이트의 결정구조에 대하여 상세한 연구가 필요하다.

본 연구는 문교부 학술연구 조성비에 의하여 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드린다.

인용문헌

1. A Maes and A. Cremers, "Charge density Effects in Ion Exchange" Part 1. Heterovalent Exchange Equilibria *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73**, 1807-1814(1977). Part 2. Homovalent Exchange Equilibria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74**, 1234-1241(1978).
2. G. Lagaly, M. F. Gonzalez and A. Weiss, "Problems in Layer-Charge Determination of Montmorillonites" *Clay Minerals*, **11**, 173-184(1976).
3. A. Maes, M. S. Stul and A. Cremers, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 387-392(1979).
4. R. E. Grim, "Clay Mineralogy" McGraw-Hill, N.Y. 2nd Ed. (1968).
5. 김종환, 조한익, "연일 삼기층지역 불석, 벤토나이트 및 산성백토 광상조사." 자원개발 연구소 조사보고 p.59-82(1978).
6. 한국동력자원연구소, "자원활용연구" p.213-321(1984).
7. 신유주, 서울대학교 대학원 석사학위 논문 (1986).
8. M. L. Ocelli, F. Hwa and J. W. Hightower, *Amer. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **26**, 672 (1981).
9. J. Kinnunen and B. Wennerstrand, *Chemist Analyst* **46**, 92(1957).
10. G. Anderegy et al. *Helv. Chim. Acta*, **37**, 113 (1954).