

Aluminium-Pillared Clay의 제조 및 특성

박 세 준 · 하 백 현 · 정 순 용*[†] · 서 정 권* · 이 정 민*

한양대학교 공과대학 응용화학공학부, *한국화학연구소 화학공정연구센터
(1998년 10월 14일 접수, 1998년 12월 8일 채택)

Characterization and Preparation of Al-Pillared Clay

Se-Jun Park, Baik-Hyon Ha, Soon-Yong Jeong*[†], Jeong-Kwon Suh*, and Jung-Min Lee*

School of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Chemical and Process Engineering Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

(Received October 14, 1998; accepted December 8, 1998)

요 약: 한국산 벤토나이트에 0.2 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용액과 0.5 M NaOH 수용액을 혼합하여 제조한 수산화 알루미늄 올리고머를 층간 삽입시켜 다공성의 Al-pillared clay를 합성하여 특성 분석 및 열 안정성을 조사하였다. 합성한 aluminum-pillared clay는 수산화 알루미늄 올리고머의 OH/Al의 몰비가 0.25~2.25로 증가할수록 비표면적은 104~228 m^2/g 으로 증가하였고, 미세세공 면적과 미세세공 부피도 비표면적과 함께 증가하였다. 또한 BJH식으로 계산된 기공분포로부터 약 40 Å 정도의 mesopore도 많이 생성되었음을 알 수 있었다. 이 결과는 수산화 알루미늄 올리고머가 층간 삽입되어 층간 공간을 확장하고 알루미늄 산화물이 층간에 지주가 되어 기공이 잘 발달하였기 때문인 것으로 생각된다. 또한 OH/Al 몰비가 클수록 층간기둥이 잘 발달되어 기공이 더욱 증가되었음을 알 수 있었다. OH/Al의 비가 큰 수산화 알루미늄 올리고머 용액으로 제조된 Al-pillared clay는 층간 지주들이 많이 생성되므로 층간 기둥 밀도를 증가시켜 열안정성을 향상시킨 것으로 생각된다.

Abstract: Aluminum-pillared clay was prepared by the intercalation of Al-hydroxy oligomer into domestic bentonite. The solid products are characterized by XRD, nitrogen adsorption/desorption, EDX, and SEM. The solid products show relatively high specific surface areas in the range of 104~228 m^2/g , and their specific surface area, micropore surface area, and micropore volume increase with increasing the mole ratio of OH/Al. From the results of pore size distribution calculated by BJH equation, it was found that aluminum-pillared clay also contains much mesopore near 40 Å. These results indicate that Al-hydroxy oligomer was intercalated into bentonite, and aluminum oxide was pillared among the layers of bentonite, and micropore and mesopore was finally developed into layers. As OH/Al mole ratio increases, the thermal stability of aluminum-pillared clay increases. This result can be explained by the fact that the density of layers is increased due to the formation of aluminum pillars.

Key words: Pillaring, Al-hydroxy Oligomer, Bentonite, Intercalation

1. 서 론

1950년대 초 A type의 분자체가 처음으로 합성되기 시작하면서 화학공업과 석유화학분야에 촉매와 흡착제로 많은 연구가 수행되어 왔다. 과거 약 40년 동안 약 100여 종류가 넘는 제올라이트가 합성되어 왔지만 몇 되지 않는 A, X, Y, ZSM-5, mordenite, erionite만이 산업에 적용되었다. 그 중 촉매로 사용하는 NaY가 전세계 제올라이트 촉매사용에 약 95% 정도가 쓰인다. 그러나 평균 세공경이 약 8.0 Å 이하인 제올라이트를 중질유와 합성연료에 존재하는 분자량이 큰 탄화수소의 분해를 위해서 사용하기에는 많은 문제점을 발견하게 되었으며 세공경이 큰 촉매 담체의 개발이 시급하게 되었다[1-4].

이러한 문제점을 해결하기 위해서 층상구조를 갖는 점토광물에 양이온을 층간에 삽입하여 기둥을 세우는 방법을 통하여 6~40 Å 사이의 세공경을 가지는 새로운 분자체를 개발하게 되었다. 층상구조를 가지는 점토광물에 큰 양이온 중합체를 층간에 삽입하는 과

정을 통하여 층간기둥을 세운 clay를 제조하는 이유는 삽입전의 점토광물이 갖는 층상간격 (basal-spacing)을 더 크게 하여 층과 층 사이에 미세공간을 확장하고 높은 온도에서도 구조를 유지시켜 응용분야를 크게 넓힐 수 있기 때문이다[5-11].

PILC(pillared clay)는 층을 따라 평면으로 전파되는 2차원적 제올라이트 구조를 가지는 물질로 층상화합물의 다양한 구조와 유용한 물리화학적 특성들이 밝혀짐에 따라 점차 관심이 커지고 있다. 주로 층 사이 공간을 이용한 연구가 이루어지고 있으며 층 사이에 화학종 (organic agent나 양이온 중합체)을 삽입 고정시켜 생성된 미세 세공을 이용하는 잠재적 가능성을 보여 주고 있다[7,12-17].

본 연구는 이러한 잠재적 가능성이 있는 PILC에 대한 연구가 전문한 우리나라에 체계적인 연구의 필요성을 인식하여 한국산 벤토나이트를 출발물질로 하여 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 NaOH 수용액을 혼합하여 생성된 알루미늄 양이온 중합체로 pillared clay를 제조하였으며, 제조된 Al-pillared clay의 물리화학적 특성 및 열 안정성에 대하여 연구하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: syjcong@pado.kRICT.rc.kr)

2. 실험

2.1. 출발물질의 정제 및 수산화 알루미늄 올리고머 수용액 제조

경북 연일에서 산출된 국산 벤토나이트를 수비법을 이용하여 325 mesh 이하로 체질하고 정제하여 105 °C에서 16시간 동안 건조하여 출발 원료로 사용하였다. 정제한 벤토나이트에 수산화 알루미늄 올리고머를 층간 삽입시켜서 Al-pillared clay을 제조하였는데 이 실험에서 사용된 pillaring solution은 다음과 같이 제조되었다. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (일본 Junsei, GR)을 증류수에 녹여 0.2 M 수용액을 제조하고, NaOH (미국 Tedia, GR)을 증류수에 녹여 0.5 M 수용액을 제조한 후 서로 혼합하여 OH/Al의 몰비를 0.25~2.25되게 조절하고 상온에서 24시간 교반 숙성하여 수산화 알루미늄 올리고머를 제조하였다.

2.2. Pillared clay의 제조

정제한 한국산 벤토나이트를 5 g을 정량하여 환저형 플라스크에 넣고 500 mL의 증류수를 첨가하여 10분간 250 rpm으로 교반한 후 제조된 pillaring solution을 상온에서 1~48시간 동안 적가하고 24시간 동안 교반한 후 여과하고 4 L의 증류수로 수세한 후 105 °C에서 3시간 동안 건조하였다. 열안정성 실험을 위하여 공기중에서 2 °C/min으로 승온하여 400, 600, 760 °C에서 각각 3시간 동안 열처리하였다.

2.3. 물성 특성

벤토나이트와 제조한 시료의 구조 분석을 하기 위하여 X-선 회절분석법을 행하였다. 분석에 사용된 기기는 Rigaku Geigerflux의 RAD-C를 사용하였으며, 분석조건은 Cu-K α (1.54050 Å)선을 target으로, 가속 전압 및 전류는 40 kV/40 mA, 주사속도는 4 °/min으로 하여 2~20°로 측정하였다. 정제된 벤토나이트의 원소성분의 분석은 Shimadzu XRF-1700을 사용하였고, 벤토나이트의 층상구조를 확인하기 위하여 Scanning Electron Micrography (SEM; Jeol-JSM-5800 LV)를 사용하여 분석하였다.

제조된 시료의 화학적 조성을 측정하기 위하여 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX; Jeol-JSM-6300 LV)를 사용하여 분석하였고, 제조한 pillared clay의 비표면적과 미세세공 면적, 미세세공 부피를 측정하기 위하여 질소흡착을 시행하였다. 시료를 200 °C에서 4시간 이상 탈기하여 전처리하였고, 흡착기기는 Micromeritics사의 ASAP 2000E를 사용하였다. 흡착 시료량은 0.15~0.2 g을 취하였으며, 흡착기체는 질소를 사용하였다. 액체질소의 온도 (77 K)에서 질소기체의 흡/탈착 등온선을 얻고 이를 해석하여 BET법에 의하여 비표면적, 그리고 t-plot에 의해서 미세세공 면적과 미세세공 부피를 결정하였고, BJH식에 의해 기공 분포를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 국산 벤토나이트

경북 연일산 벤토나이트의 원소 분석한 결과를 미국 Wyoming

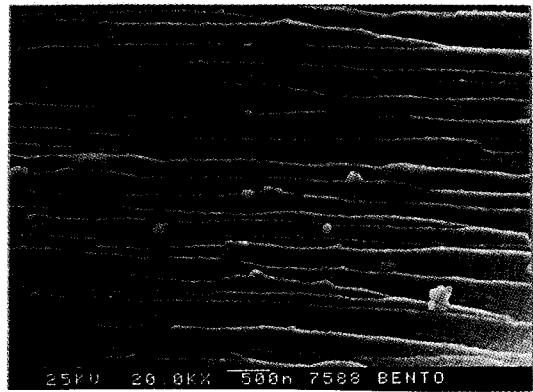


Figure 1. Scanning electron micrograph of domestic bentonite.

산 벤토나이트와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 경북 연일산 벤토나이트는 미국 Wyoming산 벤토나이트와 비교하여 SiO_2 의 비율이 약 11% 정도 많이 포함하고 있고 Al_2O_3 의 성분 비율은 미국산 벤토나이트가 한국산 벤토나이트보다 약 8% 정도 더 많이 포함되어 있다. 또한 충전하에 영향을 미치는 MgO은 국산 벤토나이트가 약 2배 정도 많은 5.3%를 나타내고 있고 층간에 존재하는 Na_2O 는 국산 벤토나이트의 경우 약 1% 정도 많이 함유하고 있음을 알 수 있다. Figure 1은 국산 벤토나이트의 SEM 사진을 보여 주고 있다. 한국산 벤토나이트는 층상구조가 잘 발달한 형태로 층과 층이 잘 겹쳐있는 구조임을 보여 주고 있다.

3.2. Aluminum-pillared clay

3.2.1. Pillaring 시간이 pillared clay의 제조에 미치는 영향

Pillaring 시간이 pillared clay의 제조시 미치는 영향을 조사하기 위하여 pillaring 용액의 OH/Al의 몰비를 2.0으로 맞추고, pillaring 용액중 Al 이온의 양과 벤토나이트 비를 50 meq/g가 되도록 조절한 후 1시간에서 48시간까지 적하시키고 24시간 교반 숙성하여 제조한 시료를 XRD로 측정하여 basal spacing 값을 Table 2에 나타내었다. Pillaring 시간이 1시간 이상일 때 basal spacing값이 약 18Å으로 거의 일정하였다. 이 결과로부터 pillaring 용액을 적하시키는 시간은 1시간 이상이면 충분한 시간임을 알 수 있었다.

3.2.2. Pillaring 용액의 OH/Al의 몰비 변화에 따른 영향

0.2 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 0.5 M NaOH용액을 혼합하여 용액속의 OH/Al 몰비를 0.25~2.25로 변화시켜 24시간 교반 숙성한 용액으로 제조한 pillared clay의 물성을 조사하였다. Figure 2는 pillaring 용액속의 OH/Al의 몰비가 0.25, 1.0, 2.25인 용액으로 제조한 시료의 질소흡착 등온선을 나타내는 것으로 상대압 0.2까지의 등온선을 비교해 보면 벤토나이트의 경우 약 18 cc/g정도 흡착하였고 OH/Al의 몰비가 0.25는 약 30 cc/g 흡착하였고 OH/Al의 몰비가 1.0인 시료는 50 cc/g 흡착하였고 OH/Al의 몰비가 2.25인 시료는 약 65 cc/g 흡착하였다.

층간에 삽입되는 수산화 알루미늄 올리고머의 형태는 용액의

Table 1. XRF Analyses of Domestic Bentonite and Wyoming Bentonite

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
Domestic bentonite (Yun-il)	73.9	13.4	1.7	0.2	0.05	1.1	5.3	0.16	1.4	0.03
Wyoming bentonite ^a	63.02	21.08	3.25	-	-	0.67	2.67	2.57	-	-

a: reference [1]

Table 2. Basal Spacings of Samples Prepared by the Intercalation of Al-hydroxy Oligomer According to Pillaring Times

Pillaring time (hr)	Basal spacing (Å)
1	18
6	18.4
12	17.9
24	17.7
48	18.3

Conditions: OH/Al = 2.0, Aging time: 24 hrs, Al/clay = 50 meq/g

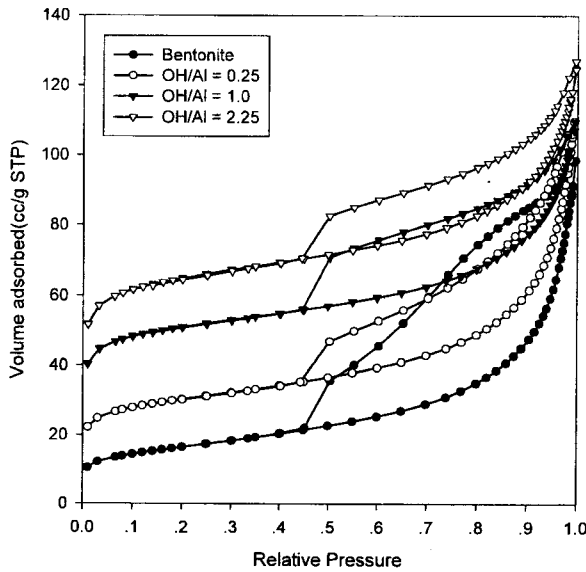


Figure 2. Nitrogen isotherms of Al-pillared clays.
* Conditions: OH/Al : 0.25, 1.0, 2.25, Pillaring time: 1 hr, Al/Clay: 50 meq/g, Aging time: 24 hrs.

basicity에 따라 달라지지만 본 실험조건에서는 Keggin ion $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 이 주로 생성된다[14]. Keggin ion의 OH/Al 몰비는 2.15이므로 pillaring 용액의 OH/Al 몰비가 0.25에서 2.25까지 증가하면서 용액 중에 Keggin ion의 생성이 증가될 것으로 추측되고, 그러므로 층간에 삽입되는 Keggin ion의 양이 많아 층간의 기둥밀도가 높아져 미세 세공이 많아지고 따라서 질소흡착량이 늘어날 것임을 알 수 있다.

Table 3은 벤토나이트와 pillaring 용액의 OH/Al 몰비가 0.25~2.25로 제조한 시료들의 비표면적, 미세세공 면적, 미세세공 부피를 나타내었다. 벤토나이트의 경우 surface area가 58 m²/g, 미세세공 면적이 13 m²/g인 반면에 OH/Al의 몰비가 0.25인 혼합액으로 제조한 시료는 surface area가 104 m²/g로 두 배 정도 커짐을 알 수 있고, 미세세공 면적도 51 m²/g로 벤토나이트보다 약 40 m²/g 정도 커짐을 알 수 있었다. OH/Al의 몰비가 증가할수록 비표면적이 228 m²/g까지 (OH/Al = 2.0) 증가함을 알 수 있고 또한 미세세공 면적과 미세세공 부피도 함께 증가됨을 알 수 있었다. OH/Al의 몰비가 2.0 이상의 경우 비표면적, 미세세공 면적과 미세세공 부피가 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이 결과로 볼 때 비표면적 및 미세세공 부피의 증가는 수산화 알루미늄 올리고머가 층간 삽입되어 층간 공간을 확장하고 micropore을 증가시켰고, OH/Al의 비가 클수록 수산화 알루미늄 올리고머가 많이 층간 삽입되어 층

Table 3. Physical Properties of Al-pillared Clays

Physical properties	Bentonite	OH/Al mole ratio					
		0.25	0.75	1.0	1.5	2.0	2.25
Basal spacing (Å)	14.8	14.8	15.8	17.1	17	17.6	18.1
Specific surface area (m ² /g)	58	104	141	174	207	228	221
Micropore area (m ² /g)	13	51	88	113	140	158	150
Micropore volume (cc/g)	0.005	0.023	0.040	0.052	0.065	0.073	0.070

Conditions: Al/clay: 50 meq/g, Pillaring time: 1 hr, Aging time: 24 hrs

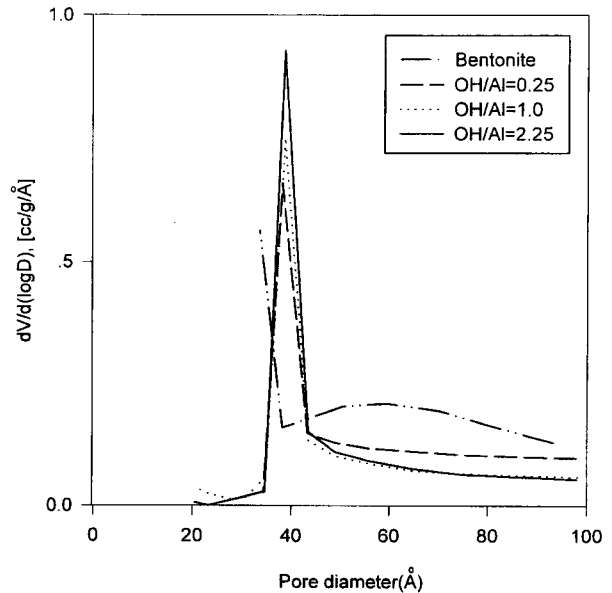


Figure 3. Pore size distributions of Aluminum-pillared clays.

간 밀도가 증가되어 micropore가 증가되었음을 알 수 있었다.

Figure 3은 제조된 Al-pillared clay의 기공분포를 나타내고 있다. BJH식에 의해서 계산된 값이기 때문에 20 Å의 micropore에 적용하기에는 적당하지 않기 때문에 20 Å 이상의 기공에 대해서 조사하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 OH/Al몰비가 증가할 수록 40 Å이하의 mesopore가 많이 생성되었다. 상용 담체로 많이 사용하고 있는 zeolite Y의 세공 크기가 8 Å인 것을 감안할 때 Al-pillared clay는 증질유 및 합성 연료에 존재하는 분자크기가 큰 탄화수소의 분해를 위한 담체 등의 다양한 용도로써 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

Table 4는 제조된 Al-pillared clay의 원소 분석 결과를 나타내고 있다. Pillaring 용액의 OH/Al의 몰비가 증가함에 따라 알루미늄 함량이 증가되었음을 보여주고 있다. 이는 OH/Al의 몰비가 증가할수록 층간 삽입된 수산화 알루미늄 올리고머가 많아져서 Al-pillared clay의 알루미늄 함량이 증가된 것이라 생각할 수 있다. Na, Mg과 Fe의 원소들은 OH/Al의 몰비가 증가할수록 거의 변화가 없음을 보여 주었다.

Figure 4는 pillaring 용액의 OH/Al의 몰비가 1.0에서 제조한

Table 4. Energy Dispersive X-ray Spectrometer Analyses of Al-pillared Clays (unit: %)

Atom OH/Al	Si	Al	Na	Mg	Fe
0.25	72.28	17.86	1.34	3.98	4.54
0.75	72.97	17.68	1.68	3.5	4.17
1.0	70.98	19.31	1.43	3.95	4.33
1.5	70.61	20.25	1.37	3.66	4.11
2.0	70.14	20.06	1.75	3.70	4.36
2.25	68.52	21.77	1.58	3.65	4.49

Conditions: Al/clay: 50 meq/g, Pillaring time: 1 hr, Aging time: 24 hrs.

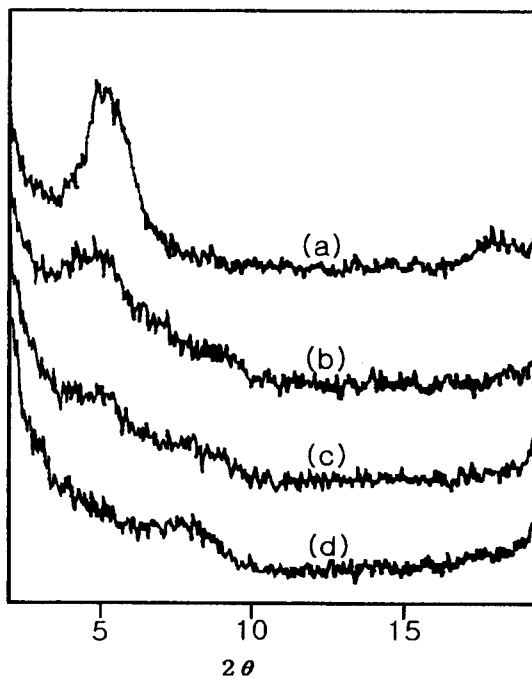


Figure 4. X-ray diffraction patterns of Al-pillared clays calcined at 400 °C, 600 °C and 760 °C: (a) no calcination; (b) calcined at 400 °C; (c) calcined at 600 °C; (d) calcined at 760 °C.

* Conditions: OH/Al: 1.0, Pillaring time: 1 hr, Al/Clay: 50 meq/g, Aging time: 24 hrs

Al-pillared clay을 400 °C, 600 °C, 760 °C에서 열처리한 시료의 XRD 결과를 나타내고 있다. 열처리하지 않은 시료는 d(001)면 특성피크가 $2\theta = 6^\circ$ 부근에서 뚜렷하고 크게 나타나고 basal-spacing 값은 17.1 Å을 나타내고 있지만 400 °C로 열처리한 시료는 d(001)면의 특성피크가 작아지면서 층상 구조가 약간 파괴되었음을 알 수 있었고, 600 °C 이상에서 열처리한 시료는 d(001)면의 특성피크가 없어진 것으로 보아 구조가 완전히 파괴되어 무정형으로 되었음을 알 수 있었다. Figure 5는 pillaring 용액의 OH/Al의 몰비가 2.25에서 제조한 Al-pillared clay을 400 °C, 600 °C, 760 °C에서 열처리한 시료의 XRD 결과를 나타내고 있다. 열처리하지 않은 시료는 d(001)면 특성피크가 $2\theta = 5^\circ$ 부근에서 뚜렷하고 크게 나타나고 basal-spacing 값은 18.1 Å을 나타내고 있고, 600 °C로 열처리한

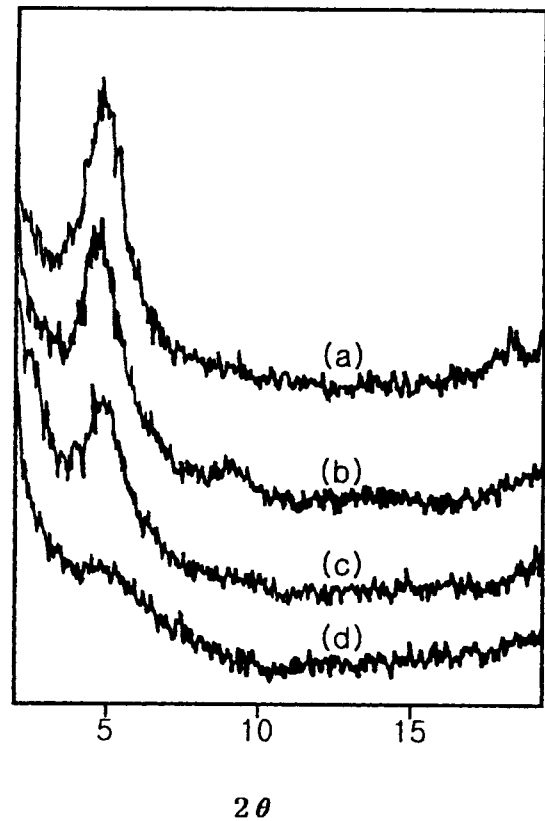


Figure 5. X-ray diffraction patterns of Al-pillared clays calcined at 400 °C, 600 °C and 760 °C: (a) no calcination; (b) calcined at 400 °C; (c) calcined at 600 °C; (d) calcined at 760 °C. * Conditions: OH/Al: 2.25, Pillaring time: 1 hr, Al/Clay: 50 meq/g, Aging time: 24 hrs.

시료는 d(001)면의 특성피크가 작아지면서 층상 구조가 약간 파괴되었음을 알 수 있었고, 760 °C 이상에서 열처리한 시료는 d(001)면의 특성피크가 없어진 것으로 보아 구조가 완전히 파괴되어 무정형으로 되었음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 OH/Al의 몰비가 증가할수록 층간 삽입된 수산화 알루미늄 올리고머의 양이 많아져서 층간의 기둥 밀도가 높아져서 열적 안정성이 증가된 것으로 생각된다.

OH/Al 몰비를 1.0과 2.25로 조절하여 제조한 Al-pillared clay를 400 °C, 600 °C, 760 °C에서 열처리한 시료의 비표면적, 미세세공 면적, 그리고 미세세공 부피를 Table 5에 나타내었다. OH/Al = 1.0인 시료의 경우 400 °C에서 열처리하였을 경우 비표면적이 173 m^2/g 로 열처리하지 않은 시료의 비표면적과 거의 일치하였으나, 600 °C에서 열처리한 경우 120 m^2/g 으로 31% 감소하였음을 알 수 있었다. 760 °C에서 열처리했을 경우 비표면적이 52 m^2/g 으로 비표면적이 크게 감소하는 것으로 보아 구조가 파괴되었음을 재확인할 수 있었다. OH/Al = 2.25인 시료의 경우 400 °C에서 열처리하였을 경우 비표면적이 238 m^2/g 로 열처리하지 않은 시료의 비표면적과 거의 비슷하였고, 600 °C로 열처리한 경우 비표면적이 213 m^2/g 으로 10% 밖에 감소하지 않았으나 760 °C 열처리의 경우 비표면적이 109 m^2/g 으로 비표면적이 크게 감소하는 것으로 보아 구조가 파괴되었음을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 OH/Al의 몰비가 클수록 높은 온도에서도 큰 비표면적을 유지하는 것을 볼 수 있는데 층간 기둥 밀도가 클수록 열안정성이 좌우된다는 Figure 5

Table 5. Physical Properties of Al-pillared Clays Calcined at 400 °C, 600 °C, and 760 °C

Physical properties	Calcination temp. (°C)	Bentonite	OH/Al mole ratio	
			1.0	2.25
Specific surface area (m ² /g)	No calcination	58	174	221
	400	64	173	238
	600	59	120	213
	760	31	52	109
Micropore area (m ² /g)	No calcination	13	113	150
	400	18	118	164
	600	18	73	155
	760	4	16	66
Micropore volume (cc/g)	No calcination	0.005	0.052	0.073
	400	0.008	0.055	0.076
	600	0.008	0.034	0.062
	760	0.002	0.007	0.031

Conditions: Al/clay: 50 meq/g, Pillaring time: 1 hr, Aging time: 24 hrs.

의 결과와 일치하였다.

3.2.3. Al/clay의 비가 pillaring에 미치는 영향

반응에 사용된 pillaring 용액속의 Al이온의 양과 벤토나이트와의 비를 변화시켜 pillaring에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 용액속의 OH/Al 몰비가 1.75되게 0.2 M AlCl₃ · 6H₂O 수용액과 0.5 M NaOH 수용액을 혼합하여 72시간 숙성하여 10 meq/g, 30 meq/g, 50 meq/g씩 적하하여 시료를 제조하였다.

Figure 6은 10 meq/g, 30 meq/g, 50 meq/g씩 적하하여 제조한 Al-pillared clay와 벤토나이트의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 10 meq/g, 30 meq/g, 50 meq/g씩 적하하여 제조한 시료들을 보면 d(001)면을 나타내는 특성피크가 2θ = 5° 부근에 나타나고 basal-spacing값은 18 Å으로 거의 비슷하게 나타나는 것으로 보아 Al/clay의 비와는 관계없이 층간 거리가 일정함을 알 수 있었다.

Table 6은 Al/clay의 비를 10 meq/g, 30 meq/g, 50 meq/g로 조절하여 제조한 시료의 비표면적, 미세세공 면적과 미세세공 부피의 분석 결과를 나타낸 것이다. Al/clay의 비가 증가할수록 Al-pillared clay의 비표면적은 약간 증가한 경향을 보여 주었으나 30 meq/g 이상에서는 거의 비슷한 값을 보여주었다. 미세세공 면적과 미세세공 부피도 비표면적과 거의 비슷한 경향을 보여주었다. 이 결과로부터 Al/clay의 비가 증가함에 따라 층간 거리는 거의 일정하지만 비표면적은 약간 증가하다가 충분한 Al이온이 층간에 존재하면 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

경북 연일에서 산출되는 벤토나이트에 수산화 알루미늄을 올리고 머를 층간 삽입시켜 Al-pillared clay를 제조하여 물리화학적 특성 및 열 안정성에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) Pillaring 시간을 한 시간 이상으로 제조한 시료들의 basal spacing 값이 차이가 없는 것으로 보아 pillaring은 한 시간 이내에

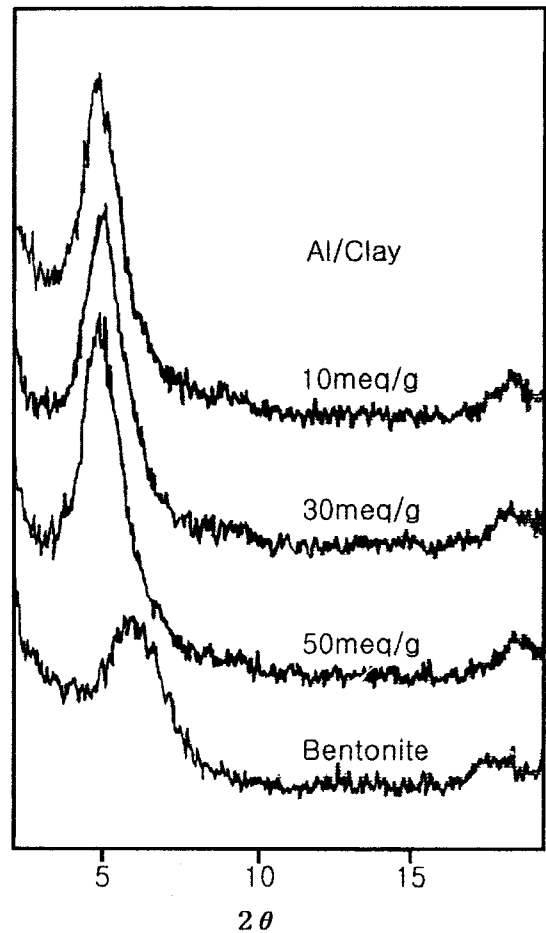


Figure 6. X-ray diffraction patterns of Al-pillared clays according to the variation of Al ion/clay ratio.

* Conditions: OH/Al: 0.75, Aging time: 72 hrs, Pillaring time: 24 hrs.

Table 6. Physical Properties of Al-pillared Clays Prepared by the Variation of Al/clay Mole Ratio

Physical properties	Bentonite	Al/clay		
		10 meq/g	30 meq/g	50 meq/g
Specific surface area (m ² /g)	58	194	230	229
Micropore area (m ² /g)	13	121	157	152
Micropore volume (cc/g)	0.006	0.056	0.073	0.070

Conditions: OH/Al = 1.75, Aging time: 72 hrs, Pillaring time: 24 hrs.

이루어졌음을 알 수 있었다.

2) Al-pillared clay는 pillaring 용액의 OH/Al 몰비가 0.25에서 2.25로 증가할수록 비표면적도 100 m²/g에서 228 m²/g까지 증가하였고, 미세세공 면적과 미세세공 부피도 비표면적과 함께 증가하였다. OH/Al 몰비가 커지면 수산화 알루미늄 올리고머가 층간 삽입되어 층간 공간을 확장하고 알루미늄 산화물이 층상에 지주가 되어 미세세공이 발달하게 되고 이로 인하여 비표면적이 증가된 것

으로 생각된다. 또한 기공 분포 결과로부터 40 Å 근처의 mesopore가 많이 생성되었음을 알 수 있었다.

3) OH/Al의 비가 큰 pillaring용액으로 제조된 Al-pillared clay는 알루미늄 산화물이 층상에 지주가 되어 층간 기둥 밀도를 증가시켜서 열안정성이 향상되었다.

4) Pillaring 용액의 Al/clay 값을 변화시켜 제조한 Al-pillared clay는 Al/clay의 값에 관계없이 basal spacing값이 일정하였다. 비표면적은 Al/clay비가 증가되면 조금 증가하나 30 meq/g 이상에서는 증가하지 않았다.

참 고 문 헌

1. M. L. Occelli and R. M. Tindwa, *Clays and Clay Minerals*, **31**, 22(1983).
2. F. Figueras, Z. Klapysa, P. Massiani, Z. Mountassir, D. Tichit, and F. Fajula, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 257 (1990).
3. D. Tichit, F. Fajula, and F. Figueras, *Clays and Clay Minerals*, **36**, 369(1988).
4. D. Plee, L. Gatineau, and J. J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 81(1987).
5. J. Sterte and J. Shabtai, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 429 (1987).
6. J. R. Jones and J. H. Purnell, *Catalysis Letters*, **18**, 137(1993).
7. J. M. Trillo, M. D. Alba, M. A. Castro, J. Poyato, M. M. Tobias, *Journal of Materials Science*, **28**, 373(1993).
8. L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Tinaldi, *Microporous Materials*, **6**, 55(1996).
9. M. L. Occelli, *Journal of Molecular Catalysis*, **35**, 377(1986).
10. S. M. Bradley and R. A. Kydd, *Catalysis Letters*, **8**, 185 (1991).
11. S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 119(1979).
12. H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *Microporous Materials*, **8**, 141(1997).
13. 김형록, *Catalysis*, **12**, 5(1996).
14. T. J. Pinnavaia, S. D. Landau, Ming-Shin Tzou, Ivy D. Johnson, *Journal of America Chemical Society*, **107**, 7222 (1985).
15. A. Schutz, W. E. E. Stone, G. Poncelet, and J. J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 251(1987).
16. W. O. Parker, Jr., Imre Kiricsi, *Applied Catalysis A : General*, **121**, L7(1995).
17. R. A. Schoonheydt, J. van den Eynde, H. Tubbax, H. Leeman, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 598(1993).