

## 천연 Ca-몬모릴로나이트와 이로부터 합성된 Al-가교몬모릴로나이트의 특성 비교연구

### Comparison of Properties of Natural Ca-Montmorillonite and its Al-pillared Montmorillonites

이 정 현 (Jeong-hyeon Yi)<sup>1</sup> · 김 수 진 (Soo Jin Kim)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 지구환경과학부, (현재) 한국환경정책평가연구원(Korea Environment Institute)

<sup>2</sup>서울대학교 지구환경과학부(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University,  
Seoul 151-742, Korea)

요약 : 국내산 Ca-몬모릴로나이트와 이것으로부터 이온치환에 의하여 합성된 Al-가교몬모릴로나이트의 특성을 비교하였다. Ca-몬모릴로나이트와 Al-가교몬모릴로나이트를 저면간격, 비표면적, 탈수 및 이온치환 등의 관점에서 그 특성을 비교 연구하였다. d(001) 간격은 Ca-몬모릴로나이트에서는 15.1 Å 이었으나 Al-가교몬모릴로나이트에서는 18.3 Å으로 나타났다. 탈수는 Ca-몬모릴로나이트에서는 350°C 이하에서 일어났지만, Al-가교몬모릴로나이트에서는 550°C까지도 선형적으로 일어났다. BET 비표면적은 Al-가교몬모릴로나이트(192 m<sup>2</sup>/g)가 Ca-몬모릴로나이트보다 5~6배 높은 값을 보여주었다. Ca-Na 이온 용액과의 반응에서 Ca-몬모릴로나이트는 Na<sup>+</sup>에 대하여, 그리고 Al-가교몬모릴로나이트는 Ca<sup>2+</sup>에 대하여 선택성을 보여주었다. Ca-몬모릴로나이트는 Na<sup>+</sup>가 증가할수록 d(001)간격이 감소하다가 Ca<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup>가 같은 양일 경우에 구조적으로 불규칙한 혼합층구조 상태를 보여주었으며 Al-가교몬모릴로나이트는 Ca<sup>2+</sup>의 증가와 함께 d(001) 간격이 선형적으로 감소한 양상을 보여주었다.

주요어 : Al-가교몬모릴로나이트, 알루미늄 중합체, 저면간격, 비표면적, 열적 안정성, 이온선택성

**ABSTRACT** : Al-pillared montmorillonite was synthesized from Na-saturated montmorillonite which was prepared by ionic substitution from Ca-montmorillonite of the Jabut mine, Gyeongju City. d(001), surface areas, and dehydration and ionic substitution properties have been compared for both Ca-montmorillonite and Al-pillared montmorillonite. d(001) spacings of Ca-montmorillonite and Al-pillared montmorillonite were 15.1 Å and 18.3 Å, respectively. Dehydration took place before 350°C in Ca-montmorillonite, whereas linearly up to 550°C in Al-pillared montmorillonite. BET surface areas are 5~6 times larger in Al-pillared montmorillonite (192 m<sup>2</sup>/g) than Camontmorillonite. Ca-montmorillonite shows high selectivity for Na<sup>+</sup>, whereas Al-pillared montmorillonite for Ca<sup>2+</sup>. The former shows decreasing d(001) spacing with increasing substitution of Na<sup>+</sup> and irregular interstratified structure at high substitution of Ca<sup>2+</sup>, whereas the latter shows linear decreasing pattern in d(001) spacing with increasing Ca<sup>2+</sup>.

**Key words** : Al-pillared montmorillonite, Al<sub>13</sub> cations, basal spacing, BET surface area, thermal stability, cation selectivity

\*교신저자: soojin@snu.ac.kr

## 서 론

어떤 종류의 옥시알루미늄 중합체들은 몬모릴로나이트의 층간에 들어가서 점토의 단위층 사이를 영구히 벌어지게 하여 받치고 있는 안정한 가교 역할을 한다(Pinnavaia, 1983). 그 결과 점토의 표면적과 공극의 체적을 크게 증가시켜 가교 점토를 촉매 또는 촉매보조제로 사용할 수 있게 한다.

가교스멕타이트의 합성에 대한 체계적인 연구는 Barrer와 그의 동료 연구자들이 양이온치환 반응에 의하여 알킬암모늄 이온을 몬모릴로나이트의 층간에 삽입하였던 1950년대부터 시작되었다(Theng, 1974; Barrer, 1978). 그러나 유기물 가교는 열적 안정성이 낮아서 이러한 유기물의 가교점토를 250°C 이상으로 가열하게 되면 분해되어 버리는 단점이 있었다. 이러한 문제는 가교 재료로서 다수산화 알루미늄을 사용함으로써 극복되었다(Brindley and Sempels, 1977; Lahav *et al.*, 1978 ; Plee *et al.*, 1987; Schutz *et al.*, 1987). Al-가교몬모릴로나이트는 열적으로 약 500°C까지 안정하고 저면간격이 약 18 Å이나 되며 비표면적이 250~300 m<sup>2</sup>/g 정도이다(Vaughan and Lussier, 1980; Pinnavaia, 1983). 알루미늄으로 가교점토를 만드는 것은 근본적으로는 점토광물의 층간에 원래 존재하고 있던 무기 양이온을 양전하를 띤 Al 화학종으로 치환시키는 일종의 이온치환 작용이다. 여러 가지 Al 화학종들 중에서 Al<sub>13</sub> 이온, 즉 [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>이 가교점토 제조에 주로 사용되는 유형이다(Pinnavaia *et al.*, 1984; Plee *et al.*, 1985; Klopogge *et al.*, 1992a,b). Bottero *et al.*(1980)에 의하면 Keggin 이온(Johansson, 1962)이라고도 불리는 이 Al<sub>13</sub> 이온은 알루미늄 용액에서 OH/Al 몰비가 1.0~2.5일 때 존재한다. 따라서 용액 중의 OH/Al 비를 적절히 조정하는 것이 Al<sub>13</sub> 가교 형성의 요체이다. Al<sub>13</sub> 이온 외에도 이와 유사한 이온반경과 결정구조를 가지고 있는 GaAl<sub>12</sub>, GeAl<sub>12</sub> 및 Ga<sub>13</sub> 이온의 용액을 이용한 가교 형성 실험들도 이루어졌으며(Seefeld *et al.*, 1988; Bradley and Kydd, 1991; Gonzalez *et al.*, 1991, 1992), 국내에서는 Eum *et al.*(1996)이 Na-벤토나이트 분말을 AlCl<sub>3</sub>와 ZrOCl<sub>2</sub>와 반응시킴으로써 입상 가교점토광물을 제작한 바 있다.

본 논문에서는 경주시 소재 자북광산에서 산출되는 Ca-몬모릴로나이트를 원료광물로, Al<sub>13</sub> 이온을 가교물질로 사용하여 Al-가교몬모릴로나이트를 제조하였으며 자연산 Ca-몬모릴로나이트와 이로부터 조제된 Al-가교몬모릴로나이트의 화학조성, 구조, 표면적, 양이온치환특성과 구조변화 등에 관하여 비교 연구하였다.

## 실 험

### 시료조제

본 연구에 사용된 원료광물은 경주시 소재 자북광산에서 산출되는 벤토나이트로서 주로 Ca-몬모릴로나이트, 장석 및 석영으로 구성되어 있고 소량의 크리스토팔라이트와 클리네틸로라이트가 함유되어 있다. 이 벤토나이트로부터 원심분리 방법으로 0.1~0.3 μm 크기의 Ca-몬모릴로나이트를 정제 분리하여 실험시료로 사용하였다.

분리된 Ca-몬모릴로나이트의 양이온치환용량(CEC)은 96 meq/100 g이고 구조식은 Ca<sub>0.35</sub>Na<sub>0.02</sub>K<sub>0.01</sub>(Al<sub>2.84</sub>Ti<sub>0.02</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.34</sub>Mg<sub>0.90</sub>Mn<sub>0.01</sub>)(Si<sub>7.85</sub>Al<sub>0.15</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>이다. 이 시료를 1M NaCl 용액으로 반복 세척하여 Na-몬모릴로나이트로 변환시킨 후 과잉의 전해물질을 제거하기 위하여 3차 증류수로 여러 번 세척하였다. 이렇게 하여 얻어진 Na-몬모릴로나이트의 구조식은 Na<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.03</sub>K<sub>0.01</sub>(Al<sub>2.81</sub>Ti<sub>0.02</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.38</sub>Mg<sub>0.88</sub>)(Si<sub>7.66</sub>Al<sub>0.34</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>이며 이를 60°C의 전기오븐에서 건조시킨 후 유발과 유봉을 사용하여 분쇄하였다.

Al<sub>13</sub> 중합체의 제조 방법은 Plee *et al.*(1987), Klopogge *et al.*(1994), Schoonheydt *et al.*(1994) 등의 방법을 참고로 하여 Al<sub>13</sub> 이온 형성에 가장 이상적인 실험조건을 종합적으로 선택하여 시행하였다. 우선 0.2M의 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>용액에 0.5M NaOH용액을 약 1.7 mL/min의 속도로 천천히 적하시키면서 계속 제어 주었다. OH/Al 몰비가 2.3이 될 때까지 NaOH 용액을 넣어주고, 이 때 Al의 최종농도는 0.1M이 되게 하였다. 이러한 조건하에서 용액은 유리상태의 Al<sub>13</sub> 중합체를 최대로 함유할 수 있다(Bottero *et al.*, 1987; Michot *et al.*, 1994). Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>용액에 NaOH 용액을 가하면 혼합용액이 처음에는 뿌옇고 탁하나 몇 시간이 지나면 완전히 맑아지

며 다소 점성을 띠게 된다. 이 용액을 하룻밤 동안 실온에서 교반시킴으로써 용액속의 단위체와 이중중합체로부터  $Al_3$  중합체가 형성되기에 적합한 조건을 만들어 주었다.

5 g의 Na-몬모릴로나이트를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 계속 저어주면서 여기에 앞서 준비한  $Al_3$  가교용액을 3 mL/min의 속도로 적하하여 Al-가교몬모릴로나이트를 제조하였다. 이 때 점토에 대한  $Al_3$  이온의 비는 점토 1 g 당  $Al_3$  15.6 meq이었다. 반응이 완결된 후 현

탁액을 원심분리하고 잔여  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $NO_3^-$ 를 제거하기 위하여 증류수로 네 차례 세척하였다. 세척한 Al-가교몬모릴로나이트는 60°C 오븐에서 건조시킨 후 유발과 유봉으로 분쇄하였다 (Fig. 1).

분석방법

연구에 사용된 원시료(Ca-몬모릴로나이트)와 Na-몬모릴로나이트 및 Al-가교몬모릴로나이트

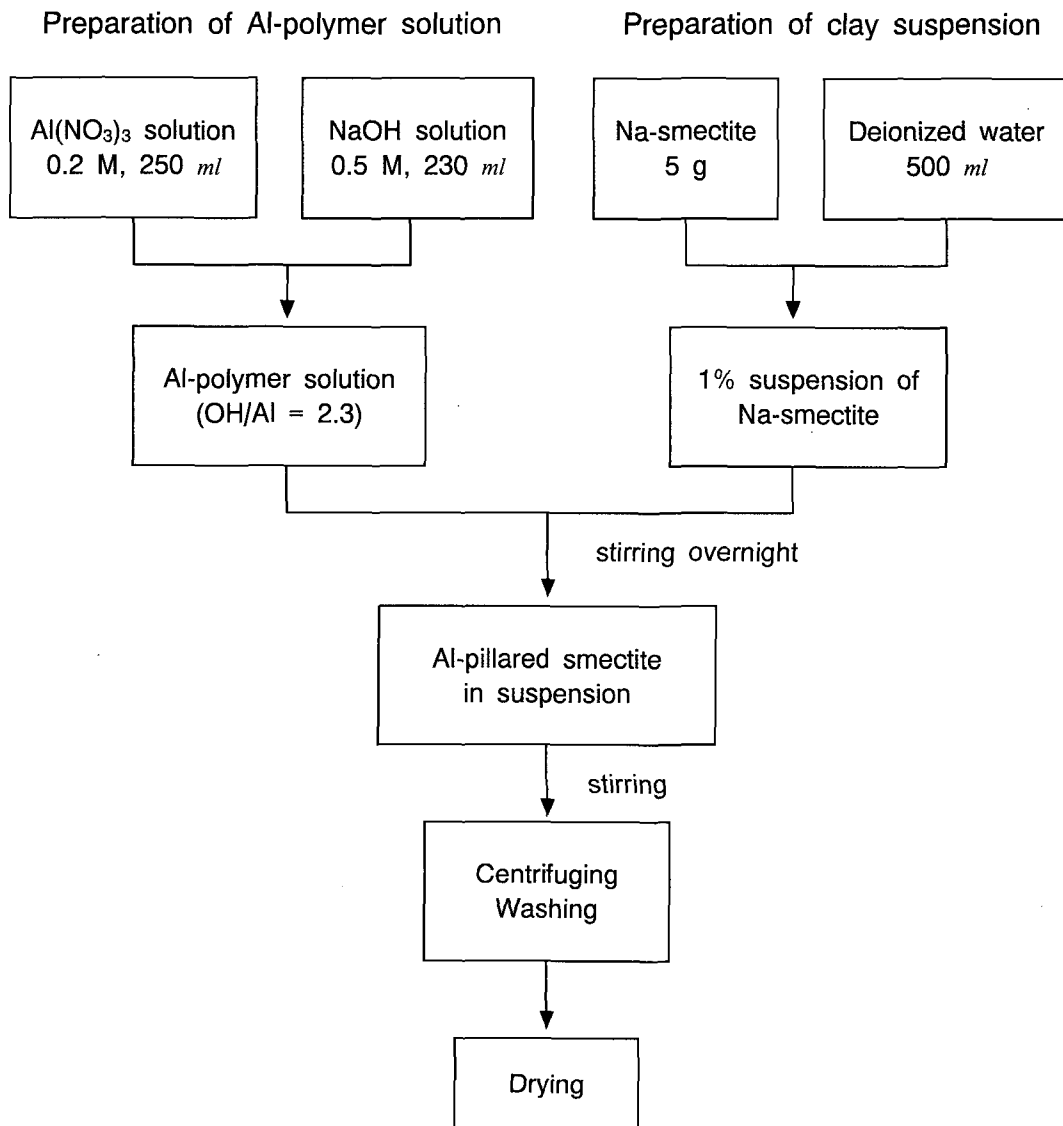


Fig. 1. Procedure for the synthesis of Al-pillared smectite.

의 화학조성을 Shimadzu XRF-1799 X선 형광 분석기를 사용하여 분석하였다. 이들의 X선 회절상을 얻기 위해 정방위 시료를 제작하여 공기 건조, 에틸렌글리콜(EG) 처리 및 가열 처리 (150°C, 350°C 및 550°C) 후 Rigaku Geigerflex RAD3-C X선 회절기를 사용하여 40 kV 및 30 mA에서 CuK $\alpha$ 선으로 분석하였다.

점토광물들의 비표면적은 Quantachrome Monosorb Ms-18을 사용하여 측정하였다. 비표면적 측정을 위하여 점토시료를 오븐에서 건조시킨 후 유발과 유봉을 사용하여 미세 분말로 만들었으며, 120°C에서 30분간 가스 제거 후 시료 챔버에 넣고 질소가스를 주입하였다. 각 시료에 대하여 질소가스의 흡착-탈착 주기를 4~6회 반복하였다.

원시료와 Al-가교몬모릴로나이트의 양이온 치환특성은 CaCl $_2$ 와 NaCl의 혼합용액과의 반응 실험을 통해 알아보았다. 오븐 건조시료 0.1 g과 혼합용액 10 mL를 PPCO 튜브에 넣고 25°C의 항온수조에서 12시간 진탕시켜 점토가 용액과 평형을 이루게 하였다. 이 때, 용액은 서로 다른 6개의 Na/Ca 몰비를 가지되 총 농도는 0.1N이 되도록 하였으며, 3시간마다 튜브를 손으로 직접 흔들어 주어 점토와 용액이 고루 섞일 수 있게 하였다. 반응 후 용액의 성분을 분석하기 위하여 현탁액을 10,000 rpm으로 10분간 원심분리하고 상층액을 여과시켰다. 반응 전 용액과 반응 후 용액의 화학조성(Na $^+$ , Ca $^{2+}$ , Al)은 유도 결합플라즈마 원자방출분광분석기(ICP-AES)를 사용하여 측정하였으며, 반응 전·후 용액의 양이온 농도 차로부터 몬모릴로나이트의 조성 변화를 유추하였다(Fig. 2). 모든 실험 과정은 2회씩 반복 실시하였다. 원심분리로 얻어진 점토시료로는 양이온치환이 몬모릴로나이트의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하였다.

### 결과 및 토론

#### 화학조성의 변화

실험에 사용된 원시료(Ca-몬모릴로나이트), Na-몬모릴로나이트 및 Al-가교몬모릴로나이트에 대한 화학분석치는 Table 1과 같다. Ca-몬모릴로나이트와 Na-몬모릴로나이트의 구조식은 음

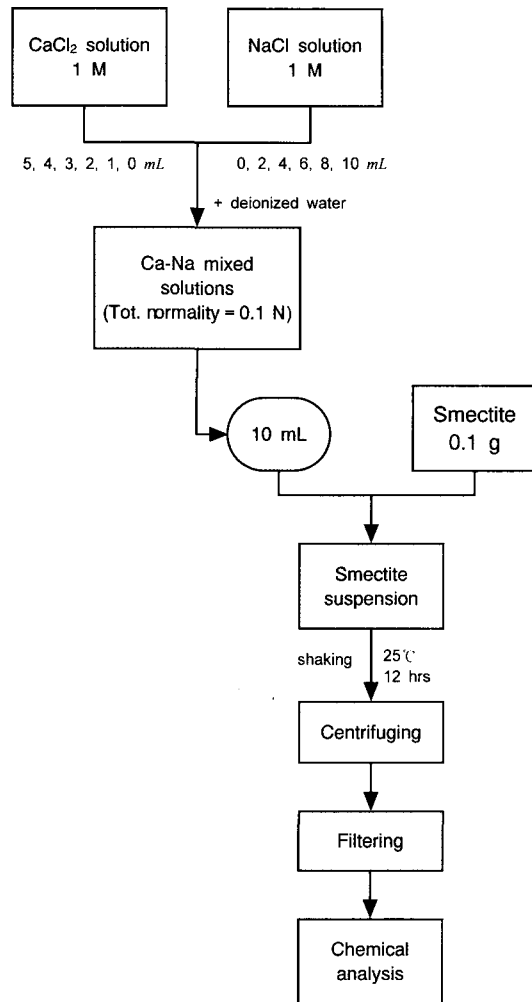


Fig. 2. Procedure for the cation exchange experiment.

이온 전하 고정방법(Bain and Smith, 1987)에 의해 계산이 가능하나, 이 방법은 Al-가교몬모릴로나이트에 대해서는 적용성이 없다. 가교점토의 층간에 있는 수산화알루미늄종들의 Al, OH 및 O 이온 함유량이 일정치 않기 때문이다(Brindley and Sempels, 1977). 그러나 여기서 Al $_3$ 가교가 이온치환에 의하여 삽입되었고 또 몬모릴로나이트를 구성하는 사면체 시트 및 팔면체 시트 중의 양이온의 수는 불변했다고 가정하면 Al-가교몬모릴로나이트의 구조식은  $[Al_{13}]_{0.1}Ca_{0.05}Na_{0.02}K_{0.01}(Al_{2.81}Ti_{0.03}Fe^{3+}_{0.38}Mg_{0.91})(Si_{17.65}Al_{0.35})O_{20}(OH)_4$ 로 계산된다. 이 식으로부터 Al-가교몬모릴로나이트에는 단위포당 0.1개의 가교가 존재한다는 것을 알 수 있다.

**Table 1.** X-ray fluorescence analysis of smectites

	Original(Ca-) smectite	Na-saturated smectite	Al-pillared smectite
SiO <sub>2</sub>	50.00	57.10	49.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.19	19.94	24.76
TiO <sub>2</sub>	0.17	0.24	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.85	3.74	3.29
MgO	3.83	4.41	3.96
MnO	0.05	0.03	0.03
CaO	2.10	0.20	0.30
Na <sub>2</sub> O	0.05	2.95	0.08
K <sub>2</sub> O	0.05	0.06	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.15	0.15
H <sub>2</sub> O(+)	8.27	4.81	6.26
H <sub>2</sub> O(-)	14.26	5.73	11.53
Total	97.84	99.36	100.24

Cations per unit cell of smectite  
(based on 44 negative charge)

Si	7.85	7.66	7.65
Al(IV)	0.15	0.34	0.35
sum	8.00	8.00	8.00
Al(IV)	2.84	2.81	2.81
Ti	0.02	0.02	0.03
Fe <sup>+</sup>	0.34	0.38	0.38
Mg	0.90	0.88	0.91
Mn	0.01	0.00	0.00
sum	4.10	4.10	4.13
Ca	0.35	0.03	0.05
Na	0.02	0.77	0.02
K	0.01	0.01	0.01
Al <sub>13</sub>	-	-	0.10
sum	0.38	0.81	0.18

The calculation of structural formulae is based on the assumption that all the ferric iron is situated in the octahedral sheet. \*total Fe

#### 환경조정에 의한 구조변화

Fig. 3은 Ca-몬모릴로나이트, Na-몬모릴로나이트 및 Al-가교몬모릴로나이트에 대하여 공기 건조, 에틸렌글리콜 처리 및 가열(150, 350, 550°C) 처리한 정방위 시료들의 X선 회절상이다. 공기 건조한 Al-가교몬모릴로나이트는 d(001) 간격이 20.8 Å으로서 Ca-몬모릴로나이트(15.1 Å) 및 Na-몬모릴로나이트(12.7 Å)에 비하여 훨씬 큰 값을 가지며, 이 값은 Al<sub>13</sub> 중합체가 점토의 층간에 흡착되었음을 지시한다. Fig. 3C에서 2θ

=10°부근에서 나타나는 9.7 Å의 뚜렷한 (002) 회절선은 Al-가교몬모릴로나이트의 특징이다. 에틸렌글리콜 처리한 Al-가교몬모릴로나이트는 Ca-몬모릴로나이트에서와 마찬가지로 약 2.5 Å의 d(001) 간격의 증가를 보여준다.

Table 2의 가열온도에 따른 저면간격 변화를 보면, 이미 잘 알려진 바와 같이 층간에 두 개의 물분자층이 존재하는 Ca-몬모릴로나이트는 약 350°C가 되기 전에, 한 개의 물분자층이 존재하는 Na-몬모릴로나이트는 150°C가 되기 전에 층간수가 모두 탈수된다는 것을 알 수 있다. 그러나 Al-가교몬모릴로나이트는 실온으로부터 550°C로 가열온도가 높아짐에 따라 저면간격이 선형으로 감소하는 것을 알 수 있다.

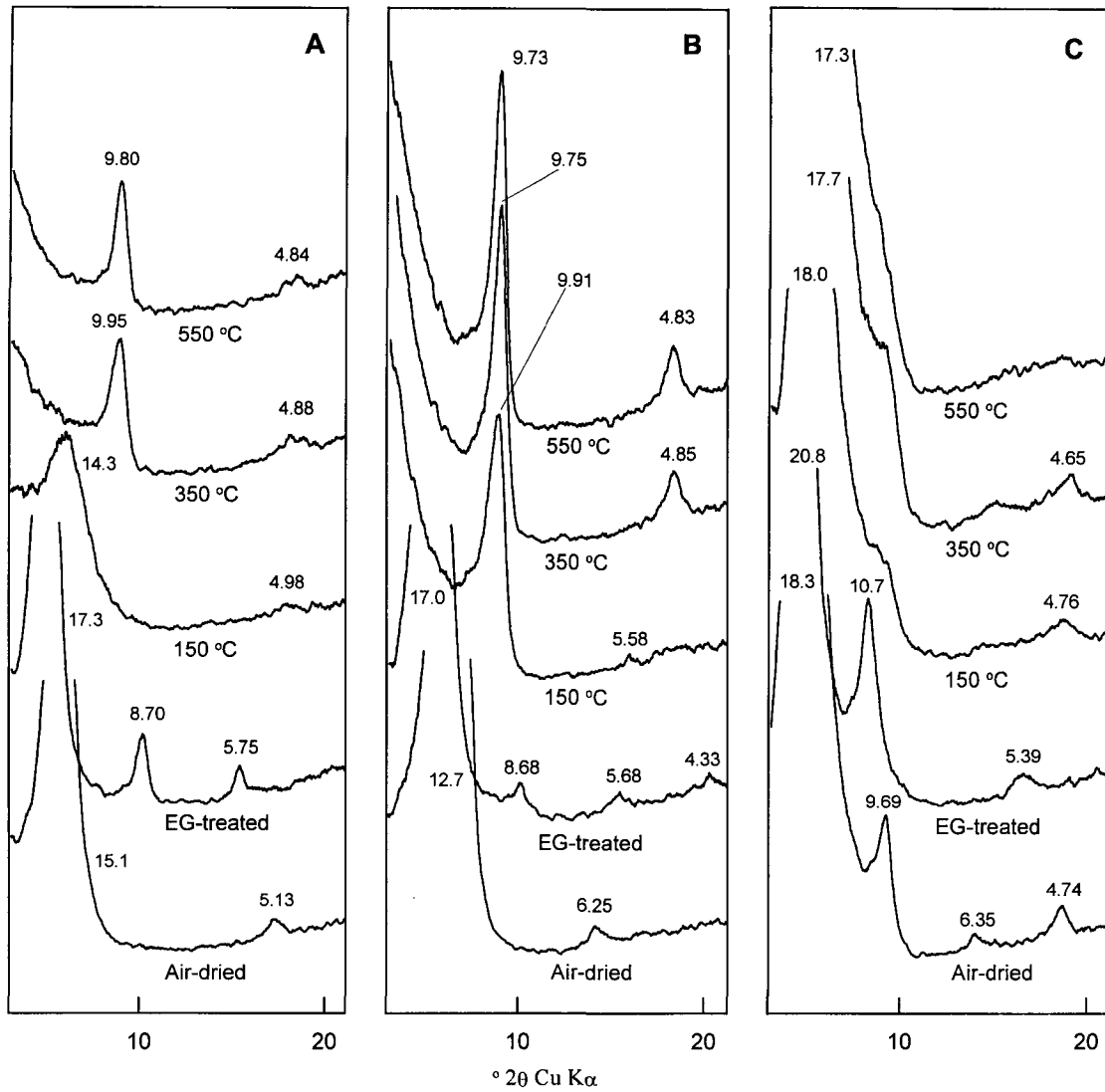
#### BET 표면적 변화

Al-가교몬모릴로나이트의 BET 비표면적은 192 m<sup>2</sup>/g로서 Ca-몬모릴로나이트의 값보다 5~6배 정도 큰 값이다(Table 2). 이러한 표면적의 증가는 저면간격의 증가에서 알 수 있는 바와 같이 미세공극의 형성에 기인한다. 그러나 이 값은 Plee *et al.*(1987), Kloprogge *et al.*(1994), Schoonheydt *et al.*(1994) 등에 의해 보고된 값(250~350 m<sup>2</sup>/g)보다 작은데, 이것은 가교몬모릴로나이트의 제조 후 분쇄과정에서 층간 간격이 부분적으로 붕괴되었기 때문인 것으로 사료된다.

#### Ca와 Na에 대한 선택성

원시료인 Ca-몬모릴로나이트와 Al-가교몬모릴로나이트에 대한 양이온치환실험 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. Fig. 4A와 4B는 반응 용액인 Na-Ca 혼합용액 속에 들어있는 Na 이온의 당량비에 따라 Ca-몬모릴로나이트와 Al-가교몬모릴로나이트에 흡착되는 Na 및 Ca 이온의 양을 도시한 것이다. 그림에서 기준선 위쪽의 +값은 몬모릴로나이트가 용액 중의 양이온을 흡착하였음을 뜻하고, 기준선 아래쪽의 -값은 층간의 양이온이 탈착되어 용액으로 방출되었음을 의미한다.

용액 중의 Na 또는 Ca의 당량비가 증가할수록 더욱 많은 양의 해당 양이온이 점토에 흡착되며, 이러한 경향은 Al-가교몬모릴로나이트보



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of Ca-montmorillonite (A), Na-montmorillonite (B), and Al-pillared montmorillonite (C).

**Table 2.** Basal spacings and BET specific surface areas(SSA) of montmorillonites

	Basal spacing (Å)				SSA(m <sup>2</sup> /g)
	Air-dried	150°C	350°C	550°C	
Original(Ca-)	15.1	14.3	10.0	9.80	36
Na-saturated	12.7	9.91	9.75	9.73	35
Al-pillared	18.3	18.0	17.7	17.3	192

다 자연산 Ca-몬모릴로나이트에서 뚜렷하게 관찰된다. Al-가교몬모릴로나이트에서 Ca의 경우에는 어느 정도 흡착반응이 일어나지만, Na 이

온은 반응용액의 조성에 관계없이 잘 흡착되지 않는다. Ca-몬모릴로나이트에서는 용액 중의 Na 당량비가 증가함에 따라 Ca가 점토광물로부터

**Table 3.** Ca-Na exchange equilibrium data at 25°C for original(Ca-) and Al-pillared montmorillonites

No.	Initial Solution			Equilibrium solution			Adsorbed cation		
	Ca (mmol/ 10 mL)	Na (mmol/ 10 mL)	[Na] 2[Ca]+[Na]	Ca (mmol/ 10 mL)	Na (mmol/ 10 mL)	Al (mmol/ 10 mL)	Ca (meq/ 0.1 g)	Na (meq/ 0.1 g)	Al (mmol/ 0.1 g)
SM1	0.496	0.001	0.00	0.490	0.001	-	0.013	0.000	-
SM2	0.403	0.173	0.18	0.393	0.169	-	0.020	0.004	-
SM3	0.302	0.366	0.38	0.302	0.366	-	0.000	0.000	-
SM4	0.205	0.594	0.59	0.206	0.588	-	-0.003	0.007	-
SM5	0.104	0.837	0.80	0.111	0.818	-	-0.013	0.018	-
SM6	0.000	1.088	1.00	0.024	1.013	-	-0.048	0.075	-
AL1	0.496	0.001	0.00	0.484	0.001	0.0041	0.025	-0.001	-0.0041
AL2	0.403	0.173	0.18	0.397	0.174	0.0037	0.013	-0.001	-0.0037
AL3	0.302	0.366	0.38	0.294	0.366	0.0030	0.018	0.000	-0.0030
AL4	0.205	0.594	0.59	0.202	0.599	0.0027	0.006	-0.005	-0.0027
AL5	0.104	0.837	0.80	0.099	0.832	0.0022	0.009	0.005	-0.0022
AL6	0.000	1.088	1.00	0.001	1.086	0.0013	-0.001	0.002	-0.0013

SM1 ~ SM6 : original(Ca-rich) montmorillonite  
 AL1 ~ AL6 : Al-pillared montmorillonite  
 NB : negative values signify desorption

탈착되는 현상을 보여준다.

한편, Na의 당량비가 증가할수록 Al-가교몬모릴로나이트의 층간으로부터 탈착되어 나온 Al의 양은 감소하는 경향을 보이는데(Fig. 4C), 이는 층간에 존재하는 Al이 Na보다 Ca이온에 의해 더 용이하게 치환될 수 있음을 보여준다. 즉, Al-가교몬모릴로나이트는 Na보다는 Ca에 대하여 선택성을 갖는다.

**Ca-Na 치환반응에 의한 구조변화**

Fig. 5는 Ca-몬모릴로나이트와 Al-가교몬모릴로나이트를 Ca와 Na의 혼합용액과 반응시켰을 때의 X선 회절상이다. Ca-몬모릴로나이트(SM1 ~ SM6)의 경우, Fig.의 아래쪽에서 위쪽으로 갈수록, 즉 용액 중의 Na 이온의 당량비가 증가할수록 (001) 피크가 점점 고각도 쪽으로 이동하며, Na 함량이 최대가 되었을 때 피크의 폭이 현저하게 넓어지고 비대칭적인 모양이 되는 양상을 보여준다. 이러한 현상은 피크의 형태와 위치로 보아, Ca-몬모릴로나이트의 Ca를 Na가 부분적으로 치환하면서 개개의 결정 내부에 형성된 불규칙 혼합층(Inoue and Minato, 1979; Thorez, 1976)에 기인하는 것으로 해석된다.

한편 Al-가교몬모릴로나이트는 그림의 위쪽

에서 아래쪽으로 갈수록, 즉 Ca 이온의 당량비가 증가할수록 (001) 피크가 점점 고각도 쪽으로 이동하는 양상을 보여준다. 즉, Al-가교몬모릴로나이트를 Na 이온만 함유하고 있는 용액과 반응시켰을 때의 d(001)값은 18.5 Å로 공기 건조 시료와 비슷한 값이나, 용액 중의 Ca 농도가 증가할수록 (001) 간격은 점진적으로 감소하여 Ca 이온만 있는 용액과 반응시켰을 경우 16.7 Å의 값을 가진다. 이러한 현상은 Al-가교몬모릴로나이트가 Ca 이온에 대하여 선택적 흡착성이 있다는 앞의 결론과 부합하며, X선 회절피크의 형태와 위치변화 양상으로 보아 Al<sub>13</sub>과 Ca의 치환이 비교적 체계적으로 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

**결 론**

경북 경주시 자북광산에서 산출하는 Ca-몬모릴로나이트와 그리고 이것으로부터 이온치환에 의하여 합성한 Al-가교몬모릴로나이트의 특성(저면간격, 비표면적, 탈수, 이온치환 성질)을 비교 연구한 결과는 다음과 같다.

1) Ca-몬모릴로나이트의 d(001) 간격은 실온 환경에서 15.1 Å 이었으나 Al-가교몬모릴로나이트에서는 Al의 층간 치환에 의하여 18.3 Å으

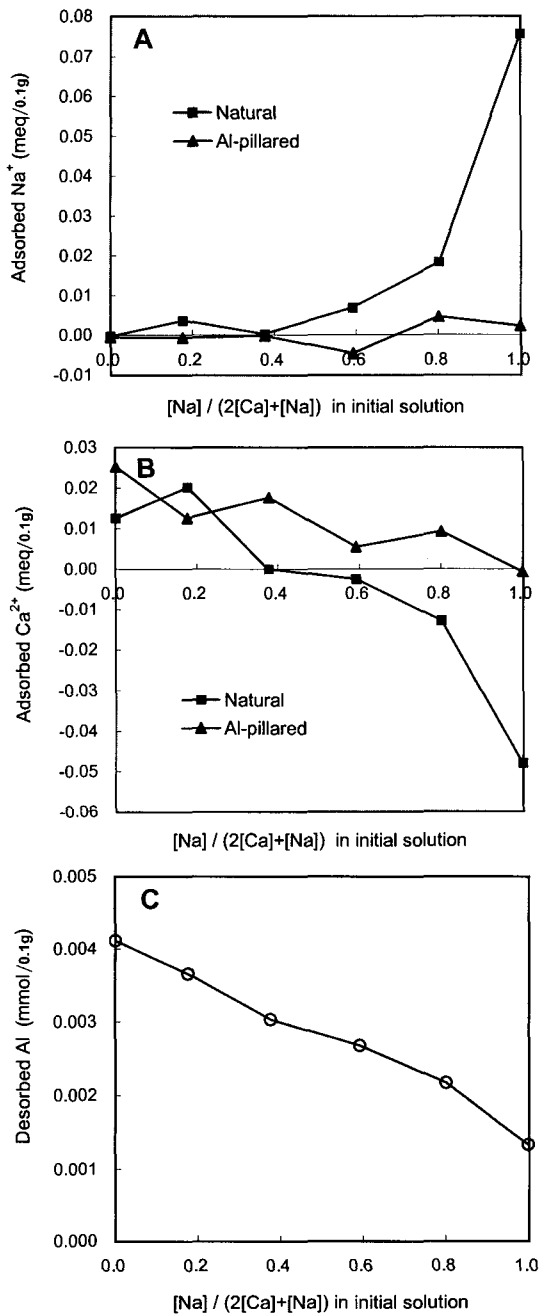


Fig. 4. Amounts of Na<sup>+</sup> (A) and Ca<sup>2+</sup> (B) adsorbed by, and Al desorbed (C) from, 0.1 g of montmorillonite as a function of the equivalent fraction of Na in the initial solutions.

로 증가되었다.

2) Ca-몬모릴로나이트에서는 온도의 상승에

의하여 탈수가 보통 350°C 이하에서 일어나지만, Al-가교몬모릴로나이트에서는 550°C까지 선형적으로 일어났다.

3) BET 표면적은 Ca-몬모릴로나이트에서는 36 m<sup>2</sup>/g이었으나 Al-가교몬모릴로나이트에서는 192 m<sup>2</sup>/g으로 크게 증가하였다.

4) Ca-Na 이온용액 반응에서 Ca-몬모릴로나이트는 Na<sup>+</sup>에 대하여, 그리고 Al-가교몬모릴로나이트는 Ca<sup>2+</sup>에 대하여 선택적 치환성을 보여주었다. Ca-몬모릴로나이트의 d(001) 간격은 Na<sup>+</sup>의 흡착 증가와 함께 감소하고 Na<sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>가 같은 양일 경우에는 구조적으로 불규칙한 혼합층 구조상태를 보여 주어서 피크의 폭이 넓어지고 비대칭적인 양상을 보여준다. 그러나 Al-가교몬모릴로나이트의 d(001) 간격은 Ca<sup>2+</sup>의 증가와 함께 선형적으로 감소하는 양상을 보여준다.

#### 사 사

본 연구를 하는 동안 실험방법을 지도하여 주신 Benny K. G. Theng 박사에게 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- Bain, D.C. and Smith, B.F.L. (1987) Chemical analysis. In : M. J. Wilson (Editor), A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie, Glasgow and London, pp. 248-274.
- Barrer, R.M. (1978) Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. Academic Press, London-New York-San Francisco.
- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F., and Poirer, J.E. (1980) Studies of hydrolyzed aluminum species and composition of aqueous solution. J. Phys. Chem., 84, 2933-2939.
- Bottero, J.Y., Axelos, M.A.V., Tchoubar, D., Cases, J.M., Fripiat, J.J., and Fiessinger, F. (1987) Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al<sub>13</sub> polymers. J. Colloid Interface Sci., 117, 47-57.
- Bradley, S.M. and Kydd, R.A. (1991) A comparison of the thermal stabilities of Ga<sub>13</sub>, GaAl<sub>12</sub> and Al<sub>13</sub>-pillared clay minerals. Catalysis Lett., 8, 185-192.
- Brindley, G.W. and Sempels, R.E. (1977) Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidelites. Clay Miner., 12, 229-236.



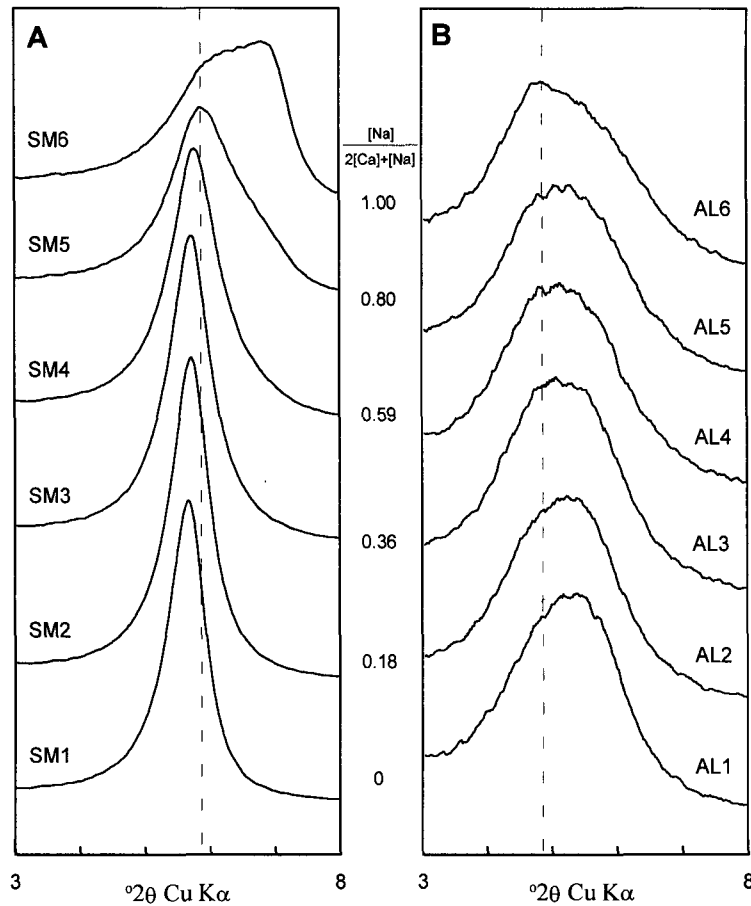


Fig. 5. Basal spacings (001 reflections) of montmorillonites after Ca-Na exchange reaction. A: Original(Ca) montmorillonites, B: Al-pillared montmorillonites. Dotted lines indicate the 001 peak positions of untreated montmorillonites.

Eum, C.H., Choi, B.I., Kim, S.Y., and Jung, K.S. (1996) A study on the characteristics of granular clay minerals for the adsorption and recovery of metal ions (3). KIGAM research report, KR-96 (C)-24.

Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., and Mendorioz, S. (1991) Aluminum-gallium pillared montmorillonite with high thermal stability. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 587-588.

Gonzalez, F., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I., and Mendorioz, S. (1992) Synthesis and characterization of Al-Ga pillared clays with high thermal and hydrothermal stability. *Inorg. Chem.*, 31, 727-731.

Inoue, A. and Minato, H. (1979). Ca-K exchange reaction and interstratification in montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 27, 393-401.

Johansson, G. (1962) The crystal structures of  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . *Acta Chem. Scand.*, 16, 403-420.

Kloprogge, J.T., Booy, E., Jansen, J. B.H., and Geus, J.W. (1994) The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite. *Clay Miner.*, 29, 153-167.

Kloprogge, J.T., Seykens, D., Geus, J.W., and Jansen, J.B.H. (1992a). Temperature influence on the  $Al_{13}$  complex in partially neutralized aluminum solutions: an  $^{27}Al$  nuclear magnetic resonance study. *J. Non-Cryst. Solids*, 142, 87-93.

Kloprogge, J.T., Seykens, D., Jansen, J. B.H., and Geus, J.W. (1992b) An  $^{27}Al$  nuclear magnetic resonance study on the optimization of the

- development of the  $Al_{13}$  polymer. *J. Non-Cryst. Solids*, 142, 94-102.
- Lahav, N., Shani, U., and Shabtai, J. (1978) Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 26, 107-115.
- Michot, L.J., Tracas, D., Lartiges, B.S., Lhote, F., and Pons, C.-H. (1994) Partial pillaring of vermiculite by aluminum polycations. *Clay Miner.*, 29, 133-136.
- Pinnavaia, T.J. (1983) Intercalated clay catalysts. *Science*, 220, 365-371.
- Pinnavaia, T.J., Tzou, M.-S., Landau, S.D., and Raythatha, R.H. (1984) On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminum. *J. Mol. Catal.*, 27, 195-212.
- Plee, D., Gatineau, L., and Fripiat, J.J. (1987) Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution. *Clays Clay Miner.*, 35, 81-88.
- Plee, D., Borg, F., Gatineau, L., and Fripiat, J.J. (1985) High resolution solid state  $^{27}Al$  and  $^{29}Si$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 2362-2369.
- Schoonheydt, R.A., Leeman, H., and Scorpion, A. (1994) The Al pillaring of clays. Part II. Pillaring with  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . *Clays Clay Miner.*, 42, 518-525.
- Schutz, A., Stone, W.E.E., Poncelet, G., and Fripiat, J.J. (1987) Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions. *Clays Clay Miner.*, 38, 609-616.
- Seefeld, V., Bertram, R., Styarke, P., and Gessner, W. (1988) Zum Verhalten destridekameren Oxo-hydroxo-Al-Kations( $Al_{13}$ ) bei der Herstellung von "pillared clays". *Silikattechnik*, 39, 239-241.
- Theng, B.K.G. (1974) *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. Adam Hilger, London & John Wiley, New York.
- Thorez, J. (1976) *Practical Identification of Clay Minerals : A Handbook for Teachers and Students in Clay Mineralogy*. Institute of Mineralogy Liège State Univ., Belgium.
- Vaughan, D.E.W. and Lussier, R.J. (1980) Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. In : Rees, L.V.C. (Ed.), *Proceedings 5th International Conference on Zeolites*. Naples, Heyden, London, 94-101.

---

2002년 11월 8일 원고접수, 2002년 12월 2일 게재승인.