Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 41, No. 1, pp. 81~85, 2004.

나노다공성 $NiO-SiO_2$ 가교화 점토의 합성 및 가교물질의 표면개질 연구

윤주영 · 심광보 · 문지웅* · 오유근*,†
한양대학교 세라믹공학과
*요업기술원
(2003년 12월 15일 접수; 2003년 12월 23일 승인)

Synthesis of Nanoporous $NiO-SiO_2$ Pillared Clays and Surface Modification of the Pillaring Species

Joo Young Yoon, Kwang Bo Shim, Ji Woong Moon,* and You Keun Oh*,†
Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received December 15, 2003; Accepted December 23, 2003)

초 록

점토를 이용한 나노 다공성 촉매 제조를 목적으로 Ni^{2+} 이온으로 피복된 SiO_2 나노 졸 입자를 2차원 층상점토 화합물의 층간에 삽입, 가교화 시켜 비표면적 및 다공도가 우수한 $NiO-SiO_2$ 가교화 점토($NiO-SiO_2$-PILM)를 합성하였다. 나노 크기의 실리카 졸 입자는 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 가수분해하여 합성하였고 여기에 Ni^{2+} 수용액을 첨가한 다음 NaOH 용액을 적정하여 Ni^{2+}-SiO_2 혼합 나노 졸 입자를 완성하였다. 이렇게 제조된 혼합 졸 용액을 1 wt%의 점토 수분산액에 첨가하여 60°C에서 5 h 이온교환 반응을 통해 층간에 삽입, 수세, 건조 후 400°C에서 2시간 열처리 하므로써 다공성 가교화 점토를 제조하였다. 나노 졸 입자의 가교화에 따라 점토의 층간거리(d_{001})는 45 Å 정도 크게 증가하였고 600°C까지도 다공구조가 안정하게 유지되었다. 또한 질소 흡착-탈착 등온선 분석 결과 비표면적(S_{BET})이 최대 760 m^2/g으로 다공 구조가 매우 잘 발달되어 있음을 확인하였고, $NiO-SiO_2$ 졸 가교화 점토의 경우 $NiO-SiO_2$ 나노입자가 층간에 이중층으로 배열되어 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Nanoporous materials with nanometer-sized pores, are of great interest in the various applications such as selective adsorbents, heterogeneous catalysts and catalyst supports because of their high porosity, surface area, and size selective adsorption properties. This study is aimed to prepare nanoporous catalytic materials on the basis of two-dimensional clay by pillaring of SiO_2 sol particles. SiO_2 Pillared Montmorillonite (Si-PILM) was prepared by ion exchanging the interlayer Na^+ ions of clay with SiO_2 nano-sized particles of which the surface was modified with nickel polyhydroxy cations such as $Ni_4(OH)_4^{4+}$. Nano-sized SiO_2 particles were formed by the controlled hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS). Upon pillaring of Ni^+-modified SiO_2 nano particles between the clay layers, the basal spacing was expanded largely to 45 Å and the extremely large specific surface area (S_{BET}) of 760 m^2/g was obtained.

Key words* : *Nanoparticle, Pillared clay, Intercalation

1. 서 론

어떤 물질이 나노미터 크기가 되면 통상적인 bulk 입자와는 완전히 다른 여러 가지 특이한 현상들이 발현되며 이것은 물질 크기 양자화에 따른 영향으로 알려져 있다. 재료 및 소재 분야에 있어서도 고분자, 혹은 무기재료의 크기를 나노미터 단위로 제어하게 되면 범용재료에서 볼 수 없는 여러 가지 신기능들이 나타나기 때문에 이를 이용한 다양한 기능성 나노물질(nano materials)이 최근에 큰 주목을 받고 있다. 이런 나노소재들은 정밀화학산업, 전자정보산업, 환경산업, 생명공학산업 등 광범위한 분야에서 21세기의 핵심 소재 역할이 기대되고 있다.[1-3]

대표적인 나노소재의 종류에 나노 입자상 소재, 나노복합소재, 나노 박막 소재 및 나노 다공성 소재 등이 포함된다. 나노다공성 소재는 나노구조 물질 내에 나노크기의 기공이 존재하는 물질로 일반적으로 다공성 실리카(또한 금속산화물), 제올라이트 등이 대표적으로 알려져 있다. 이런 나노 다공성 소재는 주로 선택적 흡착제, 촉매 및 촉매 담체 등으로 다양하게 응용되어 왔다.[1-6] 최근에는 이런 통상적인 응용 이외에도 나노 기공 내에서의 특이

†Corresponding author : You Keun Oh
E-mail : ykoh@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2461 Fax : +82-2-3282-2475

화학반응을 위한 나노 반응기(nano-reactor)로써의 응용 및 나노 입자 제조를 위한 나노용기(nano-container)의 역할도 보고되고 있다. 한편 나노 기공 내에 특정 생분자, 기능성 유기물, 약물 등을 함침 시켜 보호하거나 특정부위로의 전달을 위한 나노 저장기(nano-reservoir) 응용도 또한 활발히 연구되고 있다.[7,8]

본 연구에서는 나노다공성 물질로 기존의 다공성 실리카 또는 제올라이트와는 달리 팽윤성(swellable) 점토를 이용하여 그 층간에 금속산화물 나노입자의 가교화 방법으로 제조되는 가교화 점토(pillared clays)를 설계, 제조하고자 하였다. 점토는 자체적으로도 점토 입자의 배열에 따른 다공성이 나타나지만 비표면적이 수십 m^2/g으로 작고 기공의 크기 또한 일정치 않은 단점이 있다. 그러나 점토의 층간에 유기물 또는 무기물 입자를 층간 삽입(intercalation) 함으로써 비표면적을 비약적으로 향상시키고, 다공도가 높으며, 기공의 크기 또한 일정한 다공성 물질의 제조가 가능하다. 또한 제올라이트와는 달리 점토의 종류, 점토의 층전하 밀도, 가교화 되는 물질의 종류, 크기 등의 선택에 따라 기공의 크기를 자유롭게 조절할 수 있는 특징도 있다.

일반적으로 층상 구조를 갖는 물질의 층간에 각종 손님 물질(guest species)이 삽입되어 층간 복합체(층간화합물)가 만들어지는 현상을 intercalation이라 부른다. 가교화 점토란 점토의 층간에 금속산화물 전구체를 이온교환방법에 의해 삽입시키고 열처리를 통하여 층간에 산화물 입자를 가교화 시켜서 얻어지는 다공성 물질이다.[9-11]

층간 양이온(보통 Na^+)을 다핵 금속수산화물 양이온(polynuclear hydroxy cation)이나 표면이 양이온성인 나노-졸과 같은 양이온성 물질로 교환하고 적절한 온도에서 소성하여 층간에 산화물 pillar를 형성시킨다. 이와 같이 pillar가 형성되면 pillar-점토층에 의한 기공이 형성되어 비표면적 및 다공도가 비약적으로 향상된다.

점토 광물의 층간에 삽입시킬 수 있는 가교물질(pillaring species)의 종류에는 암모늄 양이온과 같은 유기 cations(예 : RNH_3^+), organometallic clusters(예 : $Co(en)_3^{3+}$, $Si(acac)_3^+$), metal complexes(예 : $(Nb_6Cl_{12})^{n+}$, $(Ta_6Cl_{12})^{n+}$, $(Mo_8C_{18})^{4+}$), 다핵 금속산화물 양이온(polynuclear metal hydroxy cations)과 본 연구에서 사용한 positively charged metal oxide sols 등이 있다.

본 연구에서는 나노다공성 소재로써 가교화 점토를 설계, 제조한 후 다공 특성에 대한 평가를 수행하였으며 host 물질인 점토광물로는 수분산액에서 팽윤(swelling) 특성이 우수하고 bulky한 물질들과 쉽게 이온교환이 가능한 2 : 1 형 점토인 montmorillonite를 이용하였다. 한편 층간에 삽입되는 가교물질로는 pH 2 이상의 영역에서 입자 표면 전하가 negative로 음이온성의 격자층간에 정전기적 반발력으로 인해 직접적인 이온교환이 어려운 SiO_2 나노-졸

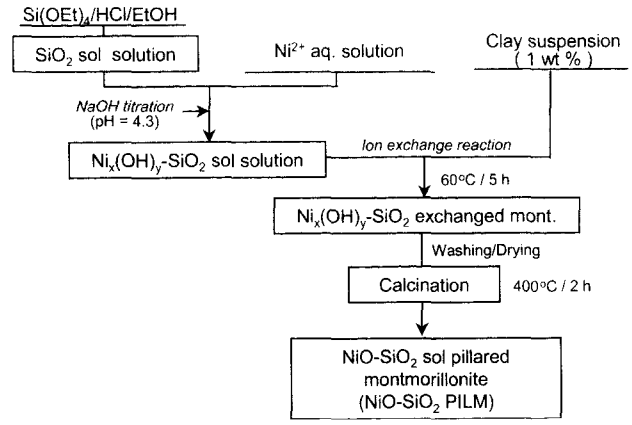

Fig. 1. Schematic flow diagram for the preparation of NiO-SiO_2-PILM.

입자를 이용하였다. 본 연구에서는 음의 표면전하를 갖는 SiO_2 나노 입자를 아직 보고 된 바 없는 nickel polyhydroxy cation(예, $Ni_4(OH)_4^{4+}$)으로 표면 개질한 후 가교화 시킨 새로운 형태의 NiO-SiO_2-PILM을 합성하고 물리화학적 특성평가 및 다공 구조 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. NiO-SiO_2 가교화 점토 제조

천연 Na-montmorillonite인 Kunimine사의 Kunipia-F를 출발 물질로 사용하였으며, 기본 분자식은$[Na_{0.35}K_{0.01}Ca_{0.02}(Si_{3.89}Al_{0.11})(Al_{1.60}Mg_{0.32}Fe_{0.08})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$이고, 양이온교환능(CEC)은 100 meq/100 g을 갖는다. 이온교환 반응 전에 점토는 1 wt%로 수 분산하여 충분히 팽윤시킨 후 이용하였다.

NiO-SiO_2 가교화 점토의 반응 순서를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 전구 물질인 SiO_2 나노 졸은 Tetraethyl Orthosilicate(TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$를 2 M HCl 용액과 에탄올에서 가수분해시켜 제조하였으며 이 때 TEOS : HCl : EtOH의 비율은 41.6 g/10 ml/12 ml로 실온에서 2시간 반응하여 1~2 nm 크기의 SiO_2 나노-졸을 합성하였다.[11-13] Si/Ni = 10/1의 몰비가 되도록 0.2 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 용액을 SiO_2 졸 용액에 투입 후 NaOH로 pH를 4.3 정도로 조정하여 30분 가량 숙성시켰다. 이 때 용액의 pH는 $Ni(OH)_2(s)$의 침전을 방지하고 SiO_2 나노 입자표면에서 $Ni_4(OH)_4^{4+}$와 같은 다핵 금속 수산화물 양이온의 형성을 최대화시키기 위하여 조절하였다. Ni-SiO_2 졸 용액을 1 wt% 몬트모릴로나이트 수분산 용액에서 몰분율 Si/Ni/CEC=50/10/1로 하여 60°C에서 5시간 가교화 반응을 하였다. 반응 후 원심 분리하여 얻어진 침전물을 여러 번 세척하여 미반응 물질 또는 불순물 염을 제거하고 동결 건조한 후 400°C에서 2시간 열처리하여 NiO-SiO_2 가교화 점토(NiO-SiO_2-PILM)를 제조하였다.

2.2. 물리화학적 특성 평가

NiO-SiO_2 가교화 점토를 건조하기 전에 슬라이드 글라스 위에 얇게 도포한 후 X-선 회절분석(XRD : powder X-Ray Diffraction)을 수행하였다. XRD는 MAC science사 (MXP3A-HF22) 모델을 사용하였으며 Cu Kα(λ=1.5405 Å), 40 kV, 30 mA의 조건으로 측정하였다. 가교화 점토의 원소 분석은 유도 결합 발광 분광법(ICP/OES: Inductively Coupled Plasma)으로 하였다. ICP는 Perkin-Elmer Optima 3300DV 장비를 이용하였으며, 가교화 점토 시료와 $LiBO_2$를 과량 혼합하여 900°C에서 10분간 탄소 crucible에서 용융시킨 후 0.1 M-HNO_3 용액에 용해시켜 분석용액을 제조한 후 분석하였다. 건조된 NiO-SiO_2-PILM에 대해서 탈수 온도 및 가교화 반응온도를 예측하기 위해 열분석 (TGA : Thermogravimetric Analysis)을 수행하였다. 열분석은 Mettler Toledo사의 TGA/ SDTA851e 장비를 이용하였으며 조건은 10°C/min으로 승온하고 산소와 질소 혼합가스(유속 100 : 100 ml/min=N_2 : O_2) 분위기 하에서 측정하였다. 다공 구조 분석을 위한 질소 흡착-탈착 등온선(N_2 adsorption-desorption isotherm)은 0.5 g 정도의 시료를 미리 200°C에서 3시간 정도 충분히 진공 건조한 후 액체 질소 온도(77 K)에서 측정하였다. 측정은 micromeritics사 ASAP-2010 장비를 이용하였다. 주사현미경 분석은 Jeol사 JSM-6700F 장비로 하였으며 시료를 에탄올에서 분산 후 백금 코팅 하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

Fig. 2는 출발 점토인 montmorillonite 및 NiO-SiO_2 가교화 점토 시스템에서 열처리 온도에 따른 XRD 패턴의 변화를 나타낸다. 니켈 이온종으로 개질 된 SiO_2 나노 졸 입자가 점토 층간에 삽입됨에 따라 점토의 층간거리(d_{001})가 45 Å으로 크게 확장됨을 볼 수 있다. 이렇게 크게 확장된 층간 거리는 열처리 온도를 400, 600°C로 올려도 그대로 유지되고 있음을 또한 확인할 수 있다. 관찰된 층간거리와 점토 층의 두께로부터 점토 층간에 35 Å 정도 크기의 나노입자가 가교화 되었거나 이것보다는 작은 나노입자가 이중, 삼중층으로 배열되어 있음을 암시하는 것이다. 선행 연구 결과로부터 유추하면 층간 거리 45 Å은 15~20 Å 정도 크기의 나노 입자가 이중 층으로 배열되어 있을 때 관찰할 수 있는 결과이다.[12,13] 따라서 본 연구에서 관찰된 층간거리 45 Å은 NiO-SiO_2 복합 나노입자가 층간에 다층으로 배열된 형태로 인해 관찰되는 것으로 해석할 수 있었다.

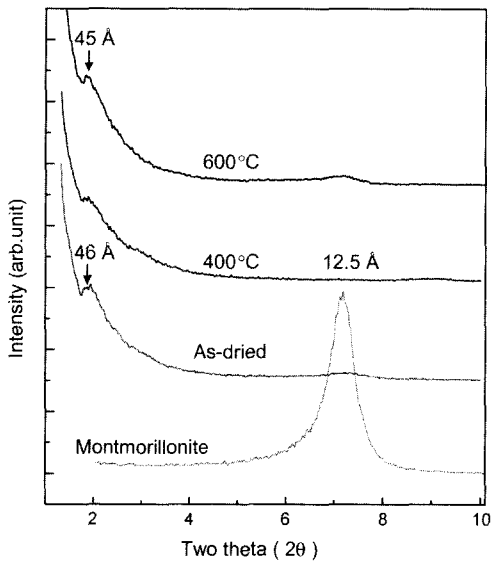

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of montmorillonite and NiO-SiO_2-PILM calcined at different temperatures.

3.2. 원소 분석

NiO-SiO_2 가교화 점토의 조성 분석을 ICP 방법으로 하였으며 Table 1에 SiO_2, Al_2O_3, NiO의 함량을 나타내었다. Table 1에서 pillar의 조성은 점토 내의 SiO_2의 함량을 기준으로 전체 SiO_2에서 기존 점토 안의 SiO_2의 몰수를 뺀 것을 가교화된 SiO_2의 양으로 정하였으며 이에 대한 상대적인 NiO의 몰수를 계산하였다. 가교화된 SiO_2의 양은 8.73몰이었으며 NiO의 양은 0.43몰이었다. 이것은 음이온성 SiO_2 나노 입자가 양이온성 Ni-polyhydroxy cation으로 표면 개질되어 층간에 성공적으로 가교화 되었음을 증명해주는 결과이다.

Table 1. Chemical Analysis Data of the NiO-SiO_2-PILM

Sample	Found, wt%			Pillar composition[a]	
NiO-SiO_2 -PILM	SiO_2	Al_2O_3	NiO	SiO_2(x)	NiO(y)
	71.0	8.1	3.0	8.73	0.43

[a]Proposed chemical formular$[(SiO_2)_x(NiO)_y][(Si_{3.89}Al_{1.60}Mg_{0.32}Fe_{0.08})]O_{10}(OH)_2$

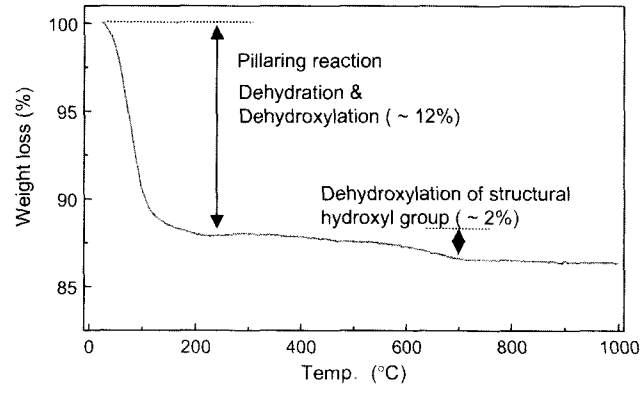

Fig. 3. TG curve of air-dried NiO-SiO_2-PILM.

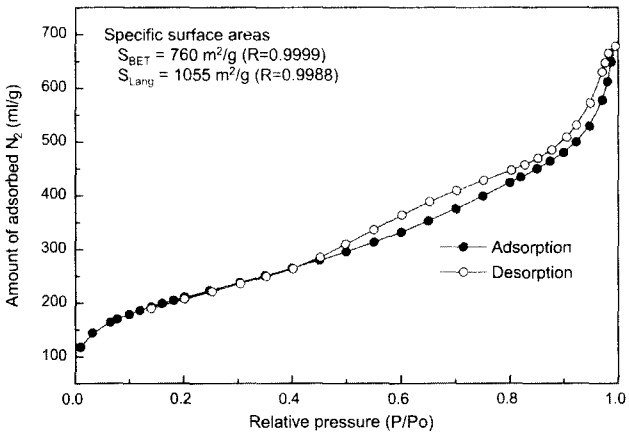

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of NiO-SiO_2-PILM calcined at 400°C.

3.3. 열분석

동결 건조된 NiO-SiO_2 가교화 점토를 열분석한 그림을 Fig. 3에 나타내었는데 크게 두 단계에 걸쳐 열분해가 일어남을 알 수 있었다. 첫 번째 단계는 200°C에서 큰 폭의 질량 감소(12%)를 보이는데 이는 물리적으로 흡착되어 있는 흡착수의 탈수반응과 가교 물질의 OH기의 탈수화 반응에 의한 것으로 판단된다. 두 번째 단계는 600°C 부근으로 점토의 실리케이트층의 탈수화 반응에 의한 질량 감소인 것으로 해석된다.[14-16]

3.4. 질소 흡착-탈착 등온선 분석

Fig. 4는 400°C로 열처리한 NiO-SiO_2 가교화 점토의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것이다. 그림에서 낮은 부분압(P/P_0) 영역에서는 micropore 다공에 의한 질소 흡착 거동을 나타내며 이후에는 지속적인 질소 흡착이 일어남을 보여준다. 이것은 크기가 다양한 기공이 존재함을 의미하며 점토의 층간뿐만 아니라 점토의 입자 표면, 가교화 나노입자와 입자 사이에 micropore 보다는 크고 mesopore 보다는 작은 supramicropore(15 Å 정도)가 시료 내에 존재하는 것으로 판단된다. 이것은 XRD 패턴에서도 볼 수 있는 바와 같이 d(001) pattern이 broad하고 고차 회절선이 없는 것으로부터 가교화 점토층의 적층이 일정하지 않는 결과와도 잘 부합되는 결과이다. 이것은 층간에 가교화되어 있는 나노 입자의 크기가 불규칙함을 의미하는데 용액 중 니켈 이온의 경우 pH 4.3인 경우에 $Ni_4(OH)_4^{4+}$ 뿐만 아니라 dimer, trimer 등 다양한 형태의 화학종이 존재할 수 있고 이들이 SiO_2 표면에 피착 되어 크기 및 입자의 전하가 다른 다양한 가교물질이 형성되며 이것이 점토 층간에 삽입 가교화 되어 다양한 크기의 기공을 형성하기 때문인 것으로 해석된다.

한편 NiO-SiO_2 가교화 점토의 경우 760 m^2/g이라는 매우 높은 비표면적 값을 보여준다. 이렇게 비표면적 값이 높은 이유는 층간의 가교화에 따라 많은 기공이 발달된 것을 의미하며, 앞에서 언급한 바와 같이 입자표면 및 나노입자와 나노입자 사이의 supramicropore 기공의 형성도 상당부분 기인한 것으로 판단된다. 이 경우 흡착-탈착 등온선은 BET식에 비교적 잘 일치하는데 이것은 기공의 크기가 질소분자의 단분자층 흡착보다는 제한된 형태의 다분자층 흡착이 일어남을 의미하여 결국 기공의 크기가 micro보다는 크고 meso 보다는 작은 supramicro임을 반증하는 것이다.

3.5. 가교화 점토의 구조

본 연구에서 새롭게 합성한 NiO-SiO_2-PILM의 경우 XRD 분석 결과로부터 산화물 졸 입자의 가교화에 따라 층간거리가 ~45 Å 정도로 점토층 자체의 두께(~10 Å)를 제외하는 경우 가교화에 의해 ~35 Å 층간거리가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 N_2 흡착-탈착 등온선 분석 결과 mesopore (20 Å < d < 500 Å)에 의한 다공도의 향상보다는 supramicropore (~15 Å)에 의한 기여가 매우 큼을 알 수 있었다. 따라서 NiO-SiO_2-PILM은 점토 층간에 ~36 Å 정도 크기를 갖는 졸-입자의 단층배열보다는 15~20 Å의 크기를 갖는 입자의 이중층 배열로 가교화 구조를 해석하는 것이 더 합리적인 것으로 결론지을 수 있었다. 이는 비록 SiO_2 표면개질 이온이 다르지만 선행연구결과와[12,13] 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 이상과 같은 결과로

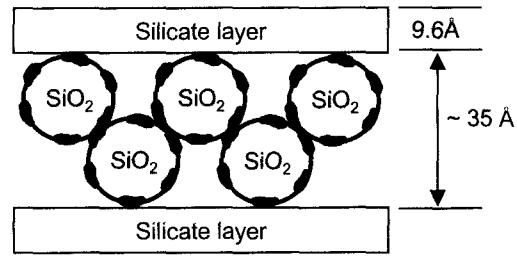

Fig. 5. Proposed interlayer pillar structure of NiO-SiO_2-PILM.

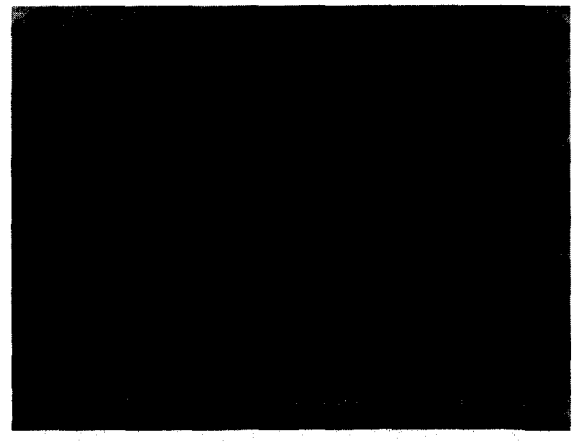

Fig. 6. Scanning electron micrograph of NiO-SiO_2-PILM.

Table 2. Basal Spacing and Pore Structure Parameters of NiO-SiO_2-PILM

Sample NiO-SiO_2 -PILM	Basal spacing (Å)	Surface area (m^2/g)			Pore volume (ml/g)	
		S_{Total}	S_{micro-}*	S_{meso-}*	Total	V_{micro-}*
	46.0	760.0	231.5	528.5	0.89	0.25

*Results from t-plot analysis

부터 유추한 NiO-SiO_2-PILM의 다공 구조에 대한 모식도를 Fig. 5에 나타내었다.

3.6. 주사전자현미경 분석

NiO-SiO_2 가교화 점토를 400°C에서 소성한 후의 주사전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 입상 형태(platelet type)를 그대로 유지하고 있으며 이온교환 및 가교화 과정에서 층상으로 적층 되어 있던 입자가 많이 해체, 분산되어 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 점토를 이용한 나노 다공성 촉매 제조를 목적으로 SiO_2 나노 졸 입자를 2차원 층상점토 화합물의 층간에 삽입, 가교화 시켜 비표면적 및 다공도가 우수한 SiO_2 가교화 점토(Si-PILM)를 합성하고 물리화학적 특성 평가를 수행하였다. SiO_2 가교화 점토(Si-PILM)는 $Ni_4(OH)_4^{4+}$ 이온으로 피복된 실리카 나노 졸 입자를 2차원 층상점토 화합물의 층간에 삽입, 가교화 시켜 비표면적 및 다공도가 크고 열안정성이 우수한 NiO-SiO_2 가교화 점토를 합성하였다.

X-선 회절 분석 결과 및 질소 흡착-탈착 등온선의 다공특성은 Table 2에 요약하였다. 음이온 나노 입자인 SiO_2 나노 졸 입자 표면에 양이온성 cluster인 $Ni_4(OH)_4^{4+}$, Ni 다핵 금속수산화물로써 표면 전하를 개질 시켜 SiO_2 입자를 성공적으로 층간에 도입할 수 있었으며 이렇게 제조된 NiO-SiO_2 가교화 점토는 층간에 산화물 나노-졸 입자가 이중층으로 배열되어 있으며 매우 우수한 다공 특성이 있음을 확인하였다.

REFERENCES

1. K. Ohtsuka, "Preparation and Properties of Two-dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids," *Chem. Mater.*, **9** 2039-50 (1997).
2. R. Burch, "Introduction," *Catalysis Today*, **2** [2-3] 185-86 (1988).
3. N. Maes and E. F. Vansant, "Modification of the Porosity of Pillared Clays by Carbon Deposition II. Hydrocarbon Cracking," *J. of Porous Mater.*, **4** 5-15 (1997).
4. J. T. Kloprogge, "Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts : A Review," *J. of Porous Mater.*, **5** 5-41 (1998).
5. M. L. Occelli and R. M. Tindwa, "Physicochemical Properties of Montmorillonite Interlayered wity Cationic Oxy-Aluminum Pillars," *Clays and Clay Minerals*, **31** [1] 22-8 (1991).
6. P. B. Malla and S. Komarneni, "Oxide and Metal Intercalated Clay Nanocomposites," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **286** 323-34 (1993).
7. T. Bein and G. Alberti, "In Comprehensive Supramolecular Chemistry"; pp. 579-620, Oxford, Pergamon, 1996.
8. K. H. Kim, "Introduction to Clay Mineralogy"; Chunkwang press, Seoul, 1992.
9. S. Yamanaka and Hattori, "Chemistry of Microporous Crystals"; pp. 89, Ed. by T. Inui, S. Namba, and T. Tatsumi, Kodansha/Elsevier, Tokyo, 1990.
10. S. Yamanaka, "Design and Synthesis of Functional Layered Nanocomposites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** 1056-58 (1991).
11. S. Yamanaka, Y. Inoue, M. Hattori, F. Okumura, and M. Yoshikawa, "Preparation and Properties of Clays Pillared with SiO_2-TiO_2 Sol Particles," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** 2494-500 (1992).
12. Y. S. Han, H. Matsumoto, and S. Yamanaka, "Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability," *Chem. Mater.*, **9** 2013-18 (1997).
13. Y. S. Han, S. Yamanaka, and J. H. Choy, "A New Thermally Stable $SiO_2Cr_2O_3$ Sol Pillared Montmorillonite with High Surface Area," *Applied Catalysis A:General.*, **174** 83-90 (1998).
14. A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia, and T. W. Turney, "Intercalation of Montmorillonite with Individual Chromium(III) Hydrolytic Oligomers," *Inorg. Chem.*, **31** 4894-97 (1992).
15. Y. S. Han and S. Yamanaka, "Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Pillared Clays with Silica Sol," *J. of Porous Mater.*, **5** 111-19 (1998).
16. D. T. B. Tennakoon, W. Jones, J. M. Thomas, J. H. Ballantine, and J. H. Purnell, "Characterization of Clay and Pillared Clay Catalysts," *Solid State Ionics.*, **24** 205 (1987).