(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0063072
(43) 공개일자 2011년06월10일

(51) Int. Cl.
C01B 39/06 (2006.01) *C01B 33/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0120010
(22) 출원일자 2009년12월04일
심사청구일자 2009년12월04일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
박경원
경상남도 남해군 고현면 대사리 833
정종화
경상남도 진주시 주약동 금호석류마을아파트 102동 1002호
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 13 항

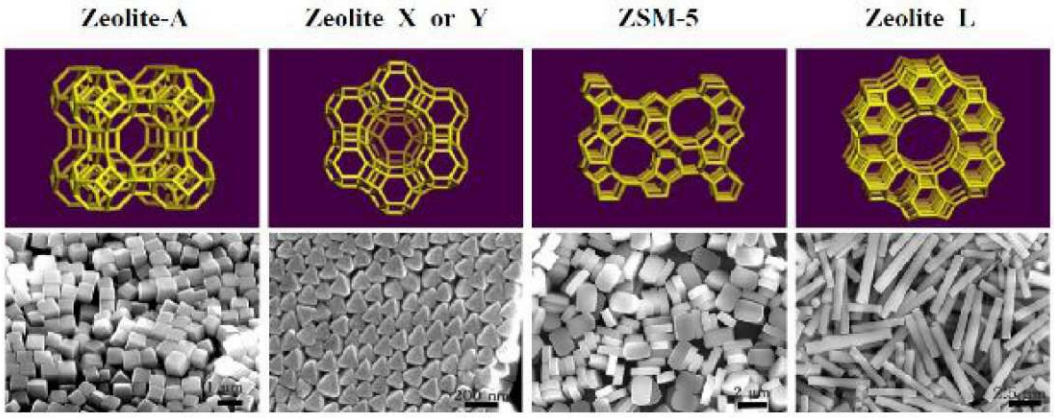
(54) 침상 알루미노실리케이트의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 침상 알루미노실리케이트의 제조방법에 관한 것이다.

상세하게는 실리카(SiO_2)와 수산화알칼리금속을 용해한 용액에 알루미늄설페이트를 혼합하여 겔을 제조하고, 이를 수열반응기에서 적절한 온도와 시간을 제어함으로써 바늘모양의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트 결정을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노 알루미노실리케이트는 수소 또는 알칼리토금속으로 이온교환하여 알칼리금속이 수소 또는 알칼리토금속으로 개질된 알루미노실리케이트를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 03-2009-0385
부처명 환경부
연구관리전문기관
연구사업명 환경융합신기술개발사업
연구과제명 유해가스 제거용 발색, 발광 다공성 나노소재 개발
기여율
주관기관 한국과학기술연구원
연구기간 2009년 06월 01일~2010년 05년 31일

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 실리카(SiO_2) 및 수산화알칼리금속을 수용액 하에서 가열하여 용해하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계의 용해액에 알루미늄설페이트(Aluminium sulfate) 또는 그의 수용액을 첨가하고 겔을 생성하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계의 겔을 수열반응하고 냉각하는 단계;

를 포함하는 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 실리카 및 수산화알칼리금속 수용액은 5 내지 40 중량%의 농도인 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (a) 단계의 실리카와 수산화알칼리금속은 몰비로 1~9:9~1인 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계의 실리카와 수산화알칼리금속은 몰비로 1:1~3인 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수산화알칼리금속은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 알루미늄설페이트는 실리콘 원소에 대하여 알루미늄 원소가 0.1 내지 1몰이 되도록 투입하는 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 알루미늄설페이트 수용액은 1 내지 30중량% 농도인 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 수열반응은 150 내지 200℃로 반응하는 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계의 수열반응은 180℃에서 60시간 반응하는 것을 특징으로 하는 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 냉각은 자연 냉각인 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 의해 제조된 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트.

청구항 12

제11항에 있어서,

침상 소듐알루미노실리케이트의 입자는 평균 두께가 0.1 내지 0.3um이며, 평균 길이가 5 내지 10um인 것을 특징으로 하는 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트.

청구항 13

제11항 또는 제12항의 침상 소듐알루미노실리케이트를 수소 또는 알칼리토금속으로 이온교환하여 침상의 수소화 알루미노노실리케이트 또는 알칼리토금속 알루미노실리케이트로 개질하는 침상의 개질 알루미노실리케이트.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 침상 알루미노실리케이트의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 본 발명의 침상 알루미노실리케이트는 제올라이트에 대하여 설명함으로써 보다 쉽게 이해될 수 있다.

[0003] 알루미노실리케이트(aluminosilicate)는 알루미나(Al_2O_3)와 실리카(SiO_2)가 결합한 구조로서, 일반적으로 알루미늄(Al) 원소에 대하여 실리콘(Si) 원소의 갯수가 1 내지 5개인 구조이며, 알루미늄 원소가 음이온을 띈다. 이 음이온성 알루미늄은 알칼리성 금속이 이온결합할 수 있으며(도 1), 결정성 구조를 갖는 알루미늄 실리케이트를 제올라이트(zeolite)라고도 부른다.

[0004] 제올라이트의 대표적인 구조는 Zeolite-A, Zeolite X, Zeolite Y, ZSM-5 및 Zeolite L이 있으며, 이들의 분자 구조와 입자 형태는 하기 도 2와 같다.

[0005] 제올라이트는 알루미나와 실리카의 결합 구조에 따라서 현재 191 종의 제올라이트 구조가 공지되었으며, 세공의 크기는 3 옹스트롱(Å)부터 수십 옹스트론까지 다양하다. 이 세공은 마치 체(sieve)와 같은 역할을 하여, 분자를 분리하는데 이용되기도 하는데, 이것을 분자체(molecular sieve)라고 부른다. 이러한 알루미노실리케이트의 세공 특성은 물질 분리, 세제보조제, 혼합기체분리(N_2/O_2), DMA(dimethyl amine)제조, p-xylene 제조, AROMAX 공정 등에 이용된다. 알루미노실리케이트의 1000 ㎡/g에 이르는 넓은 비표면적은 흡착제 및 탈수제로 이용하며, 음이온 알루미늄에 Na^+, K^+, 등의 알칼리금속이 결합하여 물속의 Ca^{2+}, Ma^{2+} 등과 이온교환함으로써 경수를 연수화하는 양이온교환제로 이용되기도 한다(도 1). 또한 제올라이트가 갖는 3차원적인 세공 구조는 모양과 크기에 따라 다르나 세공의 지름이 대개 분자 크기에 해당한다. 따라서 제올라이트는 세공의 크기, 모양에 따라 세공 속으로 받아들이는 분자에 대한 형상 선택성 (shape selectivity)을 갖기 때문에 형상선택적 촉매로서 작용하여 선택적 반응물을 제조하는데 이용된다.

[0006] 이러한 제올라이트는 화학적 조성과 구조, 전처리 방법 등에 따라 다양한 화학적, 물리적 성질을 나타내고 있다. 특히, 수소 이온이 양이온으로 치환된 제올라이트들은 고온에서도 잘 견디는 제올라이트의 특성과 결부되어 석유화학 산업에서 원유의 크래킹 촉매로서 널리 쓰이고 있다. 그 밖에도 제올라이트는 탈수건조제, 기체정화제, 토양개량제 등으로 현재 광범위하게 사용되고 있으며, 센서 담체로서의 응용에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

[0007] 이와 같이 알루미노실리케이트 또는 제올라이트는 종래에 로드형 결정, 구형, 육면체형 결정 등의 입체적인 구조를 갖는 여러 가지 결정들이 공지가 되었지만, 휘스커(whisker) 형태의 침상 알루미노실리케이트는 공지된 바가 없다. 이에 본 발명은 신규한 결정 형태인 침상 알루미노실리케이트 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명은 침상 알루미노실리케이트 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0009] 본 발명은 실리카 및 수산화알칼리금속을 수용액 하에서 가열하여 용해하고, 이 용해액에 황산알루미늄 또는 황산알루미늄 수용액을 첨가하여 겔을 생성하며, 이 겔을 수열반응법(hydrothermal reaction)법으로 적절한 온도와 반응 시간을 제어하고 냉각함으로써 침상의 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조할 수 있다. 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 종래에 알루미노실리케이트 또는 제올라이트가가 육면체 모양, 구형, 로드 모양 등의 입체구조를 갖는 반면, 본 발명의 알칼리토금속을 포함하는 알루미노실리케이트는 휘스커(whisker) 형상의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트인 것이 특징이다. 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 입자 형상이 바늘 모양을 갖는 무기물로써, 화인 세라믹 섬유(fine ceramic fiber)의 일종이며, 외부의 충격에도 크랙(crack) 현상이 잘 일어나지 않는 초고강도의 우수한 기계적 성질을 갖고, 이를 포함하는 복합체에도 이와 같은 기계적 성질을 부여할 수 있는 장점이 있다. 또한 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 이온교환 능력이 우수하여 간단한 이온교환반응으로 알칼리금속을 수소 또는 알칼리토금속으로 이온교환한 알루미노실리케이트로 개질 할 수 있다.

[0010] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0011] 본 발명은 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조하는 방법에 있어서,

[0012] (a) 실리카(SiO_2) 및 수산화알칼리금속을 수용액 하에서 가열하여 용해하는 단계;

[0013] (b) 상기 (a) 단계의 용해액에 알루미늄설페이트(Aluminium sulfate) 또는 그의 수용액을 혼합하고 겔을 생성하는 단계; 및

[0014] (c) 상기 (b) 단계의 겔을 수열반응하고 냉각하는 단계;

[0015] 를 포함하는 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 실리카 및 수산화알칼리금속을 수용액에 첨가하고 이를 가열함으로써 용해할 수 있다. 이때 실리카 및 수산화알칼리금속을 수용액에 첨가할 때는 실리카 및 수산화알칼리금속을 포함하는 수용액의 농도가 5 내지 40 중량%의 농도가 되도록 혼합하고, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 25 중량%가 되도록 혼합하는 것이 과량의 물을 필요로 하는 수열반응에 적합하다.

[0017] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 실리카 및 수산화알칼리금속을 수용액에 첨가하고 이를 가열함으로써 완전히 용해할 수 있다. 이때, 가열 온도는 50 내지 100℃, 바람직하게는 80 내지 90℃로 가열하고, 50 내지 100℃에서 가열하는 것이 수분의 증발을 최소화 줄이면서 경제적인 가열 시간을 얻을 수 있다. 가열 시간은 실리카가 완전히 용해될 때까지 가열하며, 바람직하게는 90℃ 정도에서 30분 정도 가열하는 것이 실리카를 완전히 용해하는데 효과적이다.

[0018] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 실리카와 수산화알칼리금속의 첨가비로써, 실리카 대 수산화알칼리금속의 몰비가 1~9:9~1인 것을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 실리카 대 수산화알칼리금속의 몰비가 1:1~3, 더 바람직하게는 실리카 대 수산화알칼리금속의 몰비가 1:1이 되도록 첨가하는 것이 좋다.

[0019] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 수산화알칼리금속으로써, 수산화나트륨 및 수산화칼륨으로부터 선택되는 하나를 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 수산화알칼리금속의 선택에 따라 알루미노실리케이트에 이온결합하는 알칼리금속이 선택되며, 구체적인 예로, 수산화나트륨을 이용할 경우, 침상 소듐알루미노실리케이트를 제조할 수 있고, 수산화칼륨을 이용할 경우, 침상 칼륨알루미노실리케이트를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명은 상기 (a) 단계의 실리카로써, 결정성 실리카, 무정형 실리카 및 이들의 혼합물을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 무정형 실리카를 이용하는 것이 보다 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 생성하는데 용이하다. 본 발명의 실리카는 그 입자 형상이나 입자의 평균입경은 한정하지 않으며, 바람직하게는 실리카 입자의 형상은 플레이크형 또는 구형의 실리카를 이용할 수 있으며, 실리카 입자의 평균 두께는 0.3, 길이는 5 ㎛를 갖는 가늘고 미세한 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 생성하는데 보다 유리하다.

[0021] 본 발명은 상기 (b) 단계로서, 상기 (a) 단계의 용해액에 알루미늄설페이트($Al_2(SO_4)_3$) 또는 알루미늄설페이트 수용액을 첨가하여 겔을 생성한다. 상기 알루미늄설페이트는 알루미늄설페이트무수물 또는 알루미늄설페이트수화물을 상기 (a) 단계의 용해액에 서서히 첨가하면서 교반함으로써 겔이 생성될 때까지 투입하거나, 또는 알루미늄설페이트를 수용액으로 제조하여 투입할 수 있다.

[0022] 본 발명의 상기 알루미늄설페이트 또는 알루미늄설페이트 수용액은 상기 (a) 단계의 용해액에 용해된 실리카의 실리콘 원소 1몰에 대하여 알루미늄 원소가 0.1 내지 5몰이 되도록 투입할 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 1몰이 되도록 투입하는 것이 좋다. 본 발명의 상기 알루미늄설페이트 수용액은 1 내지 30 중량%의 농도, 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 농도로 제조하는 것이 좋다. 상기 알루미늄설페이트 수용액을 1 내지 30 중량%로 하는 것은 겔을 생성하기에 적당하여야 하고, 수열반응은 과량의 물을 필요로 하는 반응이기 때문에 상기 범위로 제조하여 투입하는 것이 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조하는데 효과적이다.

[0023] 본 발명의 상기 (b) 단계의 겔 형성은 알루미늄설페이트 또는 그의 수용액을 서서히 투입하면서 상온 내지 100℃ 이하의 온화한 조건에서 교반하여 겔을 형성하는 것이 바람직하고, 상온에서 교반하여 겔을 형성하는 것이 가장 바람직하다.

[0024] 본 발명은 상기 (c) 단계에서 상기 (b) 단계에서 제조한 겔을 수열반응기에 투입하고 수열반응 및 냉각함으로써 침상의 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조할 수 있다. 상기 수열반응기에 투입되는 겔은 수열반응기 용량에 대하여 80 내지 90 용량%가 되도록 투입한다.

[0025] 본 발명의 상기 수열반응조건은 150 내지 200℃로 24시간 이상 반응하고 냉각함으로써 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조할 수 있다. 바람직하게는 180℃에서 60시간 동안 수열반응함으로써 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조할 수 있다. 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트 제조에 있어서, 수열반응 조건 즉, 반응온도와 반응시간을 제어에 따라 침상의 알칼리금속 알루미노실리케이트 단결정을 제조할 수 있다. 자세하게 반응온도가 150℃ 미만으로 반응할 경우, 반응이 더디거나, 침상의 단결정 알칼리금속 알루미노실리케이트를 수득할 수 없으며, 200℃를 초과하여 반응할 경우, 구형 입자의 제올라이트가 생성될 수 있다. 따라서 상기와 같은 수열반응 온도 및 반응시간은 알칼리금속 알루미노실리케이트를 침상으로 제조하는데 아주 중요하

다.

[0026] 본 발명은 (c) 단계에서 수열반응 후, 냉각하여 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 제조하는데, 상기 냉각은 급속 냉각보다는 자연 냉각하는 것이 보다 효과적이다. 상기 급속 냉각할 경우, 침상 입자가 급격한 온도변화에 따른 열충격으로 입자의 파쇄 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 서서히 냉각하는 것이 좋고, 자연 냉각하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 (c) 단계를 마친 후, 반응기 내에는 흰색의 결정성 고체가 침전되어 있는 것을 확인할 수 있다. 상기 반응기로부터 여액은 제거하고 수용성 반응부산물 또는 잔류하는 수산화알칼리금속을 제거하기 위하여 수차례 수세하여 제거하고 건조함으로써 흰색의 미세한 파우더를 수득할 수 있다.

[0028] 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트 입자는 평균 두께가 0.1 내지 0.3 um이고, 평균 길이는 1 내지 10 um, 바람직하게는 5 내지 10 um인 침상의 단결정 알칼리금속 알루미노실리케이트를 수득할 수 있다.

[0029] 본 발명의 제조방법에 의해 제조한 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 종래의 이온교환방법에 의해 알칼리금속을 수소 또는 알칼리토금속으로 이온교환할 수 있다. 예를 들어, 초순수에 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트를 첨가하고 묽은 염산 용액을 적가하여 pH 2~3의 산 분위기에서 12시간 이상 방치한 후, 과량의 초순수로 수세하여 염화이온(Cl^-)을 제거하고 건조하여 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트의 알칼리금속이 수소로 치환된 침상 수소화 알루미노실리케이트로 개질할 수 있다.

[0030] 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 기존의 알루미노실리케이트 또는 제올라이트가 갖는 특성을 가지면서도 우수한 기계적 성질을 더 부여할 수 있기 때문에 합성제의 빌더, 각종 화합물 제조용 촉매, 흡착제, 탈수제, 양이온교환제 등으로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 알칼리금속을 수소 또는 알칼리토금속으로 이온교환하여 원유의 크래팅 촉매, 탈수건조제, 기체정화제, 토양개량제 등으로 이용할 수 있으며, 타이어의 고무와 혼합하여 마찰력을 증가시킴으로써 제동력이 우수한 타이어를 제조할 수 있다. 또한 유기물에 의해 더욱 더 가늘게 박리할 수 있으며, 이것을 폴리머와 혼합하여 필름을 제조할 경우 투명성을 유지하면서 열 안정성을 증가할 수 있으며, 섬유에 접목할 경우 유연성은 유지하면서 기계적 강도를 증가할 수 있다. 그 밖에 열 안정성이 증가된 방염재료로도 사용할 수 있다.

효 과

[0031] 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 바늘모양의 뚜렷한 결정성을 가지는 미세한 파우더이다.

[0032] 본 발명의 침상 알칼리금속 알루미노실리케이트는 기존의 알루미노실리케이트 또는 제올라이트가 갖는 특성을 가지면서도 우수한 기계적 성질을 더 부여할 수 있기 때문에 합성제의 빌더, 각종 화합물 제조용 촉매, 흡착제, 탈수제, 양이온교환제 등으로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 알칼리금속을 수소 또는 알칼리토금속으로 이온교환하여 원유의 크래킹 촉매, 탈수건조제, 기체정화제, 토양개량제 등으로 이용할 수 있으며, 타이어의 고무와 혼합하여 마찰력을 증가시킴으로써 제동력이 우수한 타이어를 제조할 수 있다. 또한 유기물에 의해 더욱 더 가늘게 박리할 수 있으며, 이것을 폴리머와 혼합하여 필름을 제조할 경우 투명성을 유지하면서 열 안정성을 증가할 수 있으며, 섬유에 접목할 경우 유연성은 유지하면서 기계적 강도를 증가할 수 있다. 그 밖에 열 안정성이 증가된 방염재료로도 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

[0034] [실시예 1] 침상 소듐 알루미노실리케이트의 제조

[0035] 실리카(SiO_2) 15g 및 NaOH 10.00g을 초순수 100ml에 첨가하고, 실리카(SiO_2)가 완전히 녹을 때(슬러리에서 투명하게 변화)까지 80℃ 정도에서 교반한다. 투명한 용액이 되면 물 150 ml를 더 투입하고 상온으로 낮춘다. 이 용액에 $Al(SO_4)_3?8H_2O$ 24.98g을 천천히 넣으면서 저어 주면 흰색의 걸죽한 겔이 생성된다. 이 겔을 스테인레스 스

틸로 된 수열반응용기에 85 용량% 정도 옮겨 넣고, 세팅 후 승온 속도를 분당 2℃씩 증가시켜 180℃에서 60시간 동안 제조하였다. 60시간이 지난 후 자연적으로 냉각되게 한 후, 수열반응용기를 개방하면 흰색의 결정성고체가 가라앉아 있는 것을 볼 수 있다. 이 결정성 고체와 혼합되어 있는 여액의 NaOH 와 물에 녹는 부산물을 제거하기 위해 증류수를 사용하여 5회 이상 여과 후, 80℃에서 건조하면 흰색의 미세한 파우다를 얻을 수 있다.

[0036] 실시예 1에서 수득한 흰색 파우더는 도 3에서 X-선회절분석(XRD)을 통하여 원소분석을 하였으며, 도 4에서 주사전자현미경(SEM)을 통하여 입자 형상을 관찰하였다. 그 결과, 도 3은 Cu $K\alpha$ 를 조사 했을 때 XRD 회절 패턴의 2 theta 값이 9.45, 13.31, 18.13, 19.06, 22.67, 24.71, 26.44, 28.00, 31.22, 35.24 에서 유사한 특성 피크를 가지는 것이다. 도 4는 실시예 1로부터 수득한 소듐 알루미노실리케이트가 매우 미세한 바늘 모양을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

[0037] [실시예 2] 이온교환

[0038] 실시예 1의 침상 소듐알루미노실리케이트 파우다 5g을 초순수 20 ml에 투입 후, 0.1 N-HCl 용액을 적가하여 pH 2.00 정도 되게 한 후 12시간 동안 방치하고, pH 변화가 없으면 과량의 증류수를 이용하여 Cl^- 이온이 없어질 때까지 여과 한다. 그리고 이 반응물을 80℃에서 건조한다. 이 흰색의 미세한 파우다는 Na^+ 이온이 H^+ 이온으로 이온교환 된 침상 알루미노실리케이트이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 종래의 제올라이트에 대한 분자 구조 및 입자 특성을 나타낸 것이고,

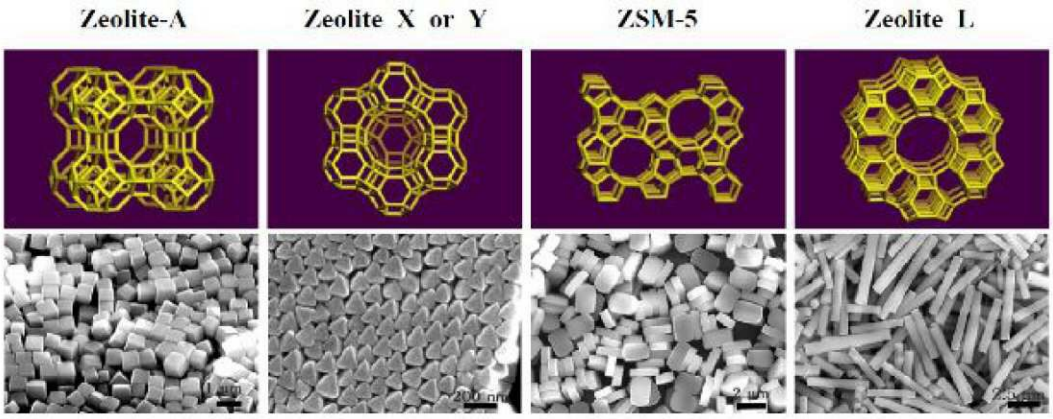
[0040] 도 2는 알루미노실리케이트의 일반적인 분자구조를 나타낸 것이며,

[0041] 도 3은 실시예 1의 침상 소듐알루미노실리케이트의 XRD를 나타낸 것이며,

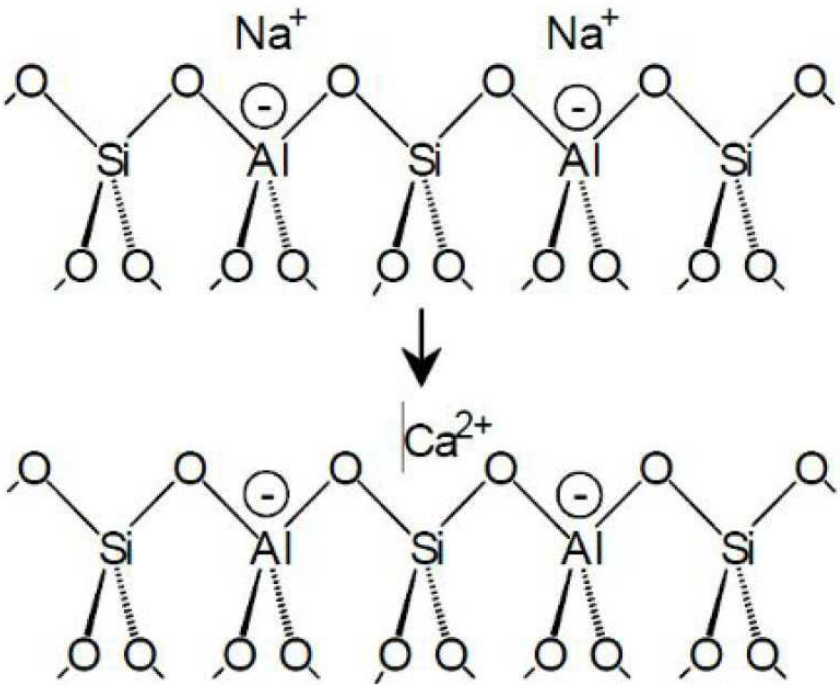
[0042] 도 4는 실시예 1의 침상 소듐알루미노실리케이트의 SEM을 나타낸 것이다.

도면

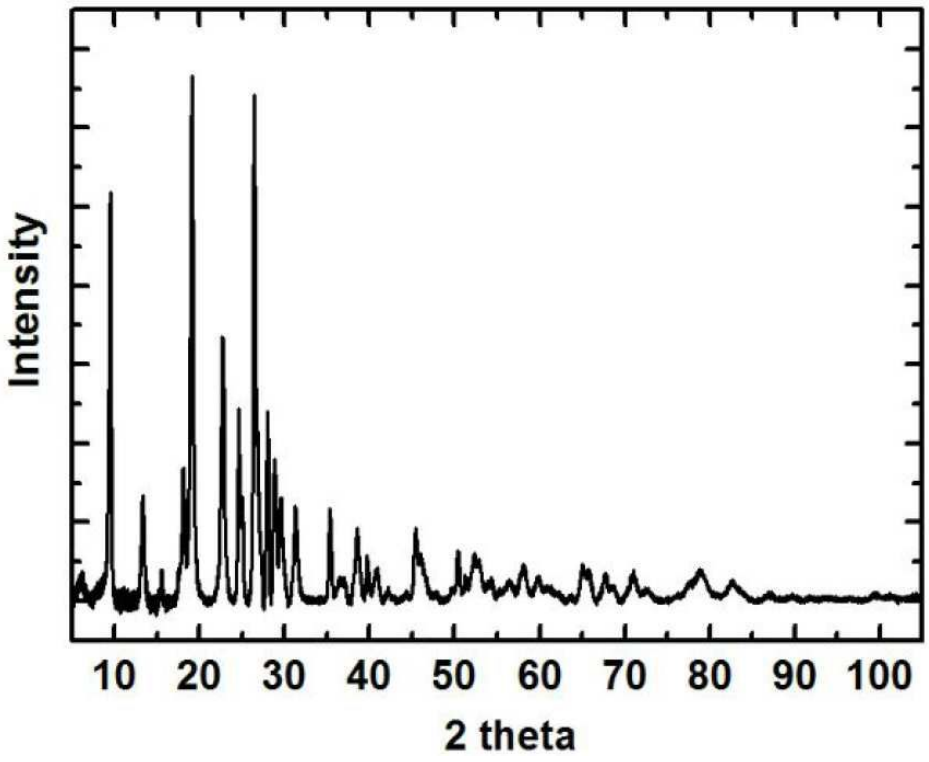
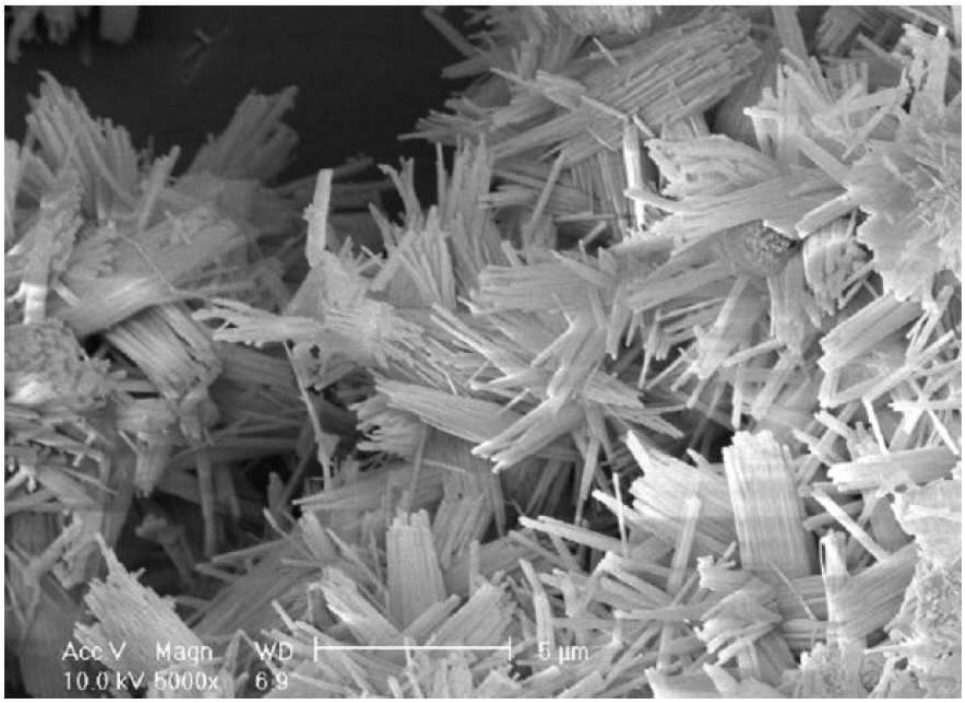
도면1



도면2


Na+
Na+
Si
Al
Si
Al
Si
Ca2+
Si
Al
Si
Al
Si

도면3


Intensity
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2 theta

도면4