

층상 이중수산화물(Mg-Al-CO₃ 체계)의 물리·화학적 특성규명 및 소성된 시료의 크롬산이온 수용액에서 재수화반응

李錫爾·姜文子[†]·文熙正

한국과학기술원 화학과, [†]한국원자력연구소

(1995. 4. 13 접수)

Characterization of Layered Double Hydroxides(Mg-Al-CO₃ systems) and Rehydration Reaction of Their Calcined Products in Aqueous Chromate Solution

Seog Woo Rhee, Mun-Ja Kang[†], and Hichung Moon*

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

[†]Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Taejon 305-606, Korea

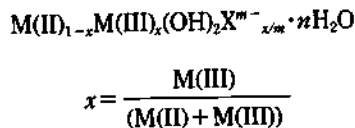
(Received April 13, 1995)

요 약. 하이드로탈사이트류 음이온성 점토광물로 잘 알려진 층상 이중수산화물(Mg-Al-CO₃ 체계)을 마그네슘과 알루미늄의 비율 달리하면서 공침전법으로 합성하였다. 얻어진 생성물들의 특성을 원소조성분석, 분말 X-선회절분석, 열분석(시차주사열량분석과 열무게분석), FT-IR 분광분석 및 ²⁷Al-MAS NMR분석 등으로 규명하였다. 분말 X-선회절분석으로 생성물들이 층상구조를 이루고 있음을 확인하였다. 시차주사열량분석 결과에서는 20~280 °C 영역에서 표면수 및 층간수의 이탈로 인한 흡열피크가 관찰되며, 280~500 °C 영역에서 격자수 및 이산화탄소의 이탈로 일어나는 화학변화에 의한 강한 흡열피크가 관찰되었다. 열무게분석결과에서는 두 영역의 질량감소량을 측정할 수 있었다(LDH4의 경우 각각 16.2%와 28.6%). FT-IR 분광분석결과 층간의 탄산이온은 층과 평행하게 D_{3h} 대칭구조로 존재하며, ²⁷Al-MAS NMR분석결과 층안의 알루미늄은 마그네슘과 마찬가지로 수산화이온에 의해 6배위환경으로 존재하였다. 공기분위기하의 560 °C에서 3시간 소성되어진 시료는 본래의 층상구조가 파괴된 균일한 혼합금속산화물로 변화하며, 이 물질은 크롬산이온 수용액에서 빠르게 재수화반응을 일으켜 본래의 층상구조를 회복하였다.

ABSTRACT. Layered double hydroxides (Mg-Al-CO₃ systems, LDH), which are hydroxide-like anionic clay minerals, having different Mg²⁺ to Al³⁺ ratio were synthesized by coprecipitation method. The subsequent products were characterized by the following methods; elemental analysis, X-ray powder diffraction, thermal analysis (DSC and TGA), FT-IR and ²⁷Al-MAS NMR. X-ray powder patterns showed that the products formed were layered structure materials. Two heat absorption peaks were observed around 20~280 °C (surface water and interlayer water) and 280~500 °C (water from lattice hydroxide and carbon dioxide from interlayer carbonate) in DSC diagrams, and they were quantitatively analyzed by TGA diagrams (in case LDH4 16.2% and 28.6% respectively). FT-IR spectra indicate that the interlayer carbonate ions occupied symmetrical sites between two adjacent layers in a parallel direction. ²⁷Al-MAS NMR spectra show only single resonance (8.6 ppm) of the octahedrally coordinated aluminum similar to magnesium. When LDH4 was calcined at 560 °C for 3 hours in air, its layered structure was destroyed giving a mixed metal oxide. However it readily became rehydrated in aqueous chromate solution to its original structure.

서 론

음이온성점토(anionic clay minerals), 하이드로탈 사이트류화합물(hydrotalcite-like compounds; HT-lcs), 또는 층상혼합금속수산화물(layered mixed metal hydroxides)로 일컬어지는 층상이중수산화물(layered double hydroxides)은 자연상태로 일부지역에 존재하기도 하며 실험실의 조건에서 쉽게 합성이 가능한 물질로서 다음과 같은 일반식으로 표현된다.¹



M(II)는 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , ...이고, M(III)는 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , ...이고, X^{m-} 는 CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , halides, ...이며, $0.20 < x < 0.33$ 이다.

이 물질은 결정학적으로 CdI_2 구조를 가지며 정팔면체층을 형성하는 Mg^{2+} 와 Ni^{2+} 등의 수산화물에서 2가금속들이 부분적으로 크기가 비슷한 Al^{3+} 이나 Fe^{3+} 등의 3가금속으로 치환됨으로서 층 안에 전하가 상대적으로 부족하여 양으로 하전되게 된다. 이렇게 생성된 양전하를 상쇄하기 위하여 층과 층사이에 CO_3^{2-} , OH^- 등의 음이온이 끼어들게 되며 물이 그의 주위를 배위하기 때문에 층상구조물질을 이룬다.^{2~4}

이러한 LDH의 연구에 있어서 초기에는 주로 자연산 물질을 이용한 구조규명^{2,5}에 관한 연구를 하여 왔으나 최근 20년 동안 그 합성법,^{4,6~9} 층간음이온 삽입(intercalation), 가교물질(pillared material)의 합성, 촉매활성,^{10~12} 열적안정성,¹³ 제산능력,^{14,15} 이온교환능력,^{7,16~18} 기억효과(memory effect)¹⁹를 이용한 재수화반응 등의 특성과 화학반응의 규명에 많은 연구가 이루어져왔다.

LDH를 450~600 °C에서 소성시켜 층상구조가 파괴되어 얻어진 균일한 혼합금속수산화물은 NaCl구조로 이루어진 것으로 알려져 있다. 이 물질을 음이온을 포함하는 수용액에 분산시켰을 때, 재수화반응(rehydration reaction)을 통해 본래의 층상구조로 되돌아가는 특성을 보인다.^{19,20} LDH의 이러한 기억 특성은 최근 크게 부각되고 있는 환경문제의 해결을

위해 응용될 수 있는 물질로서 관심을 끌고 있다. 예를 들어 도금폐수 중의 CrO_4^{2-} , CN^- , 축산 및 생활폐수 중의 HPO_4^{2-} , 핵분열의 부산물인 TcO_4^- , I^- , SO_4^{2-} 를 수용액으로부터 성공적으로 분리·고정할 수 있는 가능성을 제시해준다.

그러므로 본 연구에서는 환경학적으로 유용하게 응용될 수 있는 LDH의 생성과정과 물질의 화학적 변화과정을 완전히 이해하기 위하여 Mg-Al- CO_3 체계의 LDH를 금속조성비를 달리함으로써 층에 유도되는 전하량을 다양하게 변화시켜 합성하였고, 그 생성된 시료의 물리·화학적 및 분광학적 특성을 규명하였다. 그리고 잘 규명된 LDH를 사용하여 소성시켜 얻은 시료의 크롬산이온 수용액에서의 재수화반응을 고찰함으로써 수용액에서 크롬산이온의 제거능력을 살펴보고자 하였다.

실 험

층상이중수산화물은 공침전법²¹을 이용하여 합성하였다. 반응용기로는 플라스틱재질의 용기를 사용하였으며, 반응은 40±2 °C의 물중탕에서 실시하였다. 1.5 M MgCl_2 수용액과 0.5 M AlCl_3 수용액을 각각 만들어 수용액상의 전체금속 중 알루미늄의 몰분율($x = [\text{Al}^{3+}] / ([\text{Al}^{3+}] + [\text{Mg}^{2+}])$)이 0.17, 0.20, 0.23, 0.25, 0.27, 0.30, 0.33, 0.37, 0.40이 되도록 적절한 양(전체의 양, 500 mL)의 두 금속수용액을 혼합하였다. 이렇게 만들어진 혼합금속수용액과 0.2 M Na_2CO_3 수용액을 적하할대기를 이용하여 반응용기에 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Al}^{3+}] = 0.7$ (단, $x = 0.17, 0.20$ 일 때는 0.5)이 되도록 유지하며 자기교반을 해주면서 점적하였다. 이때 반응이 진행됨에 따라 흰색의 침전이 생기며 pH가 낮아지는데 이를 2.0 M NaOH로 pH=10.0±0.2로(Metrohm 632 pH meter) 맞추고 전체유입속도는 40 mL·min⁻¹로 유지하였다. 얻어진 흰색 반죽을 동일한 반응조건에서 15분간 더 반응을 시킨 후, 4,000 rpm에서 10분 동안 원심분리(DuPont, Sorvall RC 28S)하여 반응여액으로부터 분리했다. 다시 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Al}^{3+}] = 0.5$ 가 되도록 적정량의 0.2 M Na_2CO_3 수용액에 분산시켜 30분간 자기교반한 후, 원심분리를 이용하여 상등액이 음성 Cl^- 검사가 될 때까지 3차중류수로 씻어주었다. 80 °C 오븐에서 100시간 동안 건조한 후, 막자사발로 갈아 100 mesh 체로 걸러

데시케이터에 보관하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 시약급이다.

합성된 생성물의 원소분석을 위하여 잘 건조된 시료 100 mg를 1.0 M HNO₃ 100 mL에 녹여 Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺의 농도를 ICP-AES(JOVIN YVON, JP 50 P)로 결정하였으며, 시료 100 mg를 0.01 M HNO₃ 100 mL에 녹여 Cl⁻의 농도를 이온선택성전극(model No. 9417B, Orion expandable ion analyzer EA 920)로 결정하여 고체상의 양으로 환산하였다. C, H는 CHN-원소분석기를 이용하여 결정했다.

흑연단색재지피되어 있는 Rigaku PW2243/20 분광기를 이용하여 X-선 회절분석결과를 얻었다. 이때 사용된 조사광은 Cu Kα₁(λ=0.1540562 nm)선이었고, 조사속도는 2θ=4°·min⁻¹이었고 측정범위는 2θ=3~68°이었다. 파장이 비슷한 Kα₂(λ=0.1544390 nm)에 의한 회절을 Kα₂ 벗기기(striping) 조작에 의해 제거시키고 순수한 Kα₁선에 의한 분광결과만을 얻었다.

Bomem mode MB 100 FT-IR 기기를 이용하여 각각 시료를 1%의 무게비로 만들어진 KBr pellet을 4,000~350 cm⁻¹ 범위에서 FT-IR 분광분석을 두께율(%)에 따라 관찰하였다. 얻어진 결과를 확실하게 피크가 아닌 것으로 판명되는 4,000, 2,500과 1,000 cm⁻¹를 기준선으로 보정하였다.

²⁷Al-MAS NMR분석은 Bruker AM 300기기를 이용하였다. 아주 미세하게 분쇄된 분말시료를 7 mm 지르코늄 튜브에 담아 자각과 54.7°(magic angle)의 각을 유지한 채, 3,500 Hz의 로터속도로 공명주파수 78.10 MHz에서 분석하였다. 이들 스펙트럼의 화학

적이동값은 AlCl₃·6H₂O을 물에 녹여 만든 1.0 M Al(H₂O)₆³⁺을 용액상태에서 분석하여 얻은 위치를 기준점(0.0 ppm)으로 삼았다.

합성된 시료의 온도에 따른 화학변화를 관찰하기 위하여 시차주사열량분석(DSC)과 열무게분석(TGA)을 실시하였다. 각각 시료 15 mg를 취하여 DSC1500 분석기(Stanton Redcroft Co.)와 TGA1000분석기(Stanton Redcroft Co.)를 이용해 공기중에서 10°C·min⁻¹의 가열속도로 20~1000°C까지의 열적변화를 살펴보았다.

소성된 LDH의 크롬산이온수용액에서의 재수화반응을 살펴보기 위하여 560°C에서 3시간 동안 공기하의 전기로에서 소성된 LDH(x=0.25) 1.000 g을 0.15 M Na₂CrO₄수용액 25 mL에 분산시킨 후, 이산화탄소가 배제된 상온(20°C)의 장갑상자(glove box)에서 60시간 동안 자기교반하였다. 얻어진 노란색 침강물을 고무마개로 완전밀봉하여 2,500 rpm에서 20분 동안 원심분리(Hanil HA-300)로 반응한 용액과 분리한 후, 이산화탄소가 배제된 증류수(100°C에서 1시간 이상 끓인 것)로 15회 이상 씻어주었다. 얻어진 침강물은 80°C의 감압하(1 mmHg)에서 건조하여 특성규명을 하였다.

결과 및 토의

화학조성식. 원소분석결과를 근거로 Table 1에 화학조성식을 계산하여 나타내었다. 표에 나타난 것과 같이 생성물의 금속조성비(x, Table 1의 세번째 칸)는 출발수용액의 조성비(Table 1의 두번째 칸)에 의존하는 것을 알 수 있으며, 양이온과 음이온의 총

Table 1. Chemical formula of LDHs calculated with elemental analysis

Sample	x_{soln}^a	Chemical formula	A_i/M_i^b	$2[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}^{3+}]$
LDH1	0.17	Mg _{0.831} Al _{0.169} (OH) _{1.889} (CO ₃) _{0.146} ·0.702H ₂ O Na _{0.023} Cl _{0.013}	1.001	1.728
LDH2	0.20	Mg _{0.804} Al _{0.196} (OH) _{1.868} (CO ₃) _{0.156} ·0.613H ₂ O Na _{0.002} Cl _{0.020}	1.000	1.592
LDH3	0.23	Mg _{0.771} Al _{0.229} (OH) _{1.920} (CO ₃) _{0.154} ·0.771H ₂ O Na _{0.001} Cl _{0.001}	1.000	1.345
LDH4	0.25	Mg _{0.750} Al _{0.250} (OH) _{1.935} (CO ₃) _{0.153} ·0.740H ₂ O Na _{0.014} Cl _{0.003}	0.991	1.224
LDH5	0.27	Mg _{0.736} Al _{0.264} (OH) _{1.971} (CO ₃) _{0.151} ·0.774H ₂ O Na _{0.024} Cl _{0.016}	1.000	1.144
LDH6	0.30	Mg _{0.704} Al _{0.296} (OH) _{2.000} (CO ₃) _{0.152} ·0.726H ₂ O Na _{0.012} Cl _{0.002}	1.001	1.027
LDH7	0.33	Mg _{0.674} Al _{0.326} (OH) _{2.001} (CO ₃) _{0.167} ·0.683H ₂ O Na _{0.000} Cl _{0.001}	1.000	1.025
LDH8	0.37	Mg _{0.635} Al _{0.365} (OH) _{2.021} (CO ₃) _{0.189} ·0.622H ₂ O Na _{0.046} Cl _{0.018}	1.002	1.036
LDH9	0.40	Mg _{0.621} Al _{0.379} (OH) _{1.942} (CO ₃) _{0.164} ·0.697H ₂ O Na _{0.030} Cl _{0.007}	0.904	0.865

^a x_{soln} : $[\text{Al}^{3+}]/([\text{Al}^{3+}] + [\text{Mg}^{2+}])$ in starting solution. ^b A_i/M_i : total equivalent of anions to total equivalent of cations in solid solution.

당량비는 1.0에 수렴하는 것을 볼 수 있다. 그렇지만 층간의 예상되는 하전량과 이를 상쇄하기 위한 층간의 음이온간의 비인 $2[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}^{3+}]$ 는 LDH6, 7, 8을 제외하고는 그 값이 1에서 벗어남을 볼 수 있는데, 문헌에 의하면 Al의 함량이 적은 곳에서는 하이드로마그네사이트(hydromagnesite; $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)가, Al의 함량이 많은 곳에서는 수산화알루미늄이 부산물로 생성가능한 것을 보고하고 있는데,^{21,22} 탄산이온의 함량이 높은 LDH1, 2, 3, 4, 5에서는 하이드로마그네사이트가, 탄산이온의 함량이 낮은 LDH9에서는 수산화알루미늄이 부산물로 생성되었다는 것을 예측할 수 있다. 층간에 포함된 물의 양은 x 값이 증가할 수록 층간에 삼입되는 음이온이 증가하면서 차지할 수 있는 공간이 줄어들기 때문에 그 양은 감소된다고 보고되어 있다.^{3,6,23} 하지만 본 연구 결과에서는 뚜렷한 경향을 발견할 수 없는데, 이는 건조 정도에 따라 표면흡착량이 달라지며 층간의 물과 표면의 물을 구별할 수 없기 때문이다.

층상구조물질. LDH4의 분말 X-선회절분석의 결과를 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다. 합성물질은 $a=0.306$ nm, $c=2.346$ nm의 격자상수를 갖는 물질이며 문헌에 보고된 결과와 유사하였고,²⁴ 한 층의 거리는 0.782 nm인 층상구조물질이다. 수산화마그네슘의 층높이((001)면간의 거리)가 0.480 nm이므로 층간 거리는 0.302 nm가 됨을 알 수 있다. 이로써 0.328 nm 크기의 탄산이온은 층과 층사이에 C_{2v} 가 아닌 D_{3h} 대칭으로 대칭축이 단위격자의 c 축과 평행하도록 위치하고 있다는 것을 예측할 수 있다. 합성된 시료에, 고체용액(solid solution)의 격자상수는 원소의 물분류에 정비례한다는 개념의 Vegard

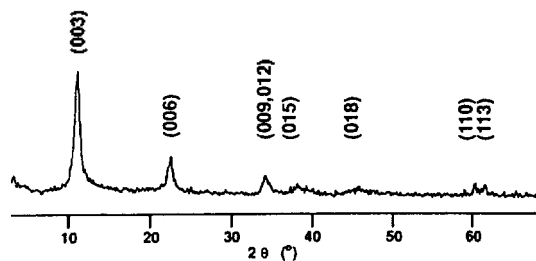


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of LDH4. The wave number of radiated light; $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.1540562$ nm), radiation rate; $2\theta = 4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

방정식²⁵을 적용하기 위하여 x 값에 대한 결정격자 a 축 길이와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 알루미늄의 이온반지름(0.0675 nm)이 마그네슘의 이온반지름(0.0860 nm)보다 작으므로 x 의 증가로 인하여 a 축 길이의 직선적 감소를 예측할 수 있는데 그 영역은 $0.23 < x < 0.33$ 이며 x 값을 0.0으로 외삽하면 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 값인 0.315 nm와 일치함을 볼 수 있다. 그 외의 영역은 포함된 부산물로 인하여 직선에서 벗어나고

Table 2. The comparison of X-ray powder diffraction data (in nm) of LDH4 and synthetic hydroxalcalite (HT) in reference 24

d_{LDH4}	d_{HT}	hkl
0.782	0.784	003
0.389	0.390	006
0.260	0.260	009 012
0.234	0.233	015
0.189	0.199	018
0.153	0.154	110
0.150	0.150	113

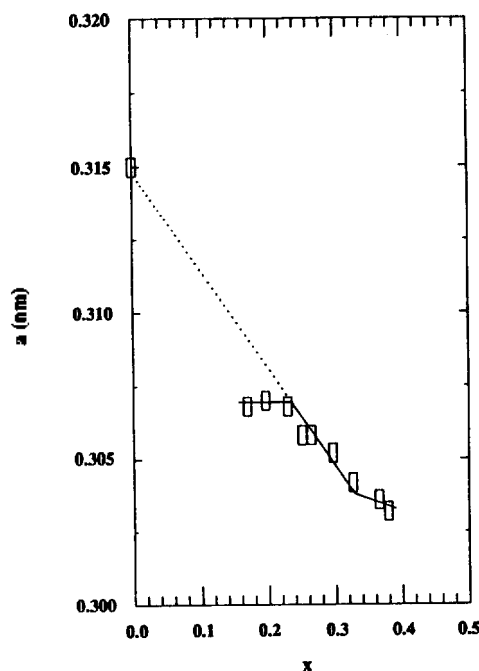


Fig. 2. The relationship between x values ($[\text{Al}^{3+}]/([\text{Al}^{3+}] + [\text{Mg}^{2+}])$) and a 's (lattice constant) of LDHs. Where x is 0.0, the a value was that of commercial $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Showa Co.).

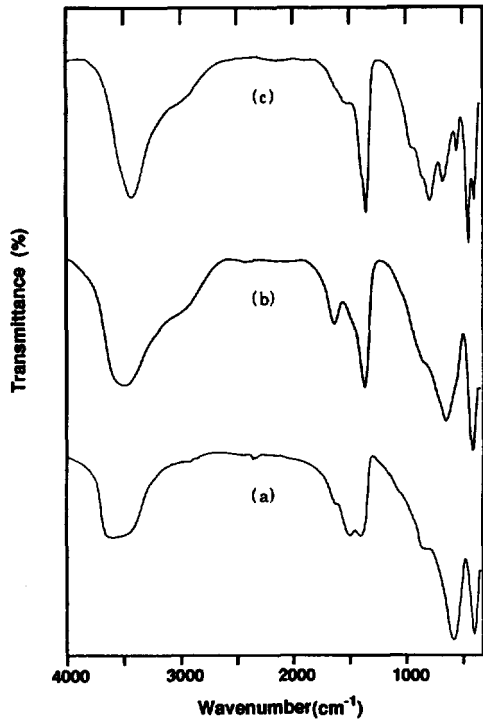


Fig. 3. FT-IR spectra of LDHs. (a) LDH1, (b) LDH4, (c) LDH9.

있음을 알 수 있다.

층간 탄산이온의 대칭구조. LDH1, 4, 9의 FT-IR 분광결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3,600~3,400 cm⁻¹의 넓은 띠는 격자내의 수소결합된 O-H와 H₂O의 O-H 신축이며, 3,050~3,000 cm⁻¹의 어깨는 수소결합에 의한 H₂O의 O-H 신축이다. 1,650 cm⁻¹을 중심으로 하는 피크는 물의 변각진동에 의한 것이며, 1,360(ν_3), 860(ν_2), 660(ν_4) cm⁻¹에서 나타난 피크들은 D_{3h}의 대칭을 갖는 탄산이온에 의한 피크들이다. LDH4(Fig. 3(b))는 위의 피크들이 뚜렷하게 나타나므로 분말 X-선 회절분석결과에서 예측한 바와 같이 탄산이온은 층간에 D_{3h}의 대칭을 지니며 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 그러나 LDH1(Fig. 3(a))의 경우 적외선 비활성인 ν_1 에 의한 1,095 cm⁻¹의 약한 어깨가 보이는 것은 C_{2v} 대칭을 갖는 탄산이온의 존재를 보여준다. 또한 ν_3 가 두 개의 피크(1,500, 1,410 cm⁻¹)로 분리가 이루어지는 것은 두 종류의 탄산이온이 존재하고 있음을 나타내거나 ν_3 의 축퇴가 파괴됨을 나타낸다.²⁶ 알루미늄의 양이 많은 LDH9(Fig. 3(c))에서는 M-OH 신축에 의한 진동인 415

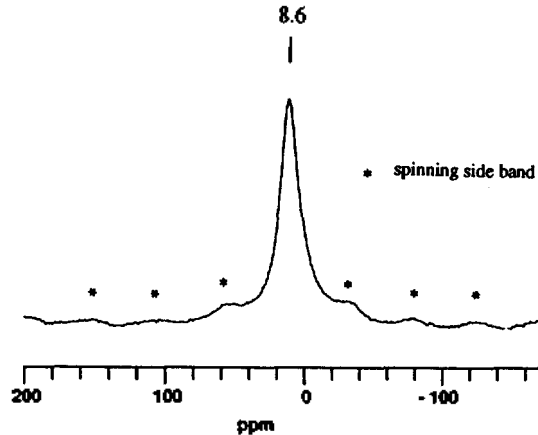


Fig. 4. ²⁷Al-MAS NMR spectrum of LDH4. The peak positions were given from Al(H₂O)₆³⁺ (in ppm).

cm⁻¹가 400 cm⁻¹과 450 cm⁻¹로 분리되어 점차 450 cm⁻¹의 진폭이 커지고 557 cm⁻¹가 새로 생성되며 794 cm⁻¹가 점차로 증가하는 경향을 보이는데 이는 D_{3d}대칭을 갖는 Al-OH의 기여도가 증가하기 때문이다.²⁷

중심금속 이온의 배위환경. ²⁷Al-MAS NMR은 Al의 배위수에 대한 정보를 제공해 주는데 LDH4의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 8.6 ppm의 단일선은 6 배위를 갖는 수산화알루미늄의 8.5 ppm과 유사한 위치이다.²⁸ 그림에 나타내지 않은 다른 시료들도 똑같은 경향을 보여주었는데, 이 결과로부터 시료내의 모든 알루미늄은 마그네슘과 동일하게 수산화물 층에 수산화이온에 의하여 6배위되어 존재한다는 것을 알 수 있다.

열에 의한 화학변화. LDH1, 4, 9의 열분석 결과 Fig. 5에 나타내었다. 우선 시차주사열량분석의 경우 크게 두 개의 중요 흡열피크가 관찰되는데 220 °C를 중심으로 하는 20~280 °C 영역의 피크는 표면에 흡착된 물과 층간에 삽입된 물의 이탈로 인한 것이다. 이 과정은 가역적으로 일어나는 단계로 다시 수용액이나 공기 중의 수분을 흡수하여 본래의 층간삽입된 물을 지니게 된다.²⁸ LDH9에서는 이 단계가 두 개의 피크로 구별이 되는데, 이것으로 두 종류의 층간삽입수를 지니고 있음을 알 수 있다. 420 °C를 중심으로 하는 280~500 °C의 영역은 세 가지의 화학반응이 일어나는 단계이다.³⁰ 첫째, 수산화알루미늄의 수산화이온이 물로 이탈되는 과정과 둘째,

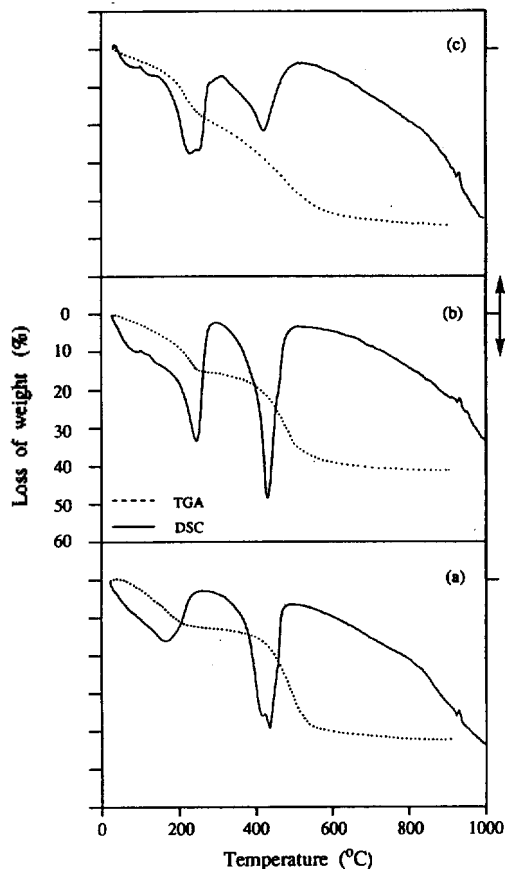


Fig. 5. Thermodiagrams of LDHs. Differential scanning calorimetric analysis (DSC, —) and thermal gravimetric analysis (TGA,). (a) LDH1, (b) LDH4, (c) LDH9.

수산화마그네슘의 수산화이온이 물로 이탈되는 과정이 각각 340, 420 °C를 중심으로 일어나며, 셋째, 탄산이온이 이산화탄소로 전환되는 반응이 440 °C를 중심으로 일어난다. LDH4에서는 구별이 되지 않지만 LDH1에서는 두 개의 피크로 구별됨을 보여주는데 이는 물질내에 존재하는 하이드로마그네사이트의 영향으로 탄산이온이 두 종류이기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있으며 앞에서 언급한 FT-IR의 결과를 뒷받침해 준다. 알루미늄의 양이 상대적으로 증가하는 LDH9는 피크의 넓힘현상을 보여주는데 이는 물질이 혼합물로 시료의 균일성이 적을 때 일어나는 현상이며, 포함된 수산화알루미늄의 탈수에 의한 영향이 크기 때문인 것으로 볼 수 있다. LDH4는 뾰족한 피크를 갖는 것으로 LDH1과 LDH9

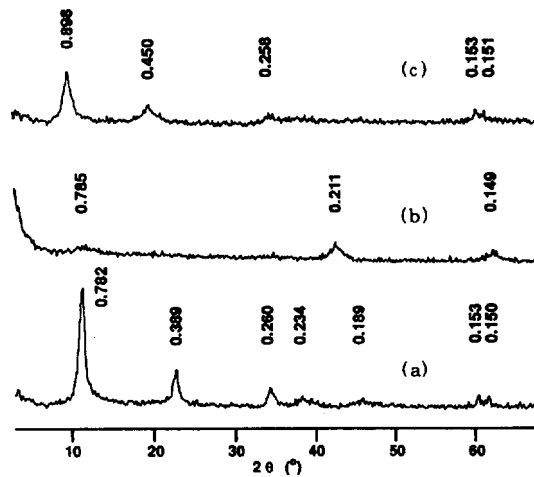


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns (in nm). (a) original LDH4, (b) LDH4 calcined at 560 °C, (c) rehydrated product of (b) in 0.15 M aqueous chromate solution.

에 비하여 물질의 균일성이 높음을 알 수 있다.³¹ 열무게분석의 결과는 첫단계와 둘째 단계의 화학변화로 인한 질량감소를 정량적(LDH4의 경우 16.2; 28.6%)으로 보여주고 있는데 이는 원소분석에서 얻은 결과(LDH4의 경우 16.5; 29.8%)를 바탕으로 계산하여 얻은 것과 일치하는 것을 보여준다.

소성된 LDH와 크롬산이온 수용액에서 재수화된 LDH. 공기하의 560 °C의 전기로에서 3시간 동안 소성한 LDH4의 분말 X-선 회절분석결과(Fig. 6(b))에서는 층상구조의 특성이 사라지며 MgO형태물질의 특성피크인 0.211 nm(200)과 0.149 nm(220)의 회절이 무정형의 형태로 나타나며 이는 혼합금속산화물의 형성을 나타낸다. FT-IR분광의 특성(Fig. 7(b))은 탄산이온의 특징적인 피크가 사라지며 815, 660, 460 cm^{-1} 의 피크가 특징적인데 이는 산화이온에 의해 6배워진 알루미늄의 M-O신축에 의한 것이다.³² ²⁷Al-MAS NMR분석결과(Fig. 8(b))에서는 알루미늄의 환경의 변화를 관찰할 수 있다. 6배워진 위치가 16.2 ppm의 낮은 장으로 이동한 것은 수산화이온의 배위에서 산화이온의 배위로 바뀌면서 수산화이온보다 산화이온에 의해 결합이 더욱 강해짐으로 가려막기가 작아짐을 의미하며, 82.9 ppm의 4배워진 알루미늄의 생성은 무정형의 X-선 분말회절에서는 관찰되지 않지만 등방결정계를 가지는 여러 종류의

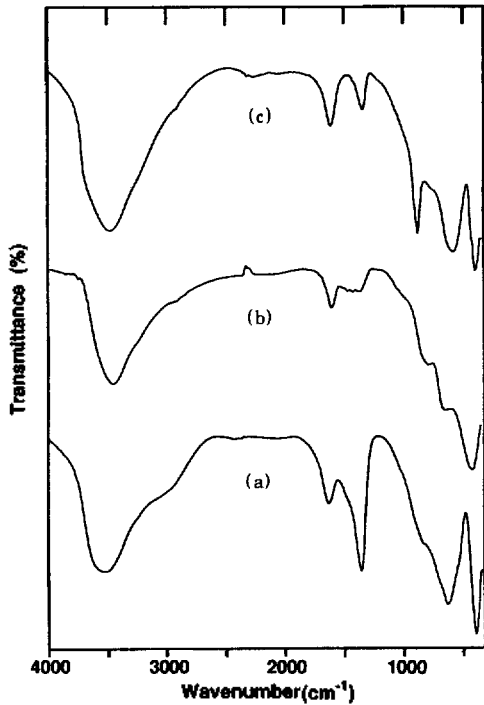


Fig. 7. FT-IR spectra. (a) original LDH4, (b) LDH4 calcined at 560 °C, (c) rehydrated product of (b) in 0.15 M aqueous chromate solution.

산화알루미늄과 스피넬에서 올 수 있으므로 이들의 생성이 예측된다.³⁵ 그러므로 문헌에 제시된^{19,20} 순수한 염화나트륨구조의 혼합금속산화물만의 존재를 단정할 수는 없다.

소성된 LDH4는 크롬산이온 수용액에서 2.6 mmol·g⁻¹의 흡착능력을 보이며 재수화한다. 크롬산이온이 삽입된 LDH의 분말 X-선 회절분석 결과를 Fig. 6(c)에 나타내었다. 층간거리가 0.898 nm로서 수산화마그네슘의 거리 0.480 nm과 크롬산이온의 0.484 nm의 합인 0.964 nm보다 약간 작은 것을 나타내주고 있으며 격자의 a축은 변하지 않은 채, 소성된 시료가 다시 재수화하여 본래의 층상구조로 되돌아 왔음을 알 수 있다. FT-IR분광분석 결과를 Fig. 7(c)에 나타내었다. 새롭게 나타나는 890 cm⁻¹의 강한 피크를 볼 수 있는데 이것은 층간에 삽입된 크롬산이온의 ν₃에 의한 것이다. Miyata는 층간의 크롬산이온이 두 개의 산소가 윗 층의 수산화이온과 다른 두 개의 산소는 아래층의 수산화이온과 약한 수소결합을 통하여 알루미늄에 이차다리결합하므로

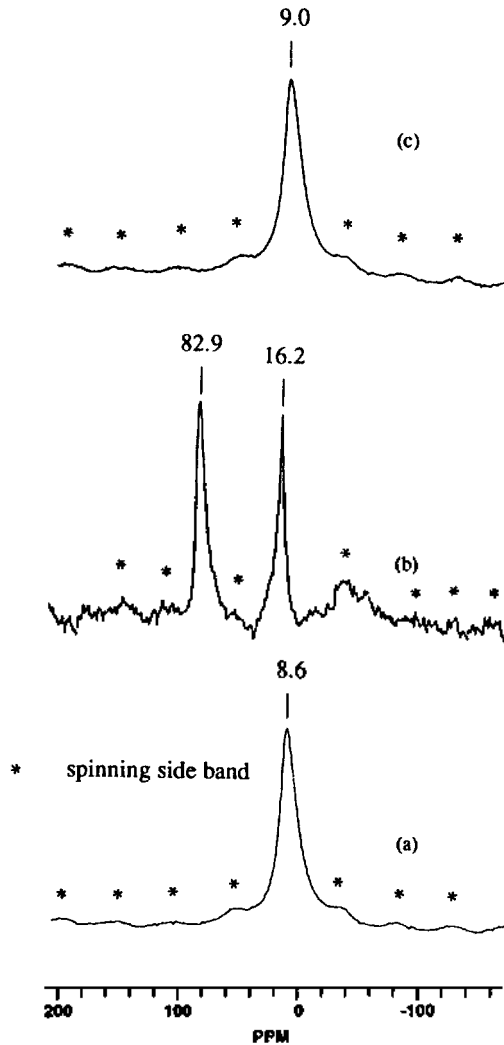


Fig. 8. ²⁷Al-MAS NMR spectra. (a) original LDH4, (b) LDH4 calcined at 560 °C, (c) rehydrated product of (b) in 0.15 M aqueous chromate solution.

서 T_d 대칭구조가 C_{2v} 대칭구조로 달라진다고 제시하고 있으나³⁴ 본 연구 결과에서는 3중축퇴된 ν₃의 피크분리를 관찰할 수 없으므로 층간의 크롬산이온은 자유이온에 비해 크게 구조변화를 일으키지 않았음을 알 수 있다. 1,380 cm⁻¹에 탄산이온에 의한 피크는 세척과정과 건조과정에서 이산화탄소에 의하여 생성된 탄산이온의 교환에 의한 것으로 볼 수 있다.

²⁷Al-MAS NMR 결과를 Fig. 8(c)에 나타내었다. 4배위의 82.9 ppm가 피크가 사라지고 16.2 ppm의

산화이온에 의한 6배위환경이 9.0 ppm으로 이동하면서 단일선의 피크만 얻어진 결과로 모든 알루미늄의 환경이 다시 본래와 마찬가지로 수산화이온에 의하여 6배위되어 있다는 것을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서 합성된 물질들은 마그네슘과 알루미늄의 수산화물로 이루어져 양으로 하전된 층간에 음의 전하를 갖는 탄산이온이 삽입된 층상 이중수산화물로서 $a=0.306$ nm, $c=2.346$ nm의 격자상수를 갖는 물질이다. 이들은 $0.23 < x < 0.33$ 범위 안에서 비교적 부산물이 적은 순수한 물질이 생성된다. 열적으로 280 °C까지는 층간수가 가역적으로 이탈하며 층의 구조를 유지한 채 안정하다. 그 이상의 온도에서는 격자내의 수산화이온이 물로 이탈되고 탄산이온은 이산화탄소로 이탈되어 층상구조가 파괴된다. 층안의 알루미늄은 마그네슘과 마찬가지로 수산화이온에 의하여 6배위의 균일한 정팔면체 환경에 위치하고 있으며, 층간의 탄산이온은 층에 평행하게 D_{3h} 의 기하구조로 존재하고 있다.

560 °C에서 3시간 소성한 LDH는 층상구조가 파괴된 무정형의 혼합금속산화물인데 이들은 크롬산이온 수용액에서 빠르게 재수화반응을 일으켜 본래의 층상구조로 되돌아간다.

이러한 LDH의 특성은 수용액중의 유해음이온을 고정하는 효과로 환경문제 해결에 다양한 응용성을 가질 수 있다.

본 연구는 한국과학기술원 기본연구비의 지원으로 이루어진 바 이에 감사드리며, 실험과정에서 많은 조언을 아끼지 않으신 한국화학연구소의 김형록 박사님께 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Allmann, R. *Chimia* 1970, 24, 99.
- Allmann, R. *Acta Crystallogr.* 1968, 24B, 972.
- Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.* 1973, 39, 377.
- Miyata, S. *Clays & Clay Miner.* 1975, 23, 369.
- Roy, D. M.; Roy, R.; Osborn, E. F. *Am. J. Sci.* 1953, 251, 337.
- Mascolo, G.; Marino, O. *Miner. Mag.* 1980, 43, 619.
- Bish, D. L. *Bull. Miner.* 1980, 103, 170.
- Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986, 25, 89.
- Hansen, H. C. B.; Taylor, R. M. *Clay Miner.* 1991, 26, 311.
- Giannelis, E. P.; Nocera, D. G.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 203.
- Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3653.
- Kopka, H.; Beneka, K.; Lagaly, G. *J. Colloid Interf. Sci.* 1988, 123, 427.
- Soma, I. et al. *Japan Kokai* 1975, 07,845.
- Miyata, S. *Kagaku Gijyutsushi MOL* 1977, 15(10), 32.
- Kokot, Z. *Pharmazie* 1988, 43, 249.
- Miyata, S. *Clays & Clay Miner.* 1983, 31, 305.
- Sato, T.; Shimada, M. *Kagaku* 1987, 42, 708.
- Miyata, S. *Eur. Patent* 1985, 152,010.
- Sato, T.; Kato, K.; Endo, T.; Shimada, M. *React. Solids* 1986, 2, 253.
- Sato, T.; Tezuka, M.; Endo, T.; Shimada, M. *React. Solids* 1987, 3, 287.
- Miyata, S. *Clays & Clay Miner.* 1980, 28, 50.
- Reichel, W. T. *Solids State Ionics* 1986, 22, 135.
- Brown, G.; Gastuche, M. C. *Clay Miner.* 1967, 7, 193.
- JCPDS X-ray powder diffraction file (1986) No. 22-700.
- West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley & Sons: 1991; p 253.
- Fuda, K.; Kuda, N.; Kawai, S.; Matsunaga, T. *Chem. Lett.* 1993, 777.
- Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E. *Clays & Clay Miner.* 1982, 30, 180.
- Fitzgerald, J. J.; Murali, C.; Nebo, C. O.; Fuerstenaun, M. C. *J. Colloid Interf. Sci.* 1992, 151, 299.
- Ross, G. J.; Kodama, H. *Am. Min.* 1967, 52, 1037.
- Mumpton, F. A.; Jaffe, H. W.; Thompson, C. S. *Am. Min.* 1965, 50, 1893.
- Hoppener, R. H.; Doesburg, E. B. M.; Scholten, J. J. F. *Appl. Catal.* 1986, 25, 109.
- Valcheva-Traykova, M. L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H. *J. Mater. Sci.* 1993, 28, 2157.
- Mackenzie, K. J. D.; Meinhold, R. H.; Sherriff, B. L.; Xu, Z. *J. Mater. Chem.* 1993, 3, 1263.
- Miyata, S.; Okada, A. *Clays & Clay Miner.* 1977, 25, 14.