

층상 이중수산화물과 메틸오렌지의 삽입화합물의 합성

鄭又贊 · 金鍾珪[†] · 朴勇俊[‡] · 崔東植[§] · 朴成羸[§] · 許永德^{*}

단국대학교 이과대학 화학과

[†]국립공업기술원

[‡]한국원자력연구소

[§]고려대학교 이과대학 화학과

(1995. 11. 18 접수)

Synthesis of Intercalation Compound between Layered Double Hydroxides and a Methyl Orange

Woo-Chan Jung, Jong-Gyu Kim[†], Yong-Joon Park[‡],

Tong-Seek Chair[§], Seong-Hun Park[§], and Young-Duk Huh^{*}

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

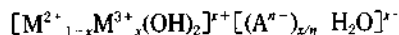
[†]National Industrial Technology Institute, Kwacheon 427-010, Korea

[‡]Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

[§]Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 18, 1995)

층상 이중수산화물(layered double hydroxides; LDH)은 층 사이에 무기물 음이온이 있는 2차원 층상 구조 물질이다. LDH의 이온 층상 구조 물질은 천연 광물질인 하이드로탈사이트(hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 구조적으로 매우 유사하기 때문에 하이드로탈사이트류 화합물이라고도 불리우며, 또한 aluminosilicates 층과 같이 음전하를 가지며 층 사이에 양이온을 포함하는 양이온성점토(cationic clays)와 거울상 이미지라 하여 음이온성점토(anionic clays)라고도 불리운다. LDH는 다음과 같은 일반식을 가진다.



여기서 M^{2+} 는 Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 와 같은 2가 양이온이고, M^{3+} 는 Al^{3+} , Cr^{3+} 와 같은 3가 양이온이다. A^{n-} 는 층 사이에 있는 n 가의 음이온으로 주로 CO_3^{2-} , Cl^- 등이다. 그리고 $x = [\text{M}^{3+}] / ([\text{M}^{2+}] + [\text{M}^{3+}])$ 이며, $0.2 \leq x \leq 0.33$ 이다. 이 물질의 결정구조는 CdI_2 구조를 가지고 있으며, 정팔면체층을 형성하고 있는

M^{2+} 의 수산화물에서 일부가 M^{3+} 양이온으로 치환되면서 과량의 양이온으로 하전된 층을 이루며, 이들 층 사이의 공간에 이동 가능한 수화된 음이온의 존재로 전하 균형을 이룬다. 층 사이의 음이온은 교환이 가능하며, 나머지의 공간은 물분자로 채워져 있다.

LDH는 촉매, 음이온 교환제, 흡착제로 널리 응용되고 있으므로 LDH의 합성 및 물리화학적 성질에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다.^{1,2} 촉매로서의 응용은 메탄올 제조과정의 촉매,³ thiol의 산화반응에 대한 촉매 등이 있고,⁴ 가교물질(pillared material)의 촉매로서의 활용에 관한 연구도 진행되고 있다.⁵ 이온 교환제로의 응용은 폐수에 존재하는 불필요한 음이온이나 방사성 물질들을 잡을 수 있는 음이온 교환제와 흡수제로 사용된다. 점토광물의 의학적인 응용은 제산제(antacids)나 의학물질의 합성의 촉매나 선행자로 활용되고 있다.^{6,7} LDH의 또 다른 응용으로 변형된 전극(modified electrodes)과⁸ 용액에서와는 다른 환경의 매트릭스 효과에 의한 광학적 성질의 변화에 관한 연구도 수행되었다.^{9,10} 국내에서는

Moon 등이 LDH의 기억효과를 이용한 재수화반응 등의 특성을 이해하기 위하여 Mg-Al-CO₃ 체계의 LDH의 물리, 화학적 및 분광학적 특성을 규명하였다.¹¹ LDH의 유기 음이온의 층간 삽입에 관한 연구는 많이 진행되어 왔으나 주로 음이온 교환반응에 의해서 이루어져 왔고, 또한 염료의 층간 삽입은 양이온성 점토에 집중되어 왔다.¹²⁻¹⁵ 현재까지 음이온성 염료가 LDH에 층간 삽입된 화합물의 합성은 new coccine, indigo carmine, 그리고 naphthol yellow S 음이온성 염료에 대해서만 연구가 되어왔다.^{16,17} 따라서, 본 연구에서는 LDH에 음이온성 염료인 메틸오렌지를 공침전에 의한 직접 합성법(direct synthesis)에 의해서 층간삽입 화합물을 합성하였고, 그 화합물의 구조 및 화학적 특성을 규명하였다. 이러한 염료와 LDH 사이의 층간 화합물은 LDH와 염료 사이의 고유한 상호작용을 가질 것이다. 따라서 본 연구의 LDH와 염료의 층간화합물의 합성은 층간화합물의 성질을 이해하는데 중요한 자료가 되리라 생각된다.

실 험

Zn-Al-Cl 층상이중수산화물(이하, Zn-Al-Cl LDH)은 공침전법으로 합성하였다. 시약은 Aldrich 98% ZnCl₂와 Fluka 98% AlCl₃를 사용하였다. 전체 양이온의 농도는 0.5 M로 맞추고, 알루미늄의 몰분율($x = [Al^{3+}] / ([Al^{3+}] + [Zn^{2+}])$)은 각각 0.2, 0.25, 0.33이 되도록 ZnCl₂와 AlCl₃의 적절한 양을 2구 둥근 바닥 플라스크를 사용하여 3차 증류수 200 mL에 완전히 녹인다. 합성단계에서 물에 녹아 있는 이산화탄소나 공기중의 이산화탄소를 잡아 안정한 층상 이중수산화물(Zn-Al-CO₃ LDH)을 이루므로 이러한 이산화탄소를 배제시키기 위해 용기내부에 있는 공기를 질소가스로 치환시킨다. 외부와 완전히 차단시킨 후 자기교반하면서 금속 혼합 수용액에 1N NaOH를 적가한다. NaOH의 적가시간은 1시간 정도로 하여 pH=7.5±0.2로 맞춘다. 얻어진 흰색 고체의 결정성을 좋게 해주기 위해 60℃로 가열하며 24시간 이상 자기교반을 한다. 흰색 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 거르개로 거른 후 80℃에서 18시간 동안 건조시킨다. 마지막으로 고체를 막자

사발로 곱게 갈아준다.

메틸오렌지 층간 삽입 화합물(이하, Zn-Al-MO LDH)의 합성은 공침전에 의한 직접 합성법으로 진행하였다. 직접 합성법에서 전체 양이온의 농도는 0.1 M로 맞추고, 알루미늄의 몰분율($x = [Al^{3+}] / ([Al^{3+}] + [Zn^{2+}])$)은 각각 0.2, 0.25, 0.33이 되도록 ZnCl₂와 AlCl₃의 양을 3차 증류수 200 mL에 완전히 녹인다. 메틸오렌지의 농도는 알루미늄 농도의 2배 정도로 가하여 금속 혼합 수용액에 혼합한다. 용기 내부를 질소가스로 치환시킨 후 자기교반하면서 메틸오렌지와 금속 혼합 수용액에 1N NaOH를 적가하여 pH=7.5±0.2로 맞춘다. 반응을 충분히 유도하기 위해 70℃로 가열하면서 1주일 정도 자기교반을 한다. 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 거르개로 거른 후 80℃에서 18시간 동안 건조시킨다. 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다. X-선 회절분석은 LiF 단색화장치가 달린 SIMENS Diffraktometer D 5000 분광기를 이용하여 얻었다. 사용된 조사광은 Cu Kα선이고, 40 kV-30 mA로 측정하였다. Zn-Al-Cl LDH의 측정 조사속도는 2θ=2.4 min⁻¹이고, 측정 범위는 2θ=5~70°이고, 메틸오렌지 삽입 층상이중수산화물의 측정 조사속도는 2θ=1.2 min⁻¹이고, 측정 범위는(0 0 l)선의 변화를 관찰하기 위해 2θ=2~30°로 하였다. 합성된 층상이중수산화물과 염료 삽입 층상이중수산화물의 원소분석을 위하여 시료 0.1 g을 1N HCl 100 mL에 녹인 후 100배 희석하여 Zn²⁺, Al³⁺의 농도를 ARL사 Model 3410 ICP-AES를 이용하여 결정하였으며, 메틸오렌지의 조성비는 Elementar Analysensysteme GmbH CHN-원소분석기를 이용하여 결정하였다. 순수한 메틸오렌지와 층상 사이에 삽입된 메틸오렌지의 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하기 위하여 Midac Prospect FT-IR를 사용하였다.

결과 및 고찰

Zn-Al-Cl LDH와 메틸오렌지가 층간 삽입된 Zn-Al-MO LDH의 분말 X-선 회절분석의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Zn-Al-Cl LDH의 결정구조는 공간군(space group) R3m을 가지는 hexagonal형이다. LDH의 각 층이 A, B, C라고 하면 LDH는 ABCA-

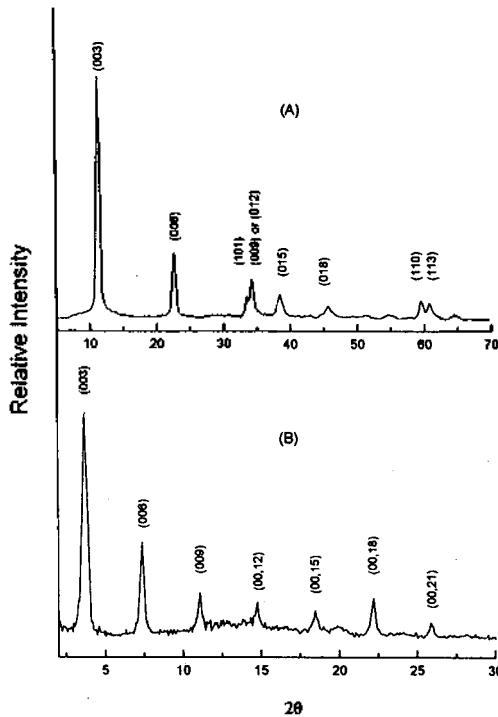


Fig. 1. X-ray power diffraction patterns for (A) Zn-Al-CI LDH($x=0.200$) and (B) Zn-Al-MO LDH($x=0.224$).

BCA...의 rhombohedral 형태로 채워진다. Fig. 1(A)의 분말 X-선 회절분석의 결과를 hexagonal 형태에 의해서 계산된 격자상수는 $a=3.10 \text{ \AA}$, $c=23.58 \text{ \AA}$ 이다. Fig. 1(A)의 (003)회절 봉우리에 의하면 Zn-Al-CI LDH는 한 층의 거리가 7.86 \AA 인 층상구조 화합물이다. 또한 수산화이온의 층높이는 4.80 \AA 이므로 Zn-Al-CI LDH($x=0.200$)의 층간거리는 3.06 \AA 가 된다.¹⁸ 이때, Fig. 1(A)의 LDH에서의 원자의 조성비 $x=0.200$ 를 맞추기 위해서 AlCl_3 과 ZnCl_2 의 농도를 수용액에서 1:4로 정확히 조절하였다. 합성된 Zn-Al-CI LDH를 ICP로 원소분석한 결과 $x=0.200$ 의 결과를 얻었다. 따라서, 초기에 예상했던 원자의 조성비를 유지하면서 Zn-Al-CI LDH이 합성되었음을 알 수 있다. 원자의 조성비가 Zn-Al-CI LDH의 구조에 미치는 영향을 확인하기 위해서 $x=0.250$ 과 $x=0.333$ 의 Zn-Al-CI LDH도 합성을 시도하였다. Zn-Al-CI LDH의 Zn와 Al 원소를 ICP로 분석한 결과 각각 $x=0.248$, $x=0.341$ 으로 합성됨을 확인하였다. (003)

회절 봉우리로부터 Zn-Al-CI LDH는 $x=0.248$ 과 $x=0.341$ 일 때 한 층의 거리가 각각 7.81 \AA , 7.75 \AA 임을 확인하였다. 따라서 x 값이 0.200에서 0.341로 증가할 수록 층간의 거리가 7.86 \AA 에서 7.75 \AA 으로 감소함을 알 수 있다. 이것은 x 값이 증가할 수록 Zn-Al-CI LDH의 층에서 양이온의 빈도가 증가하고 따라서 음이온인 Cl^- 와의 상호작용이 증가하여 층간의 거리가 감소하리라 예측된다. 또한, Fig. 1(A)의 (110)회절 봉우리로부터 구한 결정격자 상수 a 는 x 값이 각각 0.200, 0.248, 0.341일 때 각각 3.098 \AA , 3.084 \AA , 3.078 \AA 임을 확인하였다. 따라서, 결정격자 상수 a 값이 x 값이 증가할 수록 작아진다. 그러나 작아지는 정도는 결정상수 c 값에 비해서는 매우 작다.

Fig. 1(B)는 Zn-Al-MO LDH($x=0.224$)의 X-선 회절 스펙트럼이다. 원자의 조성비 $x=0.200$ 를 맞추기 위해서 AlCl_3 과 ZnCl_2 의 농도를 수용액에서 1:4로 정확히 조절한 후 메틸오렌지를 첨가하여 공침 전법에 의해서 합성했다. 그러나 ICP의 원소분석결과 $x=0.224$ 임을 확인하였다. Fig. 1(B)의 Zn-Al-MO LDH의 X-선 회절 스펙트럼을 메틸오렌지가 삽입이 안된 Zn-Al-CI LDH의 X-선 회절 스펙트럼과 비교해 보면 (003)회절 봉우리 뿐만 아니라 나머지 봉우리도 2θ값이 작은 방향으로 이동했음을 확인할 수 있다. 또한 회절 봉우리를 분석한 결과 (003)부터 (0,0,21)까지 나타남을 확인하였다. Fig. 1(B)의 (003)회절 봉우리로부터 Zn-Al-MO LDH의 한 층의 높이는 24.07 \AA 임을 확인되었다. 따라서 LDH의 Cl^- 이온과 H_2O 가 메틸오렌지로 치환되면서 층간거리는 3.06 \AA 에서 19.27 \AA 로 증가했음을 알 수 있다. 원자의 조성비가 Zn-Al-MO LDH의 구조에 미치는 영향을 확인하기 위해서 $x=0.250$ 과 $x=0.333$ 의 Zn-Al-MO LDH도 합성을 시도하였다. Zn-Al-MO LDH의 Zn와 Al 원소를 ICP로 분석한 결과 각각 $x=0.258$, $x=0.347$ 으로 합성됨을 확인하였다. (003)회절 봉우리로부터 Zn-Al-MO LDH는 $x=0.258$ 과 $x=0.347$ 일 때 한 층의 거리가 각각 24.08 \AA , 24.07 \AA 임을 확인하였다. 따라서 x 값이 0.224에서 0.347로 증가하여도 층간의 거리는 24.07 \AA 정도로 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 이것은 x 값이 증가할 수록 LDH의 층에서 양이온의 빈도가 증가하나, 메틸오렌지의 SO_3^- 치환기가 모두 LDH의 양이온과 결합

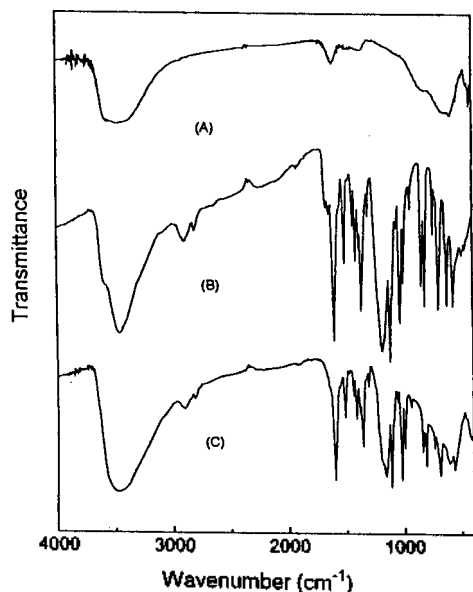


Fig. 2. FT-IR spectra of (A) Zn-Al-CI LDH($x=0.200$), (B) Methyl Orange, and (C) Zn-Al-MO LDH($x=0.224$).

하고 메틸오렌지의 크기가 크므로 층간의 거리가 거의 변화가 없으리라 생각된다.

Fig. 2는 순수한 메틸오렌지와 Zn-Al-CI LDH와 LDH 층사이에 삽입된 메틸오렌지의 FT-IR 스펙트럼이다. 1700 cm^{-1} 이하의 영역을 분석한 결과 순수한 메틸오렌지와 LDH 층사이에 삽입된 메틸오렌지의 스펙트럼이 일치함을 확인하였다. 따라서, LDH 층사이에 메틸오렌지가 삽입되었거나 LDH 층에 메틸오렌지가 흡착되었으리라 생각된다. 그러나 X-선 회절 분석 결과를 보면 메틸오렌지가 LDH 층 사이에는 삽입이 되었음을 정확히 알 수 있다. 본 실험에서는 Zn-Al-MO LDH를 ICP를 사용하여 Zn와 Al 원소 분석을 했을 뿐만 아니라 CHN 원소분석기를 사용하여 메틸오렌지의 C, H, N, S 원소도 분석하였다. 분석 결과를 종합해 보면 $x=0.22$, $x=0.26$, $x=0.35$ 에서의 화학조성식은 각각 $[\text{Zn}_{0.78}\text{Al}_{0.22}(\text{OH})_2][(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_{0.31}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2][(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_{0.33}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}_{0.65}\text{Al}_{0.35}(\text{OH})_2][(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_{0.37}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ 이 됨을 확인하였다. 따라서 양이온과 음이온의 총 당량비가 1.0에서 많이 벗어남을 알 수 있다. 양이온과 음이온의 당량비를 1.0에 맞추면 $x=0.26$ 에서의 화학조성비는 $[\text{Zn}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2]$

$[(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_{0.26}\cdot(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa})_{0.07}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ 로 표현하는 것이 정확한 화학조성비로 생각된다. 미반응 메틸오렌지의 양을 분석하기 위해서 ICP를 사용하여 Na 원소분석도 했다. 원소분석 결과 $x=0.22$, $x=0.26$, $x=0.35$ 에서 각각 미반응 메틸오렌지의 양이 화학조성비로 0.03, 0.05, 0.01이 됨을 확인하였다. 따라서 $x=0.26$ 과 $x=0.35$ 에서는 미반응 메틸오렌지의 양이 양이온과 음이온의 당량비를 1.0에 맞추어 화학조성식으로 표현할 때의 예상되는 미반응 메틸오렌지의 양과 실험오차 범위안에서 거의 일치함을 알 수 있다. 그러나 $x=0.22$ 에서는 미반응 메틸오렌지의 양이 예측치보다 적게 측정되었다. 아마도 이것은 ICP의 Zn, Al, Na의 원소 분석과 CHN의 원소 분석을 각각 수행하는 과정에서 생긴 실험오차로 생각된다. LDH 층의 미반응 메틸오렌지의 양은 실험과정에서 Zn-Al-MO LDH를 합성한 후 재결정과정에서 미반응된 메틸오렌지를 얼마만큼 잘 제거하였는가에 큰 영향을 받을 것으로 생각된다. 결론적으로, ICP와 CHN 원소분석 결과 메틸오렌지의 많은 양은 LDH 층사이에 삽입되고 일부는 LDH 층에 미반응으로 남아있다고 추측된다.

이와 같은 결과를 메틸오렌지의 구조로부터 예측해보면 메틸오렌지의 SO_3^- 치환기가 LDH의 층의 여분의 양이온과 결합하고 있다고 생각된다. 메틸오렌지의 정확한 크기 및 길이를 알 수는 없지만 Alchemy 프로그램을 통해서 메틸오렌지의 SO_3^- 치환기의 산소원자에서 디메틸아민의 치환기의 끝인 수소원자 사이의 길이는 14.22 \AA 임을 확인하였다. 따라서 산소원자의 반데르발스 반경 1.4 \AA 와 수소원자의 반데르발스 반경 1.2 \AA 를 더하면 16.82 \AA 가 된다.¹⁹ 비록 Alchemy 프로그램을 통해서 구한 메틸오렌지의 길이는 정확하지는 않지만 Zn-Al-MO LDH의 층 사이의 높이 19.27 \AA 보다 약 2.45 \AA 보다 작음을 알 수 있다.²⁰ 따라서 메틸오렌지는 LDH의 층사이에 수직으로 결합되어 있으리라 생각된다. 또한 LDH층은 위와 아래층에 양이온이 있고 양이온의 간격은 결정상수의 a 값에 의해서 알 수 있다. LDH ($x=0.224$)인 경우 각 층에서의 양이온 사이의 거리는 약 15.5 \AA 이다. 아래층의 양이온은 위층의 두개의 양이온의 대략적으로 1/3의 위치에 있음을 알 수 있다. 따라서 LDH의 위와 아래의 양층에 여분의

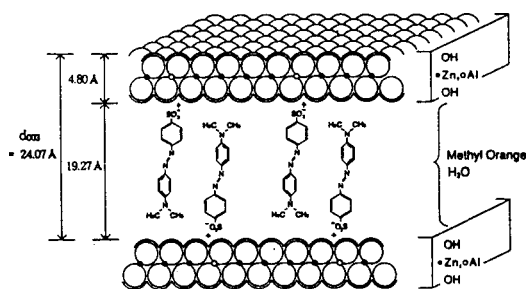


Fig. 3. Schematic illustration of the orientation of Zn-Al-MO LDH(x=0.224).

양이온이 존재하고 메틸오렌지는 음이온이 아조벤젠의 한쪽 케일기에만 있으므로 메틸오렌지의 SO₃⁻ 치환기가 LDH의 양쪽 층의 양이온과 번갈아 가면서 결합을 하고 있으리라 생각된다. 그리고 메틸오렌지는 LDH의 양쪽 층에 수직되게 배열하고 있을 것이다. 뿐만 아니라, 층사이의 높이가 메틸오렌지의 길이보다 약 2.45 Å 정도 크므로 메틸오렌지의 SO₃⁻ 치환기가 LDH의 한쪽 층에 거의 수직으로 붙어 있어도 다른 층과 메틸오렌지의 디메틸아민 사이의 거리는 약 2.45 Å 만큼 떨어져 있게 되며, 이 공간에는 여분의 H₂O 분자가 존재할 것으로 예측된다. 이와 같은 결과를 추측하면 메틸오렌지가 층간 삽입된 Zn-Al-MO LDH의 구조는 Fig. 3과 같으리라 생각된다. 결론적으로, 본 연구에서는 음이온성 염료인 메틸오렌지를 촉매, 음이온 교환제 및 흡착제로 널리 응용되는 층상화합물 LDH에 삽입한 Zn-Al-MO LDH를 처음 합성하였다. 합성된 화합물의 FT-IR 및 X-선 회절 스펙트럼의 분석결과로부터 메틸오렌지가 서로 반대 방향으로 배열하면서 LDH층에 수직되게 결합하고 있음을 확인하였다. 그리고 층간 거리는 LDH의 Cl⁻ 이온이 메틸오렌지로 치환되면서 3.06 Å에서 19.27 Å으로 증가함도 확인하였다.

본 논문은 교육부 기초과학연구소 학술조성연구비(BSRI-95-3404)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Whittingham, M. S.; Jacobson, A. J. *Intercalation Chemistry*; Academic Press: New York, 1982.
- Orgawa, M.; Kuroda, K. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399.
- Busetto, C.; Del Piero, G.; Manara, G.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *J. Catal.* **1984**, *85*, 260.
- Cervilla, A.; Corma, A.; Fornes, V.; Llopis, E.; Palanca, P.; Rey, F.; Ribera, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1595.
- Kwon, T. G.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3653.
- Serna, C. J.; White, J. L.; Hem, S. L. *J. Pharma. Sci.* **1978**, *67*, 324.
- Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Primo, J. *J. Catal.* **1995**, *151*, 60.
- Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, I. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 624.
- Cooper, S.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 114.
- Newsham, M. D.; Giannelis, E. P.; Pinnavaia, T. J.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3885.
- Rhee, S. W.; Kang, M. J.; Moon, H. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 627.
- Endo, T.; Sato, T.; Shimada, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 799.
- Endo, T.; Nakada, N.; Sato, T.; Shimada, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 1423.
- Endo, T.; Nakada, N.; Sato, T.; Shimada, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 133.
- Grauer, Z.; Avnir, D.; Yariv, S. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1889.
- Park, I. Y.; Kuroda, K.; Kato, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3071.
- Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
- Miyata, S.; Okada, A. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25*, 14.
- Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed.; p D-190.
- 최종인; 이명진; 김범모; 오원석; 화학교육, **1994**, *21*, 41.