

데칸술폰이 삽입된 니켈 화합물의 층상 구조의 열적 성질

허영덕, 전태현, 박용준*

단국대학교 자연과학부 화학전공, 서울, 140-714

*한국원자력연구소, 대전, 305-600

(1999년 8월 27일 접수)

Thermal behavior of the layered structure of decanesulfonate intercalated into the hydrated nickel compound

Young-Duk Huh, Tae-Hyun Jun and Yong-Joon Park*

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

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

(Received August 27, 1999)

요 약 수화된 니켈에 데칸술폰이 층간 삽입된 화합물을 합성한 후 성질을 확인하였다. 화합물의 층상구조는 고온 X-선 회절 데이터로 확인하였다. 온도가 증가하면 층간 삽입된 니켈화합물의 구조가 변하는 것과 동시에 화합물의 층 거리가 24.7 Å에서 30.5 Å까지 증가하였다. X-선 회절 데이터와 데칸술폰의 크기로부터 니켈 층에 결합된 데칸술폰의 공간배열을 결정하였다. 이중 층 구조를 가진 데칸술폰의 분자 축은 니켈 층에 경사진 각도로 수직하게 배열되어있다.

Abstract The synthesis and characterization of intercalated compound of decanesulfonate into hydrated nickel is presented. The compound shows a layered structure as determined by high temperature powder X-ray diffraction (HTXRD). The layer distance of the product is increased from 24.7 Å to 30.5 Å by increasing the temperature which is in turn accomplished by changing the structure of the intercalated nickel compound. From the X-ray diffraction data and the decanesulfonate size, the orientation of the decanesulfonate onto the nickel layer is determined. The molecular axis of the decanesulfonate with bilayer structure is tilted to the perpendicular of the nickel layer.

1. 서 론

고체화합물에 대한 공업적 응용성이 확대됨에 따라서 원하는 기능성 신물질들을 합성하려는 시도들이 활발히 진행되고 있다. 특히, 고체화합물중 판상구조를 가지고 있는 2차원의 층상화합물은 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 최근에는 무기화합물의 성질과 유기화합물의 성질을 상호 보완 할 수 있는 무기-유기 혼성물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 대부분의 2차원 층상 무기-유기 혼성화합물은 2차원의 무기화합물에 유기화합물을 층간삽입(intercalation)시키는 방법으로 주로 행하여졌다[4-7]. 현재 까지 주로 연구된 2차원 구조의 화합물은 흑연과 층상규산알루미늄염(layered aluminosilicates; LAS) 그리고 층상 이중수산화물(layered double hydroxides; LDH)이다[8-10]. LAS는 과량의 음이온으로 하전된 층을 이루고 있고,

층 사이에 있는 무기 양이온을 유기 양이온으로 치환 반응시켜서 무기-유기 층간삽입화합물을 주로 합성한다. 이와 반대로 LDH는 brucite꼴의 수산화물, $M(OH)_2$ 에서 M^{2+} 의 수산화물의 일부가 M^{3+} 양이온으로 치환되면서 과량의 양이온으로 하전된 층을 이루며, 이들 층 사이의 공간에 이동 가능한 수화된 음이온의 존재로 전하 균형을 이루고 있다. LDH의 층간삽입화합물은 LDH 층 사이의 무기 음이온을 유기 음이온으로 교환반응시켜서 합성한다[9-11]. 따라서 유기음이온을 층간 삽입시킨 화합물은 주로 LDH를 모체를 사용하여 이루어져왔다. 이들 화합물의 층간거리는 층간 삽입된 유기화합물의 길이에 주로 의존한다[12-14]. 긴 분자의 유기화합물을 넣으면 층상화합물의 층간거리도 증가하게 된다. 그러나 하나의 유기화합물을 무기 층상화합물에 층간 삽입시킨 후 외부의 조건(온도, 압력, pH 등)을 변화시키면서 층간 거리를 조절하는 연구는 거의 진행되지

않았다. 진정한 의미에서의 층간거리의 조절을 하려면 화학적이나 물리적인 변화를 화합물에 가해서 층간거리를 변하게 해야 할 것이다. 최근에 Tolbert 등은 칠산화물 계면 활성제를 첨가시키면서 층간거리의 조절에 대한 연구를 하였다[15]. Carlino과 Hudson은 LDH에 층간 삽입시키는 capric acid의 물비를 변화시키면서 층간거리를 변화시켰다[3]. 또한 Kooli 등은 terephthalate를 LDH에 삽입시킨 화합물을 고온 X선 회절 스펙트럼을 측정할 결과 25°C에서는 terephthalate가 LDH에 수직으로 삽입되어 층의 거리는 15 Å이 되었고, 온도가 200°C에서는 terephthalate가 LDH층에 수평으로 누워있어서 층의 거리는 9 Å이 되었고, 중간온도인 100°C에서는 terephthalate가 LDH층에 수평으로 누워 있는 층과 수직으로 삽입된 층이 서로 번갈아 존재함을 확인하였다[16].

본 연구에서는 수화된 니켈 화합물에 유기화합물인 데칸술폰(decansulfonic acid, sodium salt)을 층간 삽입시킨 무기-유기 혼성화합물을 합성한 후, 이 화합물에 온도를 변화시키면서 무기-유기 혼성화합물의 층 거리를 측정하였다. 온도에 따른 층상화합물의 구조의 변화를 좀 더 정확히 살펴보고자 고온 X선 회절 스펙트럼을 측정하였다. 본 연구에서는 온도가 증가할수록 화합물의 층 거리가 증가함을 확인하였다. 그러나, 대부분의 화합물은 온도를 올리면 층 안에 있는 물분자가 빠져나가면서 층 거리가 감소한다. 따라서 본 연구는 일반적인 층상화합물에서 얻은 현상과 전혀 다른 결과를 얻었다. 데칸술폰과 같이 알킬기가 긴 화합물은 이들의 배열에 따라서 액정의 성질을 나타낼 수도 있다. 따라서 본 연구는 온도에 따른 층 안에 있는 데칸술폰의 구조적 배열에 대한 중요한 정보를 얻고자 하며, 향후 이것을 이용한 액정성질도 확인하고자 한다. 또한, 온도에 따라서 층 거리를 임의로 조절 가능한 화합물에 대한 연구는 최근까지 거의 진행되지 않았으므로, 이러한 성질을 이해하는 것은 향후 이와 유사한 화합물의 합성 및 이들의 고유한 성질을 이해하는데 중요한 자료가 되리라 생각된다.

2. 실험

무기-유기 혼성 층상화합물은 0.1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 0.2 M $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ 수용액을 천천히 첨가하여 합성을 하였다. 고체의 결정성을 좋게 해주기 위해 상온에서 5일간 자기 교반을 하였다. 얻어진 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 상온에서 24시간 동안 건조시킨다. 마지막으로 고체를 막자사발로 곱게 갈아준다. 데칸술폰[decansulfonate (1-decansulfonic acid sodium salt; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3\text{Na}$)]는 TCI용 시약을 사용했다.

X선 회절분석은 LiF 단색화장치가 달린 SIMENS Diff-

raktometer D5000 분광기를 이용하여 얻었다. 사용된 조사광은 Cu K α 선이고, 측정 범위는(00 l)선의 변화를 관찰하기 위해 $2\theta = 2 \sim 20^\circ$ 로 하였다. 각 온도에서 10분 정도 열적 평형시간을 두고 X선 회절분석을 하였다. 여러 온도에서 측정된 적외선 스펙트럼은 Bomen DA8-12 FT-IR을 사용하여 얻었으며, 각 온도에서 5분 정도의 열적 평형시간을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

무기-유기 혼성 층상화합물인 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 는 NiCl_2 수용액에 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ 수용액을 천천히 첨가하여 합성을 하였다. 층상구조화합물로 잘 알려진 층상이중수산화물(LDH)은 brucite결의 수산화물, $\text{M}(\text{OH})_2$ 에서 M^{2+} 의 수산화물의 일부가 M^{3+} 양이온으로 치환되면서 과량의 양이온으로 하전된 층을 이루며, 이들 층 사이의 공간에 이동 가능한 수화된 음이온의 존재로 전하 균형을 이루고 있다. 이때의 LDH의 합성은 주로 2가와 3가의 양이온의 금속염의 혼합수용액에 NaOH를 첨가하여 합성한다. LDH의 층간삽입화합물은 LDH 층 사이의 무기 음이온을 유기 음이온으로 교환반응 시켜서 주로 합성한다. 그러나 본 연구에서는 NaOH를 첨가하지 않고 단순히 수용액상태에서 합성이 진행되므로 합성된 층상화합물인 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 에는 전혀 수산화기가 들어가 있지 않다. 따라서 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 의 화합물이 LDH와 다른 구조를 가지고 있으리라 판단된다. $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 구조를 확인하기 위해서 측정된 분말 X선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 30°C에서 측정된 Fig. 1(A)를 살펴보면 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 는 전형적인 층상구조를 가짐을 확인하였다. 본 연구에서 합성한 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조를 정확히 알 수 없으므로 단순 육방결정계인 PI 구조로 가정하고 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 의 분말 X선 회절스펙트럼의 Miller index를 (001), (002), (003) 등으로 표현하였다. 본 연구에서는 층상화합물의 층 거리에만 관심을 두고 있으므로, 이와 같이 구한 층의 거리를 해석하는데는 전혀 문제가 없을 것이다. X선 회절 스펙트럼의 분석 결과로 계산된 격자상수는 $c = 24.7 \text{ \AA}$ 이다. 이와 같이 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 화합물이 층상구조를 유지하는 것은 수화된 니켈 이온에 음이온인 데칸술폰이 결합되었을 것으로 판단된다. 즉, 니켈은 전이금속 화합물이므로 물분자가 니켈 이온에 리간드로 결합되는 착이온 형태인 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 으로 될 것이다. 이와 같이 형성된 착이온에 음이온인 데칸술폰이 이온결합으로 결합되면서 층상구조를 가지게 된다. 즉, 합성된 화합물은 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3]_2$ 와 같은 구조식을 가질 것이고, 적외선 스펙트럼으로 확인되었다.

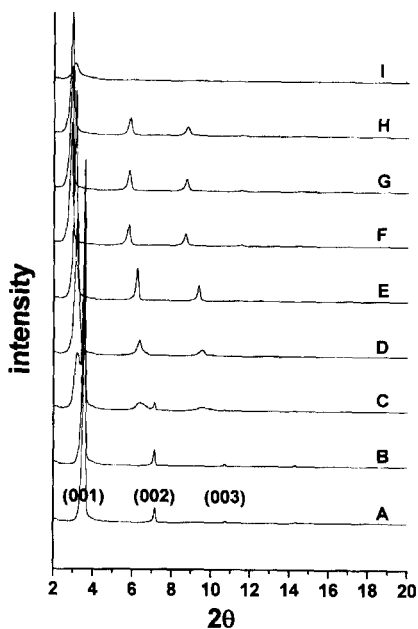


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns and Miller indices of products at (A) 30°C, (B) 40°C, (C) 50°C, (D) 60°C, (E) 100°C, (F) 150°C, (G) 200°C, (H) 250°C, and (I) 300°C.

온도에 따른 층상화합물의 구조의 변화를 좀 더 정확히 살피고자 온도를 변화시키면서 고온 X선 회절 스펙트럼을 측정하였다. 30°C에서 300°C까지 측정한 결과 250°C까지는 화합물이 층상구조를 유지하고 있음을 확인하였다. 그러나 300°C 이상에서는 유기화합물이 타는 것으로 확인되었으며 X선 회절 스펙트럼도 전형적인 층상화합물의 형태와 전혀 다른 형태를 확인하였다. Fig. 1에서 확인하듯이 온도가 30~40°C인 구간(구간 1), 50~100°C인 구간(구간 2)과 그리고 150~250°C인 구간(구간 3)으로 크게 구분될 수 있다. 구간 1에서는 층의 평균 거리가 24.7 Å이고, 구간 2에서는 28.3 Å이며 구간 3(150~200°C)에서는 30.5 Å으로 증가했다. 그러나 250°C에서는 층 거리는 약간 감소하여 30.1 Å임을 확인하였다.

Fig. 2는 화합물의 적외선 스펙트럼이다. 30°C에서 측정된 Fig. 2(A)의 3300~3600 cm^{-1} 영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 수화된 물분자의 수산화기의 신축운동에서 나타나는 봉우리임을 확인시켜준다. 따라서 물분자가 니켈 이온에 리간드로 결합된 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 이 무기층으로 존재한다고 판단된다. 그러나 60°C에서는 3300~3600 cm^{-1} 영역의 봉우리가 약간 작아졌으며, 100°C에서는 3300~3600 cm^{-1} 영역의 봉우리가 매우 작아졌으나 아직도 물분자가 있음을 알 수 있다. 그러나 150°C 이상에서는 3300~3600 cm^{-1} 영역의 봉우리가 완전히 없어짐을 확인하였다.

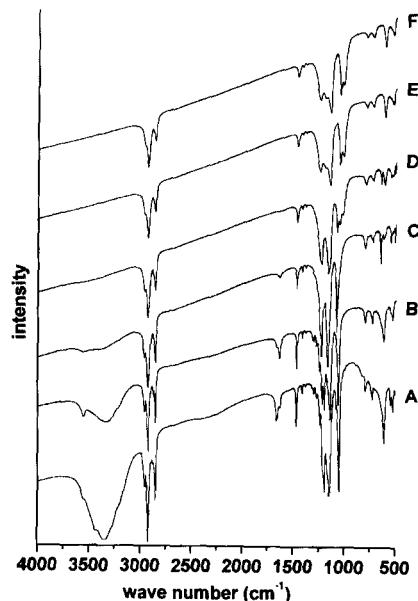


Fig. 2. FT-IR spectra of products at (A) 30°C, (B) 60°C, (C) 100°C, (D) 150°C, (E) 200°C, and (F) 250°C.

이것은 온도를 올리면 니켈 이온에 수화된 물분자의 양이 감소하다가, 150°C 이상에서는 완전히 없어짐을 의미한다. 화합물을 건조시키기에 따라서 니켈에 수화된 물분자가 없어지고 니켈이온과 데칸술폰 이온이 직접 결합된 화합물인 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2$ 이 생기게 될 것이다. 따라서 화합물에 물분자의 수산화가 전혀 존재하지 않으므로 3300~3600 cm^{-1} 영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 완전히 없어질 것이다. 즉, 본 연구에서 합성된 화합물은 온도 구간 1과 2(30~100°C)에서는 물분자가 니켈 이온에 수화된 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 이 무기층으로 존재하나, 온도 구간 3(150~250°C)에서는 니켈이온과 데칸술폰 이온이 직접 결합된 화합물인 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2$ 이 생기게 된다. 따라서 온도가 증가함에 따라서 층 거리가 5 Å 이상 증가하는 것은 단순히 층 사이에 있는 물분자의 역할이 아니라, 층 사이에 결합된 데칸술폰이 형태가 변함에 따라서 일어나게 됨을 알 수 있다.

화합물의 구조는 데칸술폰의 분자 크기와 X선 회절 스펙트럼에서 얻은 층의 높이를 비교하면 쉽게 규명될 것이다. 데칸술폰의 분자의 길이는 Alchemy 프로그램을 통해서 구했다[17]. 데칸술폰의 SO_3^- 치환기의 산소원자에서 반대편의 메틸그룹의 수소원자 사이의 길이는 15.0 Å임을 확인하였다. 따라서 산소원자의 반데르발스 반경 1.4 Å와 수소원자의 반데르발스 반경 1.2 Å를 더하면 17.6 Å가 된다[18]. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3]_2$ 의 구조에서 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 층의 크기는 정확히 알 수가 없다. 그러나 Tolbert 등은

[Fe(H₂O)₆]²⁺의 크기가 6.5 Å 임을 실험으로 구했다[15]. 이때 Fe²⁺ 이온의 지름 1.5 Å이고, Ni²⁺ 이온의 지름 1.4 Å이므로 [Ni(H₂O)₆]²⁺의 크기는 6.4 Å으로 예측된다[19].

Fig. 1(F)에서 얻은 결정격자상수는 c = 30.5 Å이다. 150°C에서는 니켈이온과 데칸술폰 이온이 직접 결합된 화합물인 Ni(C₁₀H₂₁SO₃)₂의 구조를 가지고 있다. 니켈이온의 지름 1.4 Å에 데칸술폰의 길이인 17.6 Å을 더하면 19.0 Å 이 된다. 이 값은 실험에서 얻은 30.5 Å 보다 매우 작은 값이다. 따라서 층 사이에 있는 데칸술폰이 이중 층으로 존재함을 의미한다. 데칸술폰이 이중 층으로 존재한다고 가정하고 화합물의 층의 거리를 계산하면 36.6 Å(1.4 Å + 2×17.6 Å)이 된다. 그러나 이 값은 실험에서 구한 30.5 Å 보다는 크므로 니켈이온에 결합된 데칸술폰이 완전히 수직으로 이중 층 구조를 가지는 것이 아니라, 약간 누워있는 상태를 유지하면서 이중 층 구조를 가지리라 예측된다. 즉, 데칸술폰의 분자축은 화합물의 평면구조에서 56.4° [sin⁻¹(30.5/36.6)] 각도로 세워져 있게 된다.

반면에, Fig. 1(A)에서 얻은 결정격자상수는 c=24.7Å이다. 온도 구간 1(30~40°C)에서는 물분자가 니켈 이온에 수화된 [Ni(H₂O)₆]²⁺이 무기층으로 존재하므로, 온도 구간 3과 다른 방법으로 화합물의 구조를 살펴야 할 것이다. 30~40°C에서는 화합물의 구조가 [Ni(H₂O)₆]²⁺[C₁₀H₂₁SO₃]₂의 형태이므로, 화합물의 길이는 [Ni(H₂O)₆]²⁺층의 크기와 데칸술폰의 길이를 고려하면 될 것이다. 앞에서 언급 한 것과 같이 [Ni(H₂O)₆]²⁺의 크기는 6.4 Å이고, 데칸술폰의 길이는 17.6 Å이다. 실험에서 얻은 층의 거리인 24.7 Å에서 [Ni(H₂O)₆]²⁺의 크기인 6.4 Å를 빼면 층간거리는 18.3 Å이 된다. 이때 얻은 층간거리는 데칸술폰의 크기와 거의 비슷함을 알 수 있다. 따라서 층 안에 있는 데칸술폰이 단일 층 구조를 유지한다면, 데칸술폰은 [Ni(H₂O)₆]²⁺ 층에 거의 수직되는 방향으로 결합될 것이다. 반면에 이중 층 구조를 유지한다면, 데칸술폰은 [Ni(H₂O)₆]²⁺ 층에 약간 누워있는 형태가 될 것이고, 데칸술폰의 분자축은 화합물의 [Ni(H₂O)₆]²⁺ 평면구조에서 31.3° [sin⁻¹(18.3/35.2)] 각도로 세워져 있게 된다. 그러나 30°C에서 측정된 경우는 층 사이에 있는 데칸술폰이 이중 층으로 또는 단일 층으로 존재하는지를 확인하는 것은 매우 어렵다. 온도 구간 2(50~100°C)도 온도 구간 1과 같은 [Ni(H₂O)₆]²⁺의 무기층에 데칸술폰이 삽입된 구조를 가짐을 적외선 스펙트럼으로 확인하였으므로, 온도 구간 1과 동일한 방법으로 계산을 하였다. 실험에서 얻은 층의 거리인 28.3 Å에서 [Ni(H₂O)₆]²⁺의 크기인 6.4 Å를 빼면 층간거리는 21.9 Å이 된다. 이때 얻은 층간거리는 데칸술폰의 크기보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 따라서 층 안에 있는 데칸술폰은 이중 층 구조를 유지하게 될 것이다. 또한, 데칸술폰의 분자축은 화합물의

[Ni(H₂O)₆]²⁺ 평면구조에서 38.5° [sin⁻¹(21.9/35.2)] 각도로 세워져 있게 된다. 따라서 온도 구간 1에서 구간 2로 변함에 따라서 데칸술폰은 31.3°에서 38.5°로 층 안에서 더 가파르게 서 있는 형태로 변하게 된다. 또한, 온도가 50°C에서 화합물이 이중 층 구조를 가지고 있음을 확인했고, 온도 구간 1(30~40°C)은 온도 구간 2의 온도와 약간의 차이가 나므로 급격한 화학적 구조의 변화는 생기지 않으리라 예측된다. 따라서, 온도 구간 1에서도 데칸술폰은 이중 층 구조를 가지게 될 것으로 판단된다.

본 연구 결과를 종합해 보면, 합성된 화합물은 수화된 니켈 층 안에 데칸술폰이 이중 층 구조를 유지하면서 삽입되었다. 30~100°C에서는 화합물의 구조가 [Ni(H₂O)₆]²⁺[C₁₀H₂₁SO₃]₂의 형태이고, 150°C 이상에서는 니켈이온과 데칸술폰 이온이 직접 결합된 Ni(C₁₀H₂₁SO₃)₂의 화합물의 구조를 가지고 있다. 또한, 온도가 증가함에 따라서 층 안에 있는 데칸술폰은 평면층에 점점 가파르게 세워져 있게 된다. 특히, [Ni(H₂O)₆]²⁺[C₁₀H₂₁SO₃]₂의 형태에서 [Ni(H₂O)₆]²⁺층의 두께는 6.4 Å인 것에 비해서, 니켈이온과 데칸술폰 이온이 직접 결합된 Ni(C₁₀H₂₁SO₃)₂의 화합물에서의 Ni²⁺의 지름인 1.4 Å는 매우 작은 값이다. 즉, 온도 구간 1과 2에서는 [Ni(H₂O)₆]²⁺ 층에 데칸술폰이 결합되는 반면에, 온도 구간 3에서는 Ni²⁺에 직접 데칸술폰이 결합되므로 온도 구간 1과 2에서 온도 구간 3으로 변하면 화합물의 층 거리가 감소 될 것으로 예측된다. 그러나, 실험 결과는 화합물의 층 거리가 반대로 증가하였다. 이것은 니켈

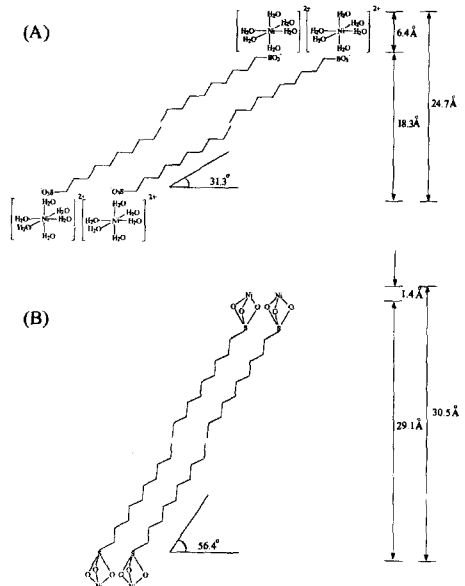


Fig. 3. Schematic illustration of (A) [Ni(H₂O)₆]²⁺[C₁₀H₂₁SO₃]₂ (30°C) and (B) Ni(C₁₀H₂₁SO₃)₂ (150°C).

화합물에서는 Ni^{2+} 에 수화되는 물분자 대신에 슬픈기가 직접 결합하면서 니켈이온과 옆의 니켈이온과의 거리가 줄어들게 될 것이다. 따라서 Ni^{2+} 에 붙어 있는 데칸술폰이 움직일 수 있는 공간이 줄어들게 된다. 결과적으로, 데칸술폰이 누워있을 수 있는 공간이 좁아지면서 데칸술폰은 점점 세워져 있는 형태를 유지하게 된다고 예측된다. 본 연구의 결과를 개략적으로 그리면 Fig. 3처럼 될 것이다.

본 연구에서는 온도에 따라 층상화합물의 층 거리가 조절됨을 확인하였다. 이는 층상화합물의 층 거리를 조절할 때 서로 다른 길이의 유기 화합물을 넣어서 층 거리를 조절하는 것과는 전혀 다른 시도이다. 또한 대부분의 층상화합물에서 온도를 $150^{\circ}C$ 이상 올리면 층 안에 있는 물분자가 빠져면서 층 거리가 줄어드는 방법과도 전혀 다른 방법이다. 본 연구의 경우는 온도가 증가함에 따라서 층 거리가 오히려 증가하는 성질을 가진다. 뿐만 아니라, 온도가 변하면서 층의 구조가 변함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 수화된 니켈이온에 데칸술폰이 결합하면서 층상구조를 유지하는 층상화합물을 합성하였다. 화합물의 구조는 온도를 변화시키면서 측정한 적외선 스펙트럼으로 확인하였다. $30\sim 100^{\circ}C$ 에서는 화합물의 구조가 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}[C_{10}H_{21}SO_3]_2$ 이며, $150^{\circ}C$ 이상에서는 화합물의 구조가 니켈이온과 데칸술폰 이온이 직접 결합된 $Ni(C_{10}H_{21}SO_3)_2$ 이었다. 또한 고온 X-선 회절 스펙트럼을 측정한 결과 $30^{\circ}C$ 에서 $250^{\circ}C$ 까지는 층상구조이었다. 또한, X-선 회절 데이터와 데칸술폰의 크기로부터 니켈 층에 결합된 데칸술폰의 공간배열을 결정하였다. 온도 구간 1($30\sim 40^{\circ}C$)과 온도 구간 2($50\sim 100^{\circ}C$)에서는 이중 층 구조의 데칸술폰의 분자축은 화합물의 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 평면구조에서 각각 31.3° 와 38.5° 각도로 세워져 있다. 또한, 온도 구간 3($150\sim 250^{\circ}C$)에서는 이중 층 구조의 데칸술폰 이온이 니켈이온과 직접 결합하면서 56.4° 각도로 세워져 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 교육부 기초과학연구원 학술조성연구비(BSRI-97-3704)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Ogawa and K. Kuroda, Chem. Rev. 95 (1995) 399.
- [2] T.J. Pinnavaia, Science 220 (1983) 4595.
- [3] S. Carlino and M.J. Hudson, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1433.
- [4] K. Chibwe and W. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989) 926.
- [5] M.A. Drezdon, Inorg. Chem. 27 (1988) 4628.
- [6] N. Bartlett and B.W. McQuillan, Intercalation Chemistry, M.S. Whittingham and A. J. Jacobson, Ed., Ch. 2 (Academic Press, New York, 1982) p. 19.
- [7] S.S. Cady and T.J. Pinnavaia, Inorg. Chem. 17 (1978) 1501.
- [8] V.R.L. Constantino and T.J. Pinnavaia, Inorg. Chem. 34 (1995) 883.
- [9] S.P. Newmann and W. Jones, New J. Chem. (1998) 105.
- [10] E. Kanekazi, K. Kinugawa, and Y. Ishikawa, Chem. Phys. Lett. 226 (1994) 325.
- [11] T. Sato and A. Okuwaki, Solid State Ionics 45 (1991) 43.
- [12] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly, Inorg. Chem. 29 (1990) 5201.
- [13] H.P. Boehm, J. Steinle and C. Vieweger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl 16 (1977) 265.
- [14] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J.I. Kadokawa and K. Chiba, J. Mater. Res. 13 (1998) 848.
- [15] S.H. Tolbert, P.S. Sieger, G.D. Stucky, S.M.J. Aubin, C.C. Wu and D.N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 8653.
- [16] F. Kooli, I.C. Chisem, M. Vucelic and W. Jones, Chem. Mater. 8 (1996) 1969.
- [17] 최종인, 이명진, 김범모, 오원석, 화학교육 21 (1994) 41.
- [18] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., p D-190.
- [19] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., p F-187.