

단 신

수산화 아연에 Terephthalate가 삽입된 화합물의 층간 거리의 변화

許永德* · 柳在明 · 朴勇俊*

단국대학교 자연과학부

*한국원자력연구소

(1999. 12. 28 접수)

Change of Layer Distance for the Zinc Hydroxide Intercalated with Terephthalate

Young-Duk Huh*, Jae-Myoung Ryu, and Yong-Joon Park†

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

†Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600 Korea

(Received December 28, 1999)

최근에 무기화합물의 성질과 유기화합물의 성질을 상호 보완 할 수 있는 무기-유기 혼성물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, xy 평면에서는 매우 강한 공유 결합을 하고 z 축으로는 약한 결합을 가진 2차원의 층상화합물은 구조적 특성 때문에 연구의 대상이 되고 있다. 대부분의 2차원 층상 무기-유기 혼성화합물은 2차원의 무기화합물의 z 축 방향으로 유기화합물을 층간 삽입(intercalation)을 하는 방법으로 주로 행하여졌다.¹⁻⁷ 이와 같이 층간삽입 방법으로 얻어진 화합물은 무기화합물의 xy 층 자체의 구조변화는 없이 유기화합물이 무기화합물의 xy 층 사이에 삽입이 되는 반응이다. 따라서, 이들 화합물의 층간거리는 층간 삽입된 유기화합물의 길이에 의존한다. 그러나 하나의 유기화합물을 무기 층상화합물에 층간 삽입시킨 후 외부의 조건(온도, 압력, pH 등)을 조절하여 층간 거리를 변화시키는 연구는 거의 진행되지 않았다. 진정한 의미에서의 층간 거리를 변화시키려면 화학적이나 물리적인 변화를 화합물에 가해서 층간거리를 변하게 해야 할 것이다. 그러나 무기화합물에 삽입된 유기화합물의 거리를 임의로 조절하는 것은 쉬운 일이 아니다. 최근에 Tolbert 등은 철산화물에 계면활성제를 첨가시키면서 층간거리의 변화에 대한 연구를 하였다.⁸ Carlino과 Hudson은 층상 이중수산화물(layered double hydroxides; LDH)에 층간 삽입시킨 capric acid의 양을 변화시키면서 층간 거리를 변화시켰다.⁹ 또한 Kooli 등은 terephthalate를

LDH에 삽입시킨 화합물을 고온 X-선 회절 스펙트럼을 측정된 결과 25°C 에서는 terephthalate가 LDH에 수직으로 삽입되어 층의 거리는 15Å이 되었고, 온도가 200°C에서는 terephthalate가 LDH층에 수평으로 누워있어서 층의 거리는 9Å이 되었고, 중간온도인 100°C에서는 terephthalate가 LDH층에 수평으로 누워있는 층과 수직으로 삽입된 층이 서로 번갈아 존재함을 확인하였다.¹⁰ 본 연구에서는 수산화 아연 화합물에 terephthalate를 음이온 치환 반응시켜서 층간삽입 화합물을 합성하였다. 또한 합성시 pH를 조절하여 수산화 아연 층의 수산화기와 terephthalic acid의 에스테르화 반응으로 terephthalate를 층상화합물에 직접 결합시킨 화합물을 합성하였다.

실 험

무기-유기 혼성 층상화합물은 0.1M ZnCl₂ 수용액에 0.15M terephthalic acid 수용액을 넣고 0.1N NaOH를 천천히 첨가하여 pH를 조절하면서 합성을 하였다. 얻어진 고체의 결정성을 좋게 해주기 위해 60°C로 가열하며 5일간 자기교반을 하였다. 얻어진 고체를 탈이온수로 충분히 씻어주면서 여과기로 거른 후 80°C에서 24시간 동안 오븐 건조시킨다. X-선 회절분석은 Rigaku Diffractometer를 이용하였다. 사용된 조사광은 Cu K_α선이고, 측정 범위는 2θ=2~30°로 하였다. 고온

X-선 회절분석은 SIMENS Diffraktometer D5000 분광기를 이용하여 얻었다. 측정 범위는 $2\theta=2\sim 20^\circ$ 로 하였으며 각 온도에서 10분 정도 평형시간을 두고 스펙트럼을 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 ATI Mattson FT-IR을 사용하여 얻었다.

결과 및 고찰

층상구조화합물로 잘 알려진 층상비중수산화물(LDH)은 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. 그러나 본 연구에서는 LDH와 달리 M^{3+} 양이온이 전혀 있지 않은 단순 brucite꼴의 수산화물에 유기 화합물이 층간 삽입되는 반응이다. 본 연구에서 합성된 무기-유기 혼성 층상화합물은 $ZnCl_2$ 와 terephthalic acid의 혼합 수용액에 NaOH를 첨가하여 pH를 조절하면서 합성을 하였다. 이와 별도로 $Zn(OH)_2$ 를 HCl 수용액으로 녹인 용액에 terephthalic acid 수용액을 첨가한 후 다시 NaOH를 첨가하여 pH를 조절하면서 합성을 시도하였다. 두 방법으로 얻어진 화합물의 X선 회절 패턴이 동일함을 확인하였다. 후자의 합성방

법은 불에 녹지 않는 $Zn(OH)_2$ 를 HCl 수용액으로 녹여서 $ZnCl_2$ 수용액을 얻었다는 것 외에는 전자의 합성방법과 차이점이 없음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 $ZnCl_2$ 수용액을 바로 사용한 방법에 대해서만 설명하고자 한다.

합성된 화합물의 결정구조를 확인하기 위해서 측정 한 분말 X선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 확인 할 수 있듯이 합성된 화합물은 전형적인 2차원의 층상구조를 가짐을 확인하였다. Fig. 1을 살펴 보면 pH가 8.7 이상인 경우와 pH가 6~7인 경우로 크게 2가지 영역으로 구분 질 수 있다. 반면에 pH가 7.5의 X선 회절 패턴은 pH가 8.7 이상인 경우와 pH가 6~7인 경우의 X선 회절 패턴이 더해진 모양이다. 따라서 두 가지의 결정 형태가 공존함을 알 수 있다. pH가 8.7 이상과 pH가 6~7인 영역에서의 결정상수 c 는 14.41Å과 10.81Å이다. 반면에 pH가 6.0 이하인 경우는 층상구조가 아닌 전혀 다른 결정구조의 화합물을 가짐을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 pH가 6.0 이상인 경우만 다루고자 한다. pH가 6~7인 영역에서 pH가 8.7 이상인 영역으로 pH가 증가함에 따라서 층의 거리가 3.60Å이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 화합물의 적외선 스펙트럼이다. Fig. 2(E)의 3200~3600 cm^{-1} 영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 $Zn(OH)_2$ 의 수산화기의 신축운동에서 나타나는 봉우리임을 확인시켜준다. 반면에 Fig. 2(A)에서는 3200~3600 cm^{-1} 영역의 봉우리가 사라졌다. 또한, Fig.

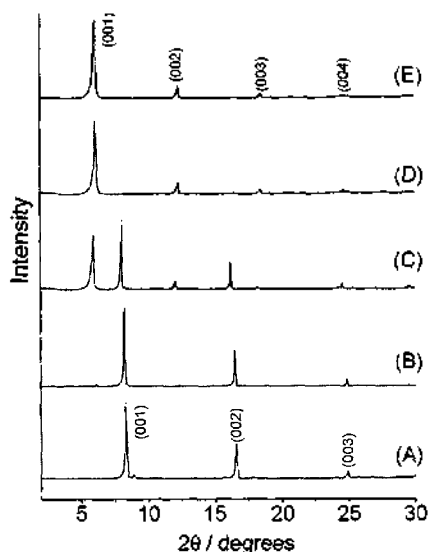


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns and Miller indices of the reaction products of $ZnCl_2$ with terephthalic acid at (A) pH 6.3, (B) pH 7.1, (C) pH 7.5, (D) pH 8.7, and (E) pH 9.7.

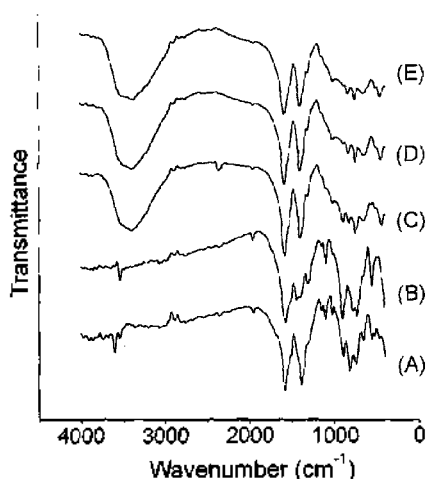


Fig. 2. FT-IR spectra of the reaction products at (A) pH 6.3, (B) pH 7.1, (C) pH 7.5, (D) pH 8.7, and (E) pH 9.7.

2(A)의 1570 cm^{-1} 와 1380 cm^{-1} 에서 각각 $-\text{COO}^-$ 의 비대칭 신축운동(ν_{as})과 대칭 신축운동(ν_s)이 있음을 확인하였다. 따라서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 수산화기가 terephthalic acid와 에스테르화 반응이 일어남을 확인할 수 있다. 에스테르화 반응이 일어나면서 아연에 terephthalate가 직접 결합이 형성됨을 의미한다. 이와 같이 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 수산화기가 에스테르화 반응에 의해서 유기화합물과 직접 결합하는 결과는 Tagaya 등이 연구한 무결정성인 아연 수산화물의 표면에 옥시염소(oxychloride) 화합물을 에스테르화 반응을 시켜서 아연에 유기화합물과 직접 결합하는 층상화합물의 결과와 일치함을 알 수 있다.^{11,12} 본 연구와 Tagaya의 실험 방법에서 유기화합물을 사용 할 때 유기산과 옥시염소 유기화합물을 사용한 차이점이 있음에도 불구하고 같은 결과를 얻었다. 그러나, Tagaya 등이 연구한 아연 수산화물과 옥시염소 유기화합물의 에스테르화 반응은 본 연구의 pH가 7~8의 영역의 결과와 일치 할 뿐 pH가 8.7 이상인 영역에서 일어나는 결과에 대해서는 전혀 연구되지 않았다. 이것은 비수용액인 acetonitrile에서 화학반응을 시켰으므로 pH를 조절하기가 쉽지 않았으리라 판단된다.

본 연구의 적외선 스펙트럼의 결과는 pH가 6~7인 영역에서는 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 수산화기가 terephthalic acid와 에스테르화 반응이 일어나면서 아연에 terephthalate가 직접 결합된 층상구조를 가짐을 확인하였다. 이와 반대로 pH가 8.7 이상인 영역에서는 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 수산화기가 에스테르화반응을 하지 않고 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 층에 terephthalic acid가 결합을 하면서 층간 삽입되었으리라 판단된다. 따라서 에스테르화 반응이 일어나지 않았으므로 이때의 층 거리가 에스테르화 반응이 일어난 pH가 6~7인 영역의 층 거리보다 3.60Å 정도 증가했음을 알 수 있다. 그러나 중성의 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 에 단순히 수소결합에 의해서 terephthalic acid가 삽입되는 것이 일어날 가능성이 희박하다고 판단된다. 따라서 층의 구조가 중성이 아닌 양전하를 가진 층으로 예측된다. Kamath 등은 니켈 수산화물과 코발트 수산화물에 3가 양이온이 없음에도 불구하고 LDH처럼 양전하를 가진 층상구조를 가진다고 설명하였다.¹³ 이것은 금속 옆에 소량의 NaOH를 가하면서 금속 수산화물을 합성하는 과정에서 부분 양성자 첨가 반응으로 금속 수산화물이 부분적으로 양전하를 가진다고 설명하였다. 즉, $\text{M}(\text{OH})_2 + x\text{H}^+ \rightarrow [\text{M}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$ 반응으로 표현했다. Kamath 등

은 아연 금속에 대해서는 실험을 하지 않았지만 본 연구의 결과도 이와 같으리라 생각된다. 따라서 본 연구의 pH가 8.7 이상인 영역에서는 $[\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$ 층에 음이온인 terephthalate가 단순 층간 삽입되었으리라 판단된다. Fig. 2(E)의 $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 넓은 폭의 봉우리는 $[\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$ 층의 수산화기의 신축운동에서 나타나는 봉우리임을 확인시켜준다. 또한, Fig. 2(E)의 1580 cm^{-1} 와 1390 cm^{-1} 에서 각각 $-\text{COO}^-$ 의 비대칭 신축운동(ν_{as})과 대칭 신축운동(ν_s)이 있음을 확인하였다. 이것은 층에 삽입된 것이 terephthalic acid가 아니고 terephthalate임을 의미한다. 그러나, 정확한 구조를 확인하기 위해서는 단결정 X-선 회절 스펙트럼 데이터가 필요하다. 현재까지는 단결정을 얻기 못했으므로 이에 대한 연구는 계속 진행할 예정이다.

본 연구에서 합성한 화합물의 구조는 terephthalate의 크기와 X-선 회절 스펙트럼에서 얻은 층의 높이를 비교하면 쉽게 규명될 것이다. 산소원자의 반데르발스 반경 1.4Å 까지 포함한 terephthalate의 길이는 9.5Å 이다.¹⁴ 그리고 $[\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$ 층의 두께는 정확히 알 수 없으므로 Zn/Al-LDH 층의 두께와 비슷하다고 가정하고 Zn/Al-LDH 층의 두께인 4.8Å 으로 사용하였다.¹⁵ pH가 8.7 이상인 영역에서의 화합물인 $[\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_{2x+p}(\text{CO}_2)_x\text{C}_8\text{H}_4]^{x+}$ 의 구조는 무기층에 terephthalate가 수직되게 결합하고 있다고 가정하면 화합물의 층의 거리는 단순히 $[\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$ 층의 두께에 terephthalate의 길이를 더하면 14.3Å 이 된다. Fig. 1(E)의 측정된 층의 거리는 계산 결과와 거의 일치하는 14.41Å 이므로 terephthalate는 무기층에 거의 수직하게 결합됨을 확인할 수 있다. 반면에 pH가 6~7인 영역에서의 화합물인 $[\text{Zn}(p(\text{CO}_2)_2\text{C}_8\text{H}_4)_{1-x}(\text{OH})_{2x}]_x$ 의 구조는 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 층의 양쪽 수산화기가 terephthalate와 결합하여 에스테르화 반응이 일어나므로 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 층의 두께에 terephthalate의 길이를 더한 것에 두 개의 수산화기의 길이($2 \times 2.0\text{Å}$)를 빼면 10.3Å 이 된다.¹⁶ Fig. 1(A)의 측정된 화합물의 층의 거리는 10.81Å 이다. 따라서 계산 결과와 비교적 일치하므로 에스테르화 반응이 일어나 아연층에 terephthalate가 거의 수직으로 직접 결합됨을 확인시켜준다.

본 연구에서 합성된 화합물은 pH가 감소하면서 에스테르화 반응이 일어났다. 고온에서도 에스테르화 반응이 일어날 가능성도 있을 수 있다. 또한 Kooli 등은

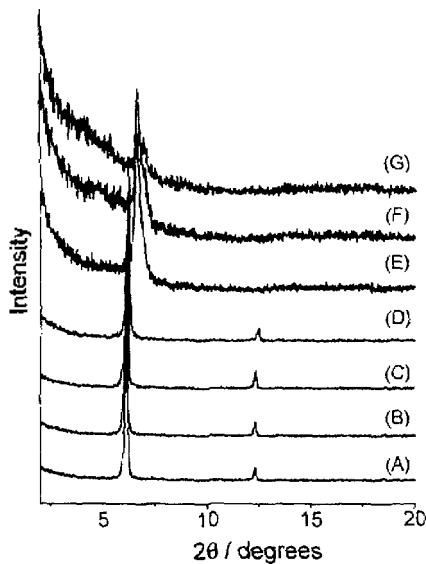


Fig. 3. High temperature X-ray powder diffraction patterns for the product described in Fig. 1(E) at (A) 30°C, (B) 50°C, (C) 100°C, (D) 150°C, (E) 200°C, (F) 250°C, and (G) 300°C.

terephthalate가 LDH에 삽입된 화합물을 측정된 결과 25°C에서는 terephthalate가 LDH에 수직으로 삽입되어 층의 거리는 15 Å 이 되었고, 온도가 200°C에서는 terephthalate가 LDH층에 수평으로 누워있어서 층의 거리는 9 Å 이 되었고, 중간온도인 100°C에서는 terephthalate가 LDH층에 수평으로 누워 있는 층과 수직으로 삽입된 층이 서로 번갈아 존재함을 확인하였다.¹³ 따라서 본 연구에서 합성된 화합물의 온도에 따른 결정구조를 확인하기 위해서 pH 9.7에서 합성된 화합물의 고온 X선 회절 스펙트럼을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 만약, pH 9.7에서 합성된 화합물이 고온에서 에스테르화 반응이 일어난다면 pH 6.3에서 합성된 화합물처럼 층의 거리가 감소한 X선 회절 패턴을 보일 것이다. 고온 X선 회절 스펙트럼을 측정된 결과 30°C에서 150°C까지는 층 거리의 변함없이 층상구조를 유지하고 있으며, 200°C 이상에서는 층상구조가 없어지기 시작함을 확인하였다. 이 결과는 LDH에 terephthalate가 삽입된 화합물의 고온 X선 회절 스펙트럼 결과와 전혀 다름을 확인하였다. 또한, 본 연구에서 합성된 화합물의 에스테르화 반응은 열에 의해서는 일어나지 않고 적당한 pH 조건에서만 가능함을 알 수 있다.

이와 같은 결과를 정리하면, pH가 8.7 이상에서는 terephthalate가 $[Zn(OH)_2 \cdot (H_2O)_n]^{2+}$ 층에 층간 삽입된

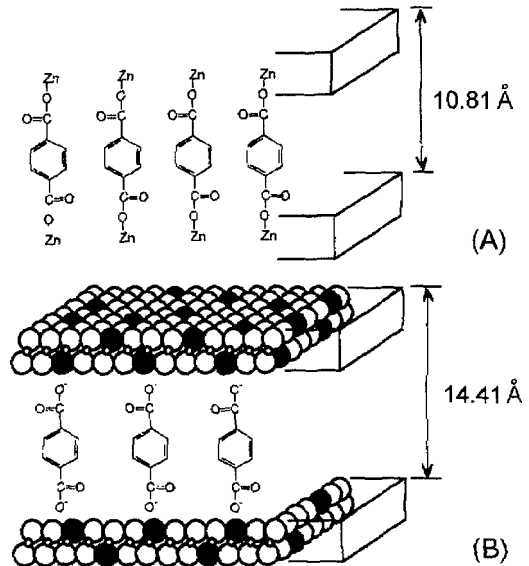


Fig. 4. Schematic illustration of products at (A) pH 6.3 and (B) pH 9.7. (○; OH, ●; H₂O, ◊; Zn)

화합물이 생성되고, pH가 6~7인 영역에서는 $Zn(OH)_2$ 와 terephthalic acid가 에스테르화 반응으로 아연에 terephthalate가 직접 결합된 층상화합물이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 pH에 따른 층 거리가 변화는 층상화합물을 얻었으며, 이들의 구조를 Fig. 4와 같이 개략적으로 나타낼 수 있다.

인 용 문 헌

- Ogawa, M.; Kuroda, K. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399.
- Newman, S.; Jones, W. *New J. Chem.* **1998**, 105.
- Cady, S. S.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1501.
- Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Park, J. S.; Jeong, Y. J.; Portier, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1399.
- 강준진 *화학세계* **1996**, *36*, 53.
- Kuk, W. K.; Huh, Y. D. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1933.
- Mousty, C.; Therias, S.; Forano, C.; Besse, J. P. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *374*, 63.
- Tolbert, S. H.; Sieger, P.; Stucky, G. D.; Aubin, S. M. J.; Wu, C. C.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8652.
- Carlino, S.; Hudson, M. J. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1433.
- Kooli, F.; Chisem, I. C.; Vucelic, M.; Jones, W. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1969.

11. Tagaya, H.; Ogata, S.; Morioka, H.; Kadokawa, J. I.; Karasu, M.; Chiba, K. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1235.
 12. Ogata, S.; Miyazaki, I.; Tasaka, Y.; Tagaya, H.; Kadokawa, J. I.; Karasu, M.; Chiba, K. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2813.
 13. Kamath, P. V.; Therese, G. H. A. *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 38.
 14. Drezdon, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
 15. Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 883.
 16. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201.
-