

## Pillar Host Material로써 Layered(Mg/Al) Double Hydroxide의 물리화학적 특성화

형경우 · 이용석

전주대학교 화학 신소재학과  
(1998년 2월 25일 접수)

### Physico-Chemical Characterization of the Layered Double Hydroxide as Pillar Host Material

Kyung-Woo Hyung and Yong-Suck Lee

Dept. of Chemistry and Advanced Materials, Jeon-ju University  
(Received February 25, 1998)

#### 요 약

Pillar 물질로 적합한 LDH( $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{5+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$ )가 공침법에 의해 합성되었으며, 특히 그들의 물성을 좌우하는 충전하밀도를 인위적으로 변화시켜 주었다. Host에서의 충전하 즉, 치환된  $Al^{3+}$ 이온의 양(x)을 변화시켜 줌에 따라 얻어진 LDH의 결정학적, 물리화학적 및 층간 음이온의 열분해반응에 대한 반응속도론적 특성 등에 관하여 검토하였다. XRD 결과로부터  $x=2\sim 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 의 영역에서는 충전하밀도가 증가함에 따라 격자상수 a, c는 각각 3.136 Å에서 3.043 Å으로, 24.318 Å에서 22.990 Å으로, 단위정 부피는 207.0에서 182.6 Å<sup>3</sup>으로 감소되지만, 이 영역을 벗어나면 거의 일정한 값을 갖는다. 각 시료에 대해서 열분석에 대한 해석을 하였으며, Kissinger법을 이용하여  $x=6, 8, 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 인 시료의 decarbonation 반응에 대한 활성화 에너지를 구한 결과 47.0, 37.6, 39.3 kcal/mol로 얻어졌다. 아울러 전자현미경 사진과 함께 BET를 이용한 비표면적을 측정한 결과, 전하밀도가 증가함에 따라 입상들이 보다 더 응집되면서 큰 입자들로 이루어져 비표면적이 점차 감소하였고, 안정한 hydrotalcite형 LDH의 경우 90~120 m<sup>2</sup>/g의 값을 갖고 있음을 알았다.

#### ABSTRACT

Layered double hydroxides(LDHs),  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{5+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$  with variation of layer charge density were synthesized by co-precipitation method, since their charge densities have a very important role to be determined the physicochemical properties of layered materials. The XRD, IR and thermal studies of them were discussed and the kinetic study for the decarbonation reaction was also carried out. From the results of XRD analysis, we found that the lattice parameter and the unit cell volume were linearly decreased with the amount of Al substituents(x) in the vicinity of  $x=2\sim 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ , but they had nearly constant values when the x are far from these vicinity. The activation energies for the decarbonation reaction of  $x=6, 8, 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$  were estimated to be 47.0, 37.6, 39.3 kcal/mol. The specific surface areas(90~120 m<sup>2</sup>/g) of stable hydrotalcite-type LDHs were drastically decreased with increasing of layer charge density.

**Key words :** Layered Double Hydroxides(LDH), Layer Charge, Layered Materials, Kinetic study

#### 1. 서 론

층상물질은 xy 평면상에서는 강한 공유결합을 이루고 있지만 z축 방향으로서는 상당히 약한 결합을 이루고 있으며 이러한 층상물질의 대표적인 예로는 점토, graphite, layered double hydroxide(또는 layered double salt) 등을 들 수 있다.<sup>1)</sup> 이들의 대부분은 비교적 약한 결합력

이 존재하는 층간에 여러 분자 또는 이온종들이 개입될 수 있으며, 이 이온종들은 다른 다양한 이온으로의 교환이 가능하고, 이렇게 해서 얻어진 층상화합물은 고분자의 안정제, 이온 교환제, 이온성 전도제, 전지 등 다양한 이용성을 갖는다. 특히 이온성 층상 고체 화합물에 다양한 guest 화학종을 선별하여 intercalation 시키면 여러 가지 크기와 모양의 gallery 이온들이 이들의 inter-

layer에 쉽게 자리함으로써 기둥 골격을 갖게되어 pillar 물질울 얻을 수 있다. 따라서 2차원적 미세 다공질의 network 구조를 갖게 함으로써 분자체 또는 촉매로의 이용을 가능하게 한다.<sup>2)</sup>

Pillar 물질로 가장 적합한 것은 mica형(2:1형) 층상 규산염으로 알려져 있으며 smectite그룹이 대표적인 소재이다. 2:1형 점토 광물인 smectite그룹은 팔면체 또는 사면체 자리의  $Al^{3+}$  또는  $Si^{4+}$  양이온이 보다 낮은 원자가를 갖는  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  또는  $Al^{3+}$  등으로 동질치환됨으로써 층은 음전하를 띄며 전기적 중성을 유지하기 위하여 interlayer에는 양이온( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ )이 자리하게 된다. 반면에, 층상복수산화물(layered double hydroxide, 이하 LDH라 표기함)은 팔면체 brucite layer,  $[Mg(OH)_2]$ 의 2가 양이온 자리에 gibbsite layer  $[Al(OH)_3]$ 인 3가 양이온이 부분적으로 치환되면서 층은 양전하를 띄게 되며, 전기적 중성을 이루기 위하여 층간에 음이온이 존재하게 된다. 즉 hydroxalcaline형 LDH는 smectite와 반대 형태이며, 일반식은  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/2} \cdot yH_2O$ 로 쓸 수 있다.  $M^{2+}$ 는 2가 양이온인  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  등이며,  $M^{3+}$ 는  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ 이다. 또  $A^{n-}$ 는 층간 음이온으로  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  등 여러 가지 무기 음이온을 나타내며 smectite 그룹과 같이 다른 유기 이온으로도 intercalation이 가능하다. x는  $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 의 몰비로써 이로부터  $M^{3+}$ 의 몰비율을 변화시키면 다양한 충전하( $\xi$ )를 갖는 LDH를 얻을 수 있다.<sup>3)</sup> 그러나 smectite 그룹은 자연에서 동질 치환되어지는 양이온의 정도에 따라 충전하밀도가 결정되고 비교적 작은 충전하밀도를 갖기 때문에 pillaring하기도 용이하며, 어느 정도 단단한 host 구조라는 장점도 가지고 있으나 pillar 간격을 잘 못 조절하면 host 층단면의 왜곡(distortion) 또는 처짐(sagging)이 발생하기도 한다. 따라서 천연물인 smectite 그룹을 host로 사용하기 위해서는 정제 과정과 또 pillar 간격을 좌우하는 충전하밀도 분석이 뒤따라야 하는 번거로움이 있다.<sup>4)</sup> 그러나 LDH는 인공 점토와 같이 실험실에서 원하는 전하 밀도를 갖는 순수한 시료의 합성이 용이할 뿐 아니라, 층간에 존재하는 음이온을 변화시키면 다양한 특성을 갖는 modified LDH 화합물을 합성할 수가 있어서 smectite 그룹이나 zeolite를 능가하는 물성을 갖는 매우 유용한 물질이다.<sup>5)</sup> 그런데 이러한 촉매, 표면 및 pillar 특성은 층간에 자리하고 있는 이온종과 전하밀도 및 이온 크기에 따라 크게 의존되며 선택적인 음이온 제거제로서의 가능성도 이들에 따라 크게 좌우된다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는 smectite 그룹의 단점인 정제과정을 피하면서, 인위적으로 원하는 충전하를 갖는 LDH

를 합성하고, 이들의 충전하밀도 변화에 따르는 결정학적, 물리화학적 및 층간 이온의 열분해반응에 대한 반응속도론적 특성 등을 논의하고 이들을 새로운 기능소재로 이용하기 위해 충전하밀도와 표면 특성과의 관계를 밝힘으로써 이들을 응용할 수 있는 기초 자료로 삼고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 합성

LDH는 공침법에 의해 합성하였으며, 실험 단계에서 대기 중에 존재하는  $CO_2$ 의 흡착을 막기 위해  $N_2$  가스 분위기의 glove box 안에서 합성을 수행하였다.<sup>7)</sup> 사용된 물은 Milli-Q사의 증류수 제조 장치에 의해 정제된 3차 증류수(비저항  $18M\Omega cm$ )를 1시간 가량 끓인 뒤, 식히면서  $N_2$  gas를 통과시킨  $CO_2$  free water를 사용하였다.

충전하 x가 2, 4, 6, 8, 10, 12,  $15 \times 1/3 \times 10^1$  범위의 다양한 값을 갖는 LDH host,  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$ 를 합성하기 위해 적당한 몰비의  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 물에 용해시켰다. 여기에 층간 음이온종으로 사용될  $Na_2CO_3$ 를 첨가하였고, 2M-NaOH 용액을 LDH가 얻어지는 최적 조건인 pH=10이 되도록 적정하였다. 층간 음이온종은 LDH와 충분한 반응을 갖도록 하기 위해 치환된  $Al^{3+}$  농도의 2배로 하여 반응시켰다. 충분한 확산이 일어나 조성이 균일한 시료를 얻기 위하여 공침 시간은 되도록 천천히 하였고, 이들을 65°C 항온 진탕기(shaking incubator)에서 3일 정도 방치시켰다. 합성된 LDH는  $CO_2$  free water로 5회 이상 씻고 65°C drying oven에서 하루 동안 건조시켰다.<sup>8)</sup>

### 2.2. 분석

LDH host의 합성 반응이 종결되었는지 확인하기 위해서 MAC SCIENCE사의 MXP<sup>3</sup> diffractometer를 이용하였다. 35 kV-15 mA에서 Cu target( $K_\alpha=1.54050 \text{ \AA}$ )을 사용하였으며 sampling width는 0.02 deg였고, scanning speed는 2.0 deg/min로 하였다. Divergence slit, scattering slit, 그리고 receiving slit는 각각 1.0 deg, 1.0 deg, 및 0.6 mm로 하였다.

적외선 분광 분석은 JASCO사의 FT/IR-5300을 사용하였고, sample에 대한 KBr의 비는 예비 실험을 통하여 얻어진 최적 조건인 1:100으로 하였으며, 대기압하에서 10,000psi 단위로 가압하여 pellet으로 만들었다. 4000~400  $cm^{-1}$  범위에서 scanning은 20 times로 하였고, resolution은 2  $cm^{-1}$ 로 하였으며 KBr background를 이용하였다.

각 시료에 대한 열분석 결과는 Mac Science사 Model 2020 TG-DTA를 이용하여 얻었으며, 특히 열분해에 의한 decarbonation 반응의 반응속도론적 연구를 위해 피크 온도 재현성이 좋은  $x=6, 8, 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 에 대해 각각 2°C, 5°C, 10°C, 15°C 및 20°C/min으로 승온 속도를 변화시켜 가면서 열분석 하였으며, 표면 특성에 대한 연구를 위해 BET 장치(Gemini III 2375, Micrometrics, USA)를 사용하여  $N_2$  gas를 흡착시켜 비표면적을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다양한 충전하 밀도를 갖는 LDH의 x-ray 회절 특성

다양한 충전하밀도를 갖는 LDH를 얻기 위해  $Al^{3+}$ 이온의 몰비  $x$ 를 2, 4, 6, 8, 10, 12,  $15 \times 1/3 \times 10^{-1}$ (이하 각각 A, B, C, D, E, F, G로 표기함)으로 다양하게 변화시켜 가면서 합성한 sample에 대한 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. Hexagonal system<sup>9)</sup>인 LDH는  $x=2 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 를 제외한 모든 화합물들에서 single phase인 (003), (006),  $\{(009),(012)\}$ , (015), (018), (110), (113)피크를 얻을 수 있었다. 격자상수  $a$ 는 XRD상의 (110) 값을 통해

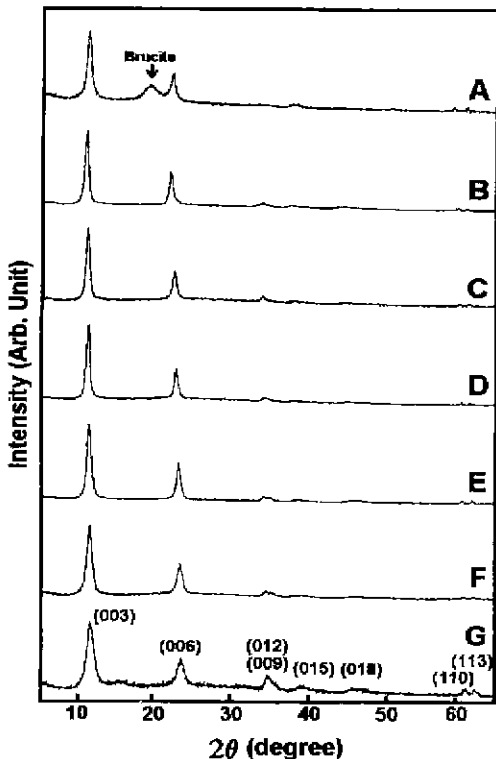


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{4+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$ .

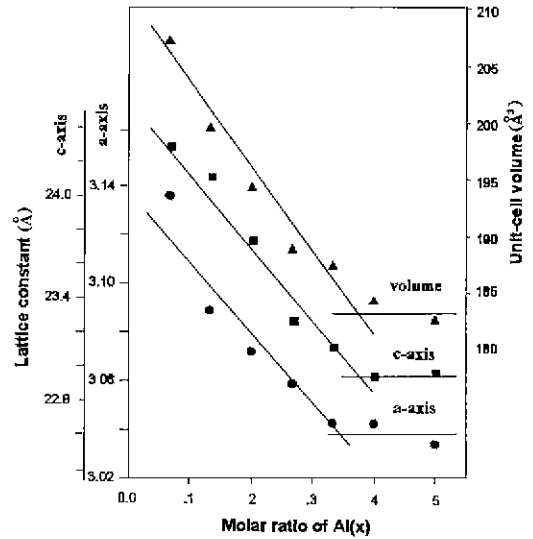


Fig. 2. The variation of lattice parameters  $a$ ,  $c$  and unit cell volume with increasing of the Al contents.

얻을 수 있으며,<sup>10)</sup>  $x=2-10 \times 1/3 \times 10^{-1}$  사이의 범위에서, 치환된  $Al^{3+}$ 이온의 몰비가 증가함에 따라 Fig. 2에 나타난 바와 같이 3.136 Å에서 3.043 Å으로 점차적으로 감소되는 경향을 보이고 있다. 격자상수  $a$ 가 이와 같이 감소하는 이유는 Shannon-Prewitt 이온 반경의 차이 때문인데,  $Al^{3+}$ 의 이온반경(0.530 Å)이  $Mg^{2+}$ 이온 반경(0.720 Å)보다 작기 때문에, 치환된  $Al^{3+}$ 의 양이 증가함에 따라 점차적으로 감소한 것이다.<sup>11)</sup> 특히  $x$ 값이  $10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 을 넘어서면  $a$ 값이 거의 일정히 유지되는데 이것은 LDH 구조외에 boehmite( $\alpha-AlOOH$ )가<sup>8)</sup> 존재함으로써 격자가 더 이상 감소되지 않는 것으로 사료된다. 시료 A에서만 관찰되는  $2\theta=18^\circ$  부근의 독특한 피크는 brucite의 (001)값이다. 이것은  $Mg^{2+}$ 의 몰비율이 치환된  $Al^{3+}$ 이온에 비해 상대적으로 많기 때문에 나타난 것으로 LDH와 brucite가 공존하고 있음을 보여주는 결과이다.<sup>12)</sup>

층간거리를 나타내는 격자상수  $c$ 는 (003), (006), (009)값을 이용하여  $c=[d(003)+2d(006)+3d(009)]$ 식으로부터 얻었으며, 그 결과 격자상수  $a$ 와 유사한 경향을 나타내었고, 본 결과를 통해 LDH는 치환된  $Al^{3+}$ 이온의 양이 증가할 수록 층간거리(gallery height)가 점차적으로 감소함을 알 수 있었다. 한편 LDH의 격자상수  $a$ 와  $c$ 값으로부터 단위정 부피를 계산하여 plot한 결과 여기에서도 선형적인 관계를 보이고 있다. 치환된  $Al^{3+}$ 이온의 몰비가 증가할수록 단위정 부피가 감소하여 Végard's rule을<sup>13)</sup> 만족하였다. 이는 팔면체 자리의  $Mg^{2+}$ 가  $Al^{3+}$ 로 점차적으로 안정되게 치환되었음을 보여주는 좋은 증거이다.<sup>14)</sup>

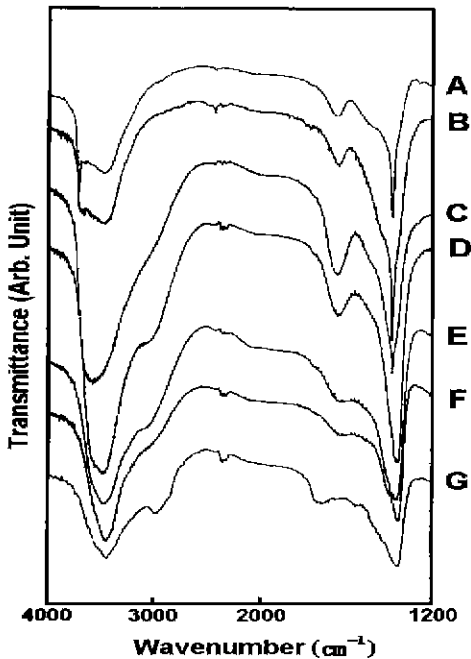


Fig. 3. FT-IR spectra of  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{5+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$  in the region of  $4000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2. 적외선 분광분석

LDH의 적외선 분광분석 결과에서 층 사이에 존재하는  $H_2O$ 와  $CO_3^{2-}$ 의 분자 배향에 관한 정보는  $4000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  영역에서 주로 나타나고 있으며, M-O stretching에 관한 것은  $1200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 에서 얻을 수 있다. 따라서  $x$ 값의 변화에 따른 분석 결과를 두 영역의 spectrum으로 나누어 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서  $3567\sim 3446\text{ cm}^{-1}$ 의 완만한 흡수 띠는 층간 물분자에 의해 나타난 OH stretching( $\nu(OH)$ ) mode이다.<sup>15)</sup> 시료 A에서만 나타나는  $3701\text{ cm}^{-1}$ 의 독특한 흡수 띠는 치환된  $Al^{3+}$ 이온의 비가  $Mg^{2+}$ 이온에 비해 너무 작아 ( $[Al^{3+}] = [Mg^{2+}]/15$ ), 국부적으로  $Mg(OH)_2$  brucite가 존재하기 때문에 나타나는 OH stretching mode이다. 이 흡수 띠는  $Al^{3+}$ 의 치환량이 증가한 시료 B에서는  $3470\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 띠와 중첩되기 시작하고, C에서는 사라지면서 점점 완만해지며, G에서는 뾰족한  $\nu(OH)$  mode를 보인다. 이러한 경향은 층전하가 증가함에 따라 층내 물분자들과 무기층의 OH group간에 상호 작용이 증가되기 때문에 나타난다.<sup>16)</sup>  $3140\text{ cm}^{-1}$  부근의 shoulder는 층간의 물분자와 carbonate 이온 사이의 수소결합으로 인한  $\nu(OH)$  band이다.

$1640\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 띠는 물분자에 의한 OH bending ( $\delta(H_2O)$ )을 나타내고 있는데,  $x$ 값이 커질수록 증가하다가 안정한 LDH가 얻어지는  $x=6 \times 1/3 \times 10^{-1}$  이후에는

다시 감소하고 있으며 이는 LDH가 안정해지면서 층간 배워된 물분자도 아울러 증가하지만 층전하가 증가할수록 물분자의 수가 감소하는 결과를 말해주고 있다. 층간에 존재하는 carbonate는  $1385\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\nu_3$  symmetric stretching mode를 나타내고,  $1486\text{ cm}^{-1}$ 의 shoulder는 free  $CO_3^{2-}$ 의 lowering symmetry stretching을 나타낸다. 그런데  $1380\text{ cm}^{-1}$ 와  $1486\text{ cm}^{-1}$ 로 splitting되어 나타나는 것은  $\nu_3$  antisymmetric stretching mode로써, OH group과  $CO_3^{2-}$ 가 층간에서 수소결합을 이루고 있어서 낮은 대칭성을 갖고 있기 때문에 나타나는 것이다.<sup>17)</sup> 이 흡수 띠의 경향을 보면 치환된  $x$ 값이 증가할수록 줄어들고 점점 완만해진다. 그 이유는 층전하 밀도가 커질수록  $CO_3^{2-}$ 가 free한 상태에서 수소결합하는 정도가 커지기 때문이다.<sup>18)</sup>

Fig. 4에서는  $1200\sim 400\text{ cm}^{-1}$  영역에서 관찰되는  $Al^{3+}$ 의 몰 비율에 따른 독특한 변화를 보여준다. 이 영역에서 나타나는 band들은 Mg-Al-O stretching과 bending 그리고 Mg-O와 Al-O stretching mode등, 층내의 산소이온의 lattice vibration에 기인한 것이다.<sup>19)</sup> Al-O stretching mode를 나타내는  $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$  band들을 보면 hydrotalcite의 안정한 조성 영역이라고 알려진  $x=8\sim 12 \times 1/3 \times 10^{-1}$  사이에서  $Mg^{2+}$  자리에 치환된  $Al^{3+}$ 의 양이 증가함에 따라  $781, 420\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 큰 파수

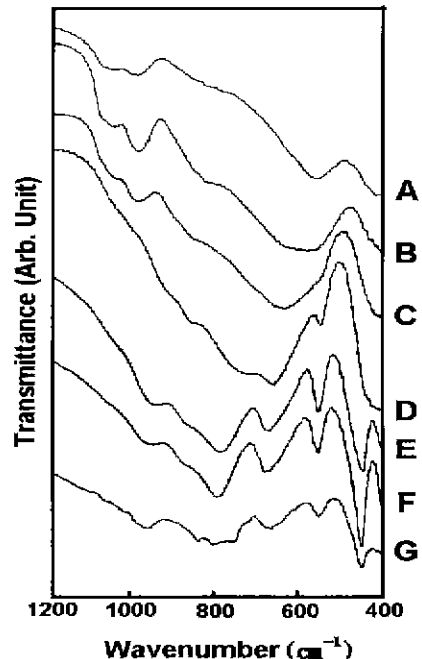


Fig. 4. FT-IR spectra of  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{5+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$  in the region of  $1200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ .

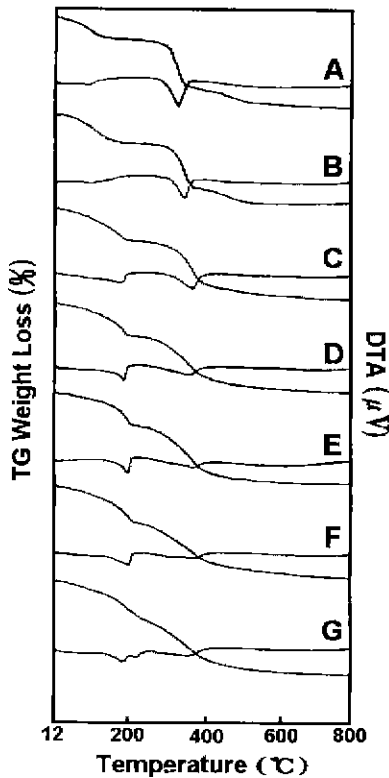


Fig. 5. TG-DTA curves for  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{1+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$ .

로 약간씩 이동하고 있으며 transmittance 또한 증가하여 가장 안정한 시료 E에서 최대를 보인 후 다시 작아지고 있다.

### 3.3. 열분석

LDH는 TG상에서 크게 세 단계의 중량 감소가 있지만 두 번째와 세 번째 단계는 중첩되어 나타났다(Fig. 5). 80~200°C에 나타나는 첫 번째 단계는 표면에 흡착되어 있는 물에 기인한 것이다.<sup>20)</sup> 300~350°C에서 나타나는 두 번째 단계는 LDH 층을 이루는 OH가 분해되는 dehydroxylation 반응을 나타낸다. 이것은 brucite 층의 OH group이 분해되어 산화물이 형성되는 과정이다.<sup>9)</sup> 세 번째는 두 번째 단계와 중첩되어 나타나고 있는데, 350~400°C 부근에서 일어났으며 층이 분해되면서 층간 음이온인  $CO_3^{2-}$ 가 빠져나가고 있음을 보여준다.

특히 첫 번째 dehydration 피크는 충전하밀도가 낮은 시료 A와 B의 경우 LDH 균일상이 작아 brucite의 층 사이에 약한 van der Waals 결합으로 이루어진 물분자의 탈수반응 때문에 낮은 온도에서 나타나지만, 충전하밀도가 증가할수록  $CO_3^{2-}$  주위에 배위된 물분자와의 수

소결합의 증가로 인해 peak 온도는 약간씩 증가하는 현상을 보이다가 가장 안정한 E를 넘어서면 오히려 감소하고, G에서는 boehmite 개입의 영향으로 흡열 peak가 갈라져 나오고 있다. 또한, 두 번째 흡열 peak에서는 충전하밀도가 작은 경우 interlayer에  $CO_3^{2-}$ 의 양이 적어  $Mg(OH)_2$ 의 dehydroxylation 반응만 나타나 흡열 피크(325°C)의 모양이 크고 대칭성을 갖지만, 충전하밀도가 증가함에 따라서 hydrocalcite형 LDH가 안정화되어 이 흡열 피크는 점차 작아지고 asymmetric해지다가 C 이후에는 층간 음이온인  $CO_3^{2-}$ 의 양이 증가하면서 hydrocalcite의 dehydroxylation 반응에 해당하는 작은 흡열 peak와 아울러 decarbonation 반응 peak가 분리되어 나타난다. decarbonation 반응 peak는 충전하밀도가 증가할수록 층과 층사이의 정전기적 인력의 증가로 인해서 조금씩 고온 쪽으로 반응이 옮겨가고 있음을 볼 수 있다. 이로써 층간 음이온이 완전히 빠져나가는 deintercalation 온도는 약 450°C이고 이 온도로 하소할 경우 층간 음이온을 완전히 제거할 수 있으며 음이온이 녹아 있는 수용액에 LDH를 재처리할 경우 층내에 음이온이 자리함으로써 intercalation 반응도 기대할 수 있다.

한편, 열분석 결과를 이용하여 LDH의 gallery에 존재하는  $CO_3^{2-}$  이온의 decarbonation 반응에 대한 반응속도론적 해석을 하였다. 본 연구에서는 열분석을 이용한 kinetics 연구 중 가장 보편적이고 간편한 Kissinger 법을 이용하여 DTA 결과로부터 data를 처리하였다.<sup>21)</sup>

한 고상반응

$aA(s) \rightarrow bB(s) + cC(g)$ 에서

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \text{이며,}$$

$k = A_0 \exp(-\Delta E^\ddagger / RT)$  이다.

여기서  $x$ 는 반응률,  $n$ 은 반응차수,  $k$ 는 반응속도 상수,  $A_0$ 는 frequency factor이며,  $\Delta E^\ddagger$ 는 활성화 에너지,  $T$ 는 절대온도(K),  $R$ 은 기체상수이다.

따라서  $\frac{dx}{dt} = A_0 \exp(-\Delta E^\ddagger / RT) \cdot (1-x)^n$  이다.

온도가 상승함에 따라 한 반응이 진행되면 maximum peak 온도에서는  $\frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dt} \right) = 0$ 가 된다. 이를 이용하여 Kissinger는 다음과 같은 결과를 얻었다.

$$\frac{\partial \ln \phi / T_m^2}{\partial (1/T_m)} = -\frac{\Delta E^\ddagger}{R}$$

여기에서  $\phi$ 는 승온속도이며  $T_m$ 은 maximum peak 온도이다. 따라서  $\ln \phi / T_m^2$ 와  $1/T_m$ 을 plot함으로써 그 기울기로부터 활성화에너지  $\Delta E^\ddagger$ 를 구할 수 있다..

LDH에서 충전하밀도  $x$ 의 값은  $5 \sim 10 \times 1/3 \times 10^4$ 의

범위에서 합성이 가능하지만 결정학적으로 가장 안정한 hydroxalcite형 LDH는  $x=10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 이라고 알려져 있다. 따라서 본 실험에서 얻어진 LDH 중에서 특히 안

정한 범위의 조성을 갖는 시료만을 선택하여 실험하였다. 이들 조성 밖의 시료도 시도하였으나 흡열 peak가 dehydroxylation 반응과 중첩됨으로써 재현성이 좋은 data를 얻기 어려웠다. 그러나 C, D, E 시료의 경우, decarbonation 반응은 dehydroxylation 반응과 중첩이 적

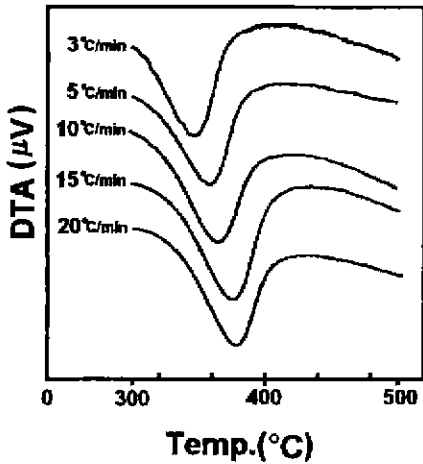


Fig. 6. Variation of maximum temperature( $T_m$ ) of DTA curves with increasing of the heating rate for sample E.

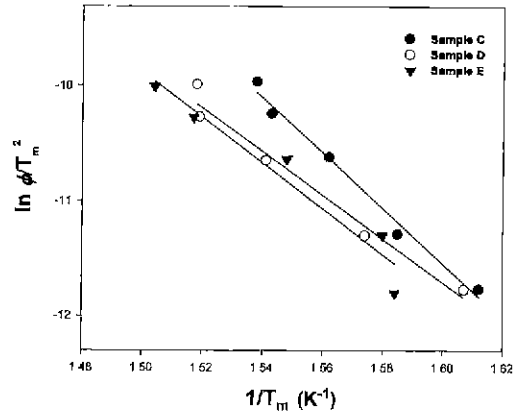
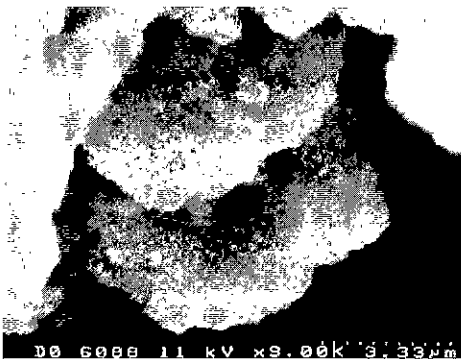
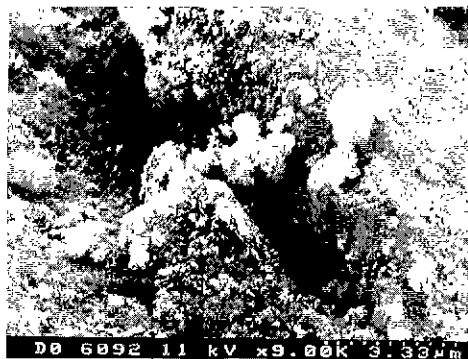


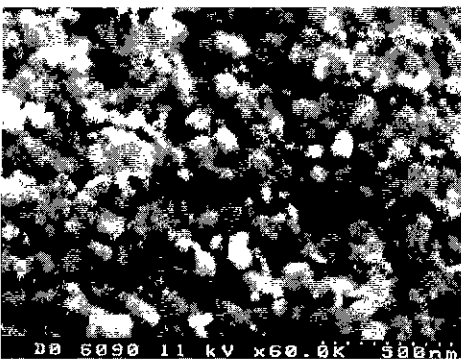
Fig. 7. Plots of  $\ln \phi/T_m^2$  vs  $1/T_m$  with the variation of layer charge.



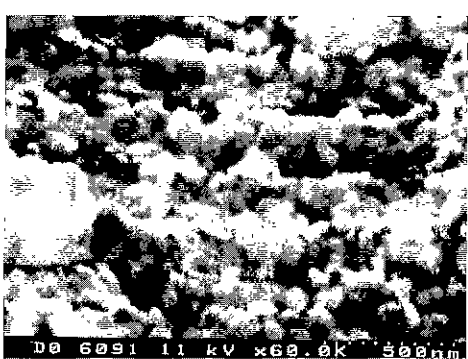
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. SEM photographs of LDH. a) sample C ( $\times 9,000$ ) b) sample E ( $\times 9,000$ ) c) sample C ( $\times 60,000$ ) and d) sample E ( $\times 60,000$ )

어 비교적 안정적으로 peak 온도를 읽을 수 있었다. 그 중 시료 E에 대해서 승온속도를 변화시켰을 때,  $T_m$ 의 변화 거동을 알아보기 위해  $T_m$  부근 영역의 DTA 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 heat flux의 증가로 승온속도가 증가할수록 DTA peak 온도도 상승하고 있음을 알 수 있다. 따라서 다양한 충전하밀도로 합성된 LDH중 x값이 6, 8,  $10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 에 대해 각각 3, 5, 10, 15, 및  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 열분석을 수행한 후 이들로부터 얻은  $\phi$ ,  $T_m$  값들을 취하여 위 식의  $\ln\phi/T_m^2$ 와  $1/T_m$  값에 넣어 plot한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 본 실험에서 합성된 LDH의 decarbonation 반응의 활성화 에너지는  $x=6 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 인 시료 C의 경우 47.0 kcal/mol로 다소 높았으나, 결정학적으로 안정한 hydrotalcite형 LDH인  $x=8, 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 인 D, E의 경우 37.6, 39.3 kcal/mol로 떨어졌다.

### 3.4. LDH의 표면특성

본 실험에서 합성된 bulk 상태의 LDH를 전자현미경을 이용하여 표면 특성을 알아보았다. 충전하 밀도가 변화하는 동안 전자현미경을 통해서 그들의 표면 상태가 크게 변화하는 것은 확인할 수 없었다. Fig. 8의 a는 입자들의 가장자리 부분으로 일부는 판상들이 누적되어 있는 것으로 보이기도 하지만, 대부분 다공질의 입상이다(Fig.8, b). 60,000배로 확대한 결과, 큰 알갱이들은 작은 입상들로 응집되어 있으며, Fig. 8의 c)에 비하여 충전하밀도가 큰 d)의 경우 입상들이 보다 더 응집되어 큰 입자들로 이루어져 가고 있음을 볼 수 있었다. 한편 BET 실험 결과는 이러한 morphology 특성을 잘 뒷받

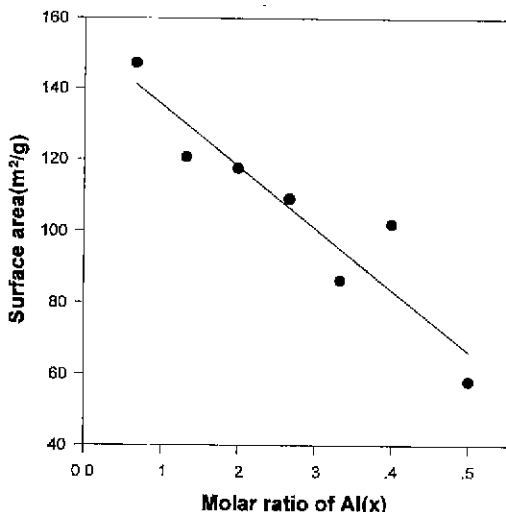


Fig. 9. Variation of specific surface area with increasing of layer charge.

침해주고 있다. 공침법으로 합성시켜 얻은 bulk 분말 시료를  $\text{N}_2$  gas를 흡착시켜 구한 비표면적은  $\text{Al}^{3+}$ 의 물비가 증가함에 따라 크게 감소하고 있다(Fig. 9). 이는 충전하가 증가함에 따라 layer와 interlayer 사이에 정전기적 인력의 증가 때문인 것으로 해석할 수 있으며 안정한 hydrotalcite형 LDH 영역의 경우  $90\text{--}120 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 갖고 있다.

## 4. 결 론

Smectite 그룹의 단점인 정제과정과 pillar 간격을 좌우하는 충전하밀도 측정의 번거로움을 피하면서 pillar 물질로 적합한 LDH를 공침법을 이용하여 인위적으로 다양한 충전하밀도를 갖도록 합성하였다. 이들을 새로운 기능소재로 이용하기 위하여 host에서의 충전하 즉, 치환된  $\text{Al}^{3+}$ 이온의 양을 변화시켜 줌에 따라 얻어진 LDH의 결정학적, 물리화학적 및 층간 음이온의 열분해 반응에 대한 반응속도론적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

치환된  $\text{Al}^{3+}$ 이온의 물비가 증가함에 따라 격자상수 a가  $3.136 \text{ \AA}$ 에서  $3.043 \text{ \AA}$ 으로 점차적으로 감소되는 경향을 보이고 있다. 또, 격자상수 c는  $24.318 \text{ \AA}$ 에서  $22.990 \text{ \AA}$ 으로 a와 유사한 경향을 나타내었고, LDH의 격자상수 a와 c값으로부터 단위정 부피를 계산하여 plot한 결과도 선형적인 감소를 보이고 있다.

충전하밀도가 낮은 경우 LDH 균일상이 작아 dehydration 피크는 낮은 온도( $-80^\circ\text{C}$ )에서 나타나지만, 충전하밀도가 증가할수록 피크 온도는 약간씩 증가하는 현상을 보여 가장 안정한  $x=10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 의 경우  $\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 나타나고 있다. 두 번째 단계인 dehydroxylation 반응은  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  부근에서 세 번째 흡열 피크인 decarbonation 반응과 중첩되어 나타나는데, 충전하밀도가 작은 경우 dehydroxylation 반응이 추가 되어 흡열 피크( $325^\circ\text{C}$ )의 모양이 크고 대칭성을 갖지만 충전하밀도가 증가함에 따라서 점차 작아지고 두 반응이 중첩되기 때문에 asymmetric해지다가  $x=6 \times 1/3 \times 10^{-1}$  이상에서는 decarbonation 반응 피크와 분리된다. 또 decarbonation 반응 피크는 충전하밀도가 증가할수록 층과 층사이의 정전기적 인력의 증가로 인해서 조금씩 고온 쪽으로 반응이 옮겨가고 있음을 볼 수 있다. Kissinger법을 이용하여  $x=6, 8, 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 인 시료의 decarbonation 반응에 대한 활성화 에너지를 구한 결과  $x=6 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 인 경우 47 kcal/mol로 다소 높았으나, 결정학적으로 안정한 hydrotalcite형 LDH인  $x=8, 10 \times 1/3 \times 10^{-1}$ 의 경우 37.6, 39.3 kcal/mol로 떨어졌다.

또한, 본 실험에서 합성된 LDH는 충전하밀도에 관계

없이 대부분 다공질의 입상이지만, 전하밀도가 증가함에 따라 입상들이 보다 더 응집되어 큰 입자들로 이루어지고 있다. Bulk 분말 시료를 BET로 구한 비표면적은 전하밀도가 증가함에 따라 크게 감소하고 있으며, 안정한 hydrotalcite형 LDH의 비표면적은 90~120 m<sup>2</sup>/g의 값을 갖고 있다.

## REFERENCES

1. Mark T. Weller, "Inorganic Materials Chemistry," Oxford University press. U.S., (1994).
2. K. Kaneda, S. Ueno and T. Imanaka, "Heterogeneous Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones using an Oxidant Consisting of Molecular Oxygen and Aldehydes in the Presence of Hydrotalcite Catalysts," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 797-798 (1994).
3. Martina Meyn, Klaus Beneke and Gerhard Lagaly, "Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides," *Inorg. Chem.*, **29**, 5201-5207 (1990)
4. G. Lagaly, M. Gernandez Gonzalez and Armin Weiss, "Fatty Acids in Layered Metal Hydroxides: Membrane-like Structure and Dynamics," *Clay Minerals*, **11**, 173-185 (1976).
5. Adriana De Stefanis, Giorgio Derez and Anthony A. G. Tomlinson, "Pillared Layered Structures vs. Zeolites as Sorbents and Catalysts," *J. Mater. Chem.*, **4**, 959-964 (1994).
6. H. Kopka, K. Beneke and G. Lagaly, "Anionic Surfactants Between Double Metal Hydroxide Layers," *J. Colloid and Interface Sci.*, **123**, 427-436 (1988).
7. Maria Angles Ulbarri, Francisco M. Labajos, Vicente Rives, Raquel Trujillano, Winnic Kagunya and William Jones, "Comparative Study of the Synthesis and Properties of Vanadate-exchanged Layered Double Hydroxides," *Inorg Chem.*, **33**, 2592-2599 (1994).
8. Shigeo Miyata, "Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition," *Clays and Clay Minerals*, **28**, 50-56 (1980).
9. O. Cluuse, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifro and A. Vaccari, "Preparation and Characterization of Nickel-aluminium Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcite-type Precursors," *Journal of Catalysis*, **133**, 231-246 (1992).
10. Brenda R. Shaw and Kenneth E. Creasy, "Carbon Composite Electrodes Containing Alumina Layered Double Hydroxides, and Zeolite," *J. Electroanal. Chem.*, **243**, 209-217 (1988).
11. Mark A. Drezdson, "Synthesis of Isopolymetalate-pillared Hydrotalcite Via Organic-anion-pillared Precursors," *Inorg Chem.* **27**, 4628-4632 (1988).
12. Gang Mao, Masamichi Tsuji and Yutaka Tamaura, "Synthesis and CO<sub>2</sub> Adsorption Features of a Hydrotalcite-like Compound of the Mg<sup>2+</sup>, -Al<sup>3+</sup>, -Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> System with high Layer-charge Density," *Clays and Clay Minerals*, **41**, 731-737 (1993)
13. Eiichi Narita, Padmananada D. Kaviratna and Thomas J. Pinnavaia, "Direct Synthesis of a Polyoxometallate-pillared Layered Double Hydroxide by Coprecipitation," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 60-62 (1993).
14. Simone Morpurgo, Mariano Lo Jacono and Piero Porta, "Pillared Hydroxycarbonates and Mixed Oxides," *J. Mater. Chem.*, **4**, 197-204 (1994).
15. Thierry Challier and Robert C. T. Slade, "Nanocomposite Materials: polyaniline-intercalated Layered Double Hydroxides," *J. Mater. Chem.*, **4**, 367-371 (1994).
16. Shawn Cooper and Prabir K. Dutta, "4-Nitrohippuric acid in Layered Lithium Aluminates, Onset of Nonlinear Optical Properties," *J. Phys. Chem.*, **94**, 114-118 (1990).
17. Marlon Borja and Prabir K. Dutta, "Fatty Acids in Layered Metal Hydroxides: Membrane-like Structure and Dynamics," *J. Phys. Chem.*, **96**, 5434-5444 (1992).
18. Prabir K. Dutta and Dainel S. Robins, "Pyrene sorption in organic-layered double metal hydroxides," *Langmuir*, **10**, 1851-1856 (1994).
19. Prabir K. Dutta and Daniel S. Robins, "Interlayer Dynamics of a Fatty Acid Exchanged Lithium Aluminium Layered Double Hydroxide Monitored by Infrared Spectroscopy and Pyrene Fluorescence," *Langmuir*, **10**, 4681-4685 (1994).
20. Bernadette Rebours, Jean Baptiste d'Espinose de la Caillete and Olivier Clause, "Decoration of Nickel and Magnesium Oxide Crystallites with Spinel-Type Phases," *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1707-1717 (1994).
21. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, **29**(11), 1702 (1957).