

Co(II)-이온교환된 합성 α -Zirconium Phosphate의 특성 연구

장종산·박상언·이영길

한국화학연구소 화공 제3연구실
(1989년 3월 16일 접수, 1989년 5월 18일 채택)

Characterization of Cobalt(II)-Exchanged Synthetic α -Zirconium Phosphate

Jong-San Chang, Sang-Eon Park, and Young K. Lee

Chemical Engineering Department III, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daeduk Danji, P.O. Box 9, Taejeon, Korea 302-343
(Received 16 March 1989; accepted 18 May 1989)

요 약

고결정성의 α -지르코늄 포스페이트 [$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 이하 α -ZrP]를 합성하였다. 합성된 α -ZrP에 코발트(II) 아세테이트 수용액을 사용하여 Co(II)-이온교환된 α -ZrP[이하 Co(II) α -ZrP]를 제조하여 그 특성을 조사하였다. α -ZrP의 프로톤과의 이온교환으로 Co(II)이온이 층간 간격 내로 주입되어 기존의 α -ZrP와는 다른 $\text{ZrCo}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 상을 생성하였다. 그에 따라 층간 간격은 α -ZrP의 7.54 Å에서 9.68 Å으로 확장되었다. 이온교환된 Co(II)이온은 high spin 상태로 α -ZrP의 층간 간격 속에 물이 배워진 착체로서 안정하게 존재함을 관찰하였다. Co(II)에 배워져 있는 4분자의 물은 암모니아와 같은 극성의 리간드에 의해 쉽게 치환이 가능했음을 보았다.

Abstract—The highly crystalline zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate [$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; hereinafter α -ZrP] was synthesized. Co(II)-exchanged α -ZrP [hereinafter Co(II) α -ZrP] was prepared by the ion-exchange method using aqueous cobalt(II) acetate solution, and its characteristics were studied. Cobalt(II) cations were ion-exchanged into the proton sites of α -ZrP and as the result of cobalt ion-exchange a new phase of $\text{ZrCo}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was formed. And the interlayer spacing of Co(II) α -ZrP was expanded from 7.54 Å of α -ZrP to 9.68 Å. The ion-exchanged cobalt(II) cations seemed to be stabilized in the interlayer spacings of α -ZrP by forming the water coordinated complexes as a high spin state of cobalt. Four molecules of water could be ligated into cobalt(II) cations and these seemed to be easily exchanged with the polar ligand such as an ammonia.

1. 서 론

금속의 착화합물을 고분자에 부착시키거나[1], 제올라이트 세공내에 착화합물을 형성시키는 연구[2, 3], 그리고 이온교환법에 의해 smectite, hectorite 등의

clay 촉매 층간에 pillar로서 착화합물을 도입하는 등의 연구[4]들이 불균일계 촉매의 균일화 촉매작용의 일환으로 최근에 큰 관심을 모으고 있는 분야이다. 특히 이온교환법에 의해 층상촉매의 층간에 활성물질을 고정화시키는 방법은 고분자에 대한 활성물질의 부착 과정

에 비해 고체 층간에서 형성되는 전기장으로 말미암아 전이금속과 층상촉매와의 상호작용이 안정화에 더 유리하기 때문에 그 응용에 이점이 있다.

무정형으로만 알려져 왔던 4가 금속의 산성염은 1964년 Clearfield 등[5]에 의해 층상의 결정성 α -ZrP가 발견된 이후 1974년까지는 이들의 이온교환 특성과 열 및 화학적 안정성에 관한 연구가 주로 이루어졌다. 1974년 이후부터는 이것의 층간삽입과 촉매적 성질에 대한 관심이 광범위하게 증대되어 그에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 가운데에서 α -ZrP 자체의 고체산 촉매작용 연구로 알콜류의 탈수 및 1-부텐의 이성화반응과 같은 산촉매 반응 연구[6, 7]들이 수행되었으며, α -ZrP를 담체로서 산화반응에 응용한 연구로는 Cu(II)가 이온교환된 $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2$ 에 의한 시클로 헥센의 탈수소 반응 연구[8]가 수행된 바 있다.

층상구조를 갖는 α -ZrP의 화학식은 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 표시되며, 그 구조는 Fig. 1에 나타낸 바[9]와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 Zr의 금속원자들이 거의 동일평면상에서 약간 위와 아래에 교대로 위치하여 포스페이트 그룹에 산소원자와 bridge 형태로 연결되어 있다. Zr 원자는 6개의 산소원자와 결합하여 정팔면체를 형성하며, 포스페이트의 P 원자는 4개의 산소원자와 결합하여 정사면체를 형성하는데 그 중에 포스페이트의 3개의 산소원자는 각각 다른 Zr 원자와 결합하고 나머지 1개의 산소원자가 이온교환이 가능한 프로톤과 결합하고 있다. α -ZrP에 존재하는 프로톤은 다른 양이온에 의해 이온교환이 가능하며, α -ZrP는 화학식당 2개의 프로톤을 함유하고 있으므로 이론적으로 α -ZrP의 그램당 6.64 밀리그램 당량의 1가 양이온 교환능을 갖는다[10]. 층상구조를 갖는 α -ZrP의 또다른 구조적 특징은 인접한 두 층 사이에서 Zr 원자와 산소원자가 서로 van der Waals 결합으로 엮여져, 제올라이트에서처럼 양이온이 존재하여 전기장이 형성되는

이른바 제올라이트형 cavity가 층간내에 형성된다는 점이다[11]. Fig. 1의 두 층 사이의 6개의 선으로 둘러싸여 표시되어 있는 제올라이트형 cavity는 α -ZrP의 화학식당 1개씩 존재하며, 이곳을 자유롭게 통과할 수 있는 입자의 크기는 그 직경이 2.62 Å으로 제한된다[11]. α -ZrP의 격자에 있는 물분자는 이 cavity의 거의 중앙에 위치하며 이곳이 바로 이온교환의 자리로 알려져 있다[9]. 그리고 양이온의 이온교환시에는 van der Waals 힘으로 약하게 결합되어 있는 각 층이 일반적으로 양이온을 수화시키는 물분자들을 수용하기 위해 층간 간격이 확장되게 된다[10].

본 연구는 층상구조를 갖는 촉매로서 새로이 그 응용이 활발히 진행되고 있는 α -ZrP를 합성하고, 이온교환법에 의해 전이금속 가운데 코발트를 α -ZrP 담체에 삽입시켜 층간 간격, 결정구조, 이온교환 자리, 그리고 이온교환된 코발트의 상태 등에 대한 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. Co(II) α -ZrP의 제조

지르코닐 클로라이드와 4M의 인산으로부터 지르코늄 포스페이트 겔을 만든 뒤, 이를 진한 인산으로 결정화시켜 백색의 결정성 α -ZrP를 합성하고 P_2O_5 가 포함된 건조기에서 건조하였다.

이온교환제로서 코발트(II) 아세테이트를 증류수에 녹여 0.1N의 수용액을 만든 뒤, 이 수용액속에 합성된 5g의 결정성 α -ZrP를 첨가하고, 1회당 24시간씩 1회, 2회, 3회로 나누어 각각 환류시킨 뒤 충분한 양의 탈이온수로 세척하여 잔류이온을 제거하고, P_2O_5 가 포함된 건조기에서 건조하였다. 이런 과정을 거쳐 28%, 48%, 65%의 Co(II) 이온의 이온교환도를 갖는 연분홍색의 Co(II) α -ZrP가 얻어졌다.

2-2. α -ZrP 및 Co(II) α -ZrP의 특성 조사

합성된 α -ZrP와 Co(II) α -ZrP의 결정의 형태변화를 관찰하기 위해 주사 전자현미경(SEM, Jeol JMS-840)에 의한 전자현미경 사진을 얻었다.

Co(II) 이온이 치환됨에 따라서 일어나는 결정구조 내의 층간 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, CuK α 1; Rigaku 2155D6)를 사용하여 X-선 회절분석을 수행하였다.

탈수량과 이온교환도를 측정하기 위해 열중량분석기(TGA, DuPont 9900)를 이용한 열중량분석을 실시

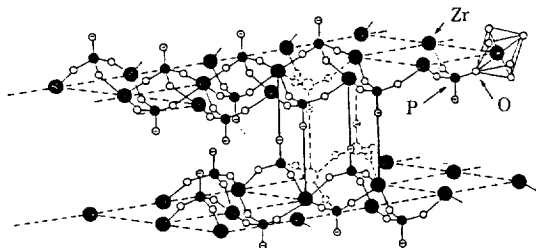


Fig. 1. Idealized structure of α -ZrP showing one of the zeolite-type cavities created by the arrangement of the layers[9].

하였다. 측정할 시료를 열전쌍이 부착된 백금 도가니속에 놓고, 질소기류(50 cc/min)하에서 분당 5°C의 속도로 승온시킨 다음, 시료의 탈수시에 발생하는 무게 변화를 전자저울에 의해 감지하여 기록하였다.

Co(II) 이온이 α -ZrP의 구조내에 이온교환되었을 때의 산화상태 및 특성을 관찰하기 위해 X-선 광전자 분광기(XPS, VG ESCALAB MK II)를 사용하여 Co(2p_{1/2})와 Co(2p_{3/2}) 레벨의 결합에너지에 대한 분석을 실시하였다. XPS 스펙트럼은 시료에 Mg Ka (E=1253.6 eV)의 광원을 조사하여 얻어졌고, 결합에너지는 C(1s)라인(결합에너지=284.6 eV)의 위치를 기준으로 나타내었다.

결정형 α -ZrP에 Co(II)가 이온교환됨에 따른 진동 방식의 변화를 관찰하기 위해 시료에 KBr 분말을 1:100으로 혼합하고 프레스로 가압하여 얇은 시편을 만들어 적외선 분광스펙트럼(IR, Shimadzu IR-435)을

얻었다. Co(II)에 배위되어 있는 물의 리간드 치환효과를 관찰하기 위해 KBr window가 부착된 in-situ IR cell을 진공 시스템에 연결하여 적외선 분석을 수행하였다. 소량의 시료를 750 kg/cm²으로 가압하여 wafer로 만들어 IR cell에 넣은 후, 진공하에서 처리하여 50 Torr의 암모니아를 흡착시켜 온도 상승에 따른 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 층간 간격

지르코닐 클로라이드와 인산에 의하여 침전되어 형성된 지르코늄 포스페이트 겔을 다시 진한 인산용액에서 환류시켜 결정성 높은 α -ZrP를 합성하였고, 이에 대한 X-선 회절분석 스펙트럼을 얻어 문헌[5]과 비교하여 확인하였다. 이렇게 합성된 결정성 α -ZrP의 결정

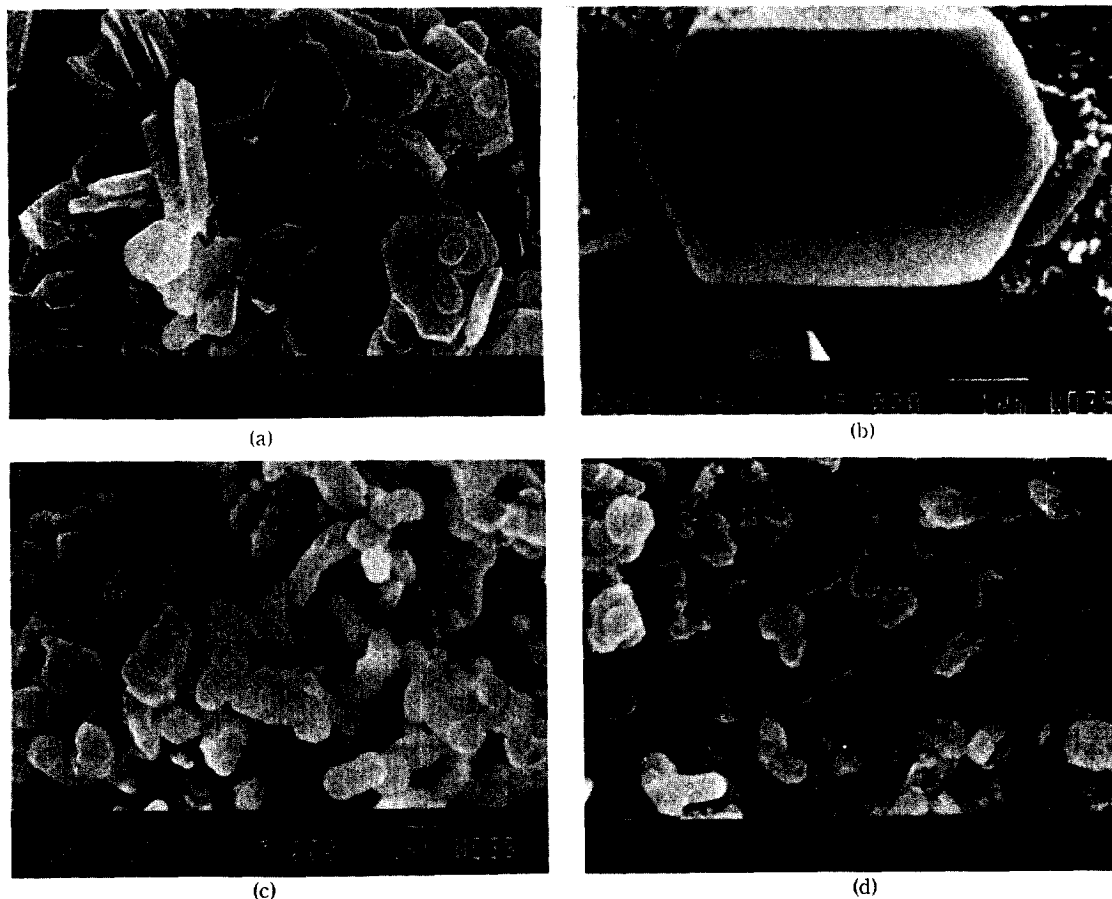


Fig. 2. Scanning electron micrographs of α -ZrP and Co(II) α -ZrP.

(a) and (b) α -ZrP(I); (c) α -ZrP(II); (d) 65% Co(II) α -ZrP prepared from α -ZrP(II).

형태는 Fig. 2의 (a)와 (b)에 주어진 전자현미경 사진과 같다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 동일한 시료를 서로 배율을 달리하여 나타낸 사진으로 3,500배 배율의 (a)에서는 판상형으로 존재하는 α -ZrP의 결정모양을 관찰하였고, 15,000배의 배율로 확대된 (b)의 사진으로부터 α -ZrP의 결정모양을 대체적으로 볼 때 길이와 폭이 각각 $5\mu\text{m}$ 과 $3\mu\text{m}$, 그리고 두께가 $0.5\mu\text{m}$ 인 육각 판상형태를 갖고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결정형태는 Horsley 등[12]에 의해 주어진 결과와도 일치하였다. 또한 Fig. 2(a)의 α -ZrP(I)와는 다른 조건에서 합성된 α -ZrP(II)와 여기에 Co(II) 이온을 이온교환시킨 Co(II) α -ZrP의 결정에 대한 전자현미경 사진이 Fig. 2의 (c)와 (d)에 각각 제시되었다. 이온교환 전과 이온교환 후의 결정의 크기나 형태에는 큰 변화를 보이지 않았는데, 이것은 α -ZrP에 알칼리 금속 양이온의 이온교환시에는 판상 결정형태의 부분적인 붕괴현상[14]이 일어나는데 반해 전이금속인 Co(II) 이온의 이온교환시에는 이같은 현상이 거의 없는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 결과는 사용되는 이온교환제의 영향 때문으로 추측되는데, 알칼리 금속 양이온의 이온교환시에는 염기성이 큰 알칼리 수산화물을 사용하여 α -ZrP의 프로톤을 이온교환하기 때문에 α -ZrP의 결정에 대한 손상이 크지만 Co(II) 이온의 교환시에는 약산염인 코발트 아세테이트를 사용하므로 비교적 온화한 조건에서 결정형태의 손상없이 이온교환이 일어나는 것으로 판단된다.

α -ZrP와 Co(II)가 이온교환된 Co(II) α -ZrP의 X-선 회절 패턴들이 Fig. 3에 주어졌다. 단위격자가 단사결정계 구조로 알려진[15] α -ZrP는 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 2θ 값이 11.7° , 19.6° , 24.6° , 32.8° 인 4개의 특징적인 피크가 얻어졌다. 지르코늄 포스페이트에서 첫번째 회절 피크는 (200)면의 층간 간격을 나타낸다고 알려진 바[5] α -ZrP의 층간 간격은 $2\theta=11.7^\circ$ 로부터 7.54 \AA 임을 알 수 있었다. Co(II)가 각각 다른 정도로 이온교환된 Co(II) α -ZrP들의 X-선 회절 패턴을 나타낸 Fig. 3의 (b), (c), (d)에서는 4개의 피크는 그대로 잔존하고, 2θ 값이 9.2° , 18.4° , 20.0° , 21.5° , 28.1° 에서 새로운 피크가 나타났다. 또한 Co(II)의 이온교환이 증가함에 따라 새로운 (200)면을 나타내는 첫번째 회절에 의한 $2\theta=9.2^\circ$ ($d=9.68\text{ \AA}$)의 피크가 11.7° 의 피크에 비해 상대적으로 그 세기가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 Co(II)가 부분적으로 이온교환된 Co(II) α -ZrP의 구조에 9.68 \AA 의 층간 간격을 갖는 새로운 상과 기존의 α -ZrP의 상이

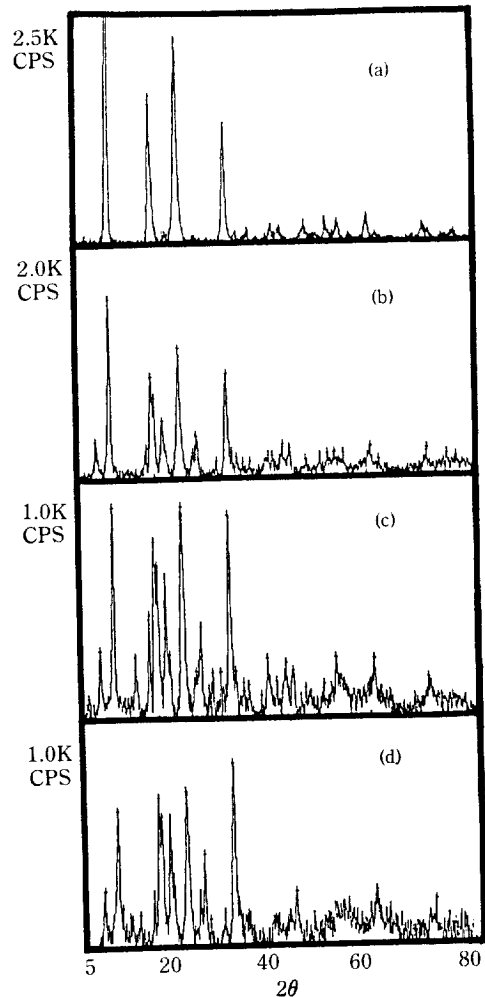


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of α -ZrP and Co(II) α -ZrPs.

(a) α -ZrP; (b) 28% Co(II) α -ZrP; (c) 48% Co(II) α -ZrP; (d) 65% Co(II) α -ZrP.

공존하기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 다음의 열중량분석 결과에서 주어졌지만 9.68 \AA 의 층간 간격을 갖는 새로운 상은 수화된 Co(II) 이온으로 제올라이트형 cavity내 프로톤 자리에 안정하게 위치하고 주위의 물분자와 격자 산소와의 결합으로 van der Waals 힘에 의해 약하게 결합되어 있는 α -ZrP 상의 층간 간격을 7.54 \AA 에서 9.68 \AA 으로 확장시킨 결과 생성된 것으로 보여졌다. 결정성 α -ZrP에 Co(II)의 이온교환으로 결정구조를 나타내는 X-선 회절 패턴이 변화되었지만 이러한 결과가 Co(II)-이온교환된 상의 결정구조 자체의 변화라기 보다는 층간 간격의 확장으로 인해 단

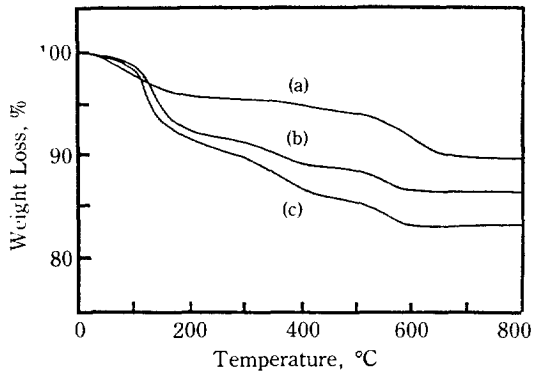


Fig. 4. Thermogravimetric curves of α -ZrP and Co(II) α -ZrPs.

(a) α -ZrP; (b) 28% Co(II) α -ZrP; (c) 48% Co(II) α -ZrP. Heating rate: 5 °C/min under N_2 atmosphere.

사결정계의 단위격자에서 lattice parameter의 값이 변하였기 때문에 나타난 것으로 생각된다.

3-2. 층간내의 Co(II) 이온

착체형성을 확인하기 위하여 열중량분석으로 α -ZrP와 Co(II) α -ZrP들을 비교하였다. 이 시료들의 온도 상승에 따른 탈수량을 분석하고 격자내의 물분자를 정량하기 위해 열중량분석 곡선을 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4(a)에서 결정성 α -ZrP의 열중량분석 곡선은 2개의 변곡점을 갖는데 상온에서 240°C까지의 온도범위에서 α -ZrP의 화학식당 1몰의 물분자(화학식량당 6%의 무게감소)의 탈수가 관찰되었으며, 500-650°C의 온도에서 또 1분자의 물이 탈수되는 것을 관찰하였다. 전자의 탈수과정은 α -ZrP의 격자내에 존재하는 1분자의 물을 나타내며, 후자의 탈수는 포스페이트 그룹의 축합과정, 즉 α -ZrP가 ZrP_2O_7 (pyrozirconium phosphate)으로의 상전이과정으로 해석된다[15]. Segawa 등[15]에 따르면 α -ZrP의 온도증가에 따른 탈수 과정을 다음과 같이 두 단계로 분류하였다. 첫 단계는 80-230°C의 구간에서 α -ZrP 내의 1분자의 결정수가 탈수되어 무수의 α -ZrP으로 전환되는 가역과정으로 이는 다시 상온에서 monohydrate의 α -ZrP으로 복귀되며, 두번째 단계는 400°C에서 630°C로 상승됨에 따라 α -ZrP의 내부 $[HPO_4]$ 그룹으로부터 물분자가 축합에 의해 탈수되어 무정형 ZrP_2O_7 으로의 상전이가 진행되는 비가역 과정으로 설명하였다.

한편, Co(II) α -ZrP는 Fig. 4의 (b), (c)에 나타난 바와 같이 3개의 변곡점을 가지며, Co(II)의 이온

교환도에 따라 각각 다른 기울기를 나타내는데 이온교환도가 보다 높은 48%의 Fig. 4(c)가 28%의 Fig. 4(b)에 비해 더 큰 기울기를 나타내었다. 기울기가 이와 같이 다르게 나타난 것은 α -ZrP의 층간내에 Co(II) 이온이 이온교환되었음을 입증하는 또 다른 증거이며, 층간격자내 Co(II)의 농도에 비례함을 보여주고 있다. 즉 곡선의 기울기가 클수록 더 많은 Co(II)가 이온교환되었음을 의미한다.

Allulli 등[16]은 결정성 α -ZrP의 Na 이온 중 반수의 이온이 교환된 형태인 $ZrHNa(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ 에 Co(II)를 이온교환시킨 경우에 이온교환 가능한 모든 자리에 Co(II)가 이온교환된 $ZrCo(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 상을 얻었다고 하였으며, Clearfield 등[17]은 결정성 α -ZrP에 대한 전이금속 첫번째 주기의 2가 양이온의 교환시에 $ZrM(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Cu, Mn, Co, Ni, Zn$)의 상이 생성됨을 보고하였다. 이들의 결과와 α -ZrP에서의 열중량 분석결과를 토대로 Co(II) α -ZrP들의 열중량분석 곡선을 조사하면, 상온에서 240°C까지의 첫번째 변곡점에서는 X-선 회절분석에서도 제시된 Co(II)가 이온교환된 상에서 Co(II) 이온당 3분자의 물과 α -ZrP 상에서 1분자의 물이 탈수되어 나타나며, 240-420°C에서의 두번째 변곡점은 Co(II)가 이온교환된 상에서 Co(II) 이온당 1분자의 물이 탈수되어 나타나고, 또한 420-600°C의 세번째 변곡점은 α -ZrP에서처럼 ZrP_2O_7 으로의 상전이 결과에 기인하여 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 본 연구에서 Co(II)가 부분적으로 이온교환되어 생성된 상은 X-선 회절분석 및 열중량분석 결과로부터 앞의 두 연구결과와 동일한 $ZrCo(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 임을 확인할 수 있었다.

α -ZrP에 이온교환된 Co(II)의 산화상태 및 착체형성을 관찰하기 위해 28%와 65%의 Co(II) 이온이 각각 이온교환된 Co(II) α -ZrP의 $Co(2p_{1/2})$ 과 $Co(2p_{3/2})$ 레벨의 XPS 스펙트라를 Fig. 5에 제시하였다. 두 스펙트럼에서 $Co(2p_{1/2})$ 일차피크의 결합에너지는 (a)에서 782.0 eV, (b)에서 781.6 eV, 그리고 $Co(2p_{3/2})$ 의 일차피크는 (a)에서 797.6 eV, (b)에서 797.3 eV에 위치하고 있다. 또한 $Co(2p_{3/2})$ 의 satellite 피크가 일차피크보다 각각 4.9 eV 더 증가한 위치에서, 그리고 $Co(2p_{1/2})$ 의 satellite 피크는 이것의 일차 피크에 비해 5.7 eV 증가한 위치에서 각각 관찰되었으며, $Co(2p_{1/2})$ 의 satellite 피크와 일차피크의 높이비는 (a)의 경우 0.57, (b)의 경우 0.62로 계산되었다. 코발트 화합물의 XPS 스펙트럼은 Co 2p 일차피크들의 결합에너지만으로는 2가와 3가 코발트 이온의 화학

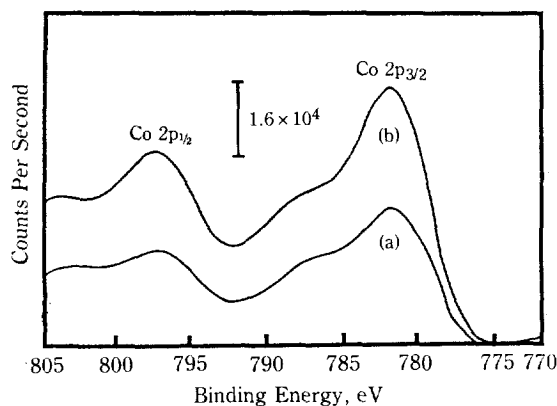


Fig. 5. X-ray photoelectron spectra of Co $2p_{1/2}$ and Co $2p_{3/2}$ level.

(a) 28% Co(II) α -ZrP; (b) 65% Co(II) α -ZrP.

적 상태의 식별이 곤란하며, 이러한 일차피크들간의 결합에너지 차, 그리고 부수되는 satellite 피크의 위치 및 형태 등이 착체 형성 후의 코발트 이온의 상태를 판단하는 기준으로 사용될 수 있다[18]. 일반적으로 Co(III) 이온은 반자성의 바닥상태, 즉 정팔면체 low spin 상태로 존재하는데, d^6 전자를 갖는 low spin Co(III) 화합물의 대부분은 Co($2p_{3/2}$)의 피크가 Co(II)에 비해 그 폭이 감소되며, satellite 피크의 형태가 크게 쇠퇴한다. 한편 Co(II) 이온은 비공유 최외각 전자들의 존재로 인해 2p 전자들의 multiplet splitting에 의한 Co 2p의 XPS 라인들의 분리가 Co(III)에 비해 더 크게 나타나는 것이 그 특징이다. Fig. 5에 제시된 두 스펙트럼에서 Co($2p_{3/2}$)의 satellite 피크는 문헌[18]에 나타난 low spin Co(III) 화합물의 satellite 피크보다 현저하게 나타나므로 α -ZrP에 이온교환된 코발트는 2가의 산화상태로 존재함을 알 수 있다. 한편, Lunsford 등[18]은 Co(II)-Y 제올라이트에 관한 Co 2p 라인들의 XPS 스펙트럼 결과로 782.0 eV와 798.0 eV에서 각각 Co($2p_{3/2}$), Co($2p_{1/2}$)의 일차피크가 구성되며, 이들의 satellite 피크는 각각 5.0 eV씩 증가한 위치에서 관찰됨을 보였다. 이들은 Co(II)의 XPS 결과로부터 Co(II) 이온이 Y형 제올라이트의 supercage 내의 격자산소와 배위되어 high spin 상태로 안정하게 존재함을 밝힌 바 있다. 본 연구의 Co 2p 라인들의 결합에너지 및 그 차이는 2가의 코발트염과 Co(II)-이온교환된 제올라이트에서 관찰된 high spin Co(II)의 값들과 잘 일치하고 있으며, 또한 Fig. 5에서 나타난 satellite 피크의 형태와 Co 2p 일차피크들의 결합에너지 및 그 차이는 Lunsford 등

의 결과와 유사하였다. 따라서 이상의 XPS 결과로부터 α -ZrP에 Co(II)가 이온교환된 상은 α -ZrP의 층간구조 내에 Co(II) 이온이 산화수의 변화없이 안정한 high spin 상태로 자리잡고 있음을 예측할 수 있으며, 또한 이러한 상태는 주변의 이용가능한 리간드, 즉 수화된 물과 격자산소에 기인한다고 생각된다.

분석한 결정성 α -ZrP의 적외선 스펙트럼을 문헌[19]을 참고로 각 적외선 밴드를 지정하여 Table 1에 도표화하였다. 1500-4000 cm^{-1} 영역에서는 산성의 포스페이트 그룹 P-OH 및 α -ZrP 내의 물분자의 H-OH 결합으로부터 4개의 O-H stretching 밴드가 물의 bending 밴드와 함께 관찰되었다. 3150 cm^{-1} 와 3320 cm^{-1} 의 피크는 수소결합을 하고 있는 물분자의 O-H stretching 밴드이며, 3510 cm^{-1} 와 3590 cm^{-1} 의 피크는 포스페이트 그룹의 O-H stretching 밴드, 그리고 1620 cm^{-1} 의 피크는 물분자의 bending 밴드로 지정된다. 그 중에 P-OH의 O-H stretching 밴드가 3510 cm^{-1} 와 3590 cm^{-1} 의 두 지점에서 나타난 것을 Clear-field 등은 α -ZrP 내에 산성이 다른 2개의 [HPO_4] 그룹이 존재하기 때문으로 설명하고 있다[19]. 1250 cm^{-1} 에서의 피크는 P-OH 그룹의 in plane deformation 밴드로서, 이온교환시 α -ZrP에서 [HPO_4] 그룹의 존재를 확인할 수 있는 밴드로 지정된다. 그리고 950-1180 cm^{-1} 영역에서는 PO_3 가 주는 4개의 대칭 및 비대칭 stretching 밴드가 관찰되었다.

Co(II)의 이온교환에 따른 O-H 밴드 및 구조와 관련된 진동방식 등의 변화를 관찰하기 위해 800-4000 cm^{-1} 의 적외선영역에서의 적외선 스펙트럼을 얻었으

Table 1. Band assignments in the IR spectrum of α -ZrP

Band (cm^{-1})	Intensity ^a	Assignment
3590	M, shp	ν_{OH}
3510	W, shp	ν_{OH}
3300-3350	W, sh	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
3150	M, b	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
1620	M	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1250	M, shp	$\delta_{\text{P-OH}}$
1120	S, sh	$\nu_{\text{PO}_3}^{\text{as}}$
1075	S, b	$\nu_{\text{PO}_3}^{\text{as}}$
1045	VS, b	$\nu_{\text{PO}_3}^{\text{as}}$
965	S	$\nu_{\text{P-O}}^{\text{s}}$

^a Symbols: S = strong, M = medium, W = weak, b = broad, shp = sharp, sh = shoulder

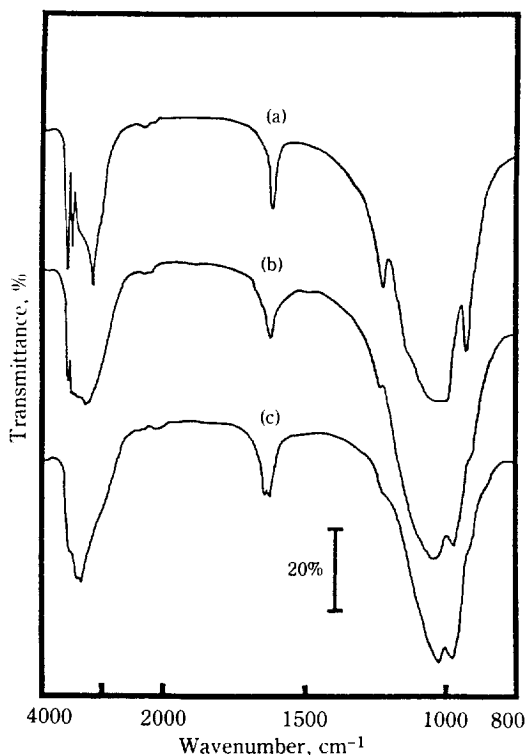


Fig. 6. IR spectra of α -ZrP and Co(II) α -ZrPs.

(a) α -ZrP; (b) 28% Co(II) α -ZrP; (c) 65% Co(II) α -ZrP.

며, α -ZrP의 스펙트럼과 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 1620 cm^{-1} 의 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 밴드는 α -ZrP에서는 예리하게 나타나던 피크가 28%의 Co(II) 이온교환시에 폭 넓은 피크로 변화되었으며, 65%의 이온교환시에는 2개의 피크가 분리되어 나타났다. 이 두 개의 피크 중에 1620 cm^{-1} 에서의 피크는 Table 1에 나타난 것처럼 α -ZrP 상의 층간에 형성되는 제올라이트형 cavity 내의 물분자에 의한 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 밴드이며, 1630 cm^{-1} 의 피크는 Co(II)에 배위된 물분자에 의한 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 밴드로 판단된다. 한편, 프로톤을 함유하고 있는 3590 cm^{-1} 의 $\nu(\text{OH})$ 밴드는 Co(II)가 이온교환됨에 따라 그 강도가 점차 감소되는 경향을 보였는데 이것은 P-OH 그룹의 농도감소에 기인한 것이며, 또한 1250 cm^{-1} 에서의 $\delta(\text{P-OH})$ 밴드는 Co(II)가 이온교환됨에 따라 강도가 점차 감소하여 65%의 Co(II) 이온교환시에는 거의 shoulder 형태의 피크로 남게 되는데, 이것도 역시 Co(II)의 이온교환으로 α -ZrP의 P-OH 그룹의 농도가 감소하여 그에 따라 이 밴드의 강도도 감소한 것으로 생각된다. 그리고 $\nu(\text{P-O})$ 밴드를 나타내는 965 cm^{-1}

의 피크는 28%의 Co(II) 이온교환시에 강도가 감소하고 995 cm^{-1} 의 새로운 피크가 생성되었으며, 65%의 Co(II) 이온교환시에는 이러한 경향이 더욱 두드러져 965 cm^{-1} 의 피크는 그 강도가 크게 감소하고 995 cm^{-1} 피크의 강도는 더 크게 증가하였다. Co(II) α -ZrP에서 나타난 995 cm^{-1} 의 피크는 아마도 프로톤 대신에 Co(II)와 결합한 P-O의 stretching 밴드로 판단된다. 이상의 적외선 분석의 결과로부터 α -ZrP에 Co(II)가 부분적으로 이온교환되어 Co(II)가 이온교환된 상과 기존의 α -ZrP 상이 서로 공존하여 이 두 상의 적외선 스펙트럼이 혼재하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 이러한 결과는 Co(II)가 α -ZrP의 구조내에 이온교환되고 물이 Co(II)에 배위되었음을 의미하는 것이며, 아울러 이러한 물분자의 배위가 X-선 회절분석에서 나타

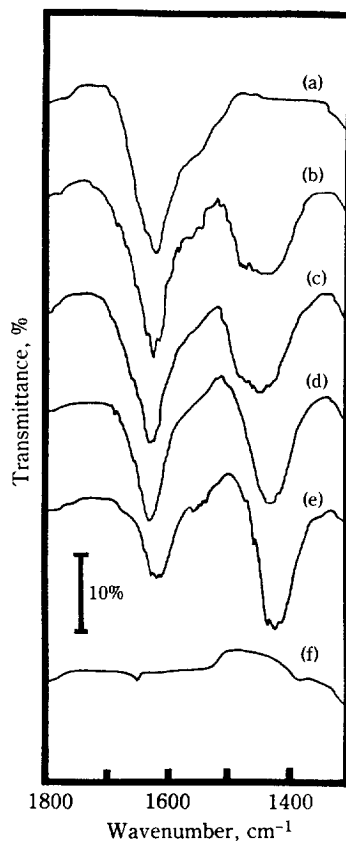


Fig. 7. IR spectra of 28% Co(II) α -ZrP.

(a) after evacuation for 2 min at 25°C ; (b) after addition of 50 Torr of NH_3 for 1 hr at 25°C ; (c) after evacuation for 15 min at 25°C ; (d) after evacuation for 1 hr at 110°C ; (e) after evacuation for 1 hr at 250°C ; (f) after evacuation for 1 hr at 400°C .

난 층간 간격의 확장에 큰 영향을 끼친 것으로 생각된다.

암모니아 기체에 의한 Co(II)에 배위되어 있는 물의 리간드 치환효과를 관찰하기 위해 in-situ cell을 사용하여 적외선분광 분석을 수행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 상온에서 2분간 진공하에서 탈기 처리한 경우의 스펙트럼이며, 여기에 50 Torr의 암모니아를 흡착시킨 경우의 스펙트럼을 Fig. 7(b)에 나타내었는데 암모니아 흡착의 결과로 1420 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} 에서 $\delta(\text{NH}_3)$ 의 넓은 흡착밴드가 관찰되었다. 이 피크는 110°C 와 250°C 로 온도를 증가시키면서 진공 탈기시켰을 때 그 폭이 감소하고 강도는 증가하였으며, 상대적으로 1620 cm^{-1} 의 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 밴드는 그 강도가 점차 감소하였다. 이러한 결과는 Co(II) α -ZrP 표면에 흡착된 암모니아가 Co(II)에 배위된 물을 리간드 치환시켜 일어난 결과로 생각되었다. 그러나 400°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켰을 경우 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 와 $\delta(\text{NH}_3)$ 의 밴드가 함께 소멸되었는데 그것은 이 온도에서 배위된 물과 암모니아가 모두 탈기되기 때문이다. 이와 유사한 실험이 탈수된 Cu(II)-이온교환된 α -ZrP의 Cu(II)-암모니아 착체에 대해서 제시된 바 있으나 [20], 그 경우는 수화된 물이 탈수된 상태에서 리간드 치환 대신에 암모니아의 ligation에 의한 착체형성을 관찰한 것이다. 이러한 α -ZrP에 이온교환된 Co(II) 수화물에 대한 암모니아 리간드 치환효과의 관찰은 Co(II) 착체가 그 자신의 리간드를 쉽게 또 다른 극성의 리간드에 의해 치환될 수 있음을 입증한 것으로 이와 같은 리간드 치환 특성을 이용한 반응에의 응용 가능성이 기대된다.

4. 결 론

합성한 결정성 α -ZrP에 전이금속으로 Co(II) 이온을 주입하였고, 주입된 Co(II) 이온이 격자 산소 및 리간드인 H_2O 에 의해 안정된 착화합물을 형성하고 있음을 밝혔다.

1. Co(II) 이온은 프로톤과 이온교환되어 α -ZrP 내의 이온교환 자리인 이른바 제올라이트형 cavity 속에 도입되어 새로운 $\text{ZrCo}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 상을 형성하고, 지르코늄 포스페이트에 전이금속인 코발트를 이온교환법에 의해 주입하였다.

2. Co(II) 이온이 이온교환됨에 따라 α -ZrP의 층간 간격을 7.54 \AA 에서 9.68 \AA 으로 확장시켰으며, Co(II)에 4배위의 물분자가 배위된 상태로 α -ZrP의 결정구조가 제공하는 양이온 자리를 중심으로 한 제올라

이트형 cavity 속에 안정한 형태로 존재함을 밝혔다.

3. 전이금속 착화합물로서 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 이온을 α -ZrP의 구조내에 도입함으로써 층상축매의 층간에 활성물질을 고정화시킬 수 있었다.

4. 층간에 존재하는 코발트 전이금속 착화합물의 리간드인 물이 암모니아로 치환됨을 관찰한 바, 리간드 교환의 특성이 있음을 보았다.

REFERENCES

1. Grubbs, R.H.: *Chemtech.*, Aug., 512 (1977).
2. Howe, R.F. and Lunsford, J.H.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 1836 (1975).
3. Park, S.-E. and Lunsford, J.H.: *Inorg. Chem.*, **26**, 1994 (1987).
4. Pinnavaia, T.J. and Welty, P.K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3819 (1975).
5. Clearfield, A. and Stynes, J.A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964).
6. Ginestra, A.L., Patrono, P., Beraredelli, M.L., Galli, P., Ferragina, C., and Massucci, M.A.: *J. Catal.*, **103**, 346 (1987).
7. Thakur, D. and Clearfield, A.: *J. Catal.*, **69**, 230 (1981).
8. Cheung, H.-C. and Clearfield, A.: *J. Catal.*, **98**, 335 (1986).
9. Clearfield, A.: *J. Mol. Catal.*, **27**, 251 (1984).
10. Clearfield, A., Duax, W.L., Medina, A.S., Smith, G.D., and Thomas, J.R.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 3424 (1969).
11. Albertsson, J., Oskarsson, A., Tellgren, R., and Thomas, J.O.: *J. Phys. Chem.*, **81**, 1574 (1977).
12. Horsely, S.E. and Nowell, D.V.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 215 (1973).
13. Horsely, S.E. and Nowell, D.V.: *J. Colloid & Inter. Sci.*, **49**, 394 (1974).
14. Clearfield, A. and Smith, D.: *J. Phys. Chem.*, **8**, 431 (1969).
15. Segawa, K., Kurusa, Y., Nakajima, and Kinoshita, M.: *J. Catal.*, **94**, 491 (1985).
16. Allulli, S., Ferragina, C., Ginestra, A.L., Massucci, M.A., Tomassini, N., and Thomlinson, A.G.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2115 (1976).
17. Clearfield, A. and Kalnins, J.M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 849 (1976).
18. Lunsford, J.H., Hutta, P.J., Lin, M.J., and Windhorst, K.A.: *Inorg. Chem.*, **7**, 606 (1978).
19. Clearfield, A., Nancollas, G.H., and Blessing, R.H.: *Ion Exchange and Solvent Extraction*, chap. 1, 17 (1973).
20. Clearfield, A. and Quayle, L.R.: *Inorg. Chem.*, **21**, 4197 (1982).