



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월26일
 (11) 등록번호 10-1130282
 (24) 등록일자 2012년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 CO1F 7/00 (2006.01) CO1F 5/00 (2006.01)
 C22C 21/06 (2006.01) C22C 23/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0101779
 (22) 출원일자 2009년10월26일
 심사청구일자 2009년10월26일
 (65) 공개번호 10-2011-0045282
 (43) 공개일자 2011년05월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020010031281 A
 KR1020060066689 A
 KR100909220 B1
 W02008069610 A1

(73) 특허권자
이화여자대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
주식회사 단석산업
 경기도 시흥시 협력로 165 (정왕동)
 (72) 발명자
최진호
 서울특별시 강남구 압구정로 113, 27동 301호 (압구정동, 미성아파트)
박대환
 대전광역시 대덕구 비래서로10번길 21, 한신희플러스 아파트 105동 1007호 (비래동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이처영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이진홍

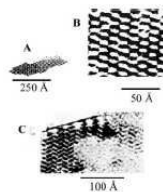
(54) 발명의 명칭 **층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 음이온성 화합물인 층상형 금속 수산화물을 열적 변형과 수화반응을 통해, 블록 및 터널이 결정학적 축으로 교차되어있는 채널 구조를 나타내며 물리화학적 안정성과 넓은 비표면적과 다공성을 가짐으로 인해, 열적 물성이 향상된 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 세피오사이트 화합물은 열안정제, 난연제, 흡착제, 필터, 스펀택스, 충전제, 촉매제, 탈색제 제조 등 다양한 분야에 적용가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장명욱

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강리 593-2 유강코
아루아파트 1차 104동 402호

임병길

인천광역시 부평구 부평북로 432, 주공미래타운2단
지 203동 1206호 (삼산동)

문민호

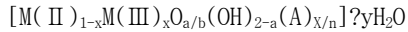
서울특별시 중랑구 면목로48길 36-7 (면목동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, 세피올라이트의 결정구조와 유사한 결정구조인 블록과 터널이 결정학상 축으로 교차하는 채널형 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물:

[화학식 1]



여기서, M(II)는 Mg²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 및 Zn²⁺로 구성된 군에서 선택되는 2가 금속 양이온을 나타내고;

M(III)은 Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, In³⁺, V³⁺ 및 Ti³⁺로 구성된 군에서 선택되는 3가 금속 양이온을 나타내고;

A는 수산화층과 공유결합되며, CO₃²⁻, NO₃³⁻, Cl⁻, OH⁻, O²⁻ 및 SO₄²⁻로 구성된 군에서 선택되는 음이온 화학종으로 n은 진하수이며;

x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고;

a는 0 초과 2 미만의 수이고;

b는 0 초과 a 미만의 수이고; 및

y는 0을 초과하는 양수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 층상형 금속 이중층 수산화물의 3 내지 4배의 비표면적을 가지는 것을 특징으로 하는 세피오사이트 화합물.

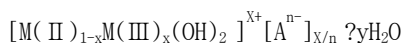
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 층상형 금속 이중층 수산화물보다 30 내지 40℃의 높은 온도에서 탈수산화 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 세피오사이트 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 층상형 금속 이중층 수산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 세피오사이트 화합물:

[화학식 2]



여기서, M(II)는 Mg²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 및 Zn²⁺로 구성된 군에서 선택되는 2가 금속 양이온을 나타내고;

M(III)은 Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, In³⁺, V³⁺ 및 Ti³⁺로 구성된 군에서 선택되는 3가 금속 양이온을 나타내고;

A는 CO₃²⁻, NO₃³⁻, Cl⁻, OH⁻, O²⁻ 및 SO₄²⁻로 구성된 군에서 선택되는 음이온 화학종으로서 n은 음이온의 진하수이며;

x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고; 및

y는 0을 초과하는 양수이다.

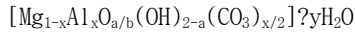
청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 세피오사이트 화합물:

[화학식 3]



여기서, x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고;

a는 0 초과 2 미만의 수이고;

b는 0 초과 a 미만의 수이고; 및

y는 0을 초과하는 양수이다.

청구항 7

다음의 단계를 포함하는, 제1항에 따른 세피오사이트 화합물의 제조방법:

(a) 마그네슘(Mg^{2+}), 칼슘(Ca^{2+}) 및 아연(Zn^{2+})으로 구성된 군에서 선택되는 군에서 선택되는 2가 금속염과 알루미늄(Al^{3+}) 또는 철(Fe^{3+})인 3가 금속염 함유 수용액에 수산화나트륨(NaOH) 또는 암모니아(NH_3)를 적가하여, 침전된 층상염 금속 이중층 수산화물 결정체를 제조하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 제조된 층상염 금속 이중층 수산화물 결정체를 수열 합성하여 층상형 금속 이중층 수산화물을 수득하는 단계;

(c) 상기 수득된 층상형 금속 이중층 수산화물을 265 내지 275 °C에서 열처리하여 부분적으로 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 수화반응시켜 채널 구조를 갖는 세피오사이트 화합물을 제조하는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 수화반응은 수분을 함유한 가스상 또는 수용성 용매에 상기 층상형 금속 이중층 수산화물을 담지하여 수화하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 음이온성 화합물인 층상형 금속 수산화물을 열적 변형과 수화반응을 통해, 블록 및 터널이 결정학적 축

[0001]

으로 교차되어있는 채널 구조를 나타내며 물리화학적 안정성과 넓은 비표면적과 다공성을 가짐으로 인해, 열적 물성이 향상된 세피올라이트의 결정구조 및 물리화학적 특성이 유사한 층상형 금속 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 층상형 금속 이중층 수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH)은 음이온성 점토 또는 하이드로탈사이트-유사 또는 부루사이트-유사 화합물으로써 뚜렷한 2차원의 층상형 구조를 갖는 화합물이다. 이러한 층상형 금속 이중층 수산화물은 일반적으로, $[M^{II+}_{1-x}M^{III+}_x(OH)_2][A^{m-}]_{x/mn}nH_2O$ 의 화학식으로 나타낼 수 있으며, 여기서 M^{II+} 는 금속 양이온을, A^{m-} 는 층간음이온을 나타낸다. 금속 이중층 수산화물은 음이온 교환 능력이 우수하고, 화학 조성이 다양하며, 팽윤성(swelling property)을 가지고, 생체친화적이고, 탄산염 음이온에 친화성이 있어, 생체모방 의공학재료, 음이온 교환제, 안정제, 흡수제, 스케빈저(scavenger), 촉매제(catalyst), 촉매 지지체, 전구체 등의 여러 분야에 적용이 가능하다.

[0003] 이러한 층상형 금속 이중층 수산화물은 천연적으로 존재할 뿐만 아니라, 인위적으로도 합성이 가능한 음이온성 화합물으로써, 합성 방법이나 외부적인 처리방법에 따라, 또는 열적 거동에 따라 탈수화반응, 탈수산화반응, 탈음이온화 반응 단계를 거치면서 상전이 변화를 일으키기도 한다. 이러한 층상형 금속 이중층 수산화물은 무기물로서 열에 강하고, 인체에 무해하며, 이중층 구조 사이에 염소를 포획하는 능력이 우수하여 고분자 수지 등의 열안정성과 난연성을 향상시킬 수 있다(대한민국등록특허 제10-0548645호, 제10-0527978호, 제10-0506123호, 제10-0370961호, 제10-0909220호 등). 하지만, 단순한 이온교환에 의한 염소포획작용으로, 고온에서 염소이온이 다시 빠져나오게 되어 염화수소 가스를 발생시킬 수도 있는 문제점이 있어, 좀 더 강한 염소 결합능을 가지는 우수한 열안정제의 성질을 가지는 물질의 개발이 필요하다.

[0004] 한편, 양이온성 자연계 화합물인 몬모틸로나이트로부터 형성되는 세피올라이트(sepiolite)는 $Si_{12}Mg_6O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ 의 화학식을 가지는 미세결정구조의 천연 점토이다. 일반적인 천연 점토와는 달리, 세피올라이트는 사슬형태의 채널 구조를 가지고 있으며, 이런 사슬격자(chain lattice)의 세피올라이트는 양이온 교환능력이 매우 낮다. 세피올라이트는 침상(needle-like) 형상, 높은 비표면적을 가지는 다공성 및 비팽윤성, 뛰어난 흡착 능력과 특이한 콜로이드 성질로 인해 다양한 응용이 가능하다고 알려져 있다.

[0005] 본 발명자들은, 음이온성 화합물인 층상형 금속 수산화물을 열적 변형과 수화반응을 통해, 상기 세피올라이트가 가지는 블록 및 터널이 결정학적 축으로 교차되어있는 채널 구조를 나타내며 물리화학적 안정성과 넓은 비표면적 및 다공성을 가짐으로 인해, 열적 물성이 향상된 층상형 금속 이중층 수산화물로부터 합성한 세피올라이트-유사 화합물을 제조함으로써, 본 발명을 완성하였고, 상기 화합물을 "세피오사이트"라고 명명하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 세피올라이트의 결정구조와 유사한 결정구조인 블록과 터널이 결정학상 축으로 교차하는 채널형 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 층상형 금속 수산화물 변이체 화합물인 세피오사이트 화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 상기 세피오사이트 화합물의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고, 세피올라이트의 결정구조와 유사한 결정구조인 블록과 터널이 결정학상 축으로 교차하는 채널형 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물을 제공한다:

[0009] [화학식 1]
 [0010] $[M(II)_{1-x}M(III)_xO_{a/b}(OH)_{2-a}(A)_{x/n}]_y \cdot yH_2O$
 [0011] 여기서, M(II)는 2가 금속 양이온을 나타내고; M(III)은 3가 금속 양이온을 나타내고; A는 수산화층과 공유결합된 음이온 화학종으로 n은 전하수이며; x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고; a는 0 초과 2 미만의 수이고; b는 0 초과 a 미만의 수이고; 및 y는 0을 초과하는 양수이다.

[0012] 본 발명은 또한, (a) 층상형 금속 이중층 수산화물을 265 내지 275 °C에서 열처리하여 부분적으로 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 수화반응시켜 채널 구조를 갖는 세피오사이트 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 상기 세피오사이트 화합물의 제조방법을 제공한다.

효과

[0013] 본 발명에 따른 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물은 세피올라이트의 블록 및 터널이 결정학적 축으로 교차되어 있는 채널형 결정구조와 유사한 결정구조를 가지며, 넓은 비표면적과 다공성으로 인해, 열적 물성이 향상되어, 세피올라이트 및 층상형 금속 이중층 수산화물의 응용 분야인 열안정제, 난연제, 흡착제, 필터, 스펀텍스, 충전제, 촉매제, 탈색제 제조 등 다양한 분야에 응용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고, 세피올라이트의 결정구조와 유사한 결정구조를 가지는 층상형 금속 이중층 수산화물 변이체 세피오사이트 화합물에 관한 것이다:

[0015] [화학식 1]

[0016] $[M(II)_{1-x}M(III)_xO_{a/b}(OH)_{2-a}(A)_{x/n}]_y \cdot yH_2O$

[0017] 여기서, M(II)는 2가 금속 양이온을 나타내고; M(III)은 3가 금속 양이온을 나타내고; A는 수산화층과 공유결합된 음이온 화학종으로 n은 전하수이며; x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고; a는 0 초과 2 미만의 수이고; b는 0 초과 a 미만의 수이고; 및 y는 0을 초과하는 양수이다.

[0018] 여기서, 상기 2가 금속 양이온은 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , 또는 Zn^{2+} 이고, 상기 3가 금속 양이온은 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , V^{3+} , 또는 Ti^{3+} 이며, 상기 음이온은 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , 또는 SO_4^{2-} 일 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 세피올라이트는 하기 화학식 4로 표시될 수 있으며,

[0020] [화학식 4]

[0021] $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ (세피올라이트)

[0022] 도 1의 A, B 및 C에 나타난 바와 같이(Eduardo Ruiz-Hitzky, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 86-91), 세피올라이트는 길게 신장된 형태의 결정형을 가지고, 길게 통하는 열린 채널의 결정구조를 가지는 마그네슘 규산염 광물 또는, 마그네슘 실리케이트 수화물로서, 중심부에 불연속적으로 형성된 팔면체의 마그네슘 원자 층에 두 개의 사면체 실리케이트 층이 산소원자로 연결되는 구조를 갖는다.

[0023] 이러한, 세피올라이트는 자연계상에 존재하는 몬모릴로나이트 (montmorillonite)로부터 열과 압력에 의한 화학적 변형에 의해 존재하는 것으로, 몬모릴로나이트는 하기 화학식 5 를 가지는 자연계 광물이다.

[0024] [화학식 5]

[0025] $(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}[OH]_2M^{+n}_{x/n}$ (몬모릴로나이트)

[0026] 여기서, 상기 M은 층간의 금속 이온으로, 층안의 Si, Al, Mg 등의 금속 이온에 비해 쉽게 양이온 화학종에 의해 치환될 수 있는 금속 양이온을 나타내며, 상기 x는 층간 금속 이온의 구성비로서 0.2 내지 0.7이고, 상기 n은

원자가이다. 상기 화학식에서 x가 0.2 내지 0.7 정도일 때 층간 양이온이 실제로 쉽게 치환될 수 있는 성질을 갖게 된다.

[0027] 이러한 몬모릴로나이트로부터 변형되어 합성된 세피올라이트는, 매우 높은 비표면적, 우수한 흡착능력 및 매우 뛰어난 탈색력(decolorizing), 결합력, 농밀화 (thickening) 능력을 지니고 있어, 충전재(고무, 안료, 페인트, 플라스틱), 건조제, 담체, 촉매, 석면대체 보강제, 건재(물탈, 타일), 내화물, 흡착제, 깔개흙, 충전재, 액체의 담체(Carrier), 흡유제, 청징제(탈색제), 보링니수제, 브레이크라이닝, 상하조습제 등에 이용가능하다.

[0028] 세피올라이트와 구조적 특징 및 물리화학적 물성이 유사한 본 발명의 세피오사이트 화합물 또한 넓은 비표면적과 다공성, 흡착능, 그에 따른 우수한 열적 물성에 따라 상기 세피올라이트가 응용가능한 분야에 적용가능할 것이다.

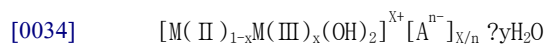
[0029] 본 발명에 있어서, 상기 세피오사이트 화합물의 2차원적 결정학적 구조상 블록과 터널이 교차하는 사슬형태의 특이한 채널형 구조를 가지는 것임을 특징으로 할 수 있다. 도 4에 나타난 바와 같이, 종래의 층상형 금속 이중층 수산화물 또는 부분적으로 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물의 경우는 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이, 층상형 구조를 나타내며, 수산화층에 중간에 끊어짐이 없다. 그러나, 본 발명에 따른 세피오사이트 화합물의 경우는, “블록과 터널이 결정학적 축으로 교차하는 채널형 구조”를 가지고 있다. 즉, 도 4의 (d)에 나타난 바와 같이, 수산화층 자체에 끊어짐이 생겨, 수산화층 가로축으로는 터널이 형성되고, 세로축으로는 블럭(수산화층) 터널(끊어진 공간)이 교차한다. 그리고, 이러한 구조를 결정학적 축인 a, b, c축에서 보면, 채널형 또는 사슬형태의 구조를 가진다. 종래의 층상형 금속 이중층 수산화물에 비해, 결정상의 구조가 변화하였으므로, 그에 따라 수반되는 물리화학적 특성도 세피올라이트의 특성과 유사한 것이다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 세피오사이트 화합물은 상기 층상형 금속 이중층 수산화물의 3 내지 4배의 비표면적을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 하기 실시예에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 세피오사이트 화합물은 종래의 층상형 금속 이중층 수산화물의 비표면적에 비해 약 3.5배의 큰 비표면적을 가지는 것으로 나타난다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 세피오사이트 화합물은 상기 층상형 금속 이중층 수산화물보다 30 내지 40℃의 향상된 열적물성을 가지는 것으로, 구체적으로, 도 7에 나타난 바와 같이, 층상형 금속 이중층 수산화물보다 약 30 내지 40℃의 높은 온도에서 탈수산화 반응이 일어나는 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 층상형 금속 이중층 수산화물은 결정 구조가 층상형이며, 특이한 층간 반응성을 나타낼 뿐만 아니라 음이온 교환능 (anion exchange capacity)이 있다. 이는 층상형 금속 이중층 수산화물의 수산화물 층이 양전하를 띠고 있어 이를 보상하기 위해 음이온이 층간에 존재하며, 이 층간 음이온은 다른 음이온 화학종으로 치환될 수 있기 때문이다. 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있다:

[0033] [화학식 2]



[0035] 여기서, M(II)는 2가 금속 양이온을 나타내고; M(III)은 3가 금속 양이온을 나타내고; A는 음이온 화학종으로서 n은 음이온의 전하수이며; x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고; 및 y는 0을 초과하는 양수이다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 세피올라이트 화합물은 층상형 금속 이중층 수산화물에서 유도된 변이체 화합물로서 격자구조면에서는 상이한 구조를 가지고 있지만, 층상형 금속 수산화물의 입도와 형상을 그대로 유지할 수도 있고, 변형될 수도 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 상기 2가 금속 양이온은 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 로 구성된 군에서 선택되고, 상기 3가 금속 양이온은 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , V^{3+} , 및 Ti^{3+} 로 구성된 군에서 선택되고, 상기 음이온은 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , 및 SO_4^{2-} 로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 2가 금속 양이온과 3가 금속 양이온의 비율을 2:1, 3:1 및 4:1 등으로 조절하여 층 전하가 조절된 형태의 층상형 금속 수산화물을 형성시킬 수 있다. 상기 2가 금속 양이온, 3가 금속 양이온, 및 상기 음이온은 상기 종류로 한정되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 층상형 금속 이중층 수산화물로서 공지된 것에 해당하는 것을 모두 포함할 수 있다.

[0038] 상기 층상형 금속 수산화물은, 제조과정에 있어서, i) 반응액의 온도, ii) 반응액의 농도, iii) 금속양이온간의 혼합 비율, iv) 세척수의 온도, v) 건조온도 등의 합성 요인으로부터 다양한 입도와 형상을 나타낼 수 있다.

- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 세피오사이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있다:
- [0040] [화학식 3]
- [0041] $[Mg_{1-x}Al_xO_{a/b}(OH)_{2-a}(CO_3)_{x/2}]?yH_2O$
- [0042] 여기서, x는 0.1 내지 0.5 미만의 수이고; a는 0 초과 2 미만의 수이고; b는 0 초과 a 미만의 수이고; 및 y는 0 을 초과하는 양수이다.
- [0043] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 층상형 금속 이중층 수산화물을 265 내지 275 °C에서 열처리하여 부분적으로 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 수화반응시켜 채널 구조를 갖는 세피오사이트 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 세피오사이트 화합물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 세피오사이트 화합물은 수산기 6개가 Mg^{2+} , Al^{3+} 를 둘러싸는 6배위(팔면체 구조)와 수산기 4개가 Mg^{2+} , Al^{3+} 를 둘러싸는 4배위(사면체 구조)가 혼재하는 구조를 가진다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 수화반응은 수분을 함유한 가스상 또는 수용성 용매에 상기 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 담지하여 수화하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서의 265 내지 275°C의 특이적인 열처리 온도 범위와 상기 (b)단계에서의 수화반응에 의해 채널형 구조가 생성되는 것이고, 이에 관한 열처리 시간 또는 수화반응 시키는 시간은 크게 제한이 없다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 도 2에 나타난 바와 같이, 층상형 금속 이중층 수산화물(a 단계)은 180°C까지 가열시켜 탈수화반응(b 단계)을 일으킨 다음, 270°C까지 열처리하여 부분적 탈수산화 반응(c 단계)을 일으킨다. 수산화물 층 내부의 OH기가 부분적인 탈수산화 반응을 일으키고 동시에 탄산음이온이 수산화물층과 공유결합이 형성되면서 층상형 금속 이중층 수산화물의 견고한 2차원 층상형 결정구조가 분해된다. 그 다음, 수화반응, 예컨대, 물에 분산시키면, 수화반응이 일어나면서(d 단계) 채널형으로 결정구조가 재배열화되면서 세피오사이트가 형성되고, 여기서 180°C로 가열하면, 세피오사이트의 탈수화가 일어나고(e 단계), 580°C로 열처리할 경우 탈탄산화반응(f 단계)이 일어난다.
- [0048] 상기 반응과정 중에서, 예컨대, 층상형 금속 이중층 수산화물 중에서 하이드로탈사이트는 260°C에서 부분 탈수산화 및 수화시킨 결정상을 메타하이드로탈사이트라고 하는데, 상온에서 물 또는 공기에 수화시키면, 탄산음이온의 공유결합과 수산화층 내의 금속은 6배위/4배위 혼재된 상태로 층상구조를 유지하지만, 90°C 이상의 물에서 수화시키면 공유결합된 탄산음이온과 4배위는 정전기적 인력과 6배위 형태인 층상형 구조의 전구체로 되돌아간다 (Fig. 5, TS. Stanimirova et al, *Journal of Materials Science*, 34, 1999, 4153). 하지만, 본 발명에 따른 세피오사이트 화합물의 경우, 90°C 이상의 물에서 수화시킬 경우에도, 원래의 층상형 금속 이중층 수산화물로 돌아가지 않고, 상온에서 제조한 세피오사이트 화합물의 구조를 유지한다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 층상형 금속 이중층 수산화물은 (a) 2가 금속염과 3가 금속염 함유 수용액에 염기 수용액을 적가하여, 침전된 층상염 금속 수산화물 결정체를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 층상염 금속 수산화물 결정체를 수열 합성하여 층상형 금속 수산화물을 제조하는 단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 상기 2가 금속염은 마그네슘염이고, 상기 3가 금속염은 알루미늄염인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 상기 방법에서, 2가 금속염과 3가 금속염 수용액을 염기 용액으로 적정하여 층상형 금속 이중층 수산화물을 상온에서 결정화 및 수열반응으로 합성하는 단계를 포함하는 경우, 상기 2가 금속은 마그네슘(Mg^{2+}), 칼슘(Ca^{2+}) 또는 아연(Zn^{2+})일 수 있고, 상기 3가 금속은 알루미늄(Al^{3+}), 또는 철(Fe^{3+})일 수 있고, 상기 염기 용액은 수산화나트륨(NaOH) 또는 암모니아(NH_3)일 수 있다. 침전이 형성되어 합성되는 층상형 금속 이중층 수산화물은 합성에서의 금속 이온의 농도, 금속 이온의 비율, 적정 속도, 총 반응 시간 등의 조건에 따라, 다양한 조성, 입형 및 입도를 지니는 입자로 얻어낼 수 있다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 수열합성법은 결정화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 고온 및 고압 환경에서 반응시

켜 결정성을 향상시키는 합성법으로 온도는 50 ~ 500℃, 압력은 대기압 이상의 환경에서 합성할 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명이 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0054] **실시예 1: 층상형 금속 이중층 수산화물 및 세피오사이트 화합물 제조**

[0055] **1-1. 층상형 금속 이중층 수산화물 제조**

[0056] Mg(NO₃)₂·6H₂O (0.4 M) 및 Al(NO₃)₃·9H₂O (0.2 M)을 증류수에 용해시키고, NaHCO₃ (0.2 M)이 용해된 NaOH 수용액으로 pH 9~10 값으로 적정하여 침전에 의해 형성된 층상형 금속 이중층 수산화물 결정체를 얻었다. 층상형 금속 이중층 수산화물 결정체를 100℃에서 16시간 동안 교반하고, 세척과정을 거쳐 미반응 염을 제거한 후, 동결건조하여 층상형 금속 이중층 수산화물을 얻었다.

[0057] **1-2. 세피오사이트 화합물 제조**

[0058] 상기 1-1에서 수득한 층상형 금속 이중층 수산화물을 열중량 분석기 (PerkinElmer Pyris Diamond)를 사용하여 270℃에서 8시간 동안 열처리하여 부분적으로 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 얻었다. 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물을 증류수에 분산시켜 7일간 교반하여 수화시키고, 동결건조하여 세피오사이트 화합물을 얻었다.

[0059] **비교예 1: 탈수화된 층상형 금속 수산화물 및 탈수화된 세피오사이트 제조**

[0060] 상기 실시예 1에서 제조한 층상형 금속 이중층 수산화물과 세피오사이트를 열중량 분석기(PerkinElmer Pyris Diamond)를 사용하여 10℃/분으로 180℃까지 승온하여 내부에 존재하는 수분을 탈수화시켜 탈수화된 층상형 금속 이중층 수산화물 및 탈수화된 세피오사이트를 제조하였다.

[0061] **실험예 1: 세피오사이트의 구조 분석**

[0062] **1-1. X선 회절 분석**

[0063] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 화합물의 결정 구조를 확인하기 위하여, X 선 회절(Rigaku, D/Max 2200) 분석을 수행하였다. 그 결과 도 3에서 나타난 바와 같이, 층상형 금속 이중층 수산화물 및 탈수화된 층상형 금속 이중층 수산화물의 층간 간격은 7.58~7.60 Å으로 탄산음이온이 삽입되어 있는 전형적인 층상형 구조임을 확인하였고, 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물은 층상 격자가 분해된 무정형 구조가 되었다. 세피오사이트는 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물의 수화반응으로 인해 층간 간격이 6.91 Å으로 일정한 구조로 재배열화 되었음을 알 수 있다. 탈수화된 세피오사이트의 층간 간격은 6.72 Å으로 탈수화반응 이후에도 결정수 크기만큼의 층간 거리가 감소되지 않으므로, 세피오사이트는 팽창 작용이 일어나지 않음을 확인하였다. 또한, 90℃의 물에서 수화시켰을 경우에도, 원래의 LDH로 돌아가지 않고, 상온에서 제조한 세피오사이트 화합물과 동일한 XRD 패턴(도 3의 (f))을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0064] **1-2. 투과전자현미경 분석**

[0065] 상기 실시예 1에서 제조한 화합물의 형상 및 결정 구조를 미세하게 확인하기 위하여, 투과 전자 현미경(JEOL JEM-2100F) 분석을 수행하였다. 화합물의 내부구조는 각각의 화합물을 에폭시 수지에 고정하여 50 nm 두께로 절단하여 관찰하였다. 그 결과 도 4에 도시한 바와 같이, 상기 층상형 금속 이중층 수산화물은 육각 형상의 입자이며 (도 4(a)), 층간 간격 약 7.6Å으로 탄산음이온이 삽입되어 있는 층상형 구조임을 확인하였다 (도 4(b)). 이에 반해, 세피오사이트는 생선가시 문양의 갈라진 표면구조를 보이며 (도 4(c)), 층간 간격이 약 6.9 Å으로 더 이상 층상형이 아닌, 블록과 터널이 결정학적 축으로 교차하는 구조의 채널형 구조가 형성됨을 알 수

있다 (도 4(d)). 세피오사이트의 구조는 몬모릴로나이트 화합물에서 자연적으로 유도된 세피오라이트의 구조와 매우 유사함으로 판단된다.

[0066] 1-3. 적외선 스펙트럼 분석

[0067] 상기 세피오사이트의 채널 구조 형성 원인을 조사하기 위하여, 적외선 스펙트럼(JASCO FT/IR-6100) 분석을 수행하였다. 1360 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} 에서의 피크변화를 통해서, 부분적으로 탈수산화되어 있는 세피오사이트는, 정전기적 인력으로 층간에 삽입되어 있던 탄산음이온이 이좌배위로 층상에 공유결합 되어있음을 알 수 있다 (도 5).

[0068] 1-4. ^{27}Al 루미늄 매직앵글스피닝 핵자기공명 분석

[0069] 상기 세피오사이트의 채널 구조 형성 원인을 조사하기 위하여, ^{27}Al 루미늄 매직앵글스피닝 핵자기공명 분석(JASCO FT/IR-6100) 분석을 수행하였다. 300MHz 고체상 NMR 분광계 (Bruker)를 통해 측정하였으며, 표준 시료 Al_2O_3 를 사용하였고, 송신기 주파수는 104.21 MHz, 스피닝율은 15 kHz, 펄스 길이는 $2.3\mu\text{s}$ 인 원 펄스였다.

[0070] 그 결과, 도 6에 도시한 바와 같이, ^{27}Al 루미늄 MAS NMR 분석법을 사용하면 Mg-(OH)-Al으로 이루어진 층상 내의 Al^{3+} 를 둘러싼 주변 환경을 알 수 있는데, 층상형 금속 이중층 수산화물은 수산기 6개가 Al^{3+} 를 둘러싸는 6배위, 팔면체 구조를 형성하므로 5.3 ppm에서 피크가 나타났다 ((a) 및 (b)). 반면, 세피오사이트의 경우, 부분적 탈수산화로 인해 수산기 6개가 Al^{3+} 를 둘러싸는 6배위, 팔면체 구조와 수산기 4개가 Al^{3+} 를 둘러싸는 4배위, 사면체 구조가 혼재하므로, 5.3 ppm과 68 ppm에서 피크가 동시에 나타났다 ((c) 및 (d)).

[0071] 실험예 2: 세피오사이트의 특성 분석

[0072] 2-1. 비표면적 측정

[0073] 상기 실시예 1에서 제조한 층상형 금속 이중층 수산화물과 세피오사이트의 다공특성과 비표면적은 질소 흡착-탈착방법(ASAP 2000)과 BET식을 이용하여 측정하였다.

[0074] 그 결과 하기 표 1에 도시한 바와 같이, 층상형 금속 이중층 수산화물의 비표면적은 $34.21\text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 세피오사이트의 비표면적은 $128.25\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 열적 변형과 수화반응을 통해 형성된 채널 구조로 인해 약 3.5배 비표면적이 증가하였음을 알 수 있다.

표 1

	층상형 금속 이중층 수산화물	세피오사이트
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	34.21	128.25

[0076] 2-2. 열중량 분석 시험

[0077] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 화합물의 열적 물성을 확인하기 위하여 열중량 분석을 수행하였다. 열중량 분석기(PerkinElmer Pyris Diamond)를 사용하여 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온시키면서 온도변화에 따른 질량 변화를 관찰하였다.

[0078] 그 결과, 도 7에 도시한 바와 같이, 층상형 금속 이중층 수산화물 및 세피오사이트는 전형적인 탈수화반응, 탈수산화반응, 탈탄산이온화반응의 3 단계로 열분해 곡선이 이루어진다. 하지만, 세피오사이트는 탈수산화반응이 일어나는 온도 구간이 층상형 금속 수산화물보다 약 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 고온으로 상승되어 열적 물성이 증대됨을 확인되었다. 이는 채널 형태의 안정적인 격자층 구조로 인한 것이며, 세피오사이트가 다른 매체 물질에 첨가되었을 때,

그 물질의 열적 물성을 높이는데 유용할 것임을 확인하였다.

[0079] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은 세피올라이트의 채널형 결정 구조를 나타낸 투과전자현미경 이미지로, A와 B는 천연의 세피올라이트 화합물의 결정구조를 나타낸 것이며, C는 무수의 세피올라이트의 결정구조를 나타낸 사진이다.

[0081] 도 2는 층상형 금속 이중층 수산화물로부터 열적 변형과 수화과정을 거쳐 제조한 세피오사이트의 도식도이다 (a: 층상형 금속 이중층 수산화물, b: 탈수화된 층상형 금속 이중층 수산화물, c: 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물, d: 수화반응을 거쳐 제조된 세피오사이트, e: 탈수화된 세피오사이트, 및 f: 탈탄산화된 층상형 금속 이중층 수산화물).

[0082] 도 3은 세피오사이트의 X선 회절도이다 (a: 층상형 금속 이중층 수산화물, b: 탈수화된 층상형 금속 이중층 수산화물, c: 부분적 탈수산화된 층상형 금속 이중층 수산화물, d: 공기중에서 수화시켜 제조한 세피오사이트, e: 상온의 물에서 수화시켜 제조한 세피오사이트, f: 90℃의 물에서 수화시켜 제조한 세피오사이트, g: 탈수화된 세피오사이트)

[0083] 도 4는 세피오사이트의 투과전자현미경 이미지이다 (a: 층상형 금속 이중층 수산화물 표면구조, b: 층상형 금속 이중층 수산화물 내부구조, c: 세피오사이트 표면구조, 및 d: 세피오사이트 내부구조).

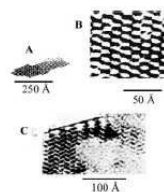
[0084] 도 5는 세피오사이트의 적외선 스펙트럼 분석 결과이다 (a: 층상형 금속 이중층 수산화물, b: 탈수화된 층상형 금속 이중층 수산화물, c: 세피오사이트, 및 d: 탈수화된 세피오사이트).

[0085] 도 6은 세피오사이트의 ²⁷알루미늄 매직앵글스피닝 핵자기공명 분석 결과이다 (a: 층상형 금속 수산화물, b: 탈수화된 층상형 금속 수산화물, c: 세피오사이트, 및 d: 탈수화된 세피오사이트).

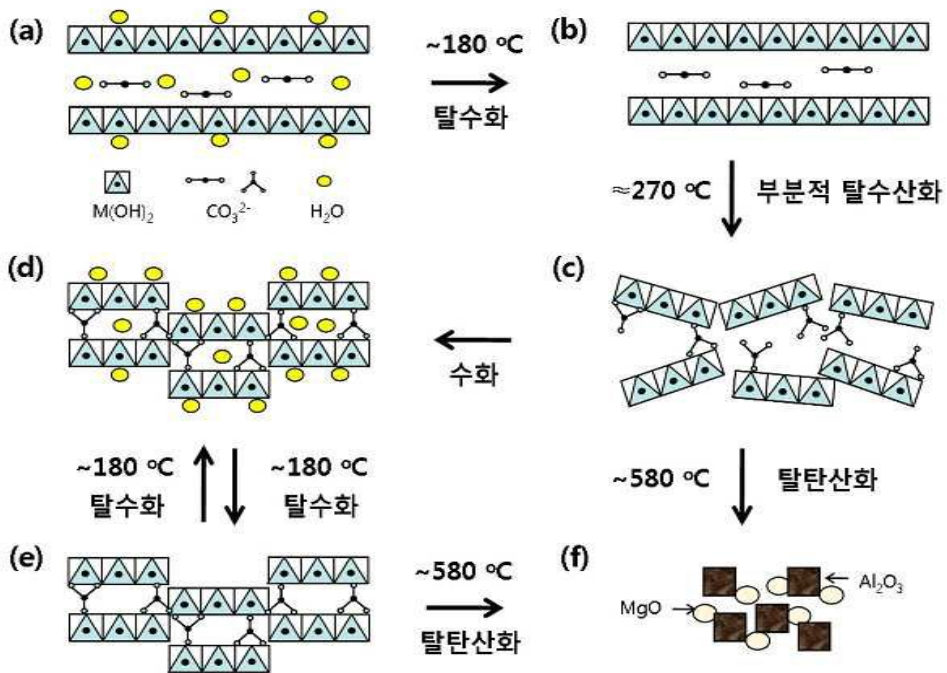
[0086] 도 7은 세피오사이트의 열중량 분석 결과이다 (a: 층상형 금속 이중층 수산화물, b: 탈수화된 층상형 금속 이중층 수산화물, c: 세피오사이트, 및 d: 탈수화된 세피오사이트).

도면

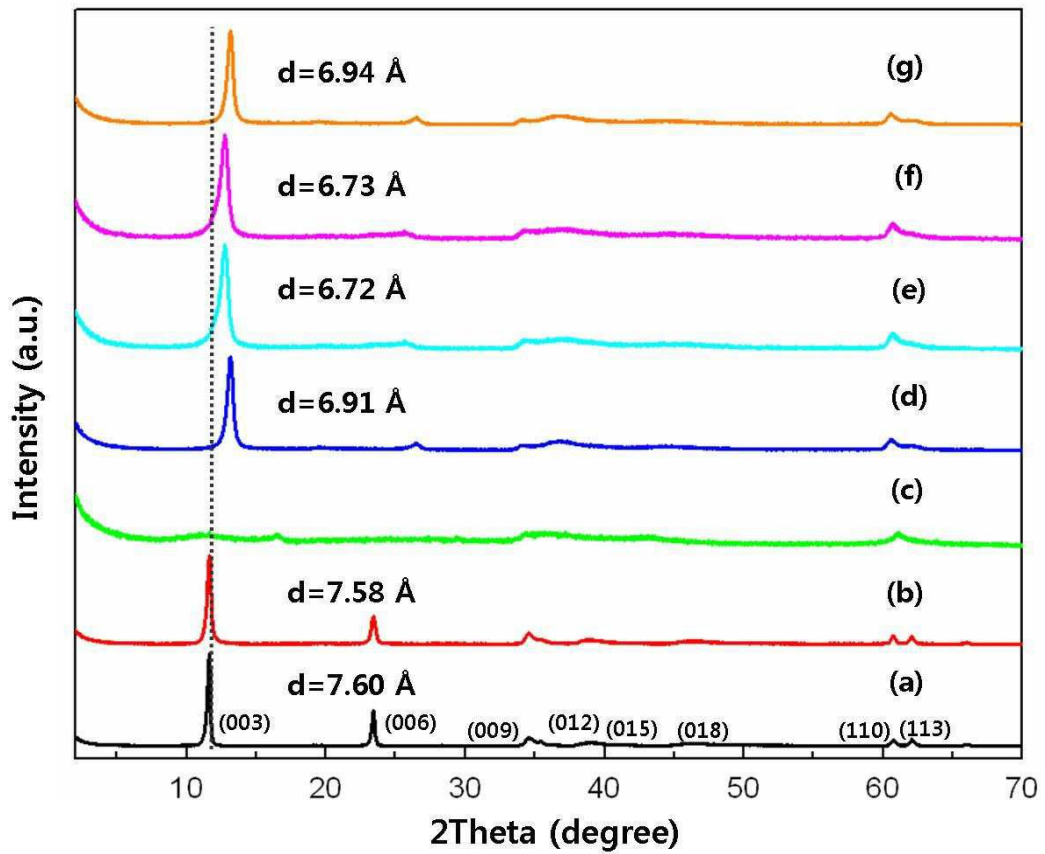
도면1



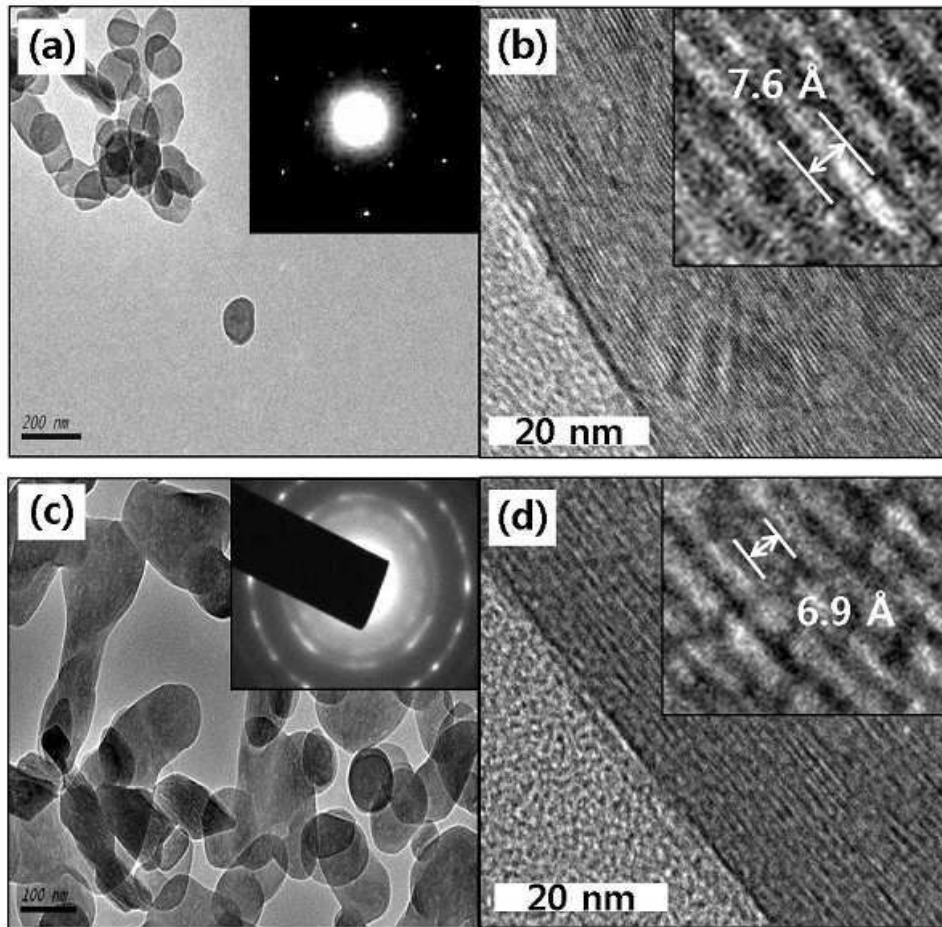
도면2



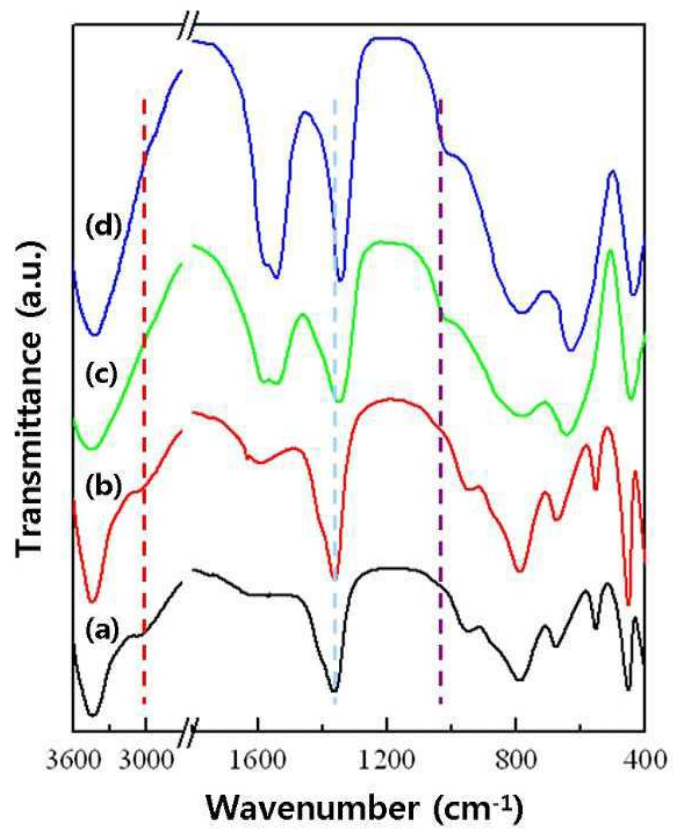
도면3



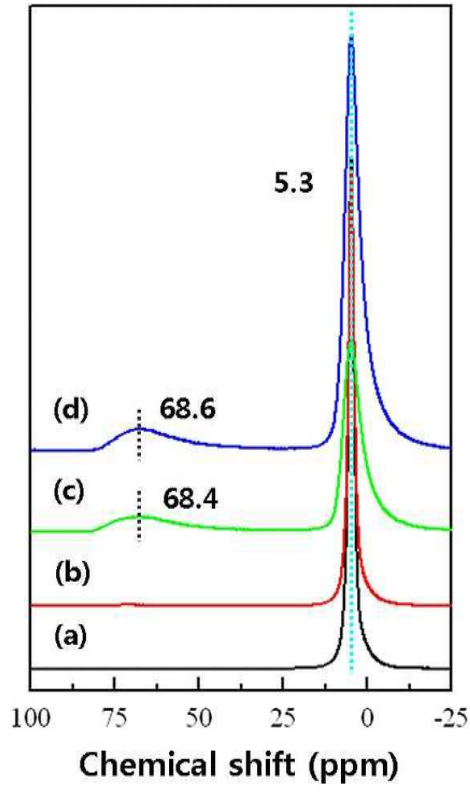
도면4



도면5



도면6



도면7

