집속 회전형 X-선원과 이차원 검출기를 이용한 광물의 실시간 상전이 연구

성동훈 · 이용문 · 이용재*

연세대학교 이과대학 지구시스템과학과

In-situ Phase Transition Study of Minerals using Micro-focusing Rotating-anode X-ray and 2-Dimensional Area Detector

Donghoon Seoung, Yongmoon Lee and Yongjae Lee*

Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul, Korea

The increased brightness and focused X-ray beams now available from laboratory X-ray sources facilitates a variety of powder diffraction experiments not practical using conventional in-house sources. Furthermore, the increased availability of 2-dimensional area detectors, along with implementation of improved software and customized sample environmental cells, makes possible new classes of in-situ and time-resolved diffraction experiments. These include phase transitions under variable pressure- and temperature conditions and ion-exchange reactions. Examples of in-situ and time-resolved studies which are presented here include: (1) time-resolved data to evaluate the kinetics and mechanism of ion exchange in mineral natrolite; (2) in-situ dehydration and thermal expansion behaviors of ion-exchanged natrolite; and (3) observations of the phases forming under controlled hydrostatic pressure conditions in ion-exchanged natrolite. Both the quantity and quality of the in-situ diffraction data are such to allow evaluation of the reaction pathway and Rietveld analysis on selected dataset. These laboratory-based in-situ studies will increase the predictability of the follow-up experiments at more specialized beamlines at the synchrotron.

Key words : in-situ, X-ray diffraction, phase transition, natrolite, sample environmental cell

최근 개발된 상용 X-선원들은 기존 선원들에 비하여 비약적으로 증가된 휘도와 집속율을 보임으로써 다양한 형태의 연구실 규모의 분말회절 분석을 가능하게 하고 있다. 더욱이, 개선된 소프트웨어 및 시료환경 장치와 더불어 2차원 검출기의 성능향상은 다양한 온도, 압력하에서의 상전이 현상 및 이온교환 반응과 같은 새로운 형태의 실시간 및 시간분해 회절실험을 가능하게 하고 있다. 본 논문에서는 (1) 나트로라이트의 이온교환 특성에 관한 실시간 측정, (2) 이온교환된 나트로라이트의 탈수 및 열팽창 특성에 관한 실시간 측정, (3) 이온교환된 나트로라이트의 정수압(靜水壓) 하에서의 상전이 현상의 관찰 등의 내용을 소개하고자 한다. 측정된 회절자료의 양과 품질은 각 반응의 진행경로를 확인할 수 있게 하고 선택된 자료의 리트벨트 분석을 통해 구조해석까지 가능케 한다. 이와 같은 형태의 개별 연구실 기반 실시간 회절분석 연구는 추후 연관되어 수행될 방사광가속기를 이용한 보다 특화된 실험에 대한 사전 예측성을 더욱 증가시킬 것으로 사료된다.

주요어 : 실시간 X-선 회절, 상전이, 나트로라이트, 시료환경 장치

1. 서 론

지난 수 십 년 동안 X-선 회절기법은 전자가속장치를 이용한 방사광 연구시설과 음극선원으로 구성된 개별 연구실 단위 모두에서 비약적인 발전을 이루어 왔

다(Coppens, 1992). 일반적으로 방사광 선원은 진공 음극선관 X-선원에 비하여 10^4 - 10^{12} 배에 달하는 높은 휘도(Brightness = $\text{photons}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{mm}^{-2} \text{mrad}^{-2} 0.1\% \text{bandwidth}^{-1}$)를 갖고 분산도가 낮아(Vertical divergence of ~ 0.01 degree) 결정학적 연구의 정밀성과 정

*Corresponding author: YongjaeLee@yonsei.ac.kr

확성을 향상시키며 진공 음극선관 X선 선원을 사용하여 수행하기 힘들었던 다양한 극한 환경하에서의 극미 소량의 시료에 대한 실시간 회절실험을 가능케 한다 (Artioli *et al.*, 1996; Christensen *et al.*, 1995; Christensen *et al.*, 1998; Finger, 1989; Harford and Squire, 1997; Parise *et al.*, 2000). 국내에서도 포항 방사광가속기연구소가 1995년부터 8기의 빔라인을 시작으로 이용자 지원사업을 운영해 왔으며, 2011년 빔라인 성능개선사업이 마무리됨에 따라 저장링의 특성 향상과 함께 보다 많은 수의 삽입장치(Insertion device beamlines) 빔라인을 이용한 진보된 물질과학 실험이 가능해졌다. 이러한 거대연구시설의 보다 효율적인 활용을 위해서는 제안된 실험의 예측성을 높이는 것이 중요하며, 이를 위해 개별 실험실 단위의 음극선 X선 회절장치를 이용한 사전실험을 수행하는 것이 효과적인 방법 중 하나가 된다.

광물의 상전이에 대한 실시간 회절연구는 다양한 지표환경이나 지구 내부의 온도 및 압력 조건을 모사할 수 있는 시료환경 장치의 사용이 요구되며 따라서 불가피하게 시료의 양이나 측정할 수 있는 회절각도에 대한 제한이 수반된다(Artioli, 1997; Mao and Hemley, 1996). 고회도-고에너지-고집속의 방사광 선원을 사용할 경우 이러한 제약을 쉽게 극복할 수 있으나, 음극선관이 장착된 개별 실험실 단위의 X선 회절장치를 이용하는 경우에는 광물상의 동정이나 기본적인 결정 구조 인자를 확인하는데 만족해야 하는 경우가 대부분이었다. 하지만 최근에는 음극선 X선 발생장치와 광검출장치, 그리고 검출기의 제작기술의 진보로 인해 개별 실험실 단위의 X선 회절기를 이용한 광물학적 연구의 범위가 확장되었으며, 독립적인 자료의 생산과 함께 거대연구시설을 활용한 실험에 대한 예측성을 증진시키는 역할을 충분히 담당할 수 있는 단계에 도달하였다.

본 논문에서는 집속 회전형 음극선 X선 발생장치(8×10^{10} photons/mm²/sec)와 다층 박막 X선 집속장치, 그리고 이차원 평면형 이미징 플레이트 검출기를 조합한 진보된 X선 회절기의 활용법을 소개하며, 적절한 시료환경 장치를 사용할 때 온도, 압력, 조성 변환을 변수로 한 시간분해 회절자료의 측정이 가능함을 보여 주고자 한다.

2. 실시간 X선 회절실험을 위한 장비 구성

일반적으로 X선 회절실험을 위한 장비의 구성은 다음과 같은 4부분으로 이루어 진다. 가장 기본이 되는

X선 발생장치와 회절된 X선을 측정할 검출기, 그리고 X선이 조사될 시료가 위치할 스테이지 및 시료환경장치, 마지막으로 검출된 회절자료를 분석 프로그램에 적합한 형태로 변환시켜줄 처리모듈 및 소프트웨어 등과 같다(Klug and Alexander, 1974). 각각의 구성체들은 실험의 목적, 시료의 형태등과 같은 실험자의 이용형태에 따라 다르게 구성될 수 있으며, 4부분의 구성 조합에 따라 각기 상이한 형태의 X선 회절기가 구성될 수 있다. 본 논문에서 다루고자 하는 회절실험의 형태는 실시간 및 시간분해 실험이므로, 빠른 시간 내에 넓은 2θ 범위에 대한 측정이 완료되어야 한다는 제약이 가해진다. 따라서, 일반적인 측정 시 사용되는 각도 분산형 섬광 검출기(Scintillation counter) 형태가 아닌 2차원 형태의 이미징 플레이트 검출기(Imaging plate)를 사용하게 되면 고정된 각도에서 수 분 이내의 짧은 측정 시간을 할애 함으로서 실시간 및 시간분해 실험을 위한 충분한 정보량과 신뢰도를 확보할 수 있게 된다(Norby, 1997). 하지만 2차원 이미징 플레이트 검출기는 전 범위의 회절패턴을 동시성을 가지고 짧은 노출 시간 내에 확보할 수 있다는 신속성의 장점이 있는 반면, 측정 가능한 최대 2θ 범위에는 한계가 주어진다. 시료와 검출기 사이의 거리, 그리고 분해능을 결정할 하나의 회절선 당 노출되는 검출기의 화소 수 등의 복합적인 부분을 고려했을 때 일반적으로 최대 측정 2θ 범위는 약 55도를 넘지 않게 된다. 따라서, 구조분석을 위해 요구되는 최소 d-spacing을 고려했을 때($<1 \text{ \AA}$) 가급적 짧은 파장의 X선원을 사용하여야 충분한 신뢰도를 담보할 자료를 획득할 수 있다. 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되는 Cu타겟 X선원의 파장 값($\lambda = \sim 1.5418 \text{ \AA}$)에 비교해 절반 정도를 파장을 발생시키는 Mo타겟 X선원($\lambda = \sim 0.7107 \text{ \AA}$)과 이미징 플레이트 검출기를 사용하여 약 55도의 2θ 영역에서 최대 약 20 Å에서 최소 약 0.74 Å의 d-spacing 자료를 획득할 수 있는 구성을 사용한다. 이때 조사될 X선은 2개의 X선 거울로 구성된 다층 박막 광학계를 거쳐 Mo-K β 선을 제거 후, 극소량 시료의 실시간 반응 실험의 측정에 적합한 약 200 μm의 크기로 집속된다. 이로부터 획득된 회절패턴은 미국 스탠포드 방사광 연구소(Stanford Synchrotron Radiation Lightsource)에서 자체 제작 후 본 연구실과 공동으로 기능향상 작업을 진행 중에 있는 WxDiff 프로그램을 이용하여 2차원적 회절 이미지를 1차원적 X선 회절 그래프로 변환하는 작업을 통해 다양한 분석 프로그램에 적합한 형태로 공급된다(Mannsfeld, 2009).

Fig. 1. In-situ diffraction setup at the Department of Earth System Sciences at Yonsei University. This setup utilizes micro-focusing rotating anode generator, multi-layer focusing optics, multi-purpose sample environmental cell, and 2D imaging plate detector.

2.1. 집속 회전형 음극 X선원과 광집속 장치

실시간 및 시간분해능 실험은 단 시간 내에 충분한 회절선 강도를 획득해야 하며 따라서 회도와 시간 분해능은 반비례 관계에 있다고 할 수 있다. 본 연구에 사용된 X-선 발생장치는 Rigaku사의 MicroMax-007HF로써 집속 회전형 음극선 방식이며 직경 70 μm 의 초점 크기와 9000RPM의 Mo 피조사체로 구성된다(2010a; 2010c). 이는 최대 1.2 KW (50 KV, 24 mA)의 전력으로 작동되며, 기본적으로 소량 시료의 회절 분석을 위한 고휘도 X-선 발생기로 설계된 제품이다. 이러한 구성은 고전력 하에서도 장시간 안정적으로 고휘도(8×10^{10} X-rays/mm² /sec)의 집속된 X-선을 발생시킬 수 있는 장점을 지니며, 전용 광학계인 다층 박막 집속장치, VariMax-Mo (X-선 2중 반사 광학계)와 결합되어 필터나 단색화장치 없이 입사된 Mo-K β 선의 강도를 약 1/1000 이하 수준으로 낮춤으로써 회도의 손실을 최소화하고 Mo-K β 선에 의한 회절강도를 오차수준 이하로 저감시킬 수 있다(2010b). 집속 회전형

Fig. 3. Schematics of the 2D imaging plate detector system. While one IP is in exposed to diffracted beam, the other is scanned and erased. (Figure courtesy of Rigaku Company).

음극 X선원과 다층박막 집속장치를 통해 약 200 μm 직경으로 집속된 X선원은 분산도 약 3.4 mR을 보이며 시료까지 X-선 시준기(Collimator)를 통해 정확히 유도된다. 시준기의 직경은 50 μm 직경에서 200 μm 직경까지 다양하게 이용할 수 있어, 시료크기에 알맞은 크기로 조사 X-선의 크기를 조절할 수 있다.

2.2. 2차원 평면 X선 검출기

본 연구에 사용된 2차원 검출기는 Rigaku사의 R-axis IV++이며, 2장의 300 mm $\times$ 300 mm 크기의 이미징 플레이트로 구성되어 있어서, 한 장의 이미징 플레이트가 X선에 노출될 시 나머지 한 장이 측정된 데이터의 스캔 및 삭제를 동시에 진행할 수 있게 디자인되어 있다(2010b). 측정된 데이터의 스캔은 3000 $\times$ 3000 화소로 디지털화되며, 한 픽셀이 가로와 세로가 각각 0.1 mm 크기로 구성되어있다. 두 장의 이미징 플레이트는 약 1~2 화소 오차 이내로 정렬되며, 미리 입력된 절차에 의해 두 장의 이미징 플레

Fig. 2. Schematics of the multi-layer focusing optics. X-ray beam is focused to ca. 200 micrometer in diameter with 1/1000 reduction in Mo-K β radiation (Figure courtesy of Rigaku Company).

Fig. 4. Figures of multi-purpose sample environmental cells. (a) The capillary reactor capable of in-situ heating and flow-through reaction, and (b) Diamond anvil cell, both mounted in the phi axis.

이트가 연속적으로 측정을 반복하기 때문에 수 분 단위의 시간 분해능 데이터를 획득 할 수 있어 실시간 회절실험을 위한 적합한 조건을 제공한다.

2.3. 시료환경장치

다층 박막 집속 광학계를 거친 입사 X-선은 수백 마이크로미터 크기로 집속되어 시준기를 거쳐 적합한 크기로 조절 되어 시료에 입사된다. 이와 같이 집속된 고휘도의 X-선원은 유리모세관을 이용한 일반 회절 실험과 함께 다양한 시료환경 장치를 이용한 실시간 회절실험을 가능하게 하며, 본 논문에 소개된 연구의 사례로 (1) 실시간 가스 흡착 및 이온 교환 실험, (2) 실시간 가열에 의한 탈수반응 실험, 그리고 (3) 다이아몬드 셀을 이용한 고압 실험이 있으며 분말 및 단결정을 이용한 실험이 모두 가능하다. (1)과 (2)의 실험을 위한 다목적 시료 환경장치는 360도 회전이 가능한 시료 장치 부착기 상단에 <Fig. 4-a>와 같이 장착된다(Parise *et al.*, 2000). 약 0.1 mm 에서 1 mm 직경의 유리 모세관 내부에 시료를 채운 후 회절기 중심에 초점이 맞추어져 있는 현미경을 이용하여 조사 X-선이 시료의 중심을 통과 할 수 있도록 정렬 한 후, 각 실험 조건에 맞게 가스 및 용액의 주입 그리고 가열코일을 이용한 가열 작업을 각각 실시간으로 진행 할 수 있게 구성되어 있다.

수백 마이크로미터 단위로 집속된 고휘도의 X-선원은 개별 실험실 단위에서는 어려웠던 다이아몬드 고압 발생기를 이용한 고압실험 (수 만 bar ~ 수 십만 bar) 을 가능하게 한다(Mao and Hemley, 1996). 압력 실험의 특성상 시료의 부피가 수 백 큐빅 마이크로미터 미만의 극미량 시료여야 하며, 1차 다이아몬드를 투과

하여 발생된 회절 패턴이 2차 다이아몬드를 투과하여 검출기에 검출되어야 하기 때문에 일반적으로 고휘도-고에너지의 집속 X-선을 발생시키는 방사광 시설에서만 가능한 상태였다. 본 연구에 사용된 X-선 회절장치는 다이아몬드 고압 발생기를 이용한 고압실험에 적용할 정도의 고휘도의 국소집적 X-선을 제공함으로써 압력을 변수로 한 실시간 회절실험을 가능하게 한다.

2.4. 데이터 처리 소프트웨어

2차원 평면 검출기를 통해 획득된 X-선 회절 패턴은 스캐너를 통해 디지털 이미지로 전환 후 파일로 저장된다. 각 화소에 회절 강도 정보를 담고 있는 벡터 이미지 파일은 이용자들이 분석에 사용할 1차원 형태의 회절강도 그래프로 전환되어야 한다. 본 연구에서는 스탠포드 가속기 연구소에서 제작하여 현재 공동으로 기능향상작업을 진행 중에 있는 WxDiff 프로그램을 이용하여 데이터를 전환하였다(Mannsfeld, 2009).

모든 2차원 X-선 검출기는 실질적인 시료의 측정 이전에 기기 수차 및 보정 값을 먼저 획득하여야 한다. 2차원 검출기의 특성 상 여러 가지 수차 및 보정 값이 존재 하지만 다음과 같은 (1) 시료와 검출기 사이의 거리(Sample to detector distance), (2) 검출기의 가로와 세로 방향으로의 기울어짐(Detector rotation, tilt), (3) 투과된 입사빔의 위치(Direct beam position x,y) 3가지의 값이 가장 주요한 보정 값으로 사용 된다. 획득된 수차/보정 값을 이용하여 2차원 이미지를 직교 평면 형태의 그림으로 왜곡 보정작업을 하게 되면, 가로축은 검출기의 중심 (2θ = 0) 으로부터 외부로 향하는 2θ 축으로 표현되며, 세로축은 전체 회절강도를 포함하게 된다. 이와 같은 과정을 통해 만들어진 보정

Fig. 5. Visual representation of data reduction process. (a) Recorded 2D diffraction image (b) Masking process. (c) Image conversion to 2θ vs. intensity axes using calibrated detector parameters. (d) Integration and conversion to conventional 1D powder diffraction pattern.

벡터 이미지의 강도벡터 값을 적분하게 되면 최종적으로 분석에 사용될 1차원 회절강도 그래프를 획득할 수 있다(Hammersley, 1998).

실제 표준시료의 회절선을 통해 화소의 정보 값으로부터 기기의 수차 중 하나인 시료와 검출기 사이의 거리를 보정하는 방식 중 일부를 다음과 같이 도출할 수 있으며, 최소제곱법을 이용하여 수렴치까지 결과의 오차를 줄이게 된다.

$$\text{pixel}_1 \cdot \text{PixelSize} = \tan(2\theta_1) \cdot \text{StoD}$$

Pixel = 회절선의 중심으로부터의 거리 (픽셀 좌표)

PixelSize = 한 픽셀의 실제 크기

(a)

StoD = Sample to Detector Distance, 시료에서부터 검출기까지의 거리

$$\begin{aligned} P &= \frac{\tan(2\theta_1)}{\tan(2\theta_2)} \\ &= \frac{2\sin(\theta_1)\sqrt{1-\sin^2(\theta_1)}(1-2\sin^2(\theta_2))}{2\sin(\theta_2)\sqrt{1-\sin^2(\theta_2)}(1-2\sin^2(\theta_1))} \\ &= \frac{2\sin(\theta_1)\sqrt{1-\sin^2(\theta_1)}(1-2D^2\sin^2(\theta_1))}{2D\sin(\theta_1)\sqrt{1-D^2\sin^2(\theta_1)}(1-2\sin^2(\theta_1))} \end{aligned}$$

$$P = \text{pixel}_1 / \text{pixel}_2$$

$$D = d_1 / d_2$$

2.5. 회절선 분해능 비교

본 연구에 사용된 회절장치와 실리콘 표준시료를 통해 측정된 반치폭 (FWHM - full width at half maximum)의 분포는 <Fig. 6-a>와 같다. 이 그래프는 시료와 검출기 사이의 거리를 100 mm로 조절한 후 측정된 결과를 도시한 것으로, 반치폭 값이 약 37도 정도 까지 지속적으로 감소하다가 다시 증가하는 모습을 보이며 감소폭은 약 12.5 퍼센트로 분포하는 모습을 보인다. 2중 반사 광학계를 통해 집속된 X선원은 2차원 평면 검출기에서 검출시 시료와 검출기 사이의 거리에 따라 상이한 분해능 보이게 되므로, 시료와 검출기 사이의 거리를 100 mm에서 300 mm까지 조절하며 반치폭을 측정하였으며 그 결과는 <Fig. 6-b>에 도시되어 있다. 각 거리 별로 측정값의 수차가 가장 적은 (220)면과 (331)면의 측정값을 도시하였으며,

(b)

Fig. 6. (a) FWHM of silicon standard data recorded at sample-to-detector distance of 100 mm. (b) Increase in resolution (FWHM of Si (220) and (331) Bragg peaks) as a function of sample-to-detector distance. Dotted line represents FWHM of Si (220) peak measured using other conventional diffractometer.

분해능의 평가를 위해 범용 회절장치로 널리 보급된 Rigaku사의 Miniflex 모델을 사용하여 측정된 값과 비교하여 도시 하였다. 측정된 반치폭 값에 기준하여 보면, 시료와 검출기 간의 거리가 약 125 mm 보다 멀어지면 본 기기의 회절 분해능이 타 상용 회절기에 비해 우수해 지는 것으로 평가되었다. 시료와 검출기 간의 거리가 멀어지면 최대 측정 가능한 2θ 값은 감소하게 된다. 따라서 시료와 검출기 사이의 거리는 분해능과 최대 2θ 값이 서로 최적화 되는 약 150 mm(최대 측정가능 2θ = 45도) 부근에서 타 상용 회절기보다 약 7퍼센트 가량 향상된 분해능을 보이며, 약 300 mm 거리에서 최대 약 32퍼센트 정도의 향상율을 보이게 된다.

3. 실시간 X선 회절실험의 사례

나트로라이트는 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식으로 대표되며 미세공(small pore)을 가지는 섬유상(fibrous) 제올라이트의 일종이다. 이 광물은 1803년에 처음 보고 되었으며(Klaproth, 1803), 1930년대에 X선 회절법으로 Pauling 과 Taylor에 의해 구조가 해석된 최초의 광물 중 하나이다(Pauling, 1930). 나트로라이트의 기본적인 골격구조는 알루미늄과 실리콘 사면체가 2:3 비율로 연결된 T5O10 단위로 형성되며, 이들이 c-축의 길이를 정의하며 ab-평면상 c/4의 위상차를 보이며 서로 연결되어 나선형의 채널을 형성한다(Meier, 1960). 이 채널을 따라 소듐 이온과 물 분자가 교차되는 체인 형태로 분포하게 된다. 다양한 열역학적 변수에 따라 T5O10 체인은 상호 회전이 일어나며, 회전의 각도에 따라 채널의 ab-평면상의 기하학적

Fig. 7. Polyhedral representation of natrolite structure. Dark and striped polyhedra illustrate 3:2 ordering of Si:Al atoms in the framework. Filled and open circles show ordered distribution of sodium cations and water molecules, respectively. (a) View of the natrolite channel on the ab-plane. (b) View of the natrolite channel along the c-axis.

모습이 결정된다(Fig. 7).

제올라이트의 기본적인 특성 중 하나인 양이온 교환에 관하여 나트로라이트는 매우 제한적인 치환체로 알려져 왔다(Baur *et al.*, 1990; Dyer and Faghian, 1998; Yamazaki *et al.*, 1987). 자연상에서 메졸라이트($\text{Na}_{5.3}\text{Ca}_{5.3}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 21.3\text{H}_2\text{O}$), 스콜레사이트($\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$)와 같은 칼슘 이온이 부분 혹은 완전 치환된 형태의 유사광물이 있지만, 나트로라이트와는 독립적이며 고용체를 형성하지 않는 것으로 알려져 있었다(Artoli *et al.*, 1986; Kvik *et al.*, 1985). 온도 증가에 따른 나트로라이트의 결정화학적 변화에 대한 연구도 일찍이 1890년부터 시작되었지만 낮은 이온 치환율을 보이는 특성으로 인하여 자연산 소듐 나트로라이트와 칼슘 유사체에 국한되어 왔다(Baur and Joswig, 1996; Stahl, 1994). 최근에는 정수압(Hydrostatic pressure)하에서 압력에 따른 나트로라이트의 구조변화에 대한 연구가 보고되고 있다(Lee *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2002a; Lee *et al.*, 2002b). 나트로라이트는 약 1 GPa 정수압에서 단위포 부피가 7%정도 급격하게 팽창하며, 이 후 1.2 GPa에서는 약 4% 감소하는데, 단위포 내 물분자의 수는 압력이 증가함에 따라 16개에서 24개 그리고 32개로 증가하는 초수화(Pressure-induced Hydration)현상을 보이는 것으로 확인되었다. 또한 최근에는 통상적인 이온 치환법을 통한 포타슘 치환형 나트로라이트의 제작과 이를 이용한 여러 양이온들로 완전히 치환된 나트로라이트에 대한 보고가 있었으며(Lee *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011b), 이들에 대한 다양한 열역학적 환경에서의 결정화학적 변화에 관한 실험이 활발하게 진행되고 있다(Lee *et al.*, 2011a; Lee *et al.*, 2011c). 본 논문에서는 다양한 양이온으로 치환된 나트로라이트의 이온 교환, 온도에 따른 탈수반응, 그리고 압력에 따른 초수화 현상의 과정을 집속 회전형 X선원과 이차원 검출기를 이용하여 실험실에서 관찰한 실시간 회절법의 몇 가지 사례를 통해 소개하고자 한다.

3.1. 제올라이트 나트로라이트의 실시간 이온교환

이 실험에서는 양쪽이 열려있는 약 0.7 mm 지름의 Quartz 캐필러리를 다목적 시료환경 장치에 반응용기로 사용하였다(Fig. 4-a). 수 μm 의 크기로 분쇄된 K^+ 치환체 나트로라이트(K-NAT) 분말시료를 캐필러리에 담은 후 0.1 M의 CsNO_3 용액을 N_2 가스압력을 이용하여 흘려 보내면서 상온에서 치환을 시켰다. X선에 1분 노출, 2분 스캔의 과정을 거쳐 3분 마다 하

Fig. 8. In-situ powder diffraction patterns of K-exchanged natrolite (K) during Cs-exchange process.

나 의 패턴을 획득하였다. K^+ 으로 치환된 나트로라이트는(Lee *et al.*, 2010) 반응 후 약 50분부터 새로운 상으로 변화되기 시작하였다<Fig. 8>. 치환이 진행됨에 따라 점차적으로 새로운 상에 해당하는 Bragg 피크가 우세하게 나타나고, 90분부터는 K-NAT의 회절패턴은 완전하게 사라져 새로운 상만 관찰된다. 실시간 실험의 마지막 패턴을 리트벡트 분석법을 이용하여 그 구조를 분석한 결과 문헌상의 Cs-NAT과 일치하였으며(Lee *et al.*, 2010), 이를 통하여 Cs^+ 으로 치환되는 과정이 종료되었다고 판단하였다.

3.2. 양이온 치환체 나트로라이트의 온도에 따른 탈수반응

탈수환경을 비교적 쉽게 만들 수 있고 동시에 X선으로 측정을 하기 위하여 다목적 시료환경 장치틀을 사용하였으며<Fig. 4-a>, 0.7 mm 지름의 Quartz 캐필

러리를 반응용기로 사용하였다. 실험 전 NaCl 분말의 온도에 따른 부피증가율을 이용한 계산식을 통해 온도 장치에 표시된 값과 시료에 직접적으로 전해지는 온도차이에 대한 보정 곡선을 그렸다 <Fig. 9> (Fang, 2005).

포타슘 이온이 약 35% 치환된 나트로라이트 시료를 캐필러리 내부에 담고 캐필러리 주변을 가열 코일로 감싸 열이 직접적으로 시료에 전달될 수 있도록 하였다. 온도는 약 25°C의 간격으로 최대 약 425°C까지 증가시켰으며, 탈수반응 시 시료의 수분접촉을 최소화하기 위하여, 캐필러리 내부에 약한 진공분위기를 유지하였다. 탈수반응으로 인하여 나타나는 상은 최초 225°C에서부터 기존의 상과 분리되어 확연하게 관찰되기 시작하였다<Fig. 10>. 이는 나트로라이트의 탈수 형태인 메타나트로라이트, $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80}$ 가 생성되는 275°C와 K-NAT의 탈수된 상, $K_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80}$ 이 나타나는 175°C의 사이에서 일어나는 것으로 탈수반응에 있어서 고용체는 각 End member의 중간적 특성을 나타내는 것으로 판단된다(Baur and Joswig, 1996; Lee *et al.*, 2011c). 이후 400°C부터는 완전히 탈수된 상의 패턴만 남으며, 탈수된 상은 온도가 증가함에 따라 회절 피크들이 낮은 2θ 쪽으로 점차 이동하는 것으로 관찰된다. 이때 ab-평면과 관련된 피크의 이동은 비교적 더 뚜렷하며, 특히 (220), (111) 피크는 탈수반응 전후의 회절강도가 역전되는 현상을 수반한다. 이를 통하여 이미 보고된 완전한 치환체의 경우와 비슷하게 채널 내 양이온의 위치가 탈수반응을 기점으로 바뀔 가능성이 있음을 예측할 수 있다(Lee *et al.*, 2011c).

Fig. 9. Temperature calibration using the EoS of NaCl standard. Red line is from the calculation by Fang (2005), and the blue squares and line are measured and fitted values, respectively.

3.3. 압력조건에 따른 나트로라이트의 결정구조 및 조성변화

압력에 따른 구조변화를 관찰하고자 3축형 Merrill-

Fig. 10. In-situ powder diffraction pattern of 35% K-exchanged natrolite (K-Na) during temperature increase.

Bassett 타입의 압력유도 장치(DAC: Diamond Anvil Cell)를 사용하였다. 스테인레스 스틸 재질의 개스킷(gasket) 내부에 직경이 약 400 μm (부피: 약 0.02 mm^3)인 실린더 형의 시료방을 EDM(Electric Discharge Machine)을 이용하여 만들고, 포타슘 이온이 약 35% 치환된 나트로라이트 분말시료와 구형(球形)의 루비조각을 같이 담아 상온에서 실험을 진행하였다. 루비의 형광(Fluorescence)을 이용하여 압력을 측정하였으며(Bell and Mao, 1979), 정수압 환경을 구성하기 위한 압력 매개체로 증류수를 사용하였다. 약 0.5 GPa 단위씩 압력을 올리면서 각각의 회절패턴을 측정하고 마지막에는 가역/비가역적 반응을 판단하고자 상압으로 낮춘 후 시료에 대한 회절패턴을 다시 측정하였다. 초기 압력부터 회절 피크는 높은 2 θ 로 이동을 하여, 압력증가에 따라 면적각 간의 거리가 점차 감소하는 것으로 관찰되었다. 그러나 약 1.0 GPa에서 특정 회절피크들이 급격하게 낮은 2 θ 로 이동하는 변화가 관찰되는데, 이는 탈수 반응 때와는 반대의 양상을 보인다. 특징적으로 ab-평면과 관련된 피크는 더 뚜렷하게 이동하는 것이 관찰 되었다. 이미 보고된 나트로라이트의 초수화 현상과 비교해 볼 때 포타슘 이온의 부분치환체 역시 비슷한 압력에서 구조 내 ab-평면 상의 기하학적인 변화가 일어난 것으로 추정할 수 있다(Lee *et al.*, 2005).

3.4. 회절 피크 위치 / 적분면적의 자동 탐지 및 계산법

실시간 회절실험을 통해 양산되는 방대한 양의 자료에 대한 초기 진단법으로써 회절 피크의 위치 또는 적분 면적에 대한 자동 계산을 예로 들 수 있다. 위에서 실시간 실험의 예로 들었던 나트로라이트의 양이온 조

Fig. 11. In-situ powder diffraction pattern of 35% K-exchanged natrolite (K-Na) as a function of hydrostatic pressure. Pure water used as pressure medium starts to freeze from 1.75 GPa(* : Ice VI, ∇ : Ice VII).

성, 온도, 및 압력에 따른 구조 변화는 3차원적으로 보았을 때 채널과 수직인 ab평면에서 그 변화가 두드러지게 나타난다. 이와 관련된 여러 회절 피크들 중에서 비교적 저각도에서 독립적으로 관찰되는 (220) 피크를 선정하였고, 의미있는 구조상의 변화가 일어나는 구간을 정확하게 추정하였다. 먼저 온도에 따른 탈수 반응 실험에서 (220)피크의 위치 변화가 가장 뚜렷하게 관찰 되었다. 회절 피크 위치의 자동 탐지법을 사용하여 (220)피크를 분석한 결과<Fig. 12>, 약 300°C까지는 기존 상에 해당하는 (220)피크의 위치는 2 θ 6.253(1) $^\circ$ 에서 6.233(1) $^\circ$ 로 약 0.02 $^\circ$ 감소한다. 이는 온도증가에 따라 (220)면간격이 약 0.004Å 정도 증가한 것에 해당한다. 이때 225°C 부터 기존의 상과 분리되어 탈수된 상의 (220)피크가 최초 6.558(1) $^\circ$ 에서 관찰되고, 400°C까지 약 0.02 $^\circ$ 의 ‘증가’를 보인다. 이는 새로이 형성된 탈수된 상에서 여전히 잔류 탈수 현상이 진행하여 (220)면간격이 감소하는 것으로 추정된다. 이후 완전히 탈수된 상만 남게 되는 400°C 이후부터 최종 온도인 500°C까지 (220)피크의 위치는 약 0.01 $^\circ$ 감소한다. 이처럼 피크 위치의 자동 탐지법을 사용하여 실시간으로 일어나는 변화 양상을 빠르고 비교적 정량적으로 관찰할 수 있으며, 이후 보다 정밀한 리트벨트 분석법을 위한 자료 선택의 기준을 제공하게 된다.

리트벨트 분석법을 통한 전체 회절 피크들의 면적을 계산할 경우 2종 이상의 서로 다른 상들에 대한 구조 및 정량 분석이 가능하다. 이에 선행하여 특정피크의 면적을 계산/비교하게 되면 반응의 진행단계를 정량화할 수 있으며 리트벨트 분석을 위한 자료의 선택에 기

Fig. 12. A result of semi-automatic fitting of the (220) Bragg peak position using the in-situ heating data of 35% K-exchanged natrolite. The shift to the high angle near 225°C marks the onset of dehydration.

Fig. 13. A result of semi-automatic fitting of the (220) Bragg peak intensity using the in-situ data for K to Cs exchange in natrolite.

준이 된다. 실시간 이온교환 실험에서 K^+ 치환체 나트 로라이트가 Cs^+ 치환체로 전환되는 과정에서 일어나 는 (220)피크의 면적변화를 자동으로 계산하였다<Fig. 13>. 교환 반응 시작 최초 50분까지는 K^+ 치환체에 해당하는 (220)피크만 관찰 되며, 이후 Cs^+ 치환체의 (220)피크가 K^+ 치환체 (220)피크의 약 10%로 관찰 되기 시작한다. 이때부터 두 피크의 면적은 빠른 증가 와 감소를 보이며 반응 시작 약 70분을 기점으로 두 회절 피크의 면적이 거의 동일하게 형성된다. 이후 K^+ 치환체의 (220)피크는 반응 시작 약90분부터 관찰되지 않으며, 이로써 K^+ 에서 Cs^+ 치환체로의 전이가 완료 된 것을 판단할 수 있다.

앞서 예로 든 선별된 회절 피크에 대한 두 가지 자 동 측정법은 CMPR패키지를 사용하여 수분 내로 수행 이 가능하다. 이는 시료가 측정되어 회절 패턴을 얻는 것과 거의 동시에 대략적인 분석이 가능함을 의미하고, 반응이 진행되고 있는 매 순간 실험에 대한 전반적인 판단과 수정을 하는 데에도 중요한 기준을 제공한다.

4. 요 약

지난 수 십 년간 이루어진 X-선 발생장치와 광집속 장치, 그리고 검출기의 성능향상은 기존에 힘들었던 다 양한 형태의 회절실험을 개별 실험실 단위에서도 수행 할 수 있게 한다. 이는 독립적인 회절자료의 제공과 함께 제한된 시간 내에 특화된 실험을 수행해야 하는 방사광 가속기 선원을 이용한 실험에 유용한 사전 정 보를 제공함으로써 실험의 성공률을 높이는 역할을 한 다. 본 논문에서는 제올라이트 나트로라이트의 이온교

환 반응, 온도 증가에 따른 탈수 반응, 그리고 수압의 증가에 따른 구조 변화의 세 가지 사례를 들어 새로운 형태의 실험실 단위 실시간 회절기법이 가능함을 소개 하였다. 시료환경 장치의 구성은 이 외에도 실험 목적 에 따라 다양하게 제작될 수 있으며, 분말회절과 함께 단결정을 이용한 실시간 회절실험도 실험 조건과 자료 처리법의 비교적 단순한 변화를 통해 수행 가능하다. 하지만 타겟 금속을 사용하는 개별 X선원은 여전히 가속기 선원에 비하여 휘도나 에너지 영역, 그리고 근 본적인 광분산 특성 등에서 한계를 가지며 산란 원리 의 이해를 통해 가능한 실험을 선별하여 수행해야 한 다. 이렇듯 개별 실험실 단위에서 수행 가능한 회절실험의 새로운 형태를 그 제한점과 함께 인식함으로써 결정학 연구의 지구물질 환경으로의 확장을 모색해 볼 수 있다.

사 사

이 연구는 한국연구재단 글로벌연구실사업 “고압팽창물질을 이용한 새로운 나노기술 개발”의 지원을 받 아 수행된 연구입니다. 본 실험에 사용된 회절장치의 설치에 도움을 준 한국 아이티에스(KITS)의 김태희 부 장과 이한준 차장께 감사 드립니다. 본 논문은 연세대 학교 지구시스템과학과의 광물학 및 결정학 프로그램을 설립하신 문희수 교수님께 바칩니다.

참고문헌

- (2010a) Direct Drive Type Rotor Target (FXRT) Instruction Manual, Manual No. ME14003C01. Rigaku Corporation, Tokyo.
- (2010b) R-Axis IV++ CE MARKING SYSTEM Instruction Manual, Manual No. ME11526A06. Rigaku Corporation, Tokyo.
- (2010c) Ra-Micro7 HFM Tabletop Rotating Anode X-Ray Generator Instruction Manual, Manual No. ME14057A04. Rigaku Corporation, Tokyo.
- Artioli, G. (1997) In situ powder diffraction studies of temperature induced transformations in minerals. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 133(1-4), 45-49.
- Artioli, G., Smith, J.V. and Pluth, J.J. (1986) X-ray structure refinement of mesolite. Acta Cryst., C42, 937-942.
- Artioli, G., Stahl, K. and Hanson, J.C. (1996) The dehydration process in the natural zeolite laumontite: A real-time synchrotron x-ray powder diffraction study. Mater. Sci. Forum, 228-231, 369.
- Baur, W.H. and Joswig, W. (1996) The phases of natrolite occurring during dehydration and rehydration studied

- by single crystal x-ray diffraction methods between room temperature and 923K. *N. Jb. Miner. Mh.*, 171-187.
- Baur, W.H., Kassner, D., Kim, C.-H. and Sieber, N.H. (1990) Flexibility and distortion of the framework of natrolite: crystal structures of ion-exchanged natrolites. *Eur. J. Mineral.*, 2, 761-769.
- Bell, P.M. and Mao, H.K. (1979) Absolute pressure measurements and their comparison with the ruby fluorescence (R1) pressure scale to 1.5 Mbar. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 78, p.665-669.
- Christensen, A.N., Norby, P. and Hanson, J.C. (1995) Chemical reaction in the system $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ followed by time-resolved synchrotron x-ray powder diffraction. *J. Solid State Chem.*, 114, 556-559.
- Christensen, A.N.I., Jensen, T.R., Norby, P. and Hanson, J.C. (1998) In situ Synchrotron X-ray powder diffraction studies of Crystallization of microporous aluminophosphates and Me^{2+} -substituted aluminophosphates. *Chem. Mater.*, 10, 1688-1693.
- Coppens, P. (1992) *Synchrotron Radiation Crystallography*. Academic Press, London.
- Dyer, A. and Faghihian, H. (1998) Diffusion in heteroionic zeolites: part 1. Diffusion of water in heteroionic natrolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 21, 27-38.
- Fang, Z.H. (2005) Temperature dependence of volume thermal expansion for NaCl and KCl crystals. *Physica B-Condensed Matter*, 357(3-4), 433-438.
- Finger, L.W. (1989) Synchrotron Powder Diffraction. In D.L. Bish, and J.E. Post, Eds. *Modern Powder Diffraction*, 20, p. 309-332. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Hammersley, A.P. (1998) FIT2D: V9.129 Reference Manual V3.1.
- Harford, J. and Squire, J. (1997) Time-resolved diffraction studies of muscle using synchrotron radiation. *Reports On Progress in Physics*, 60(12), 1723-1787.
- Klaproth, M.H. (1803) *XV Ges. Naturforsch. Freunde. Berlin N. Schr.*, 4.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*; 2nd edition. 716p. Wiley Interscience, New York.
- Kvick, A., Stahl, K. and Smith, J.V. (1985) A neutron diffraction study of the bonding of zeolitic water in scolecite at 20K. *Z. Kristallogr.*, 171, 141-154.
- Lee, Y., Hriljac, J.A., Vogt, T., Parise, J.B. and Artioli, G. (2001) First Structural Investigation of a Super-hydrated Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12732-12733.
- Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J.A., Parise, J.B. and Artioli, G. (2002a) Pressure-Induced Volume Expansion of Zeolites in the Natrolite family. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5466-5475.
- Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J.A., Parise, J.B., Hanson, J.C. and Kim, S.J. (2002b) Non-framework cation migration and irreversible pressure-induced hydration in a zeolite. *Nature*, 420, 485-489.
- Lee, Y., Hriljac, J.A., Parise, J.B. and Vogt, T. (2005) Pressure-induced stabilization of ordered paranatrolite: A new insight into the paranatrolite controversy. *Am. Mineral.*, 90, 252-257.
- Lee, Y., Lee, Y. and Seoung, D. (2010) Natrolite may not be a "soda-stone" anymore: Structural study of fully K-, Rb-, and Cs-exchanged natrolite. *Am. Mineral.*, 95(11-12), 1636-1641.
- Lee, Y., Seoung, D., Jang, Y.-N., Bai, J. and Lee, Y. (2011a) Structural studies of NH(4)-exchanged natrolites at ambient conditions and high temperature. *Am. Mineral.*, 96(8-9), 1308-1315.
- Lee, Y., Seoung, D. and Lee, Y. (2011b) Natrolite is not a "soda-stone" anymore: Structural study of alkali (Li+), alkaline-earth (Ca2+, Sr2+, Ba2+) and heavy metal (Cd2+, Pb2+, Ag+) cation-exchanged natrolites. *Am. Mineral.*, 96, 1718-1724.
- Lee, Y., Seoung, D., Liu, D., Park, M.B., Hong, S.B., Chen, H., Bai, J., Kao, C.-C., Vogt, T. and Lee, Y. (2011c) In-situ dehydration studies of fully K-, Rb-, and Cs-exchanged natrolites. *Am. Mineral.*, 96(2-3), 393-401.
- Mannsfeld, S.C. (2009) WxDiff. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource.
- Mao, H.K. and Hemley, R.J. (1996) Experimental studies of Earth deep interior: Accuracy and versatility of diamond cells. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 354, 1315-1333.
- Meier, W.M. (1960) The crystal structure of natrolite. *Z. Kristallogr.*, 113, 430-444.
- Norby, P. (1997) Synchrotron powder diffraction using Imaging Plates; Crystal structure determination and Reitveld refinement. *J. Appl. Crystallogr.*, 30, 21-30.
- Parise, J.B., Cahill, C.L. and Lee, Y. (2000) Dynamic Powder Crystallography at Synchrotron Sources. *Can. Mineral.*, 38, 777-800.
- Pauling, L. (1930) The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 16, 453-459.
- Stahl, K. (1994) Real-time powder diffraction studies of zeolite dehydration processes. *Mater. Sci. Forum*, 166-169(Pt. 2), 571-6.
- Yamazaki, A., Kamioka, K., Matsumoto, H. and Otsuka, R. (1987) Structure Refinement of K-exchanged Natrolite by Rietveld Method. *Mem. School Sci. Eng., Waseda University*, 118, 40-44.