

K-Ba 치환 합성홀란다이트($K_{2x}Ba_{1-x}Cr_2Ti_6O_{12}$)에 대한 리트벨트법과 결정구조 연구

문용희, 김태현, 최진범

경상대학교 자연과학대학 기초과학부 지구환경과학전공 (s_geonet@gsnp.gsnu.ac.kr)

1. 서론

자연산 광물에서 입자가 미세하거나 쌍정이 있는 경우, 또는 단결정을 구하기가 쉽지 않거나 2가지 이상의 복합상으로 이루어져 단일광물의 분리가 힘든 경우에 최근 리트벨트법을 이용하여 구조분석을 실시하고 있다. 특히 광물의 합성시 분말의 복합상으로 생성되는 경우 리트벨트법이 유일한 구조해석법으로 사용된다. 지질학에서는 광물이나 암석의 생성조건을 규명하기 위해 합성을 하며, 맨틀과 같은 특수한 환경하에서 안정한 물질을 알기 위해서도 실시하며, 경제적인 측면에서 천연산 광물을 대체할 목적으로 인조광물을 합성하기도 한다. 다른 한편으로는, 결정학이나 재료공학적인 목적으로 천연광물의 analogy로서 일부 구조자리의 원소를 치환하여 구조적인 특성이나 결정화학적 연구를 위하여 합성하기도 하며, 자연상에서 구하기 힘든 물질의 합성을 통하여 신물질의 개발을 위해 합성하기도 한다.

이 연구는 망간산화염 광물로 널리 알려진 홀란다이트의 analogy 구조로 K-Ba 전구간 치환으로 합성된 홀란다이트형 광물($K_{2x}Ba_{1-x}Cr_2Ti_6O_8$)에 대하여 리트벨트법에 의한 결정구조의 변화를 파악하는 것이다. 홀란다이트는 장석이 고압하에서 상전이에 의해 생성되는 것으로 알려져(Ringwood et. al., 1979), 홀란다이트형 장석이 맨틀의 주요 광물일 것으로 추측되기 때문이다(Zhang et al., 1993). 이 연구에 사용된 합성 홀란다이트는 복잡한 화학적 구조와 특성에 반하여 결정구조는 안정된 정방정계(I4/m)의 사각기둥을 이루며 중앙에 터널의 구조를 갖고 있다. 이 터널 구조 내에서 양이온의 크기에 따라 단위포의 크기와 구조가 다소 변형되면서 단사정계(I2/m)으로 변한다(Zhang & Burnham, 1994) 이 연구에서는 천연 홀란다이트계열로서 A자리에 K와 Ba의 치환과 B자리에 Cr_2Ti_6 를 채워 넣어 완전한 고용체를 이루는 합성 시료를 대상으로 하였다(표 1). 따라서 홀란다이트형 광물의 구조 변화에 A 자리 양이온인 K 이온과 Ba 이온의 비율에 따라 구조의 변이에 어떤 영향을 미치는가에 대해 밝히는데 연구목적이 있다.

2. 연구 및 실험방법

본 연구의 대상인 합성 홀란다이트($K_{2x}Ba_{1-x}Cr_2Ti_6O_{16}$) 분말시료는 캐나다 레이크헤드(Lakehead)대학교의 Roger Mitchell교수가 합성한 시료를 이용하였다. 시료는 K와 Ba의 합성 비율을 0, 10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 및 100%로서 전구간 고용체로 이루어졌다. 이때 합성 홀란다이트는 터널 구조 내에 K 이온을 Ba 이온이 치환하면서 구조 변화가 일어날 것으로 예상된다. X선 회절분석은 고분해능 투과형 X선 회절기 SIMENS D5000 기종을 사용하였다. 시료준비는 직경 1cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더에 폴리에틸렌 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 스프레이로 코팅하였으며, 홀더를 분당 60회의 속도로 회전시키면서 주사하였다. 실험조건은 40kV/35mA의 조건에 $CuK\alpha$ 단일파장($\lambda=1.5406\text{\AA}$)을 사용하였으며, $10\sim 120^\circ 2\theta$ 구간에서 0.02° 스텝간격과 40초의 스텝시간으로 데이터를 수집하였다.

리트벨트 구조 계산은 DBW9006PC 소스코드를 32비트용으로 제작한 WYRIET V3.0 프

로그를 사용하였으며, 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 0점 조준인자, 6개의 기저선 함수인자, 스케일인자, 전체 열진동인자, 단위포 및 편향성 인자, 피크형태 함수, 그리고 마지막으로 원자자리 좌표인자 등의 변수를 계산하게 되나 다소 그 순서는 바뀌기도 한다. 초기 구조모델로는 Sinclair 와 McLaughlin(1982)의 단결정 자료를 이용하였으며, 계산에 사용된 피크함수는 Pseudo-Voigt(PV)이며, 피크의 최대반폭치(FWHM)는 2θ 가 변함에 따라 3개의 인자가 변하면서 결정된다. 실험조건과 리트벨트 계산 결과를 표 1에 정리하였다.

3. 결과

홀란다이트의 일반적인 화학식은 $A_0-2B_8(O,OH)_{16}$ 이며, A자리에는 알카리 금속이온이 차지하고 B자리에는 3+ 또는 4+의 양이온이 섞여 있다. 이들 두자리 모두 다양한 치환이 이루어져 복잡한 결정화학적 특성을 보여준다.

홀란다이트형의 광물들로 periderite, hollandite, cryptomelane 이 존재하는데 이들 광물들은 A자리와 B자리의 양이온의 치환관계에 따라 분류된다(Post et al., 1982). 이들 복잡한 치환관계에 의해서도 터널 구조를 가지는 정방정계(I4/m)를 보여주나 여러 가지 요인에 의해 단사정계로 구조가 변형된다. Post 등(1982)에 의하면 A자리에 치환되는 양이온과 B자리에 치환되는 양이온의 평균 반경 비에 따라 좌우되는데 B자리의 치환양이온의 요인이 크다고 하였다. 다른 연구에 의하면 A양이온의 크기에 따라 단위포와 구조가 다소 변형되면서 대칭도가 달라진다고 보고되고 있다(Zhang and Burnham, 1994).

이 연구는 홀란다이트형 광물의 A자리의 대부분을 차지하고 있는 K와 Ba의 두 이온의 치환에 따라 구조적 변형에 어떤 영향을 미치는가에 대해서 수행하였다. K-Ba 고용체 관계의 전체 시료들은 구조 분석 결과 모두 정방정계로 나타났다. 단위포의 크기에 있어 a축, c축 및 체적이 모두 규칙적으로 Ba에서 K로 증가할수록 줄어드는 경향을 볼 수 있었지만 이들의 차이가 근소하여 구조적 변형에는 영향을 미치지 못한 것으로 보인다. A자리는 K1(0, 0, 1/2, equipoint; 4e)과 K2(0, 0, z, equipoint; 2b)의 자리로 각각 나뉘어지는데 리트벨트법을 이용한 구조분석을 통하여 각 시료별 A자리 내 K이온의 자리점유를 알아보았다. 그 결과 K 이온은 K1 자리에 우선적으로 치환되고 Ba 이온은 K2자리에 우선적으로 치환하는 성향이 강하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론 및 토의

홀란다이트의 터널 구조 내에 A자리 양이온인 Ba와 K의 고용체 관계를 가지는 합성광물이 Ba와 K의 치환 과정을 통해 구조적인 변화가 있을 것으로 예상하였으나 구조분석 결과 A자리의 Ba와 K의 치환관계에서는 비록 단위포의 크기에 일정한 변화를 보여주었으나 구조적 변이에 영향을 주기에는 충분치 않은 것으로 밝혀졌다. 따라서 정방정계에서 대칭성이 낮은 단사정계로의 구조적 변이는 A자리 양이온 보다 B자리 양이온의 치환에 의한 것으로 생각된다.

5. 참고 문헌

Post, J.E., Von Dreele, R.B., and Buseck, P.R. (1982) Symmetry and cation displacements in Hollandites: Structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. Acta

Cryst. B38, 1056-1065.

- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Ware, N.G., Hibberson, W., and Major, A. (1979) Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature (London)*, 278, 219-223.
- Sinclair, W. and McLaughlin, G.M. (1982) Structure refinement of priderite. *Acta Cryst.*, B38, 245-246.
- Zhang, J. and Burnham, C.W. (1994) Hollandite-type phases: Geometric consideration of unit-cell size and symmetry. *Am. Mineral.*, 79, 168-174.
- Zhang, J., Ko, J., Hazen, R.M., and Prewitt, C.T. (1993) High-pressure crystal chemistry of $KAlSi_3O_8$ hollandite. *Am. Mineral.*, 78, 493-499.

Table 1. Experimental details and final parameters of structure refinements for X-ray powder diffraction

	Rmh1	Rmh3	Rmh4	Rmh5	Rmh6	Rmh7	Rmh9
2 θ scan range	10° ~ 120°						
Step size/time	0.02° 2 θ / 0.5second						
# of steps	5501						
Max. intensity	2643	3541	3255	2309	2956	2911	4099
# of reflections	274	274	274	274	269	266	265
N-P	5473	5473	5473	5466	5466	5467	5467
R _p (%)	14.91	14.02	14.80	15.77	14.74	14.71	14.95
R _{wp} (%)	20.39	18.90	19.61	20.90	19.37	19.52	19.89
R _{exp} (%)	13.50	12.86	12.70	12.83	13.39	13.07	13.36
R _B (%)	6.99	6.45	6.69	8.97	6.36	8.10	6.47
S(Goff)	1.51	1.47	1.54	1.63	1.45	1.49	1.49
D-W	1.36	1.40	1.31	1.18	1.38	1.33	1.38
Esd. by	1.970	1.775	1.936	2.095	2.107	1.913	2.392
U	0.070(5)	0.0526(4)	0.159(8)	0.25(2)	0.104(8)	0.11(1)	0.054(6)
V	-0.022(4)	-0.019(3)	-0.061(6)	-0.08(1)	-0.032(7)	-0.03(1)	-0.019(5)
W	0.0117(7)	0.0100(5)	0.019(1)	0.026(2)	0.016(1)	0.013(2)	0.0101(9)
a(Å)	10.1074(2)	10.1194(2)	10.0964(2)	10.0918(4)	10.0778(3)	10.0611(3)	10.0599(2)
c(Å)	2.9572(6)	2.9565(5)	2.9540(7)	2.9537(1)	2.9523(8)	2.9511(1)	2.9512(7)

Figure 1. Variation of cell parameters with respect to increase of K in A site.

