



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

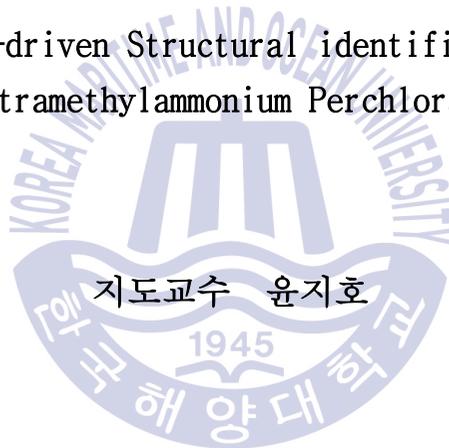
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

테트라메틸암모늄 퍼클로레이트
(Tetramethylammonium perchlorate)의 압력변화에
따른 구조변이 및 분자거동에 관한 연구

Pressure-driven Structural identification of
Tetramethylammonium Perchlorate



2017년 2월

한국해양대학교 대학원

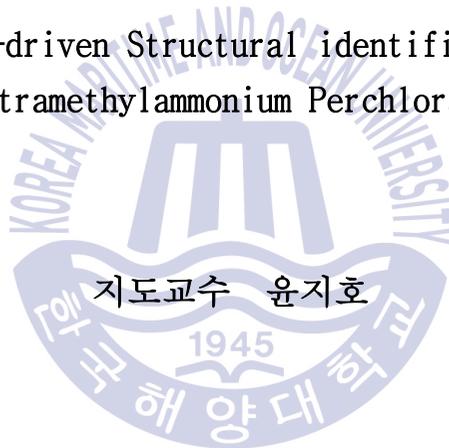
해양에너지자원공학과

신 동 훈

공학석사 학위논문

테트라메틸암모늄 퍼클로레이트
(Tetramethylammonium perchlorate)의 압력변화에
따른 구조변이 및 분자거동에 관한 연구

Pressure-driven Structural identification of
Tetramethylammonium Perchlorate



2017년 2월

한국해양대학교 대학원

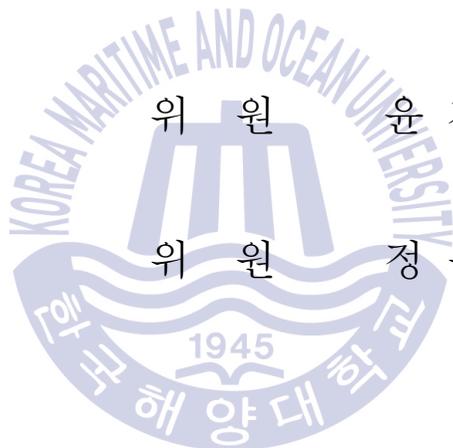
해양에너지자원공학과
신 동 훈

본 논문을 신동훈의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 유 경 근 (인)

위 원 윤 지 호 (인)

위 원 정 우 근 (인)



2017년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vi
제 1 장. 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.2 가스 하이드레이트 (Gas hydrate)	3
1.2.1 가스 하이드레이트의 구조	3
1.2.2 촉진제와 저해제 (Promotor and Inhibitor)	4
1.3 Tetramethylammonium Perchlorate (TMAP)	6
1.4 연구목적	9
제 2 장. 실험장비 및 실험방법	10
2.1 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트 합성	10
2.2 Diamond Anvil Cell : DAC	10
2.2.1 실험원리	10
2.2.2 실험장치 및 방법	11
2.3 X-ray diffraction	13
2.3.1 실험원리	13
2.3.2 실험장치 및 방법	14
2.4 Raman Spectroscopy	16
2.4.1 실험원리	16

2.4.2 실험장치 및 방법	16
2.5 GSAS(Generalized Structure Analysis System)	17
2.5.1 실험원리	17
2.5.2 실험장치 및 방법	18
제 3 장. 실험결과 및 토의	20
3.1 TMAP X-선 회절 분석	20
3.1.1 초고압 압력변화에 따른 TMAP 결정구조 변화	20
3.1.2 Tetrgonal TMAP X-선 회절 Refinement	24
3.1.3 Orthorhombic TMAP X-선 회절 Refinement	30
3.1.4 압력 증가에 따른 lattice parameter 변화	41
제 4 장. 결론	44
참고문헌	46



List of Tables

Table 1.1	Structural characteristics of gas hydrate (Sloan, 1998)	3
Table 2.1	GSAS 초기 입력 정보	19
Table 2.2	Positional parameters of tetragonal	19
Table 2.3	Positional parameters of orthorhombic	19
Table 3.1	0.00 GPa TMAP Phase data	25
Table 3.2	0.62 GPa TMAP Phase data	26
Table 3.3	1.10 GPa TMAP Phase data	27
Table 3.4	1.50 GPa TMAP Phase data	28
Table 3.5	1.99 GPa TMAP Phase data	31
Table 3.6	2.48 GPa TMAP Phase data	32
Table 3.7	2.96 GPa TMAP Phase data	33
Table 3.8	4.35 GPa TMAP Phase data	34
Table 3.9	4.93 GPa TMAP Phase data	35
Table 3.10	5.65 GPa TMAP Phase data	36
Table 3.11	6.45 GPa TMAP Phase data	37
Table 3.12	7.40 GPa TMAP Phase data	38
Table 3.13	8.58 GPa TMAP Phase data	39
Table 3.14	압력증가에 따른 TMAP의 lattice parameter 변화	41

List of Figures

Fig. 1.1 hydrate 상평형 곡선	4
Fig. 1.2 TMAP의 결정구조	6
Fig. 1.3 산소(Oxygen)의 위치에 따른 Perchlorate 구조	7
Fig. 2.1 다이아몬드 앤빌셀의 모형도 및 사진	12
Fig. 2.2 Photographic을 사용한 X-ray diffraction	15
Fig. 2.3 Schematic Diagram of Raman Scattering	16
Fig. 3.1 압력 증가에 따른 TMAP의 X-ray diffraction	21
Fig. 3.2 구조변화가 일어나는 압력에서 TMAP의 XRD	22
Fig. 3.3 압력 증가에 따른 TMAP의 $2\theta=6.1^\circ$ Peak 변화	23
Fig. 3.4 0.00 GPa TMAP	25
Fig. 3.5 0.62 GPa TMAP	26
Fig. 3.6 1.10 GPa TMAP	27
Fig. 3.7 1.50 GPa TMAP	28
Fig. 3.8 압력 증가로 인한 perchlorate 분자 거동	29
Fig. 3.9 1.99 GPa TMAP	31
Fig. 3.10 2.48 GPa TMAP	32
Fig. 3.11 2.96 GPa TMAP	33
Fig. 3.12 4.35 GPa TMAP	34
Fig. 3.13 4.93 GPa TMAP	35
Fig. 3.14 5.65 GPa TMAP	36
Fig. 3.15 6.45 GPa TMAP	37
Fig. 3.16 7.40 GPa TMAP	38
Fig. 3.17 8.58 GPa TMAP	39

Fig. 3.18 Unit-Cell에서 perchlorate의 이동 40
Fig. 3.19 Tetragonal TMAP의 압력 증가에 따른 lattice parameter 변화 42
Fig. 3.20 Orthorhombic TMAP의 압력 증가에 따른 lattice parameter 변화 43



Pressure-driven Structural identification of Tetramethylammonium Perchlorate

Donghoon Shin

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Tetramethylammonium perchlorate (TMAP) is a $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ salt containing $[\text{ClO}_4]^-$ as a counter ion. TMAP has the tetragonal crystal system at room temperature, and it undergoes a structural phase transition to the orthorhombic crystal system at the low temperature under 150 K (Papacios, 2003). The crystal structure of TMAP with such a character was determined by X-ray diffraction under an ultra high pressure condition of up to 8.5 GPa created using the diamond anvil cell, and the result clearly showed that TMAP that had the tetragonal system at the pressure under 2 GPa underwent the structural phase transition to the orthorhombic system. In order to determine the molecular motion within the TMAP crystal at the ultra high pressure, x-ray diffraction data were analyzed and visualized into images using the Generalized Structure Analysis System (GSAS).

KEY WORDS: Diamond anvil cell 다이아몬드 앤빌셀; Tetramethylammonium perchlorate 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트; X-ray diffraction X선 회절분석.

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

18세기 중반 산업혁명 이래 현재까지 이를 동안 화석연료의 사용은 현재까지 증가하고 있으며, 우리나라는 에너지원의 대부분을 수입에 의존하고 있어 에너지 수급이 국내 경제에 중요한 영향을 미치고 있다. 국제적 에너지 소비 증가로 전 지구적인 에너지 고갈 문제가 대두된 현재, 우리나라도 에너지 고갈 문제에서 제외될 수 없다. 이로 인해 현재 신재생에너지가 주목을 받고 있으며, 그 중 중장기 과제로서 에너지 저장 기술도 연구되고 있다.(한국에너지공단, 2014) 에너지로 사용가능한 가스를 하이드레이트로 만들어 고체화하여 저장 및 이송에 용이하도록 만드는 기술인 GTS(Gas To Solid)도 이에 해당된다.(Sloan, 1998)

가스 하이드레이트(Gas hydrate)는 크리스레이트 화합물로도 알려져 있으며, 수소결합을 통한 비화학적인 결정구조로 이루어져있다. 하이드레이트는 내부에 작은 객체분자를 갖으며, 내부에 들어가는 객체분자의 크기에 따라 S_I , S_{II} , S_H 의 3가지 결정구조로 형성된다.(Sloan, 1998) 일반적으로 가스 하이드레이트는 미래의 새로운 대체에너지원으로서 가능성을 갖는 메탄하이드레이트가 가장 널리 알려져있다.(Sloan, 2000) 또한 가스 하이드레이트는 특정 저분자 물질만을 포집할 수 있어 혼합가스 중 특정 가스를 선택하여 분리가 가능하다.(Kang & Lee, 2000) 그리고 특정 조건만 유지시켜 준다면 저분자가스를 객체분자로서 지속적으로 보유하고 있을 수 있다는 장점이 있어 가스 저장 및 수송에 관련된 연구도 진행되고 있다.(Yevi & Rogers, 1996) 또한 하이드레이트를 구성하는 주체분자는 순수한 물분자만으로 이루어져 있기 때문에, 이를 이용해 염수에서 가스 하이드레이트를 생성하여 물과 염을 분리시키는 하이드레이트 담수화 기술도 연구되고 있다.(Colten, et al., 1972) 이로 인해 산업적인 측면에서 가스 포집이 가능한 하이드레이트 및 크리스레이트 화합물은 최근 주목되고 있다. 특히 2000기압이상의 조건에서 수소 하이드레이트가 형성되며, 이는 수소의 새로운 저장방법의 하나다.(Mao & Mao, 2004; Mao, et al., 2002; Patchkovskii &

John, 2003) 하지만 2000기압이란 압력은 매우 높은 압력으로, 수소를 저장하는 수소 하이드레이트를 유지하기 위해선 그에 따른 큰 비용 및 기술이 필요하다. 이렇듯, 에너지원으로 사용가능한 가스를 저장하려면 하이드레이트를 유지시키기 위한 저온 고압의 조건이 필요하다. 이를 완화시키기 위한 기술로서 하이드레이트 생성 시 촉진제(Promotor)를 첨가하여 하이드레이트 생성을 완화시키기 위한 여러 방법이 연구 중에 있다.(Sloan, 1998) 본 연구에서 사용하게 될 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트(Tetramethylammonium perchlorate, TMAP)의 테트라메틸암모늄도 하이드레이트 형성조건 완화를 목적으로 사용되는 첨가제중 하나이다. 테트라메틸암모늄을 첨가함으로써 120bar의 압력조건에서도 수소 하이드레이트 형성이 가능하다.(Choi, et al., 2007.) 또한 퍼클로레이트도 하이드레이트를 형성하는 객체 분자로 알려져 있다. 그러므로 하이드레이트 형성의 객체분자로 사용되는 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트의 합성물인 TMAP는 앞으로의 하이드레이트 시장 및 연구에 중요할 것이다. 일반적인 하이드레이트는 고압 저온의 조건에서 형성된다. 때문에 TMAP를 하이드레이트 생성을 위한 첨가제로서 사용하려면 고압, 저온의 조건에서 TMAP에 대한 정보가 요구된다. Palacios, et al. (2003)은 극저온에서 TMAP의 변화를 알아보기 위한 실험을 하였으며, 그 결과 210 K에서 정방정계(Tetragonal)의 결정구조를 갖는 TMAP가 150 K 이하의 극저온에서는 사방정계(Orthorhombic)의 결정구조로 변화하였다. 온도변화에 따른 TMAP의 거동에 대한 연구는 진행되어 왔지만, 압력변화에 대한 TMAP의 연구는 아직 없었다. 그러므로, 본 연구에서는 TMAP를 고압조건 하이드레이트 생성 시 가스 하이드레이트 촉진제로서 사용가능성을 확인하기 위해 압력변화에 따른 TMAP의 결정구조 및 분자 거동을 파악하는데 목적을 두며 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 고압 및 저온조건에서 생성되는 하이드레이트의 촉진제로서 가능성을 가진 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트 2종류의 분자로 구성된 TMAP 화합물의 압력증가에 따른 결정구조 변화와 각 분자의 거동파악에 초고압실험을 접목하여 압력에 따른 TMAP의 구조변화와 분자 거동을 파악하였으며, 이를 시각적으로 파악하기 쉽도록 이미지화하였다.

1.2 가스 하이드레이트 (Gas hydrate)

1.2.1 가스 하이드레이트의 구조

가스 하이드레이트는 저분자 가스를 객체로 갖으며 주체인 물분자가 수소결합으로 이루어져, 객체(가스)-주체(물)가 물리적인 결합을 이루고 있는 수화물이다.(Sloan, 1998) 가스 하이드레이트의 구조는 Table 1과 같이 3가지가 존재하며, 구조는 객체분자의 크기에 따라 다른 구조를 형성한다. 실험에 사용 될 퍼클로레이트의 경우 S_I 하이드레이트를 형성하는 반면, 테트라메틸암모늄은 메탄 가스 또는 수소와 하이드레이트를 형성시 S_I, S_{II} 2종류의 하이드레이트 구조를 형성한다.(Desmedt, et al., 2004; Choi, et al., 2007)

Table 1.1 Structural characteristics of gas hydrate (Sloan, 1998)

Hydrate crystal structure	Structure I		Structure II		Structure H		
	small	large	small	large	small	medium	large
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Space Group	Pm3n		Fd3m		P6/mmc		
Lattice Parameters(Å)	a=12.93		a=17.31		a=12.26, c=10.17		
Cavity	small	large	small	large	small	medium	large
Number of Cavities	2	6	16	8	3	2	1

1.2.2 촉진제와 저해제 (Promotor and Inhibitor)

가스 하이드레이트는 일반적으로 저온·고압의 조건에서 생성된다. 가스 하이드레이트의 상평형 곡선의 위로 하이드레이트가 생성되며, 상평형 곡선 밑의 조건에선 해리가 된다. 상평형곡선은 하이드레이트의 객체 분자 또는 혼합된 물질일 경우 물질의 혼합비에 따라 그 모양과 위치가 달라진다. 때문에 하이드레이트를 생성하고자 하는 목적과 하이드레이트 생성을 저해하고자 하는 목적으로 촉진제와 저해제를 투입하는 연구가 진행되어 왔다.

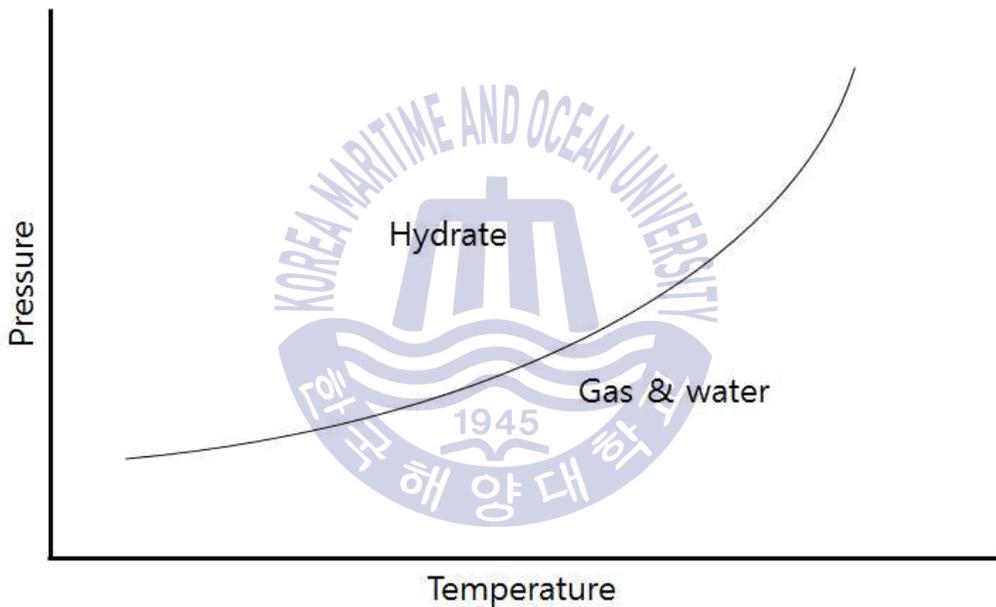


Fig. 1.1 Hydrate 상평형 곡선

가스 하이드레이트는 메탄가스를 배송하는 파이프에 쌓여 파이프를 막는 플러깅(plugging)의 원인이 되기에 이를 억제하기위한 저해제 연구가 진행되어 왔으며, 염(NaCl, MgCl₂, KCl 등)과 알코올(methanol, ethanol 등) 등이 이에 해당된다. 반대로 하이드레이트의 저장 및 운반 기술을 이용하기위해 하이드레이트 생성을 촉진시키는 물질을 촉진제라하며 THF(tetrahydrofuran), 에틸렌옥사이드(ethylene oxide), TBAB(tetrabutyl ammonium bromide) 등이 있다.(Sloan, 1998)

본 연구에서 사용하려는 TMAP는 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트로 이루어진 화합물이며, 두 물질 모두 하이드레이트를 형성하고 촉진제 또는 저하제로서 가능성을 갖고 있다. 그러므로 본 연구에서는 TMAP의 하이드레이트를 형성하기 위한 고압조건에서 구조변화 및 분자거동을 예측하기 위해, TMAP를 초고압 환경에 노출시켜 구조변화 및 분자거동을 알아보았다.



1.3 Tetramethylammonium Perchlorate (TMAP)

테트라메틸암모늄 퍼클로레이트(Tetramethylammonium perchlorate, TMAP)는 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{ClO}_4)$ 의 화학식으로 구성되어 있으며, 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트로 이루어져 있다. TMAP는 Fig. 1.2(a)과 같은 구조를 갖으며 초록색은 염소(Cl)이며 빨간색은 산소(O)를 의미하고, 파랑과 검정은 각각 질소와 탄소를 의미한다. TMAP의 퍼클로레이트(ClO_4)는 Occupancy가 1/3으로 염소에 붙은 산소의 위치에 따라 4가지의 원자 배열을 보인다. 이를 그림으로 나타내면 Fig. 1.3의 그림과 같다. 그림 중 중앙의 초록색원은 염소원자를 의미하며, 주변의 빨간색을 갖는 원은 산소를 의미한다. Fig. 1.3의 왼쪽그림은 4가지 경우의 퍼클로레이트 배열 모습을 보여주며, 이를 하나로 표현한 그림이 Fig. 1.3의 오른쪽 그림으로 염소하나에 산소 16개가 붙어있는 모습이 된다. 그리고 Fig. 1.3의 오른쪽 모습을 적용한 퍼클로레이트를 갖는 TMAP를 다시 그리면 최종적으로 Fig. 1.2(b) 그림이다.(McCullough, 1964)

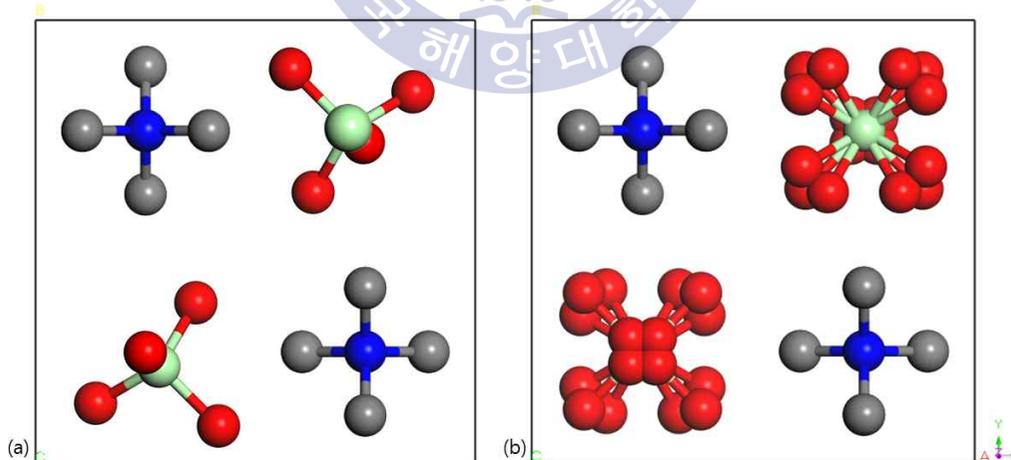


Fig. 1.2 (a)1가지 산소(빨강)위상을 나타낸 TMAP 결정구조
(b)모든 산소의 위상을 나타낸 TMAP 결정구조

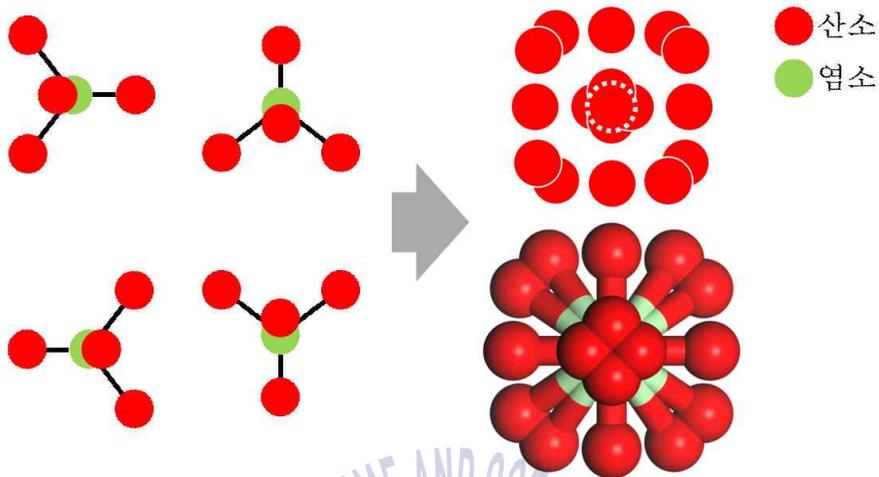


Fig. 1.3 산소(Oxygen)의 위치에 따른 Perchlorate 구조

TMAP를 구성하고 있는 분자중 하나인 테트라메틸암모늄은 하이드레이트를 형성하는 첨가제로 사용되며, 수소 하이드레이트와 메탄하이드레이트를 만들게 되면, S_I 과 S_{II} 2가지 구조가 혼합된 하이드레이트가 형성된다. 특히 수소 하이드레이트의 경우 120 bar, 203 K 조건에서 하이드레이트 형성이 가능하다.(Choi, et al., 2007) 퍼클로레이트는 일반적으로 알칼리금속과 결합되어 있으며, 물에 쉽게 이온화되며 S_I 하이드레이트를 형성한다. 암모늄이나 칼륨과 결합된 퍼클로레이트는 폭발성이 강하여 우주선연료 및 폭발물의 재료로 사용된다. 최근 퍼클로레이트는 화성에서 발견되며 매우 주목을 받고 있다. 2008년 미항공우주국 나사(NASA)는 Nature News에 화성의 퍼클로레이트는 탐사선 'Phoenix'의 것이 아니며, 화성의 금속 이온들과 결합되어 염으로서 존재하고 있다고 발표하였다.(Vincent, et al., 2009) 이와 같이 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트는 물에 이온화가 쉽기 때문에, TMAP를 이용하여 하이드레이트를 형성하게 되면 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트 모두 객체분자가 된다. 하지만, 하이드레이트는 고압에서 형성되기 때문에 TMAP로 하이드레이트를 만들기위해선 고압 조

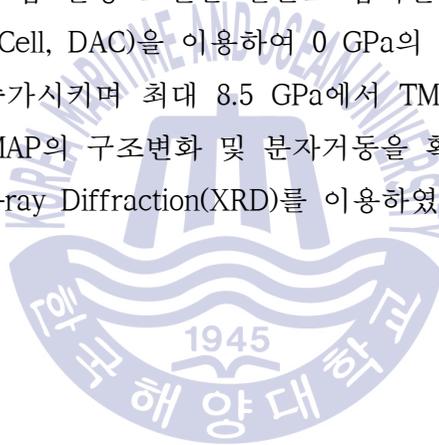
건에서 TMAP의 변화를 미리 예측하여 하이드레이트 공정에 적용이 요구된다.

본 연구는 고압의 하이드레이트 생성공정에 TMAP 적용이 가능하도록 고압에서 TMAP 구조 변화를 분석하였다.



1.4 연구목적

가스 하이드레이트의 촉진제 및 저해제로서 가능성을 갖는 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트로 이루어진 화합물 테트라메틸암모늄퍼클로레이트(Tetramethylammonium perchlorate, TMAP)는 하이드레이트가 생성되는 고압 조건에서 구조변화 및 분자거동이 이루어질 것이라 예상된다. 때문에 TMAP를 고압에 노출 시켜 구조 및 분자거동을 확인 할 필요가 있다. 0~10 MPa의 압력에서는 TMAP의 미세한 구조변화를 확인하기 힘들다. 특히 TMAP와 같은 구성 분자가 물리적인 결합으로 이루어져 상호작용하는 화합물의 경우, 압력에 따른 분자간 상호작용을 보기 위해선 기가파스칼(GPa) 단위의 초고압 환경이 필요하다. 본 연구에서는 초고압 환경 조건을 만들고 압력변화가 가능한 다이아몬드 앤빌셀(Diamond Anvil Cell, DAC)을 이용하여 0 GPa의 낮은 압력에서부터 일정한 간격으로 압력을 증가시키며 최대 8.5 GPa에서 TMAP의 구조변화 및 분자거동을 확인하였다. TMAP의 구조변화 및 분자거동을 확인하기 위해 분자의 구조 파악에 사용되는 X-ray Diffraction(XRD)를 이용하였다.



제 2 장 실험장치 및 실험방법

2.1 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트 합성

본 연구에서 사용한 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트(tetramethylammonium perchlorate, TMAP)는 sigma-aldrich사의 테트라메틸암모늄 클로라이드(tetramethylammonium chloride, reagent grade, $\geq 98\%$)와 실버퍼클로레이트(silver perchlorate, reagent grade, $\geq 97\%$) 수용액을 1:1의 몰비로 혼합하였다. 두 수용액을 혼합하여 생성된 염화은 침전물을 45 μm 실린지 필터를 이용해 제거하고, 남은 용액을 실온조건에서 3~10일 자연증발로 수분을 날려 TMAP를 제조하였다. TMAP는 수분을 흡수하는 성질을 갖고 있기 때문에, 자연증발 후 데시케이터에 1~2일간 보관하여 남아있는 수분을 제거하였다.

2.2 Diamond Anvil Cell : DAC

2.2.1 실험원리

1959년 미국의 국립표준국(National Bureau of Standard로 현재 미국 국립표준기술연구원 NIST의 전신)에서 처음으로 고안하였다. 압력은 단위 면적당 가해지는 힘이기 때문에 샘플에 압력을 가하는 다이아몬드 면적이 좁으면 좁을수록 더 높은 초고압을 만들어낸다. 다이아몬드 앤빌셀은 원통형의 실린더 형태로서 쿨렛(브릴리언트 컷의 테이블에 평행한 바닥의 평면)을 갖는 상·하 2개의 구조로 되어있으며, 두 다이아몬드 사이엔 홈을 갖는 개스킷(Gasket)을 설치한다. 개스킷의 홈엔 샘플을 넣고 앤빌셀의 네 방향에 위치한 볼트를 같은 힘으로 조금씩 조여주면 다이아몬드 앤빌셀 사이에 놓은 시료에 기가파스칼(GPa) 단위의 기계적인 높은 압력을 가하게 된다.

다이아몬드앤빌셀을 이용해 샘플에 압력을 가하였을 시 내부압력을 측정하기 위하여 루비 R1 형광선 파장의 Raman shift 변화를 이용해 압력을 측정하는 루비형광측정법(Measuring Ruby Fluorescence)을 사용하였다. 극소량의 루비를 다

다이아몬드앤빌셀에 샘플과 같이 넣고, 라만 분광장치를 이용하여 루비의 형광선 파장을 측정하고 다음과 같은 식(1)을 이용해 다이아몬드앤빌셀의 내부 압력을 계산하였다.(Bell & Mao, 1979)

$$(x - x^0) \cdot 0.1328 = y \quad (1)$$

x : 앤빌셀 내부 루비의 형광 Raman shift (cm^{-1})

x^0 : 상압에서 루비의 형광 Raman shift (cm^{-1})

y : 앤빌셀 내부의 압력 (GPa)

다이아몬드앤빌셀의 특성상 일축압축만을 가하기 때문에 샘플 및 루비와 반응성이 없는 실리콘오일(Silicone Oil)을 같이 넣어 모든 방향에서 압력을 가하는 3축압축실험을 진행하였다.

2.2.2 실험장치 및 방법

본 연구에선 초고압 환경에서 압력변화에 따른 TMAP의 구조변이, 분자 거동 및 분자간의 상호작용을 측정하기 위해 다이아몬드앤빌셀(Diamond Anvil Cell)을 사용하였다. 사용한 다이아몬드앤빌셀은 친환경소재실험실에서 보유하고 있는 다이아몬드앤빌셀을 사용하였다. 사용된 다이아몬드앤빌셀의 큐렛(다이아몬드앤빌셀에서 샘플이 올라가고 샘플에 압력을 직접 가하는 다이아몬드 끝 부분) 직경은 $700 \mu\text{m}$ 이며, 샘플을 넣는 개스킷의 홀 크기는 $400 \mu\text{m}$ 를 사용하였다. 압력은 0 GPa부터 8.58 GPa 까지 약 0.5 GPa 간격으로 실험을 진행하였다. 압력은 포항가속기연구소의 라만분광장치를 이용하여 루비형광분법을 이용해 계산하였으며, 실리콘 오일로 3축압축환경을 만들었다.

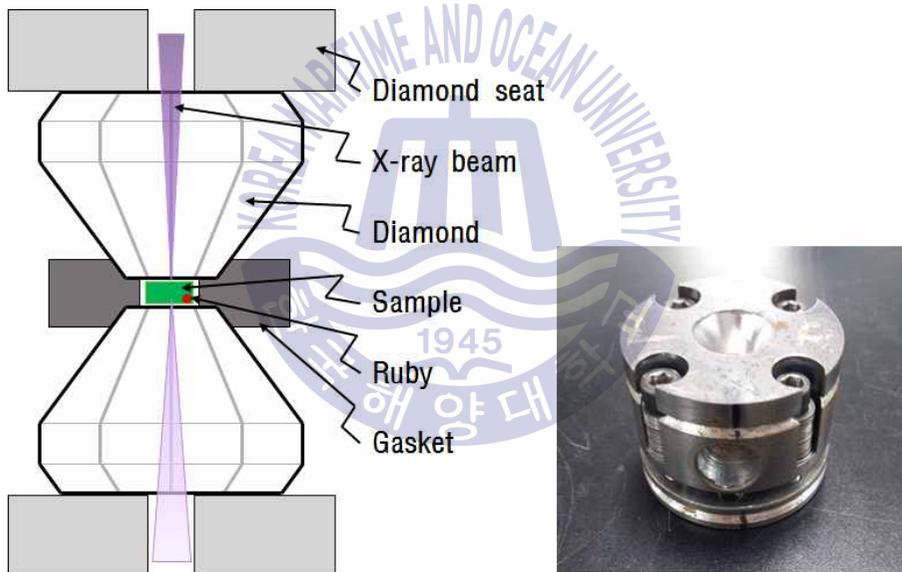


Fig. 2.1 다이아몬드 앤빌셀의 모형도 및 사진

2.3 X-ray diffraction

2.3.1 실험원리

X선은 파장이 0.01—100 Å 범위의 전자기파이다. 결정체의 규칙적인 분자 배열을 갖는 물질에 일정한 파장을 갖는 X 선을 입사하게 되면 회절현상이 발생한다. 회절 패턴은 X선의 파장, 입사각, 그리고 격자면의 상호 관계에 의해 분석된다.

회절은 파동의 파장과 산란중심 사이의 반복거리가 같은 정도의 크기일 때만 일어난다. 회절현상이 발생하는 경우에 입사 X선의 파장 λ , 입사각 θ 일 경우 격자면 사이의 거리 d 는 다음 식 (2)와 같은 관계가 성립된다.

$$2d' \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

이러한 관계식을 Bragg 법칙이라 부른다. XRD를 통해 θ 값을 알아내고 이를 통해 간격 d 를 계산한다. 격자구조를 갖는 샘플에 파장이 λ 인 X선이 θ 입사각으로 결정면에 조사되면, 파장은 제 1 결정면과 제 2 결정면의 원자 층으로 입사되고, 원자에 부딪쳐 산란된 파장은 검출기를 통해 측정된다. 이 때, 제 1 결정면과 제 2 결정면에 반사된 파장이 같은 파장으로 측정될 경우, 두 파장의 이동거리 차는 $n\lambda$ 가 되며 이 거리는 $2d' \sin\theta$ 라 할 수 있다. 이렇게 측정된 d 를 이용하여 원자의 배열 및 결정의 구조를 분석하는데 그 목적이 있다.

식 (2)는 식 (3)으로 변환된다.

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin\theta \quad (3)$$

이 때 $1/n$ 을 제 1차 반사라고 간주하면 $d = d'/n$ (d 는 두 결정면 사이의 최단 거리)이라 할 수 있으며, 다음과 같은 식이 된다.

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda \quad (4)$$

그리고 이를 다음의 (hkl) 면에 대한 거리 d 식(본 연구에선 Tetragonal과

Orthorhombic을 사용하였다)을 적용하여 위의 θ 를 통해 얻은 d 값을 대입하여 계산하여 결정면의 Miller 지수 (hkl)값을 구하였다. 밑의 식 (5)와 식 (6)은 정방정계와 사방정계의 d 를 계산하기 위한 식이다. 이때 a, b, c 는 각각 격자벡터 x, y, z 방향의 길이를 의미한다.

$$\text{Tetragonal} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

$$\text{Orthorhombic} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

일반적으로 X선 회절법에 관해서는 입사 X선과 격자 면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2θ 를 사용하는 방법과 시료를 통과시켜 2차원의 이미지를 얻는 방법이 있다.(Cullity, 2001)

2.3.2 실험장치 및 방법

본 연구에선 TMAP의 구조변이와 TMAP를 구성하는 테트라메틸암모늄 및 퍼클로레이트의 분자거동을 확인하기 위해 물질의 결정구조확인엔 널리 사용되고 있는 X-ray diffraction(XRD)를 사용하였다. 사용된 XRD는 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL)에서 10C beamline의 고속엑스선 흡수 분광장치(wide X-ray range with high flux, Wide XAFS)를 이용하였다. 고속엑스선 흡수 분광장치의 경우 샘플에 X선을 수직으로 입사하여 회절된 파장을 포토그래픽플레이트로 측정하도록 되어있어 단시간에 정확한 X선 회절정보를 얻을 수 있다. 사용된 X선 파장은 0.61992 \AA 이며, 20°C 의 실온에서 실험을 진행하였다. 측정범위는 2θ 로 $4\sim 30^\circ$ 이다.

본 연구는 변온실험으로 초고압의 압력을 만들며 변압이 가능한 다이아몬드 앤빌셀을 사용하여 0 GPa부터 약 0.5 GPa씩 압력을 증가시키며 8.58 GPa의 압력까지 TMAP의 XRD를 측정하였다. 다이아몬드앤빌셀의 내부 압력은 포항가속기연구소에 있는 라만 분광측정장치를 이용해 루비형광측정법으로 계산하였으며, 실리콘오일을 이용한 3축압축실험을 시행하였다.

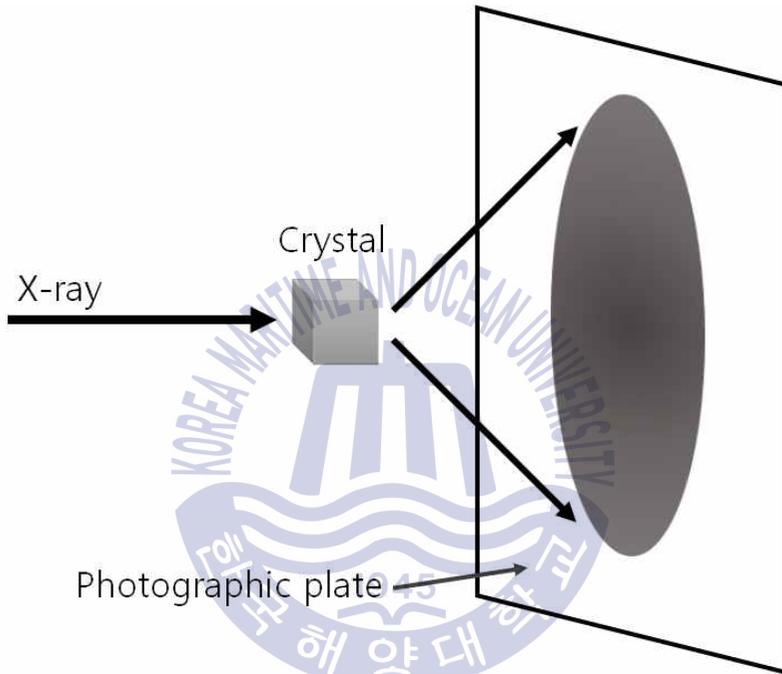


Fig. 2.2 Photograph을 사용한 X-ray diffraction

2.4 Raman spectroscopy

2.4.1 실험원리

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 일부는 산란되어 빛이 입사된 진행방향으로 진행하며 이를 라만분광법(Raman spectroscopy)이라 한다. 본래의 입사하는 빛이 가진 에너지 준위를 유지하면서, 탄성 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering), 에너지 준위가 변화하는 산란과정을 라만 산란(Raman scattering)이라 하며, 라만산란은 입사된 광원보다 에너지를 잃어 긴 파장의 빛이 산란되는 스톡스 산란(Stokes scattering)과 에너지를 얻고 짧은 파장의 빛이 산란되는 안티스톡스 산란(Anti-stokes scattering)으로 나뉘며, 일반적인 경우, 스톡스 산란과 안티스톡스 중에 강한 피크를 가지는 스톡스 산란을 이용한 분석을 실시한다.(하마구찌 & 하라카와, 2006)

2.4.2 실험장치 및 방법

본 연구에서는 다이아몬드엔빌셀 안 루비의 라만 스펙트럼으로 압력을 측정하는 루비형광분법을 사용하였고, 포항가속기 연구소의 라만분광장치를 사용하였다.(Bell & Mao, 1979)

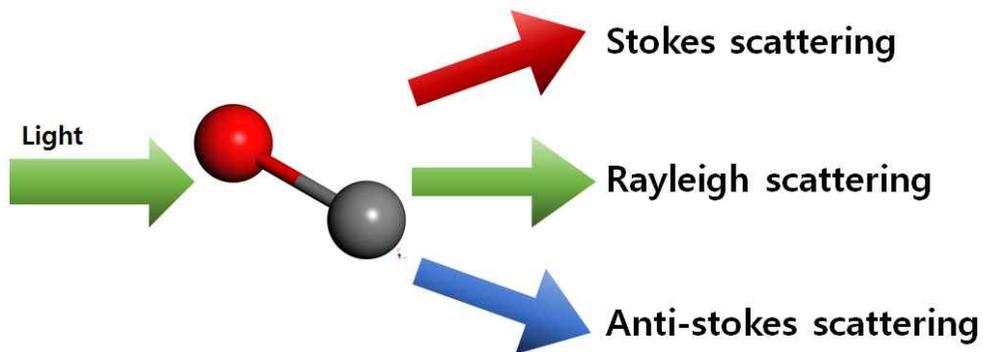


Fig. 2.3 Schematic Diagram of Raman Scattering

2.5 GSAS(Generalized Structure Analysis System)

2.5.1 실험원리

XRD를 통하여 얻은 단편적인 선형의 피크 데이터로는 샘플의 구조 및 분자의 거동, 샘플을 구성하는 원자의 위치, 각 원자의 Occupancy 등의 정보를 알아낼 수 없다. 이를 알기 위해선 XRD의 선형 데이터를 해석하여야만 한다. 이러한 과정을 리파인먼트(refinement of structural models)라 한다. 리파인먼트는 복잡한 계산을 요구하기에 컴퓨터 소프트웨어를 통한 해석을 시행하였다.

본 연구에선 단편적인 선형의 XRD 데이터를 해석하여 샘플의 결정 구조 및 원자 배열을 찾기 위해 GSAS 소프트웨어를 사용하였다. The Los Alamos National Laboratory(The University of California for the U.S. Department of Energy)에서 개발하였고 저작권을 갖으며 프리웨어로 제공되고 있다.

GSAS를 XRD 데이터를 해석하기 위해선 시료의 결정계와 space group의 정보와 lattice parameter 및 각 원자의 위치 데이터, 사용한 X-ray의 파장 등을 필요로 한다. 요구되는 데이터는 기존의 논문이나 연구의 결과를 이용한다. 이렇게 입력한 기본 데이터를 이용하여 계산된 피크데이터와 실험에서 측정된 실제 데이터를 비교하고, 오차를 계산하게 된다. 그리고 입력한 변수(격자상수, 원자의 위치 데이터, 원자의 Occupancy, U_{iso} 등)의 값을 바꾸어가며 오차를 줄여 최종적으로 가장 낮은 오차에서의 변수값을 찾도록 계산해주는 프로그램이 GSAS다. GSAS는 입력된 변수로부터 데이터를 추출하는 방법으로 3가지 방법이 사용가능하다. 가장 일반적으로 널리 이용되고 있는 Rietveld method와 GSAS에서 제공하는 model biased, Le bail method를 제공한다. Le bail method는 가장 빠르게 데이터를 처리하지만, 격자상수를 구하는 목적에 이용되고, 각 원자의 위치까지는 파악하지 못한다. Rietveld method는 복잡한 혼합물들에서 상이한 상들의 양을 결정하는 데 특별하게 적합하다. GSAS는 입력한 데이터와 측정된 데이터의 오차를 줄이는 것이 1차적으로 설정된 프로그램이다. 이런 이유 때문에 프로그램으로 계산을 진행하다보면 원자의 위치가 겹치거나 원자 사이의 거

리 또는 각도, 비틀림 등이 있을 수 없는 구조로 변하는 경우가 많다. 이를 위해 원자 사이의 거리나 각도, 비틀림 등을 설정이 가능하며, 특정한 결합구조의 물질을 고정시킨채로 위치, Occupancy 및 U_{iso} 등 계산이 가능하다. 하지만 프로그램은 단순히 내가 설계한 결정구조와 실험데이터의 수치상 오차를 줄이는 단순계산을 반복하기 때문에, 사용자의 숙련도에 따라 데이터해석이 달라진다는 단점을 갖는다.

GSAS는 도스 환경의 프로그램이며 이를 이미지화하며 Window 환경에서도 사용하기 편하도록 개선한것이 EXPGUI(graphical user interface)이며, 본 연구에서는 EXPGUI를 사용하여 TMAP의 압력에 따른 결정구조 변화를 이미지화하였다.(Larson & Von Dreele, 1994)

2.5.2 실험방법

본 연구는 포항가속기연구소의 10C Beamline 에서 얻은 TMAP XRD 데이터를 GSAS를 이용해 Rietveld method로 refinement하였다. TMAP를 이루는 원자들의 기본 위치정보는 McCullough(1964) 의 “The crystal structure of tetramethylammonium perchlorate.” 와 alacios, et al.(2003)의 “The phases of $[(CH_3)_4N](ClO_4)$ at low temperature.” 논문 2개를 사용하였다. 논문에서 사용된 위치정보는 Table 3, Table 4과 같으며 이를 기초로 GSAS를 이용해 lattice parameter 및 각 원자의 위치 정보(x, y, z), Occupancy, U_{iso} , 원자 사이의 거리, zero correction을 계산하였으며, cif파일로 TMAP 원자의 위치 정보를 추출하여 Crystal maker 이미지 프로그램을 이용해 각 압력에서 측정된 TMAP를 이미지로 나타냈다.

Table 2.1 GSAS 초기 입력 정보

Occupancy	1
U_{iso}	0.25
zero correction	0
x-ray wavelength	0.61992
polarization	0.95

Table 2.2 Positional parameters of tetragonal

	x	y	z	Occupancy
N	0.75	0.25	0	1
C	0.75	0.1062	0.1419	1
Cl	0.25	0.25	0.418	1
O(1)	0.28	0.28	0.6405	1/3
O(2)	0.118	0.118	0.4023	1/3
O(3)	0.1682	0.3898	0.2954	1/3

Table 2.3 Positional parameters of orthorhombic

	x	y	z
Cl	0.2403	0.2557	0.0709
O(1)	0.2506	0.2516	-0.173
O(2)	0.1234	0.2409	0.1334
O(3)	0.307	0.1673	0.1702
O(4)	0.2795	0.3629	0.1522
N(1)	0	0	0.4969
N(2)	0	0.5	0.4873
C(1)	0.074	0.5699	0.3321
C(2)	0.0833	-0.0646	0.3554
C(3)	0.0646	0.0834	0.6448
C(4)	0.0719	0.4254	0.6384

제 3 장 실험결과 및 토의

3.1 TMAP X-선 회절 분석

3.1.1 초고압 압력변화에 따른 TMAP 결정구조 변화

TMAP에 대해서 0~8.5 GPa의 압력범위에서 약 0.5 GPa 씩 압력을 증가시켜 구조적인 변화를 확인하였다. TMAP는 정방정계(Tetragonal) 일 때 2θ 가 6.1° 인 지점과 8.65° 에서 각각 1개의 피크 보이며, 사방정계(Orthorhombic) 일 땐 각각 3개의 피크가 나타난다. Fig. 3.1 은 압력이 변하며 XRD 패턴이 변화하는 모습을 단적으로 보여준다.

Fig. 3.2 는 압력을 증가시키며 측정된 TMAP XRD 데이터를 3D 그래프로 나타낸 것이다. TMAP는 0~1.5 GPa에선 2θ 가 6.1° , 8.65° 인 지점에서 각각 한 개의 피크를 보이고 있다. 반면 TMAP가 약 2 GPa의 압력이 되자 두 지점의 피크가 나누어졌다. 특히 Fig. 3.3 에서 보는바와 같이 2 GPa 이하에서 앞의 6.1° 의 결정면지수 (110)인 피크가 2 GPa 이후 결정면지수 (020), (200)으로 나뉘는 것을 확인하였다. 이로 보아 2 GPa를 기준으로 (110) 결정면에 위치한 원자가 압력으로 위치가 바뀌면서 2개의 결정면 (020), (200)으로 나누어져 TMAP의 구조가 변함을 확인하였다.

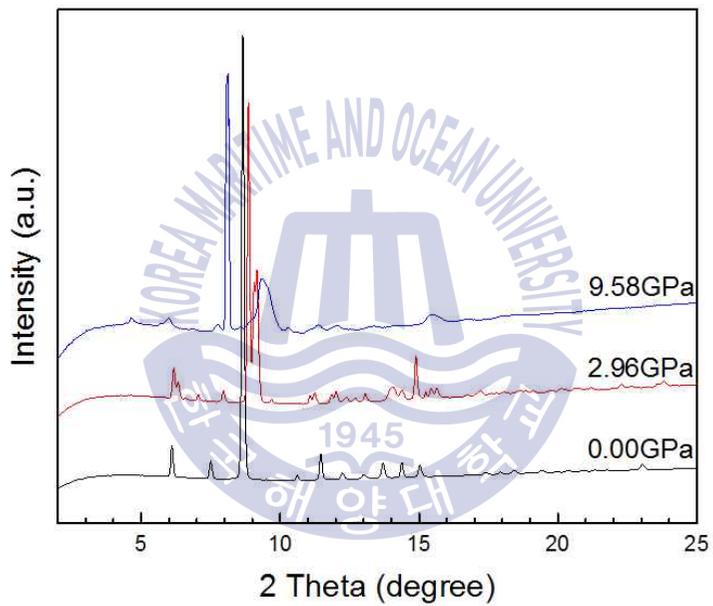


Fig. 3.1 구조변화가 일어나는 압력에서 TMAP의 XRD

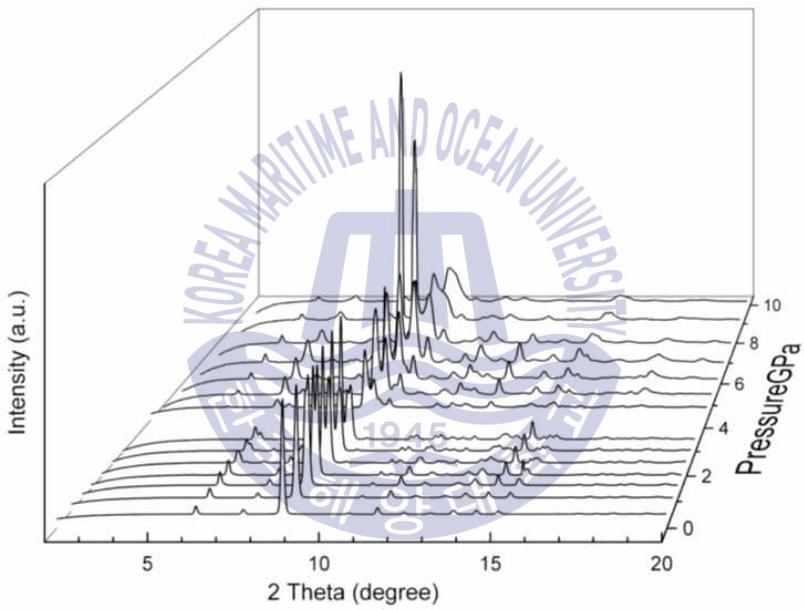


Fig. 3.2 압력 증가에 따른 TMAP의 X-ray diffraction

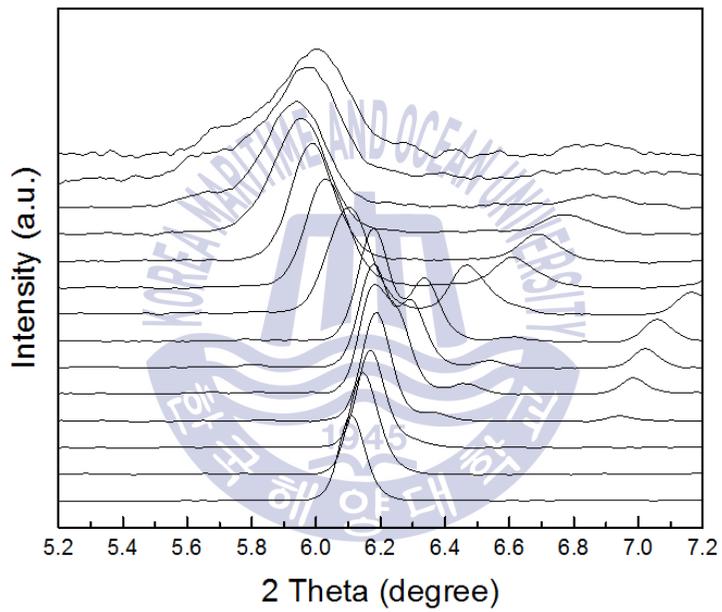


Fig. 3.3 압력 증가에 따른 TMAP의 $2\theta=6.1^\circ$ Peak 변화

3.1.2 Tetrgonal TMAP X-선 회절 Refinement

0~2 GPa 압력에선 TMAP는 정방정계 결정구조를 갖는다. 정방정계의 기본정보는 McCullough(1964) 가 연구한 “The crystal structure of tetramethyl-ammonium perchlorate.” 의 논문을 참고로 GSAS 프로그램을 이용하여 리파인먼트(Refinement) 하였다.

Table 4, Table 5, Table 6 그리고 Table 7 은 리파인먼트를 통해 계산한 각 원자의 위치정보, occupancy, Uiso, Mult 값이다. Fig 3.4 에서 Fig 3.7 까지는 앞의 Table 4 ~ Table 7 값 중 원자의 위치정보를 이용하여 각 압력의 TMAP 분자 구조를 이미지로 나타냈다.

Fig 3.8 은 TMAP의 퍼클로레이트 데이터를 표와 그림으로 정리하였다. 표의 붉은 부분은 산소(O)를 의미하며 초록색은 염소(Cl)를 의미한다. TMAP를 구성하는 퍼클로레이트는 압력이 증가할수록 산소의 위치가 변하기 시작한다. 서론에서 설명하였듯 산소의 점유율(Occupancy)은 1/3이며 4가지의 위상이 존재한다. Fig 3.8에서 맨 윗부분에 존재하는 산소는 O(1)이며, 산소 O(1)은 압력이 증가할수록 중앙의 한 지점으로 원자위치가 고정화되는 모습을 보인다. 최종적으로 2 GPa에선 O(1)이 하나의 위상으로 고정되어 점유율은 1에 가까워진다.

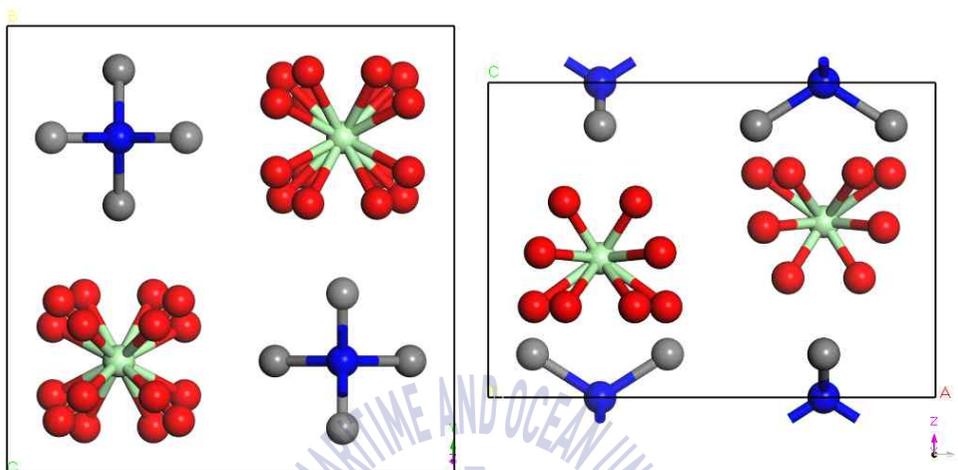


Fig. 3.4 0.00 GPa TMAP

Table 3.1 0.00 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N	0.75	0.25	0	1	0.09897	2
C	0.75	0.09913	0.13711	1	0.09897	8
Cl	0.25	0.25	0.44179	1	0.8	2
O1	0.33008	0.33008	0.62038	0.3314	0.8	8
O2	0.11617	0.11617	0.45999	0.3314	0.8	8
O3	0.17272	0.3974	0.28777	0.3314	0.8	16
wRp	0.0380	Rp	0.0199			

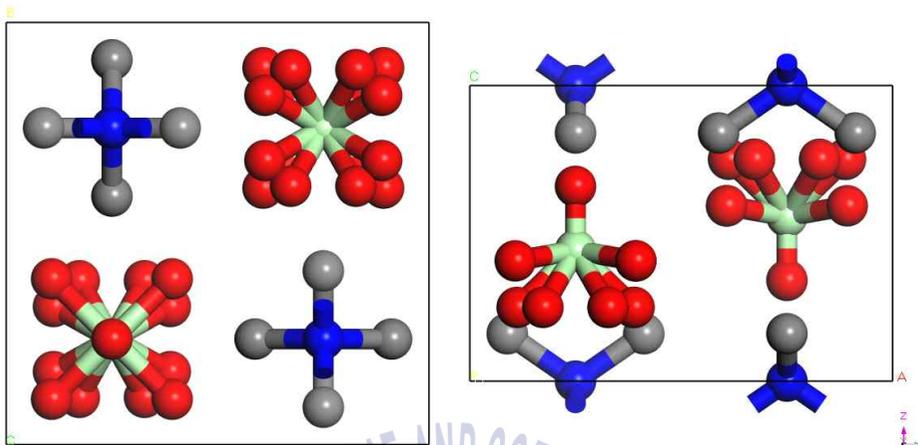


Fig. 3.5 0.62 GPa TMAP

Table 3.2 0.62 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N	0.75	0.25	0	1	0.08215	2
C	0.75	0.0869	0.1452	1	0.08215	8
Cl	0.25	0.25	0.4523	1	0.14879	2
O1	0.293	0.293	0.635	0.1583	0.14879	8
O2	0.104	0.104	0.406	0.1583	0.14879	8
O3	0.410	0.307	0.266	0.1583	0.14879	16
wRp	0.0310	Rp	0.0166			

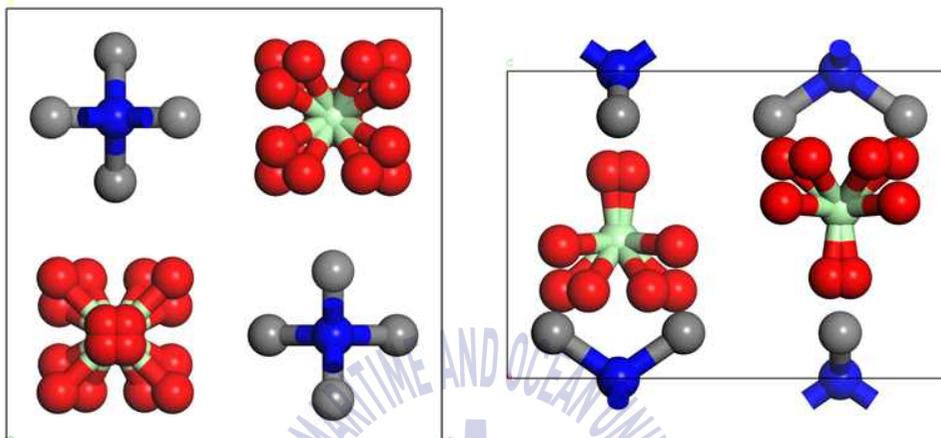


Fig. 3.6 1.10 GPa TMAP

Table 3.3 1.10 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N	0.75	0.25	0	1	0.0073	2
C	0.75	0.10289	0.14786	1	0.0073	8
Cl	0.25	0.25	0.44545	1	0.07358	2
O1	0.27254	0.27254	0.67168	0.1896	0.07358	8
O2	0.11845	0.11845	0.42941	0.1896	0.07358	8
O3	0.18266	0.37865	0.28495	0.1896	0.07358	16
wRp	0.0300	Rp	0.0150			

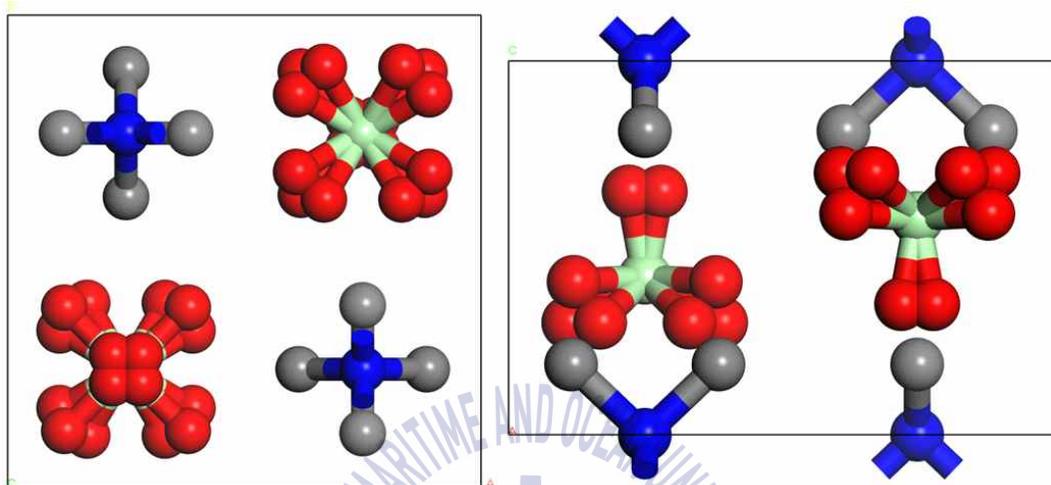


Fig. 3.7 1.50 GPa TMAP

Table 3.4 1.50 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N	0.75	0.25	0	1	0.04588	2
C	0.75	0.11472	0.18786	1	0.04588	8
Cl	0.25	0.25	0.42	1	0.8	2
O1	0.27946	0.27946	0.65065	0.3380	0.8	8
O2	0.11949	0.11949	0.40889	0.3380	0.8	8
O3	0.16784	0.39038	0.29993	0.3380	0.8	16
wRp	0.0471	Rp	0.0267			

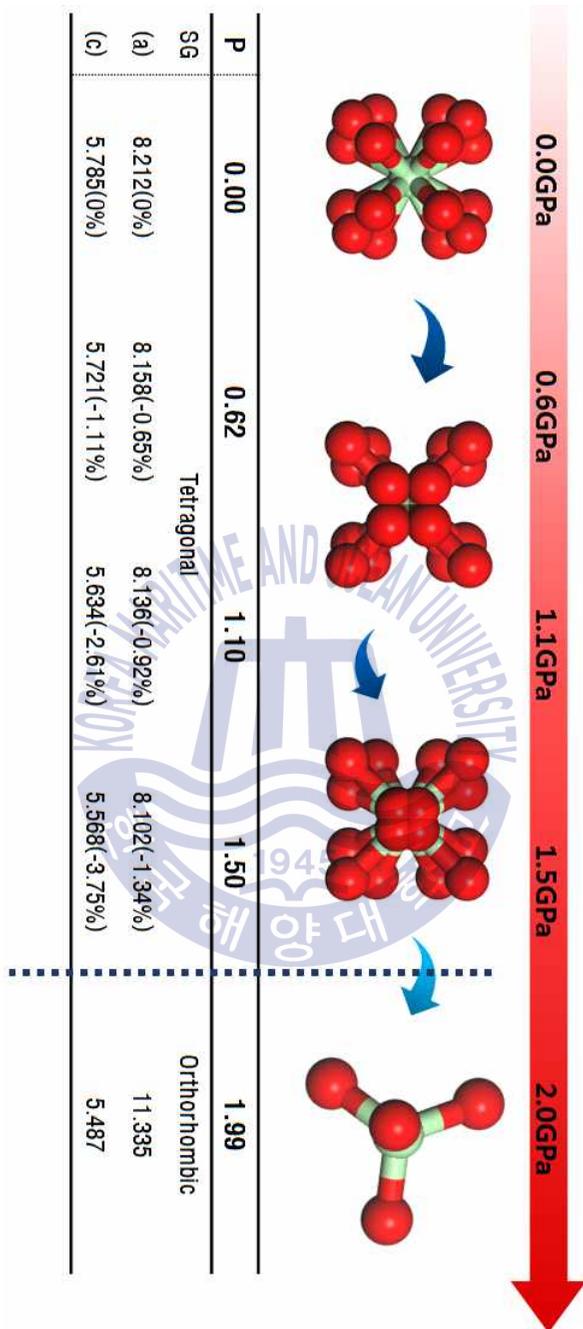


Fig. 38 압력 증가로 인한 perchlorate 분자 거동

3.1.3 Orthorhombic TMAP X-선 회절 Refinement

2~8.5 GPa 동안의 압력에선 TMAP는 사방정계(Orthorhombic) 결정구조를 갖는다. XRD 데이터를 해석하기 위해 GSAS를 사용하였으며 orthorhombic TMAP의 기본정보는 alacios, et al.,(2003)의 “The phases of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{ClO}_4)$ at low temperature.” 논문에서 나온 150 K의 극저온에서 TMAP 결정구조 및 단위격자(unit-cell) 내에서 원자의 위치를 사용하였다. 기본정보를 바탕으로 리파인먼트 하여 Table 3.5 ~ 3.13과 같은 초고압에서 TMAP 원자의 위치정보를 계산하였다. Fig 3.9 ~ 3.17은 Table 3.5 ~ 3.13의 계산된 원자의 위치정보를 이용하여 이미지화 한 그림이다. 가장 큰 변화가 일어난 단위격자 내에서 퍼클로레이트의 위치변화를 시각적으로 돋보이게 하기 위하여 측면에서의 그림을 크게 나타내었다.

Fig 3.9 ~ 3.17로 보아 압력이 증가할수록 퍼클로레이트의 위치가 점차 변하는 것을 확인 할 수 있다. 7.40 GPa에선 퍼클로레이트의 염소 위치가 단위격자 내에서 크게 바뀔 수 있다.

퍼클로레이트를 구성하는 산소 원자의 경우 2 GPa 이하에서는 점유율이 약 1/3을 보였지만, 2 GPa 이후의 사방정계에선 산소는 1에 가까운 점유율을 보인다.

Fig. 3.18는 2 GPa 이상의 초고압에서 압력이 증가할수록 분자가 이동하는 사방정계 결정구조의 TMAP를 정리하여 퍼클로레이트의 단위격자 내 위상변화를 하나의 표로 나타낸 그림이다. TMAP를 구성하는 퍼클로레이트의 산소 원자가 점차 위로 올라가고, 염소도 이어서 올라가며 나중엔 단위격자 위 까지 올라가 8.58 GPa에선 퍼클로레이트가 아래로 위치가 바뀐 간 모습이 된다.

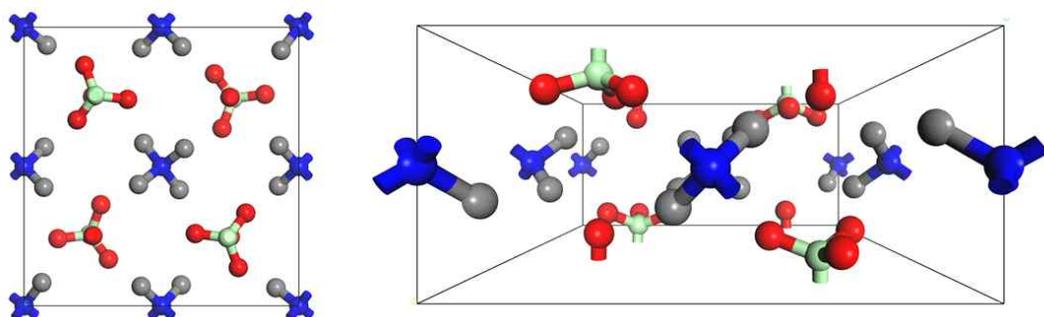


Fig. 3.9 1.99 GPa TMAP

Table 3.5 1.99GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.4969	1	0.027	2
N2	0	0.5	0.4873	1	0.023	2
Cl1	0.2536(19)	0.2665(10)	0.0432(17)	1	0.027	4
O1	0.246(5)	0.2284(22)	-0.2151(30)	0.9027	0.037	4
O2	0.1675(27)	0.2108(26)	0.154(6)	0.9027	0.057	4
O3	0.3085(28)	0.1739(18)	0.263(5)	0.9027	0.144	4
O4	0.3748(18)	0.3781(17)	-0.017(5)	0.9027	0.099	4
C1	0.074	0.5699	0.3321	1	0.04	4
C2	0.0833	-0.0646	0.3554	1	0.029	4
C3	0.0646	0.0834	0.6448	1	0.03	4
C4	0.0719	0.4254	0.6384	1	0.038	4
wRp	0.0094	Rp	0.0062			

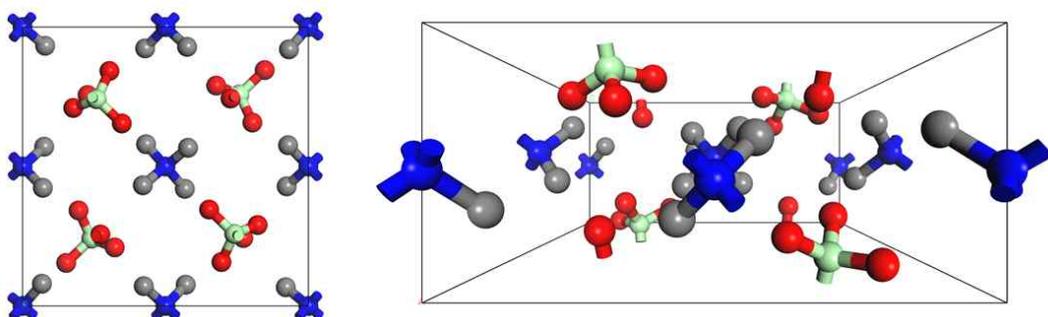


Fig. 3.10 2.48 GPa TMAP

Table 3.6 2.48 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.47402	1	0.0197	2
N2	0	0.5	0.43932	1	0.0197	2
Cl1	0.07577	0.57109	0.27949	1	0.1057	4
O1	0.07912	-0.06725	0.31376	0.8660	0.1057	4
O2	0.06789	0.07988	0.63039	0.8660	0.1057	4
O3	0.07101	0.4236	0.59919	0.8660	0.1057	4
O4	0.24062	0.24133	0.05648	0.8660	0.1057	4
C1	0.27247	0.25635	-0.18246	1	0.0197	4
C2	0.15272	0.15435	0.06111	1	0.0197	4
C3	0.32254	0.20983	0.22661	1	0.0197	4
C4	0.19593	0.3425	0.16447	1	0.0197	4
wRp	0.0497	Rp	0.0261			

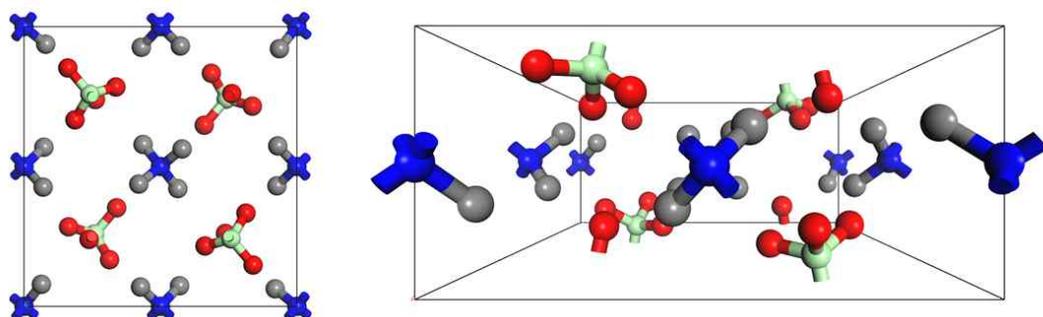


Fig. 3.11 2.96 GPa TMAP

Table 3.7 2.96 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.389(11)	1	0.0410	2
N2	0	0.5	0.503(17)	1	0.0410	2
Cl1	0.052(5)	0.543(5)	0.416(10)	1	0.6723	4
O1	0.067(4)	-0.0553(32)	0.230(7)	0.9568	0.6723	4
O2	0.058(4)	0.0701(31)	0.676(10)	0.9568	0.6723	4
O3	0.048(4)	0.4202(35)	0.583(10)	0.9568	0.6723	4
O4	0.2317(13)	0.2528(16)	-0.0234(28)	0.9568	0.6723	4
C1	0.2524(24)	0.248(4)	-0.281(5)	1	0.0410	4
C2	0.1326(19)	0.2618(32)	0.222(5)	1	0.0410	4
C3	0.3360(27)	0.1471(23)	0.085(5)	1	0.0410	4
C4	0.2857(23)	0.3458(24)	0.236(6)	1	0.0410	4
wRp	0.0329	Rp	0.0204			

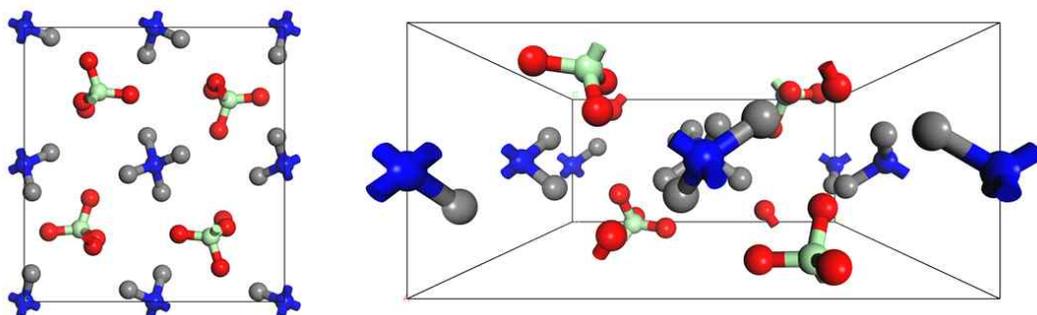


Fig. 3.12 4.35 GPa TMAP

Table 3.8 4.35 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.462(11)	1	0.0112	2
N2	0	0.5	0.505(9)	1	0.0223	2
Cl1	0.100(4)	0.543(8)	0.360(8)	1	0.0439	4
O1	0.1014(31)	-0.036(7)	0.312(10)	0.80335	0.0439	4
O2	0.027(8)	0.1019(21)	0.610(11)	0.80335	0.0439	4
O3	0.030(8)	0.3997(26)	0.656(8)	0.80335	0.0439	4
O4	0.2148(10)	0.2648(14)	0.0482(21)	0.80335	0.0439	4
C1	0.264(4)	0.2016(24)	-0.148(5)	1	0.0223	4
C2	0.0940(13)	0.254(4)	0.068(8)	1	0.0112	4
C3	0.2766(33)	0.229(4)	0.269(5)	1	0.0112	4
C4	0.253(4)	0.3764(17)	0.027(7)	1	0.0223	4
wRp	0.0454	Rp	0.0259			

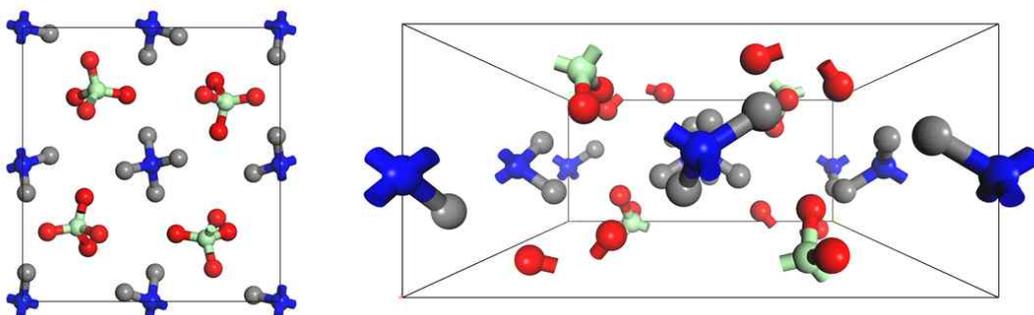


Fig. 3.13 4.93 GPa TMAP

Table 3.9 4.93 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.44646	1	0.025	2
N2	0	0.5	0.53502	1	0.025	2
Cl1	0.10474	0.53205	0.38366	1	0.025	4
O1	0.10409	-0.02264	0.29027	1	0.025	4
O2	0.01522	0.10436	0.59249	1	0.025	4
O3	0.01456	0.3958	0.68251	1	0.025	4
O4	0.2124	0.27111	0.05221	1	0.00037	4
C1	0.25353	0.19576	-0.14269	0.79084	0.00037	4
C2	0.09609	0.25339	0.11103	0.79084	0.00037	4
C3	0.29581	0.24588	0.25811	0.79084	0.00037	4
C4	0.2396	0.38006	-0.01802	0.79084	0.00037	4
wRp	0.0472	Rp	0.0277			

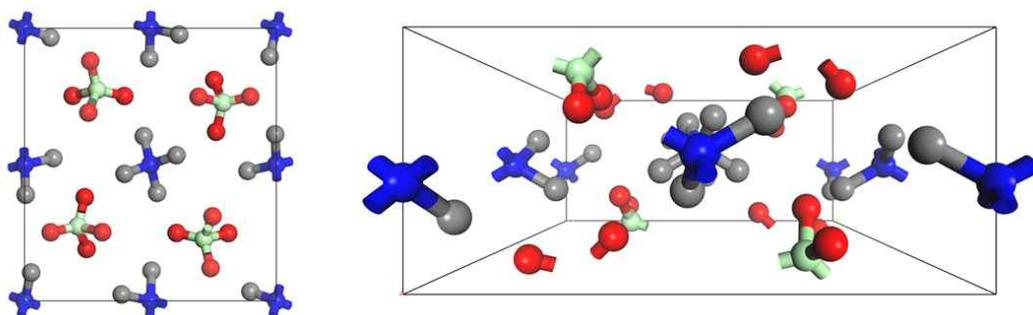


Fig. 3.14 5.65 GPa TMAP

Table 3.10 5.65 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.41828	1	0.0180	2
N2	0	0.5	0.52824	1	0.0021	2
Cl1	0.11432	0.52349	0.37261	1	0.0042	4
O1	0.10299	-0.03423	0.26154	0.7710	0.0042	4
O2	0.02634	0.10396	0.55975	0.7710	0.0042	4
O3	0.00459	0.38922	0.66922	0.7710	0.0042	4
O4	0.21188	0.27375	0.05297	0.7710	0.0042	4
C1	0.2466	0.19021	-0.12907	1	0.0021	4
C2	0.10368	0.25127	0.14898	1	0.0180	4
C3	0.30882	0.2517	0.25445	1	0.0180	4
C4	0.23907	0.3799	-0.0134	1	0.0021	4
wRp	0.0505	Rp	0.0301			

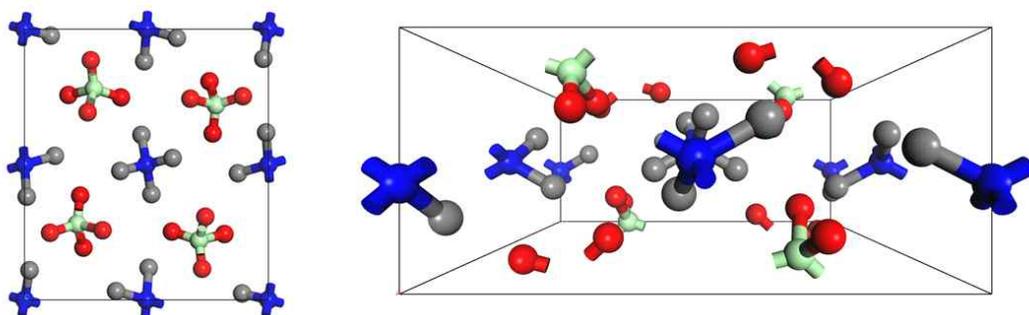


Fig. 3.15 6.45 GPa TMAP

Table 3.11 6.45 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.41461	1	0.025	2
N2	0	0.5	0.50968	1	0.025	2
Cl1	0.12454	0.53216	0.35722	1	0.025	4
O1	0.10733	-0.02398	0.25811	0.79148	0.025	4
O2	0.02042	0.10952	0.55124	0.79148	0.025	4
O3	0.00904	0.38133	0.65605	0.79148	0.025	4
O4	0.21521	0.28022	0.05869	0.79148	0.00255	4
C1	0.24137	0.19282	-0.12242	1	0.00255	4
C2	0.10461	0.24785	0.17942	1	0.00255	4
C3	0.31987	0.25692	0.25501	1	0.00255	4
C4	0.22823	0.38524	-0.00998	1	0.00255	4
wRp	0.0518	Rp	0.292			

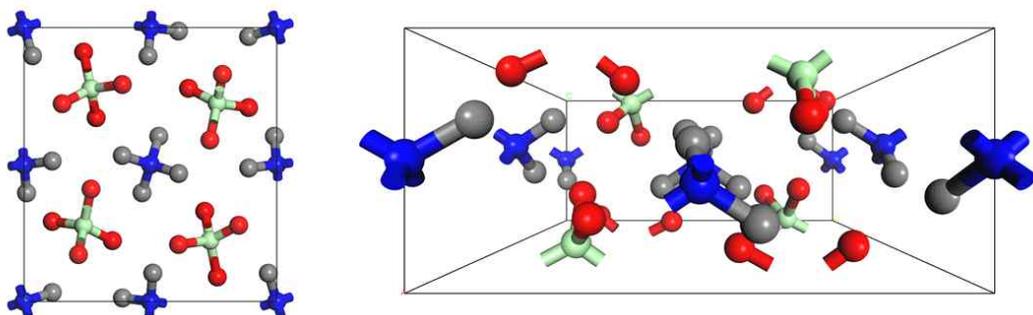


Fig. 3.16 7.40 GPa TMAP

Table 3.12 7.40 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.5061	1	0.0863	2
N2	0	0.5	0.41176	1	0.0287	2
Cl1	0.00939	0.3964	0.25932	1	0.1002	4
O1	0.11149	0.0328	0.34621	0.7394	0.1002	4
O2	-0.03316	0.10317	0.66139	0.7394	0.1002	4
O3	-0.11087	0.48728	0.57366	0.7394	0.1002	4
O4	0.23561	0.27658	-0.09033	0.7394	0.1002	4
C1	0.3494	0.2219	-0.24142	1	0.0287	4
C2	0.11143	0.29212	-0.31187	1	0.0863	4
C3	0.21496	0.17093	0.09434	1	0.0863	4
C4	0.26469	0.41057	0.06644	1	0.0287	4
wRp	0.0495	Rp	0.0247			

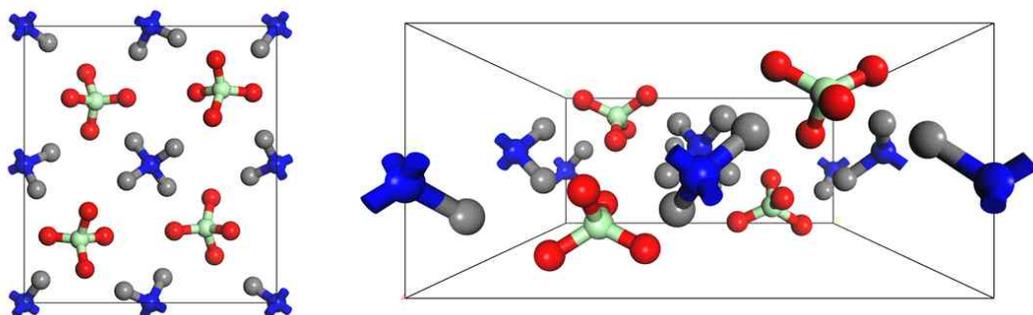


Fig. 3.17 8.58 GPa TMAP

Table 3.13 8.58 GPa TMAP Phase data

Type	Fractional coordinates			Occupancy	Uiso	Mult
	x	y	z			
N1	0	0	0.4198	1	0.1959	2
N2	0	0.5	0.44689	1	0.025	2
Cl1	0.10516	0.54281	0.30152	1	0.0104	4
O1	0.09418	-0.05993	0.27291	0.6731	0.0104	4
O2	0.06513	0.082	0.58191	0.6731	0.0104	4
O3	0.0492	0.40902	0.61087	0.6731	0.0104	4
O4	0.21893	0.22911	-0.19067	0.6731	0.0104	4
C1	0.24035	0.12157	-0.08013	1	0.025	4
C2	0.09441	0.24086	-0.26531	1	0.1959	4
C3	0.25373	0.33009	-0.05315	1	0.1959	4
C4	0.31721	0.24015	-0.36651	1	0.025	4
wRp	0.0387	Rp	0.0175			

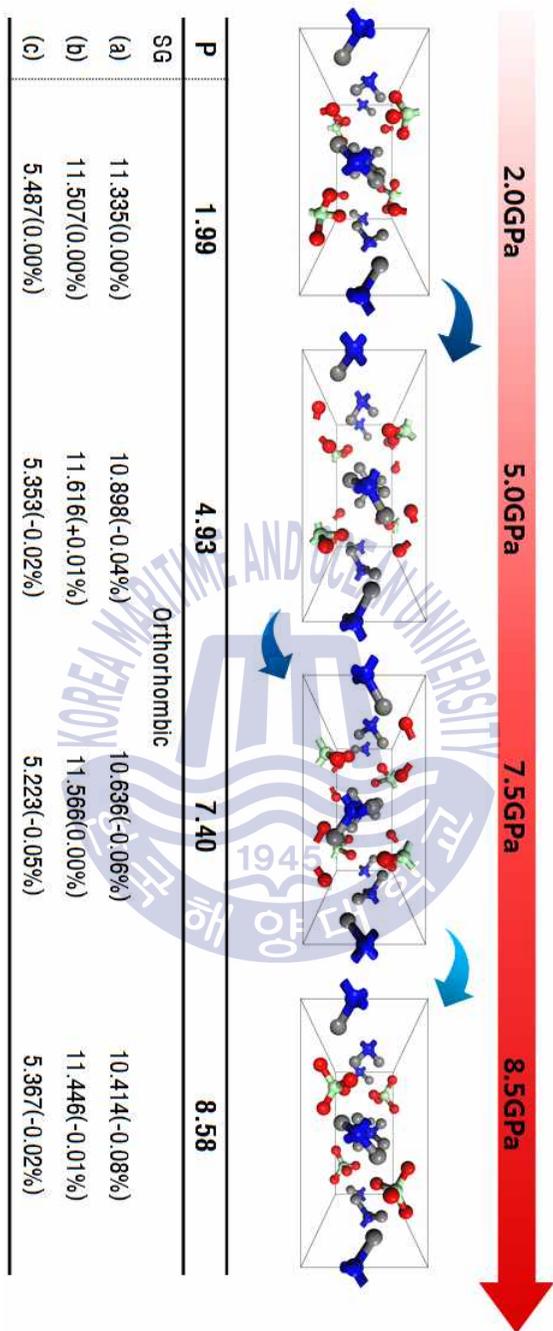


Fig. 3.18 Unit-Cell에서 perchlorate의 이동

3.1.4 압력 증가에 따른 lattice parameter 변화

TMAP가 정방정계의 결정구조에서 압력을 받으면 z 축 방향의 격자상수 변화가 가장 크게 나타났다. 반면 사방정계의 구조에선 x 축 방향의 격자상수가 가장 큰 변화를 보였다. 그리고 사방정계의 구조에서 y 축 방향의 격자상수가 증가하다가 다시 감소하는 모습을 확인하였다. Table 3.14는 각 구조에서 격자상수의 변화를 나타낸 표이며, 이를 Fig. 3.19, Fig. 3.20 그래프로 만들어 추세선을 통해 격자상수 변화를 비교하였다.

Table 3.14 압력증가에 따른 TMAP의 lattice parameter 변화

Pressure(GPa)	Cell type	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0.00		8.2119	8.2119	5.7852
0.62	Tetragonal	8.1608	8.1608	5.7125
1.10		8.133	8.133	5.6316
1.50		8.0974	8.0974	5.5643
1.99		11.3347	11.5101	5.4856
2.48	Orthorhombic	11.4837	11.2363	5.4096
2.96		11.2226	11.5214	5.3788
4.35		10.932	11.6094	5.4245
4.93		10.9298	11.7495	5.3427
5.65		10.7863	11.793	5.2914
6.45		10.6635	11.8497	5.2155
7.40		10.6632	12.0242	5.1149
8.58		10.8214	12.1312	5.0748

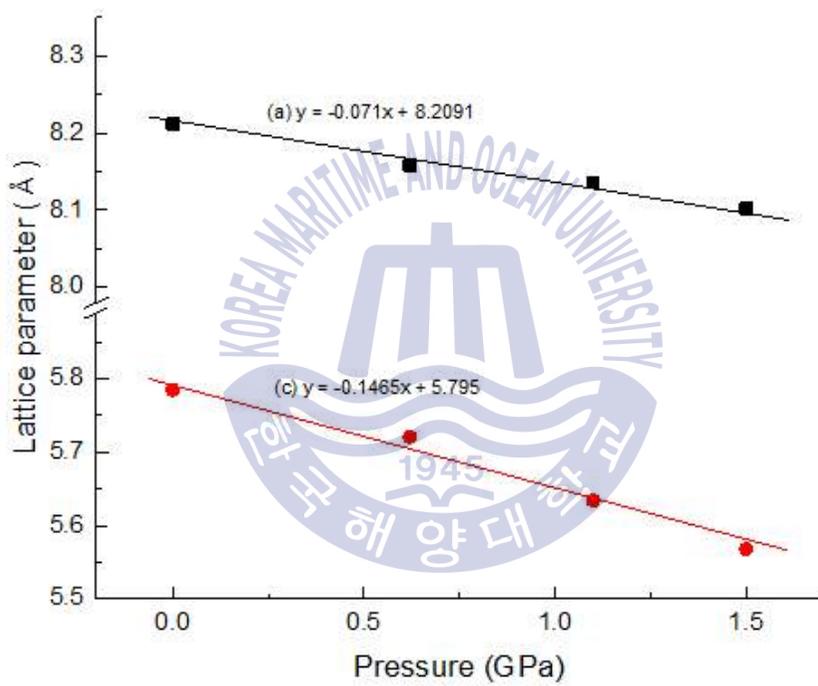


Fig. 3.19 Tetragonal TMAP의 압력 증가에 따른 lattice parameter 변화

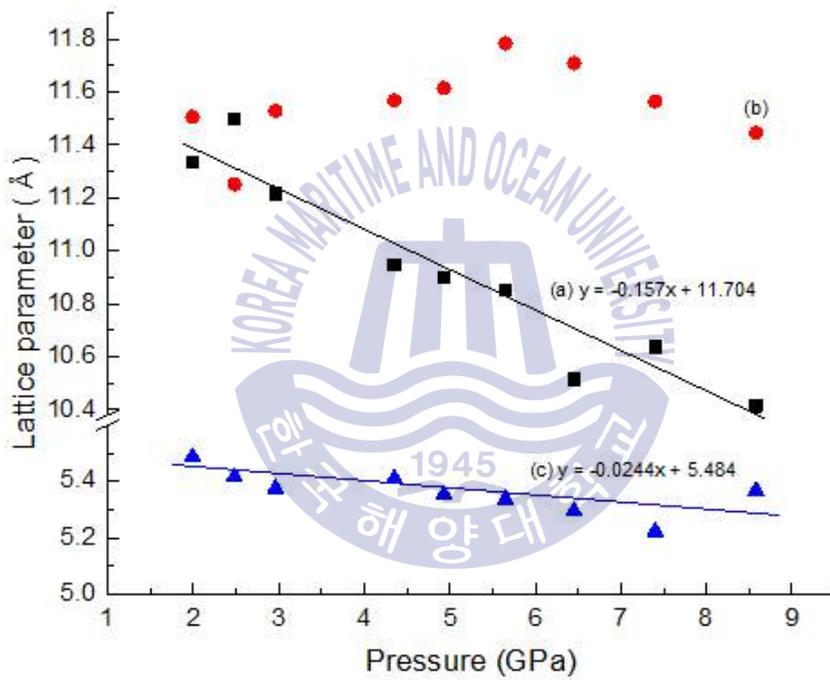


Fig. 3.20 Orthorhombic TMAP의 압력 증가에 따른 lattice parameter 변화

제 4 장 결 론

본 연구는 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트 (Tetramethylammonium perchlorate, TMAP)의 압력변화에 따른 구조변이 및 분자 거동을 확인하는 것이다. TMAP의 압력에 따른 구조변이 및 분자거동을 확인하기 위해선 메가파스칼(MPa) 단위의 낮은 압력으로는 분자 거동을 확인하기 힘들기 때문에 다이아몬드 앤빌셀을 이용한 기가파스칼(GPa) 단위의 초고압실험을 계획하였고, 구조변이 및 분자 거동을 파악하는 목적에 가장 적합한 X-ray diffraction을 실험하였다.

TMAP는 0~2 GPa 압력에서는 정방정계(Tetragonal)의 결정구조를 갖는다. TMAP 를 이루는 퍼클로레이트 분자는 염소에 붙어있는 산소원자의 위치에 따라 4가지 경우의 위상이 존재하지만, 압력이 증가할수록 산소의 위상이 1개로 고정되는 모습을 보였으며 2 GPa에선 산소의 위치가 고정되어 점유율(Occupancy)이 1에 가깝게 변하였다. 이후 2 GPa 이상의 압력에서 TMAP는 사방정계(Orthorhombic) 구조로 바뀌었다. 사방정계 구조의 TMAP는 압력이 증가할수록 단위격자(unit-cell) 내부에서 퍼클로레이트의 위치가 크게 바뀌는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 7.4 GPa 이상에선 퍼클로레이트 염소원자의 단위격자 안에서 위치가 xy 면을 지나 새로운 결정면에 위치됨을 확인하였다.

정방정계 TMAP의 격자상수(lattice parameter)변화는 x 축, y 축 방향보다 z 축 방향의 변화가 더 크게 일어났다. 이는 z 축 선상의 테트라메틸암모늄과 테트라메틸암모늄, 그리고 퍼클로레이트와 퍼클로레이트 사이의 큰 거리차가 원인으로 작용한다고 생각할 수 있다. 사방정계 TMAP에선 x 축 방향과 y 축 방향의 격자상수가 다른 변화를 보였는데, 이유는 퍼클로레이트가 압력으로 인해 비틀리며 x 축 방향에 공간이 생겨 상대적으로 y 축 방향보다 변화가 크게 일어난 것으로 예측된다.

실험 중 압력이 증가할수록 퍼클로레이트 산소 원자의 위상이 변하였고, 2 GPa에서 산소의 위상이 고정된 후엔 압력증가에 따라 단위격자 내부 퍼클로레이트 분자 위치가 변하였다. 그리고 압력에 의한 퍼클로레이트 분자의 거동

으로 인해, 압력증가에 따른 정방정계 TMAP의 격자상수 변화에서 x 축 방향만이 크게 일어났다. 이상의 결과를 통해 TMAP가 압력에 영향을 받는 원인은 테트라메틸암모늄보다 퍼클로레이트 분자가 상대적으로 압력에 민감하게 반응하기 때문임을 확인하였다.

이번 연구로 얻어진 결과들은 가스의 저장 및 수송, 분리 등 하이드레이트 크러스테이트의 응용분야에 있어 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트(TMAP)를 첨가제로 적용하는데 매우 유용한 데이터로 적용될 수 있을 것이며, 이후 테트라메틸암모늄과 퍼클로레이트를 객체분자로 갖는 하이드레이트에 관련된 분야의 공정에 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다.



참고문헌

하마구찌 히로오 & 하라카와 아끼코, 2006. *라만분광법*. Translated (RAMAN BUNKOUHO) by (김진열 & 민영근) 국민대학교 출판부: 서울시 성북구 정릉동 861-1

한국에너지공단, 2014. *기술개발 및 이용·보급 기본계획*. [Online] (2014. 9) Available at: <http://www.knrec.or.kr/knrec/12/KNREC121900.asp> [2016. 11]

Bell, P. M., & Mao, H. K., 1979. Absolute pressure measurements and their comparison with the ruby fluorescence (R1) pressure scale to 1.5 Mbar. *Carnegie Institute Yearbook*, 78, 665-669.

Chevrier, V. F., Hanley, J., & Altheide, T. S., 2009. Stability of perchlorate hydrates and their liquid solutions at the Phoenix landing site, Mars. *Geophysical Research Letters*, 36(10).

Choi, S., Shin, K., & Lee, H., 2007. Structure Transition and Tuning Pattern in the Double (Tetramethylammonium Hydroxide+ Gaseous Guests) Clathrate Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(34), 10224-10230.

Colten, S. L. et al., 1972. Hydrolysis losses in the hydrate desalination process: rate measurements and economic analysis. *Desalination*, 11(1), 31-59.

Cullity, B. D., 2001. *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd ed. Prentice-Hall : Seoul, Korea.

Desmedt, A. et al, 2004. Proton dynamics in the perchloric acid clathrate hydrate $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$. *The Journal of chemical physics*, 121(23), 11916-11926.

Kang, S. P., & Lee, H., 2000. Recovery of CO_2 from flue gas using gas hydrate: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. *Environmental science & technology*, 34(20), 4397-4400.

Larson, A. C., & Von Dreele, R. B., 1994. *GSAS manual, Report LAUR 86-748*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico.

Mao, W. L. et al., 2002. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*, 297(5590), 2247-2249.

Mao, W. L., & Mao, H. K., 2004. Hydrogen storage in molecular compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(3), 708-710.

McCullough, J. D., 1964. The crystal structure of tetramethylammonium perchlorate. *Acta Crystallographica*, 17(8), pp.1067-1070.

Palacios, E., Burriel, R., & Ferloni, P., 2003. The phases of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{ClO}_4)$ at low temperature. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 59(5), 625-633.

Patchkovskii, S., & John, S. T., 2003. Thermodynamic stability of hydrogen clathrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(25), 14645-14650.

Sloan Jr, E. D., 1998. *Clathrate hydrates of natural gases*. 2nd. CRC press:New York

Sloan, E. D., 2000. *Hydrate engineering*. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers: Texas

Chevrier, V. F., Hanley, J., & Altheide, T. S., 2009. Stability of perchlorate hydrates and their liquid solutions at the Phoenix landing site, Mars. *Geophysical Research Letters*, 36(10).

Yevi, G. Y., & Rogers, R. E., 1996. Storage of fuel in hydrates for natural gas vehicles (NGVs). *Journal of energy resources technology*, 118(3), 209-213.