

2008-00963

Prussian blue계 재료의 구조, 자성 및 기체 흡착연구

Study on generation and magnetic/sorptive properties of
high- T_c Prussian blue magnets

하나로 이용연구

고려대학교 산학협력단

교육과학기술부

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “원자력연구기반확충사업에 관한 연구”과제 (세부과제 하나로 이용연구에 관한 연구) 의 보고서로 제출합니다.

2009. 06

주관연구기관명 : 고려대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 홍창섭

연 구 원 : 윤정희

보고서 초록

과제관리번호	2008-00963	해당단계 연구기간	2008.4.1-2009.3.31	단계 구분	(해당단계) / (총단계)
연구사업명	중 사업명	원자력연구기반확충사업			
	세부사업명	하나로 이용연구			
연구과제명	대 과 제 명				
	세부과제명	고온 Prussian blue계 자성체의 제조, 자성 및 흡착성 연구			
연구책임자	홍창섭	해당단계 참여연구원 수	총 : 2 명 내부 : 1 명 외부 : 1 명	해당단계 연구비	정부: 30,000천원 기업: 1천원 계: 30,000천원
연구기관명 및 소속부서명	고려대학교 화학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약				보고서 면수	50
<p>○ Prussian blue계 분자자석 제조</p> <p>-구조에 따른 자성과 기체 흡착의 관계성을 조사하기 위해 두 종류의 알카리 금속이 도핑되어 있는 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86$, $0.80 < z < 0.88$)를 제조.</p> <p>○ 제조된 물질의 자성 특성 연구</p> <p>-SQUID magnetometer를 이용하여 제조된 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86$, $0.80 < z < 0.88$) 화합물의 온도에 따른 자기적 성질을 규명.</p> <p>-물질 조성과 자성의 연관성을 성공적으로 규명.</p> <p>○ 중성자 회절 실험</p> <p>- $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86$, $0.80 < z < 0.88$)에 들어 있는 H_2O를 제거하고, D_2O로 치환한 시료에 대해 중성자 실험을 실행.</p> <p>○ 기체(질소, 기체) 흡착 연구</p> <p>- 제조된 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$를 질소와 수소기체 흡착 실험을 수행.</p> <p>- 화합물의 흡착 실험 결과 $x+y$ 조성 값이 증가할수록 $V_m[ml(STP)g^{-1}]$ 와 $a_{s,BET}[m^2g^{-1}]$이 선형적으로 감소하는 연관성을 규명.</p> <p>- 중성자회절 결과의 분석을 성공적으로 수행함으로써 구조와 자성, 기체 흡착이 관계성을 규명.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	결정구조, 자기적 정렬, 중성자회절, 흡착성			
	영 어	crystal structure, magnetic ordering, neutron diffraction, sorption			

요 약 문

I. 제목

고온 Prussian blue계 자성체의 제조, 자성 및 흡착성 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

배럴당 국제 유가가 불안하게 움직이고 있으며 에너지 절대 빈곤국인 우리나라 경제를 근본부터 위협하고 있다. 이에 대처하기 위해 이미 선진국에서는 에너지 산업의 R&D투자 규모를 획기적으로 늘리고 있는 실정이다. 민간 기업에서도 태양 전지, 연료 전지에 대한 투자를 확대하고 있으며 국제 경쟁력 확보에 전력투구하고 있다. 국제 에너지 환경에 극히 취약한 우리나라에서 초미의 당면과제는 화석연료를 대신할 대체에너지 개발에 있다. 신재생에너지의 하나인 수소는 화석연료를 대체할 에너지로 호평받고 있는데 g당 에너지 효율이 탄소기반 연료보다 높고 지구온난화의 주범인 온실가스를 배출하지 않는 장점이 있기 때문이다. 현재 연구되고 있는 대표적인 수소저장체 후보물질로 metal hydrides나 metal-organic frameworks(MOFs), zeolites등이 있다. metal hydrides의 경우 수소저장량은 높지만 화학결합에 의해 수소가 잡혀 있기 때문에 수소 탈착을 위해 추가적 에너지를 사용해야 하는 문제점이 있다. 수소 탈착 시 에너지 소모가 없기 때문에 metal hydrides의 단점을 해결할 수 있지만 MOFs는 수소 흡착량이 현저히 낮아 실용측면에서 저장용량을 향상시킬 수 있는 새로운 방법을 개발할 필요가 있다.

차 례

제 1장. 연구개발과제의 개요	6
제 1 절. 연구개발의 목적 및 필요성.....	6
제 2 절. 연구개발의 기술 · 경제 · 산업적 측면.....	6
1. 기술적 측면.....	6
2. 경제 · 산업적 측면.....	6
제 2장. 국내외 기술개발 현황	7
제 1 절. 국내외 기술개발 현황.....	7
제 2 절. 현기술 상태의 취약성.....	11
제 3장. 연구개발수행 내용 및 결과	12
제 1 절. Prussian blue계 분자자석 제조.....	12
1. 자성 측정용 시료 합성.....	12
2. 중성자 측정용 시료 합성.....	14
3. 화합물 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ ($x+y < 0.61$, $z < 0.83$)의 시료 합성.....	15
제 2 절. 기초 구조적 특성 연구.....	16
1. TGA 데이터.....	16
2. IR 데이터.....	17
3. X-ray powder diffraction 데이터.....	20
4. 중성자 회절 실험.....	21
5. 제조된 물질의 자성 특성 연구.....	24
6. 제조된 물질의 기체 흡착 연구.....	29
제 3 절. 화합물의 구조-자성-흡착의 관계성.....	33
제 4장. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	38
제 5장. 연구개발결과의 활용계획.....	39
제 6장. 참고문헌.....	40

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절. 연구개발의 목적 및 필요성

배럴당 국제 유가가 불안하게 움직이고 있으며 에너지 절대 빈곤국인 우리나라 경제를 근본부터 위협하고 있다. 이에 대처하기 위해 이미 선진국에서는 에너지 산업의 R&D투자 규모를 획기적으로 늘리고 있는 실정이다. 민간 기업에서도 태양 전지, 연료 전지에 대한 투자를 확대하고 있으며 국제 경쟁력 확보에 전력투구하고 있다. 국제 에너지 환경에 극히 취약한 우리나라에서 초미의 당면과제는 화석연료를 대신할 대체에너지 개발에 있다. 신재생에너지의 하나인 수소는 화석연료를 대체할 에너지로 호평받고 있는데 g당 에너지 효율이 탄소기반 연료보다 높고 지구온난화의 주범인 온실가스를 배출하지 않는 장점이 있기 때문이다. 현재 연구되고 있는 대표적인 수소저장체 후보물질로 metal hydrides나 metal-organic frameworks(MOFs), zeolites등이 있다. metal hydrides의 경우 수소저장량은 높지만 화학결합에 의해 수소가 잡혀 있기 때문에 수소 탈착을 위해 추가적 에너지를 사용해야 하는 문제점이 있다. 수소 탈착 시 에너지 소모가 없기 때문에 metal hydrides의 단점을 해결할 수 있지만 MOFs는 수소 흡착량이 현저히 낮아 실용측면에서 저장용량을 향상시킬 수 있는 새로운 방법을 개발할 필요가 있다.

제 2 절. 연구 개발의 기술·경제·산업적 측면

1. 기술적 측면

Prussian blue계 재료에 대한 중성자 회절 실험을 통해 기초적인 결정구조 정보를 가장 정확하게 얻을 수 있을 것이다. 본 연구가 성공적으로 수행된다면 온도에 따른 구조의 변화를 이해할 수 있으며, 구조적 변화를 자기적 성질 및 기체 흡착량과 비교함으로써 구조-자성이 흡착에 미치는 영향을 파악할 수 있을 것이다. 이를 통해 새로운 에너지원으로 각광받고 있는 수소의 저장량을 획기적으로 향상시킬 방법을 모색할 수 있을 것이다. 또한 본 연구를 통해 획득되는 구조-자성-흡착능에 대한 이해는 화학, 물리, 재료, 전자공학 등 다학제간 학문적/기술적 교류를 활성화시킬 것이고 당해기술의 혁신적 향상을 기대할 수 있다.

2. 경제·산업적 측면

화석연료의 고갈과 지나친 소비로부터 배출되는 온실가스는 지구온난화의 주범으로 지목되고 있다. 온실가스 저감을 위한 연구 개발은 국내외적으로 초미의 관심을 끌고 있다. 화석연료와 달리 수소는 산소와 반응하더라도 온실가스를 배출하는 대신 물을 내놓으므로 친환경적인 에너지원이다. 따라서 수소의 효과적인 저장은 수소를 연료로 사용하기 위해 반드시 확보하여야 할 기술이다. Prussian blue계 물질 연구를 통해 축적된 과학 기술은 수소 에너지의 실용화를 앞당김으로써 신재생에너지 시장을 선도할 것으로 여기진다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절. 국내외 기술개발 현황

온도나 빛에 의해 유발된 상전이에 관한 연구는 고체화학 분야에서 광범위하게 진행되고 있다. 열적 상전이(thermal phase transition) 현상은 스핀 교차(spin crossover) 또는 분자내 전자 전달(electron transfer)에서 관찰 된다. 스핀교차 착물에서 전이금속이온은 리간드장 세기에 따라 저스핀 또는 고스핀 상태에 있다. 열적 에너지가 스핀 교차에 해당하는 교환 에너지와 비슷할 때 두 스핀 상태 사이에서 스핀 전이가 발생한다. 이 현상은 팔면체 구조의 철 전이금속 착물, 즉 $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{phen})_2]$ ($\text{X} = \text{S}$ or Se ; phen = 1,10-phenanthroline)과 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{X}_2$ (2-pic = 2-aminomethylpyridine; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I)에서 관찰된다. 전하전달 상전이는 혼합된 원자가 착물 즉, $[\text{M}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, Mn ; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, pyridine)과 $\text{M}(\text{dta})_4\text{I}$ ($\text{M} = \text{Ni}$, Pt ; dta = dithioacetato)에서 관찰된다. 스핀 교차 현상을 동반하는 전하전달 상전이는 $\text{Co}(\text{py}_2\text{X})(3,6\text{-DBQ})_2$ ($\text{X} = \text{O}$, S , Se)와 $\text{Na}_{0.4}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.9\text{H}_2\text{O}$ 물질 등에서 나타났다. 열적 상전이는 열적 이력(hysteresis)을 동반하며 이것은 해당 시스템의 협동성(cooperativity)과 관련 있다. 금속 착물에서 협동성은 금속과 격자 스트레인 사이의 상호작용 즉 전자-광자 커플링, Jahn-Teller 왜곡, 탄성적 상호작용 등과 관련이 있다. 사이아나이드(cyanide) 금속 집합체는 CN리간드 연결을 통한 강한 협동성을 가진 혼합된 원자가 화합물이므로 그런 열적 상전이를 관찰하는데 적당한 시스템이다.

광유발 상전이 효과는 cyanometalate-based 자석, organic-based 자석, 스핀교차 착물, 그리고 diluted magnetic semiconductors 등 여러 시스템에서 광범위하게 연구되어 왔다. 최근 동경대 Hashimoto 그룹은 CN계 이금속 착물에서 광유발 자화, 광유발 자극 역전 등과 같은 광자기적 현상을 보고하였다. 자화의 광 제어 방법 중 하나는 자기적 물질의 전자 스핀 상태를 바꾸는 것이다. 예를 들면, 광조사가 자기적 물질내의 전이금속 이온들의 산화수를 변화시킨다면 그 물질의 자화는 제어될 것이다. 이때 그 전자 상태의 이중성은 또한 광유발 자화 고정을 위해 필수적이다. 왜냐하면, 이중 안정 상태간 에너지 장벽은 광조사가 멈춘 후에도 광유발 상태를 유지할 수 있기 때문이다.

이런 관점에서 Prussian blue계 물질은 매력적인 시스템이다. Prussian blue는 1704년 베를린 포목상인 M. Diesbach에 의해 최초로 합성된 밝은 청색 염료이다. Prussian blue의 화학식은 $\text{Fe}(\text{III})_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 이며 최초로 Kegglin과 Miles에 의해 구조가 제안되었다. Prussian blue는 cubic $\text{C}_n\text{A}_p[\text{B}(\text{CN})_6]_q \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로서 A는 cube의 모든 꼭지점과 모든 면의 중심을 점유하고 있으며 $[\text{B}(\text{CN})_6]$ 는 octahedral site를 점유하고 있는 구조이다. Prussian blue는 다음과 같은 세 가지 종류의 구조가 알려져 있다.

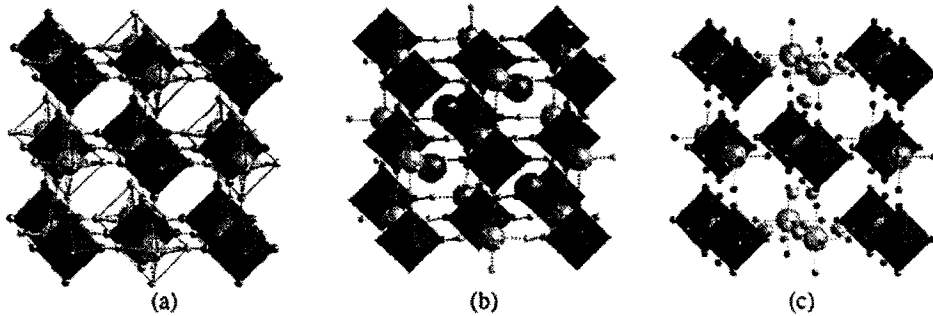


그림 1. (a) $A(III)[B(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, A_1B_1 ; (b) $Cs(IA(II)[B(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, $Cs_1A_1B_1$; (c) $\{A(II)\}_3[B(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, A_3B_2 ; $[B(CN)_6]$ 는 CN (매우 작은 구)에 의해 둘러싸인 어두운 팔면체, A는 밝은 작은 구, (b)에서 C는 중간 크기의 회색구, (c)에서 H_2O 는 작은 연회색구.

(a)(b)구조는 A/B 1:1 화학양론을 나타낸다. 이 경우 A와 B의 배위권은 $\{A(NC)_6\}$ 와 $\{B(CN)_6\}$ 로 구성된다. 즉 A(B)는 6개의 B(A) 이웃을 가진다. (c)구조는 A/B 3:2 조성을 가지고 $[B(III)(CN)_6]$ vacancy의 1/3을 물 분자가 채운다. B배위권은 불변하지만 A의 평균 배위수는 $\{A(NC)_4(H_2O)_2\}$ 가 되기 때문에 A주위의 B수(z)는 4가 된다. 이 단순하고 매력적인 구조는 잘 알려진 perovskite구조와 유사하다. EXAFS실험으로부터 분자선구물결인 $[B(CN)_6]$ 는 고체 상태에서 실질적으로 변하지 않는 건축단위체이다. Prussian blue계 물질은 단위세포 파라미터가 10.0에서 10.9 Å 범위 내에 있다. 이 수치는 그 물방 구조 내에서 두 동일한 금속이온 사이의 A-A (B-B) 거리에 해당한다. Prussian blue자체를 볼 때 Fe(III) 양이온은 $[Fe(II)(CN)_6]^{4-}$ 단위에 의해 10.18 Å 분리되어 있다. 이런 거리 차로 인해 고스핀 Fe(III) ($S = 5/2$) 중심 사이에 매우 약한 상호작용을 하여 상자성 물질로 거동한다. d^6 Fe(II) 중심은 저스핀이며 반자성을 보인다. 그럼에도 불구하고, 두 개의 Fe(III) 사이의 $-(NC-Fe(II)-CN)-$ 다리는 전자비편재화(electron delocalization)를 매개하며 5.6 K이하에서 자기적 정렬을 보인다.

구조적 관점에서 상술했듯이 Prussian blue계 물질은 높은 임계온도를 나타내기 때문에 최근 집중적인 관심의 대상이 되었다. Verdager그룹에서는 $V^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ 가 임계온도 315 K임을 보고하였다. 이어서 Girolami와 Miller그룹에서는 결정성 $K^{IV}[Cr^{III}(CN)_6]$ ($T_c = 103^\circ C$)와 비결정성 $K^{I}_{0.058}V^{III}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.79}(SO_4)_{0.058} \cdot 0.93H_2O$ ($T_c = 99^\circ C$)를 각각 보고하였다. 다중 금속 Prussian blue계 물질에서 분자장이론에 근거한 자석의 합리적 디자인은 다음과 같은 이유로 가능하다. (1) 금속 치환체는 격자 상수의 작은 변화만을 유발한다. (2) 초교환상호작용은 가장 근접한 금속이온들 간만 효과적이다. 따라서 합성하기 전에 물질의 구조와 자기적 성질을 예측할 수 있는 큰 장점이 있다.

특히 Hashimoto그룹에서는 강자기적 $RbMn[Fe(CN)_6]$ 착물에서 온도 유발 상전이에 대한 흥미로운 결과를 발표하였다. 이 화합물의 구조는 그림 2에 도시하였다. 큰 회색 원은 Rb^I , 중간 검정 원은 Mn^{II} , 중간 흰 원은 Fe^{III} , 작은 흰 원은 C, 작은 회색 원은 N원자를 나타낸다. 이 구조는 그림 1의 $Cs_1A_1B_1$ 형으로서 Fe와 Mn에 의해 NaCl구조를 이루고 Rb이 사면체 구멍의 절반을 채우고 있다. 그림 3은 온도 의존성 실험 결과이다. high-temperature (HT) 상은 온도가 감소함에 따라 225 K이하에서 low-temperature (LT)상으로 전이하였다. 온도를 올리면 300 K에서 HT상을 가졌다. 열적 이력곡선의 폭이 매우 큰 75 K를 기록하였다. 이 과정에서 발생하는 구조변화를 XRD로 추적하였다. HT상은 face-centered cubic (F43m) 구조로 규명되었으며 LT상은 tetragonal구조 (I4m2)로 규명되었다. HT상이 LT상보다 격자 상수와 부피가 더 컸다.

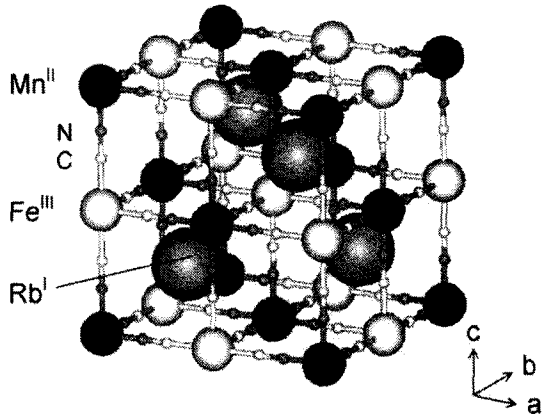


그림 2. RbMn[Fe(CN)₆]착물의 구조

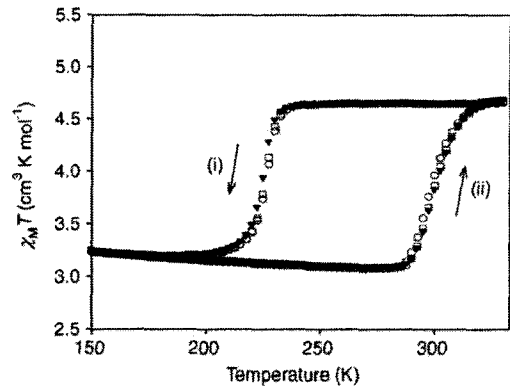
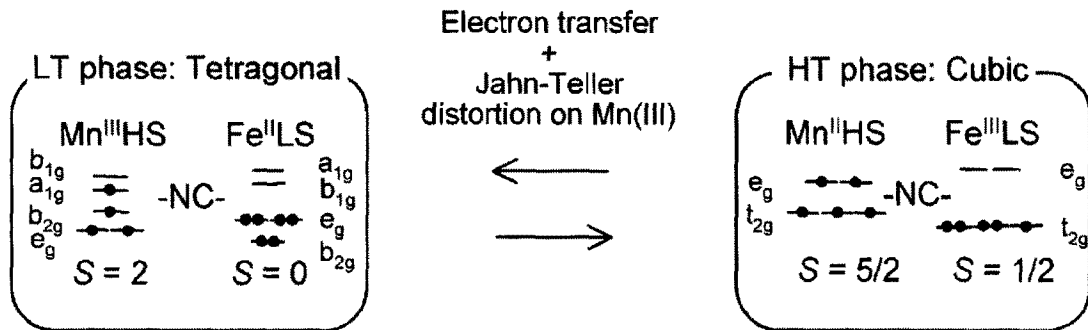


그림 3. 온도이력 곡선

Synchrotron radiation X-ray powder 구조분석으로부터 LT상에서 정확한 결합길이를 측정하였으며 UV-vis 흡수스펙트럼 분석을 이용하여 흡수밴드를 지정하였다. 결과를 종합하면 LT상은 고스핀 Mn(III)와 Fe(II) 쌍으로 되어 있으며 Mn(III)은 특징적인 Jahn-Teller 찌그러짐을 보였다. HT상은 고스핀 Mn(II)와 저스핀 Fe(III)가 팔면체 구조 하에 놓여 있다. 온도의 변화는 구조 변화와 함께 HT상의 Mn^{II}-NC-Fe^{III}와 LT상의 Mn^{III}-NC-Fe^{II}간의 전자 전이를 발생시킨다. 즉 이 현상은 Mn^{II}로부터 Fe^{III}로 metal-to-metal 전하전이와 그 결과 생성된 Mn^{III}의 Jahn-Teller 찌그러짐에 의해 발생한다.



이와 같이 Prussian blue계 재료의 흥미로운 특징으로 인해 국외적으로 활발한 연구를 진행하고 있지만, 국내에서는 본 연구 그룹이 유일하게 '원자력연구기반확충사업'중 '하나로 이용연구' 프로그램의 지원을 받아 관련 연구를 시작하였다. 지난 1년간의 연구에서 새로운 조성의 Rb_xCs_yMn[Fe(CN)₆]_z계 물질을 제조하고, 그 물질의 기초특성을 원소분석, ICP, IR, TGA, XRD등을 통해 분석하였다. 이 물질의 조성은 x+y < 0.61, z < 0.83이며, 그림 2에 도시한 기본구조에서 Rb자리와 [Fe(CN)₆] 자리의 결합이 지금까지 알려진 것보다 훨씬 많은 특징을 나타내었다. 또한 온도에 따른 자기적 성질은 기존 논문에 보고된 바와 같은 명확한 열적 이력곡선을 보이지 않았다. 온도 변화에 따른 중성자 회절 실험에서 볼 수 있듯이, 이 물질의 격자구조는 전형적인 fcc이며 HT상이 넓은 온도 범위에서 존재함을 확인할 수 있었다. 열적 이력곡선을 관찰할 수 없었던 이유는 Rb과 Fe자리에 많은 빈자리가 생김으로 인해 Fe과 Mn의 연결성이 좋지 않게 되고, 따라서 Fe^{III}-CN-Mn^{II}내의 metal-to-metal 전하 전달이 효율적이지 않기 때문이다. 따라서 HT - LT전이를 유발하기 위해서 Rb과 Fe의 상대적 조성을 높이는 제조

법을 확립하는 것은 매우 도전적인 일이 될 것이다. 이 연구의 중간 결과는 2007년 대한화학회 가을학회에서 보고하였으며 지금은 논문을 준비 중에 있다. 본 연구그룹에서는 이미 국내 연구진 중에서는 가장 활발하게 CN계 분자자성체에 대한 연구를 수행하고 있으며 많은 결과를 국제저명학술지에 발표하고 있다.

수소는 화석 연료를 대체할 에너지원으로서, 연소 후 온실가스의 배출이 없고 높은 연소열을 가지고 있는 신에너지이다. UCLA의 Yaghi 그룹은 tetrahedral $[Zn_4O]^{6+}$ 단위로 구성된 cubic framework $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate)가 1기압, 77 K에서 1.6 wt %의 수소를 가역적으로 저장할 수 있다고 보고하였다. 다른 여러 그룹에서도 aryldicarboxylate 연결자를 이용한 다공성 물질을 보고하였으며, 이때 수소의 저장 메카니즘은 반데르발스 상호작용에 의한 것으로 추측하였다. 지금까지 Prussian blue계 자성물질 연구 관한 국제적 관심은 자기적 성질 자체에 머물러 있었다. 매우 최근인 2005년 버클리 대학의 Long그룹과 Kepert그룹에서는 이 물질이 수소저장체로 사용 가능한지를 연구하기 시작하였다. 선도적 연구를 하고 있는 Long그룹에서는 $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)와 같은 물질을 제조하였으며, 그 중 $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ 에서 1.8 wt %의 수소저장 용량을 관찰함으로써 매우 유망한 후보물질을 발굴하였다 (그림 4). 이 물질은 Yaghi그룹에서 발표한 $Zn_4O(BDC)_3$ 보다 H_2 흡착 엔탈피가 ~ 2 kJ 높은 6 - 7 kJ/mol을 가졌다. 상온에서 가역적으로 H_2 를 흡착하기 위해서는 약 15 kJ/mol의 엔탈피가 요구되고 있으므로 아직 해결해야 할 과제로 남아 있다.

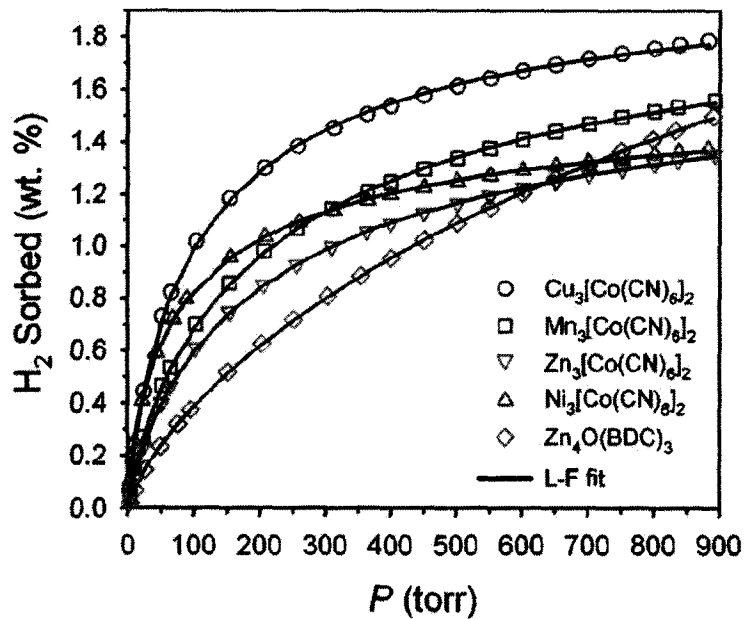


그림 4. 77 K에서 H_2 흡착곡선

전술한 바와 같이 Prussian blue계 물질은 자기적 특성 및 기체 저장 용량 등의 재료적 우수성을 지니고 있다. 그러나 이 두 가지 특성을 하이브리드화 한 물질에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 $RbMn[Fe(CN)_6]$ 계 물질이 가지고 있는 넓은 열적 이력 특성과 다공성 특징을 동시에 이용하는 연구에 관심을 두고 있다. 즉 열적 이력이 나타나는 온도에서 기체입자의 흡착능을 조사하면, 온도에 따른 구조적 변화와 그로인한 자기적 성질 변화가 흡착능에 어떤 영향을 주는지 이해할 수 있을 것이다. 이와 같은 특성을 탐색하기 위해 재료의 구조적 정보가 매우 중요하다. 지금까지 Prussian blue계 화합물에 대한 많은 연구가 진행되었지만 구조를 규명하기 위해서 주로 X-선 분말

회절법을 이용하였다. X-선 회절법은 scattering factor가 원자번호에 따라 증가하기 때문에 Prussian blue계 화합물의 주요 구성성분인 C와 N의 위치를 결정하기가 쉽지 않다. 따라서 원자번호가 작은 구성원소의 위치를 정확하게 결정하기 위한 가장 합리적인 대안은 중성자 회절법이다. 중성자 회절은 원자번호에 관계없이 불규칙한 scattering factor를 주기 때문에 특히 가벼운 원소의 위치를 결정하는데 매우 강력한 도구가 될 수 있다. 그럼에도 불구하고 Prussian blue계 물질에 대한 연구를 살펴볼 때 중성자 회절 실험을 통한 결과 보고는 매우 미미한 실정이다. 현시점에서 관련 연구 수준은 국외 선도그룹과 비교하여 떨어지지만 전술한 바와 같이 기존 특성의 융합을 통한 신분야 창출을 통해 국제 경쟁력을 충분히 확보할 수 있을 것이다.

수소 저장 용량을 높이기 위한 연구는 수소 에너지의 실용화 측면에서 매우 중요하다. 따라서 많은 연구 그룹은 기존 재료의 변형이나 새로운 효과를 이용한 신수소저장체에 대한 연구에 주력할 것이다.

본 연구그룹은 Prussian blue계 물질의 제조 및 자성, 구조, 흡착에 대한 경험이 있으므로 기술도입이 불필요하다. 또한 성공적 수행을 위해 중성자 실험이 필수적인데 한국원자력연구소의 하나로를 이용하면 되므로 연구환경은 국외에 비견할 만하다. Prussian blue계 물질의 기초 특성에 대한 연구이므로 아직 산업체가 참여하기는 이르지만 관련분야의 발전을 통해 가까운 미래에는 자기적 센서, 기체 분리, 저장, 촉매 등 유관 산업체의 공동 관심이 요망된다.

제 2절. 현기술상태의 취약성

1. Prussian blue계 물질에 대한 중성자 실험 부재

분자자성체 분야에서 관심 테마는 자기적 정렬이 일어나는 임계온도를 높이는 것이다. 가장 높은 임계온도를 가지고 있는 것은 상기한 Prussian blue계 재료들이다. 지금까지 Prussian blue계 화합물에 대한 많은 연구가 진행되었지만 구조를 규명하기 위해서 주로 X-선 분말 회절법을 이용하였다. X-선 회절법은 scattering factor가 원자번호에 따라 증가하기 때문에 Prussian blue계 화합물의 주요 구성성분인 C와 N의 위치를 결정하기가 쉽지 않다. 따라서 원자번호가 작은 구성원소의 위치를 정확하게 결정하기 위한 가장 합리적인 대안은 중성자 회절법이다. 그러나 이 물질들에 대한 연구에서 중성자를 이용한 정확한 구조 내 원자들의 위치와 장거리 자기 정렬에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서 계획하고 있는 고온 Prussian blue계 물질에 대한 중성자회절 실험은 관련 분야의 기초 지식 향상에 필수적이다.

2. Prussian blue계 물질에 대한 흡착 연구 결여

흡착연구는 carboxylate기반 또는 N-ligand기반 MOFs에서 주로 진행되었다. 최근 CN기반 MOFs에 대한 연구가 보고되었지만 임계온도가 낮은 단점이 있었다. 따라서 실용가능성을 향상시키기 위해 임계온도가 높은 Prussian blue계 물질의 구조-자성-흡착성 관계를 확립하는 연구가 필수적으로 선행되어야 할 것이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절. Prussian blue계 분자자석 제조

최초로 두 가지 알칼리 금속이 도핑되어 있는 화합물 rubidium-doped cesium manganese hexacyanoferrates $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 를 합성하였다.

1. 자성 측정용 시료 합성

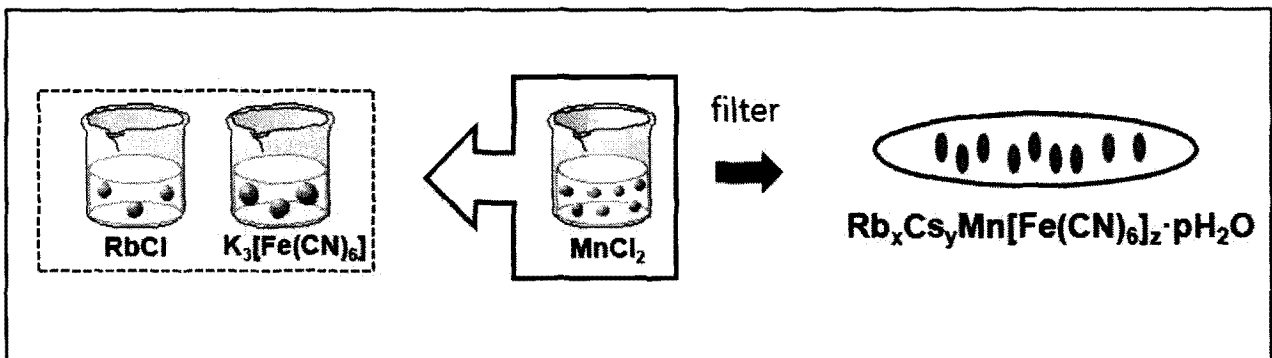


그림 5. 화합물의 합성 과정.

<화합물 1>

RbCl (1.00M)과 $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.10M)의 250 mL 수용액 속에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.10M) 250 mL를 가한다. 실온에서 두 시간동안 교반시켜준 후 어두운 곳에 보관한다. 하루 후 고체를 원심분리기를 이용하여 걸러준다. 향토색의 고체화합물을 H_2O 로 충분히 씻어준 후 어두운 곳에서 말린다.

<화합물 2>

RbCl (0.80M)과 CsCl (0.20M), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.10M)의 250 mL 수용액 속에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.10M) 250 mL를 가한다. 실온에서 두 시간동안 교반시켜준 후 어두운 곳에 보관한다. 하루 후 고체를 원심분리기를 이용하여 걸러준다. 고체화합물을 H_2O 로 충분히 씻어준 후 어두운 곳에서 말린다.

<화합물 3>

RbCl (0.60M)과 CsCl (0.40M), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.10M)의 250 mL 수용액 속에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.10M) 250 mL를 가한다. 실온에서 두 시간동안 교반시켜준 후 어두운 곳에 보관한다. 하루 후 고체를 원심분리기를 이용하여 걸러준다. 고체화합물을 H_2O 로 충분히 씻어준 후 어두운 곳에서 말린다.

<화합물 4>

RbCl (0.40M)과 CsCl (0.60M), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.10M)의 250 mL 수용액 속에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.10M) 250 mL를 가한다. 실온에서 두 시간동안 교반시켜준 후 어두운 곳에 보관한다. 하루 후 고체를 원심분리기를 이용하여 걸러준다. 고체화합물을 H_2O 로 충분히 씻어준 후 어두운 곳에서 말린다.

<화합물 5>

RbCl (0.20M)과 CsCl (0.80M), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.10M)의 250 mL 수용액 속에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.10M) 250 mL를 가한다. 실온에서 두 시간동안 교반시켜준 후 어두운 곳에 보관한다. 하루 후 고체를 원심분리기를 이용하여 걸러준다. 고체화합물을 H_2O 로 충분히 씻어준 후 어두운 곳에서 말린다.

<화합물 6>

CsCl (1.00M)과 $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.10M)의 250 mL 수용액 속에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.10M) 250 mL를 가한다. 실온에서 두 시간동안 교반시켜준 후 어두운 곳에 보관한다. 하루 후 고체를 원심분리기를 이용하여 걸러준다. 고체화합물을 H_2O 로 충분히 씻어준 후 어두운 곳에서 말린다.

EA와 ICP를 이용한 화합물의 원소 분석은 표 1 과 같다

sample		Rb	Cs	Mn	Fe	C	N	H
1	실험치	17.127	0.000	17.610	14.670	17.723	20.210	1.003
	이론치	17.450	0.000	18.090	14.710	18.990	22.140	0.960
2	실험치	1.638	30.618	15.490	14.150	16.657	19.176	0.480
	이론치	1.210	29.400	15.000	13.420	17.320	20.200	0.390
3	실험치	0.835	30.341	15.560	13.820	16.404	18.958	0.563
	이론치	0.570	29.850	15.230	13.010	16.790	19.570	0.560
4	실험치	0.723	28.991	16.580	14.690	16.170	19.005	0.627
	이론치	0.440	28.340	16.730	13.780	17.780	20.730	0.250
5	실험치	0.205	28.730	16.080	14.660	16.852	18.963	0.597
	이론치	0.070	28.020	15.860	13.280	17.270	20.140	0.590
6	실험치	0.000	32.292	16.310	14.400	16.312	18.919	0.560
	이론치	0.000	30.450	15.350	12.950	16.710	19.490	0.560

Rb, Cs, Mn, Fe은 ICP로 분석을 하였고, C, N, H는 EA로 하였다.

표 1. 원소 분석.

sample	분자식	수득률 (%)
1	$Rb_{0.62}Mn[Fe(CN)_6]_{0.80} \cdot 1.45H_2O$	50.28
2	$Rb_{0.052}Cs_{0.81}Mn[Fe(CN)_6]_{0.88} \cdot 0.70H_2O$	66.22
3	$Rb_{0.024}Cs_{0.81}Mn[Fe(CN)_6]_{0.84} \cdot 1.00H_2O$	66.77
4	$Rb_{0.017}Cs_{0.70}Mn[Fe(CN)_6]_{0.81} \cdot 0.40H_2O$	73.56
5	$Rb_{0.003}Cs_{0.73}Mn[Fe(CN)_6]_{0.83} \cdot 1.01H_2O$	62.35
6	$Cs_{0.82}Mn[Fe(CN)_6]_{0.83} \cdot 1.00H_2O$	61.84

표 2. 분자식 및 수득률.

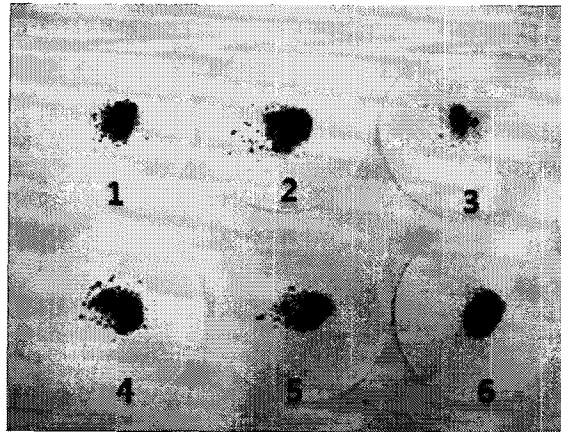


그림 6. 공기 중에서 말린 화합물 1 ~ 6.

2. 중성자 측정용 시료 합성

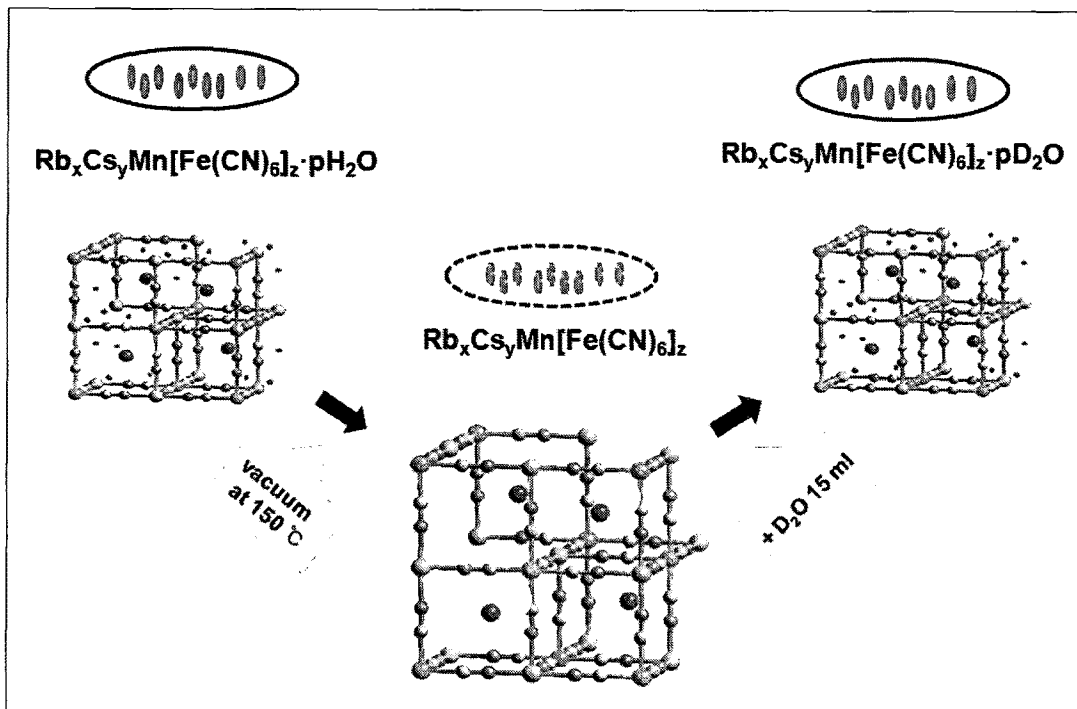


그림 7. 중성자 측정용 시료 합성과정.

<화합물 1a>

화합물 1을 150°C의 온도에서 5일 정도 진공 상에서 H₂O를 제거 한다. H₂O의 피크가 사라짐을 확인을 하고, H₂O이 제거된 화합물 속에 D₂O 15 mL 를 첨가하고 하루 정도 담궈 둔다. 질소 상에서 걸러준 후, 질소기체를 흘려주면서 고체를 말린다.

<화합물 2a>

화합물 2을 150℃의 온도에서 5일정도 진공 상에서 H₂O를 제거 한다. H₂O의 피크가 사라짐을 확인을 하고, H₂O이 제거된 화합물 속에 D₂O 15 mL 를 첨가하고 하루 정도 담궈 둔다. 질소 상에서 걸러준 후, 질소기체를 흘려주면서 고체를 말린다.

<화합물 3a>

화합물 3을 150℃의 온도에서 5일정도 진공 상에서 H₂O를 제거 한다. H₂O의 피크가 사라짐을 확인을 하고, H₂O이 제거된 화합물 속에 D₂O 15 mL 를 첨가하고 하루 정도 담궈 둔다. 질소 상에서 걸러준 후, 질소기체를 흘려주면서 고체를 말린다.

<화합물 4a>

화합물 4을 150℃의 온도에서 5일정도 진공 상에서 H₂O를 제거 한다. H₂O의 피크가 사라짐을 확인을 하고, H₂O이 제거된 화합물 속에 D₂O 15 mL 를 첨가하고 하루 정도 담궈 둔다. 질소 상에서 걸러준 후, 질소기체를 흘려주면서 고체를 말린다.

<화합물 5a>

화합물 5을 150℃의 온도에서 5일정도 진공 상에서 H₂O를 제거 한다. H₂O의 피크가 사라짐을 확인을 하고, H₂O이 제거된 화합물 속에 D₂O 15 mL 를 첨가하고 하루 정도 담궈 둔다. 질소 상에서 걸러준 후, 질소기체를 흘려주면서 고체를 말린다.

<화합물 6a>

화합물 6을 150℃의 온도에서 5일정도 진공 상에서 H₂O를 제거 한다. H₂O의 피크가 사라짐을 확인을 하고, H₂O이 제거된 화합물 속에 D₂O 15 mL 를 첨가하고 하루 정도 담궈 둔다. 질소 상에서 걸러준 후, 질소기체를 흘려주면서 고체를 말린다.

3. 화합물 Rb_xCs_yMn[Fe(CN)₆]_z·pH₂O (x+y < 0.61, z < 0.83)의 시료 합성

화합물 7 ~ 12는 원자력연구기반확충사업 Prussian blue계 분자자석의 구조-자성 연구 결과이다. 표 3과 같이 화합물은 x+y < 0.61, z < 0.83의 조성을 가지고 있으며, 평균 2개 이상 정도의 물 분자를 가지고 있다.

sample	분자식
7	Rb _{0.21} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.73} ·2.94H ₂ O
8	Rb _{0.16} Cs _{0.19} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.77} ·2.108H ₂ O
9	Rb _{0.075} Cs _{0.388} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.84} ·2.61H ₂ O
10	Rb _{0.0196} Cs _{0.509} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.80} ·2.4H ₂ O
11	Rb _{0.006} Cs _{0.554} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.82} ·2.55H ₂ O
12	Cs _{0.61} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.83} ·1.284H ₂ O

표 3. 화합물 Rb_xCs_yMn[Fe(CN)₆]_z·pH₂O (x+y < 0.61, z < 0.83)의 분자식.

제 2절. 기초 구조적 특성 분석

1. TGA 데이터

온도 안정성을 TGA분석을 통해 조사하였다.

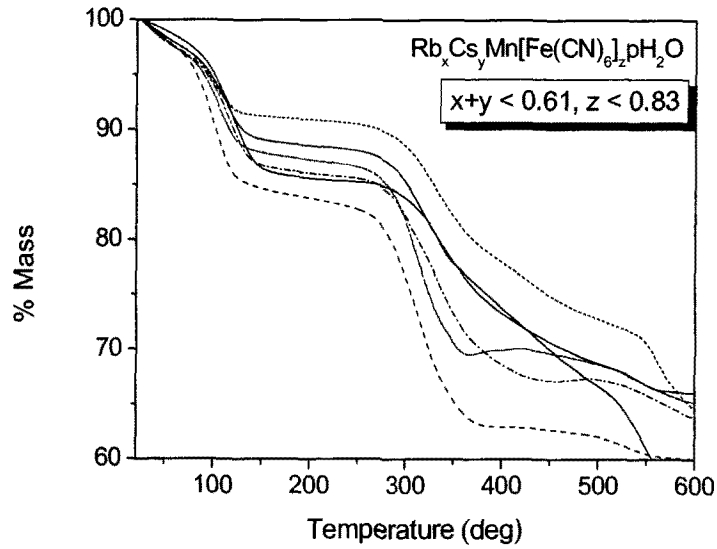


그림 8. 화합물 7 ~ 12의 TGA 데이터.

그림 8은 화합물 7 ~ 12의 TGA 데이터이다. 화합물은 최대 150 °C에서 8.3 ~ 11.7 %정도의 물이 완전히 떨어지며, 온도가 300 °C부터 CN이 이탈하기 시작하여 400 °C 사이에서 완전히 제거된다.

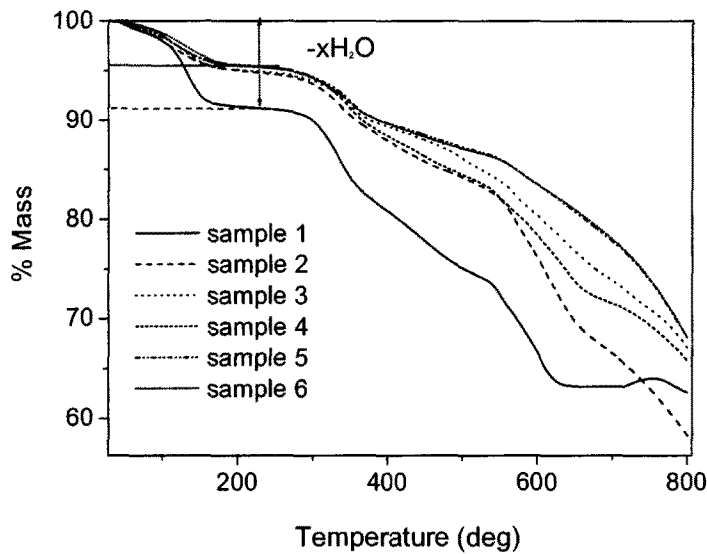


그림 9. 화합물 1 ~ 6 의 TGA data.

그림 9은 화합물 1 ~ 6의 TGA data이다. 화합물 1은 150 °C에서 7.8 % 정도의 물이 완전히 떨어진다. 화합물 2 ~ 6는 4.1 ~ 4.4 % 정도의 물이 떨어지며, 300 °C부터 CN이 이탈하기 시작한다. 그림 8과 그림 9를 분석한 결과 물질의 조성 $x+y < 0.6$ 경우 물 분자가 알카리 금속의 빈자리를 채우기 때문에 상대적으로 많이 분포하고 있으며, $x+y > 7$ 인 경우는 물 분자가 약 4 % 정도로 작음을 TGA 데이터를 통해 알 수 있다.

2. IR 데이터

다양한 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 화학종에 대한 CN 스트레칭 진동은 N에 붙어있는 금속 이온과 그것의 원자가 상태보다 C에 결합된 금속이온과 그것의 산화상태에 상당히 민감하다. 일반적으로 2150 cm^{-1} 부근에 나타나는 흡수띠는 Fe^{III} 과 Mn^{II} 사이를 연결하는 CN리간드의 스트레칭($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$)으로 지정된다. 반면에 2095 cm^{-1} 근처에서 관찰되는 흡수는 Fe^{II} 과 Mn^{III} 사이를 연결하는 CN리간드의 스트레칭($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$)으로 지정된다. electron transfer의 정도에 따라 high-temperature (HT; high-spin Mn^{II} 와 low-spin Fe^{III})와 low-temperature (high-spin Mn^{III} 와 low-spin Fe^{II}) 전자배치가 상온에서 존재할 수 있다.

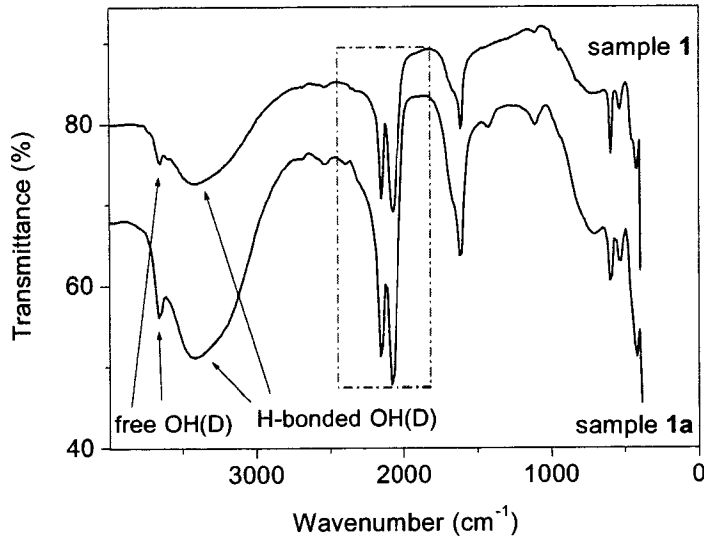


그림 10. 화합물 1과 화합물 1a의 IR 데이터.

그림 10은 화합물 1과 화합물 1a의 IR 데이터이다. 화합물 1은 3648 cm^{-1} 에서 free O-H 스트레칭, 3401 cm^{-1} 에서 H-bonded O-H 스트레칭과 1612 cm^{-1} 에서 bend O-H 스트레칭 진동을 가지고 있다. 화합물 1a는 3656 cm^{-1} 에서 free O-D 스트레칭, 3409 cm^{-1} 에서 H-bonded O-D 스트레칭과 1616 cm^{-1} 에서 bend O-D 스트레칭 진동을 가지고 있다. 그림 10의 CN리간드의 스트레칭을 확대한 것이 그림 11이다.

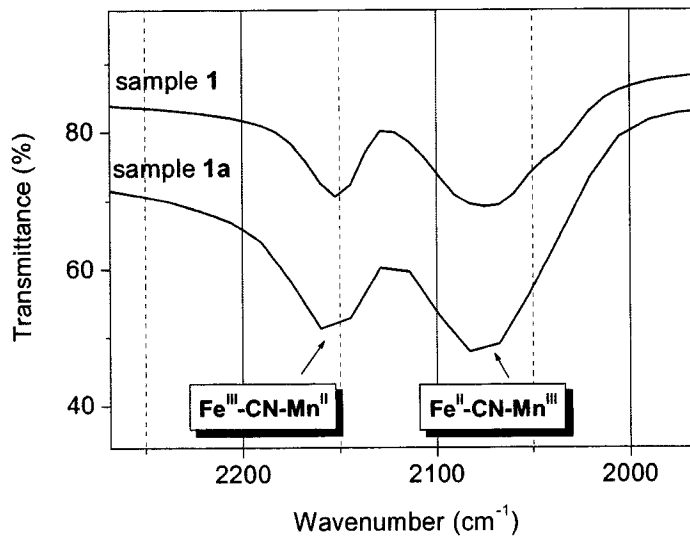


그림 11. 화합물 1과 화합물 1a의 CN스트레칭 진동.

Fe과 Mn사이를 연결하는 CN리간드의 스트레칭은 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ 과 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ 으로 두 가지 진동을 가진다. 화합물 1은 2152 cm^{-1} 에서 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ 스트레칭과 2079 cm^{-1} 에서 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ 스트레칭 진동을 가지고 있으며, 화합물 1a은 2159 cm^{-1} 에 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ 스트레칭과 2082 cm^{-1} 에서 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ 스트레칭 진동을 가진다. 그림 10와 그림 11을 보면 D_2O 가 H_2O 가 있던 자리로 들어가기 때문에 모든 진동이 D_2O 로 치환 된 화합물 1a의 진동이 약간 더 높게 나타난다. 화합물 1 - 6에 대한 CN진동 피크는 그림 12에 나타내었다. 모든 화합물은 2152 cm^{-1} 에서 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ 스트레칭과 2079 cm^{-1} 에서 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ 스트레칭 진동을 가지고 있다. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ 스트레칭은 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ 스트레칭 진동보다 20 cm^{-1} 정 더 크게 나타난다. 높은 에너지에서 나타나는 것은 CN결합이 강하다는 것을 의미한다. 모든 화합물이 알칼리 금속이온의 양이 많아서 결합이 많은 구조를 가지고 있으며, 물 분자도 가지고 있다. 이런 수화 및 결합 때문에 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Mn}^{\text{III}}$ 의 CN연결이 늘어나게 되며, 진동수의 차이를 가지게 된다.

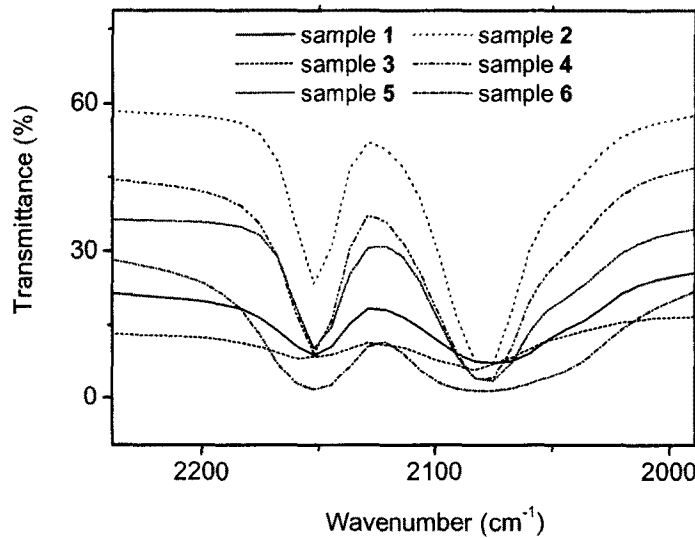


그림 12. 화합물 1 ~ 6 의 CN스트레칭 진동.

3. X-ray powder diffraction

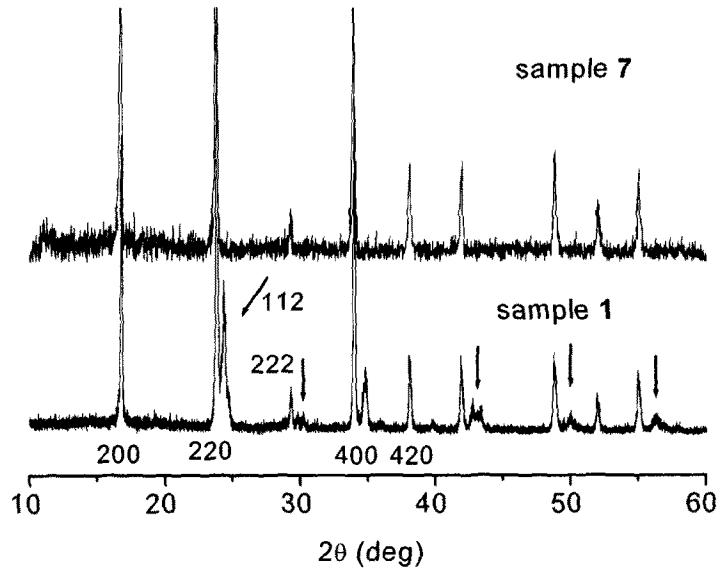


그림 13. 화합물 1과 화합물 7의 XRD 데이터.

그림 13는 실온에서 화합물 1과 화합물 7의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Rb^+ 만 도핑되어 있는 화합물 1과 화합물 7의 회절 패턴은 전형적인 face-centered cubic (fcc)구조를 나타낸다. 흥미롭게도 화합물 1은 112, 222, 312등 새로운 피크가 나타는데, 이는 Rb^+ 가 증가하면서 구조적 결함이 증가하기 때문이다.

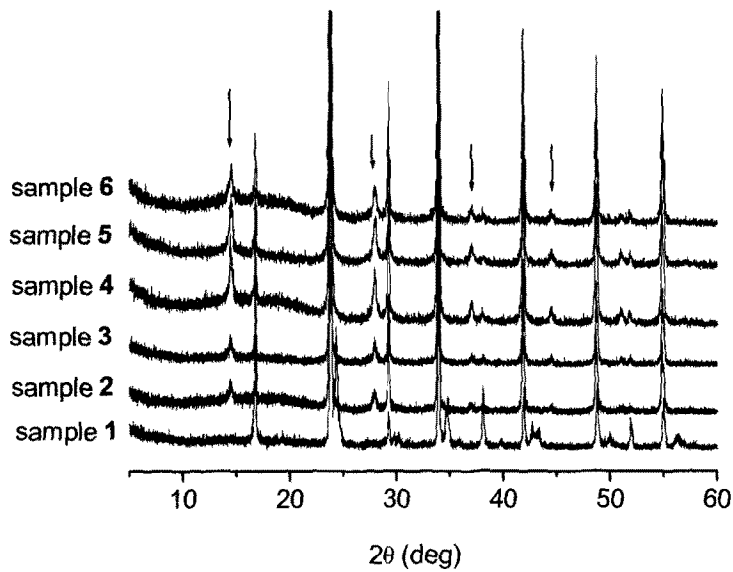


그림 14. 화합물 1 - 6의 XRD 데이터.

그림 14은 화합물 1 - 6의 XRD 패턴이다. 모든 화합물이 모두 유사한 패턴을 가지며, 특히 Cs⁺ 도핑하면 2θ 각도가 14, 28, 37와 44에서 새로운 피크가 나타난다.

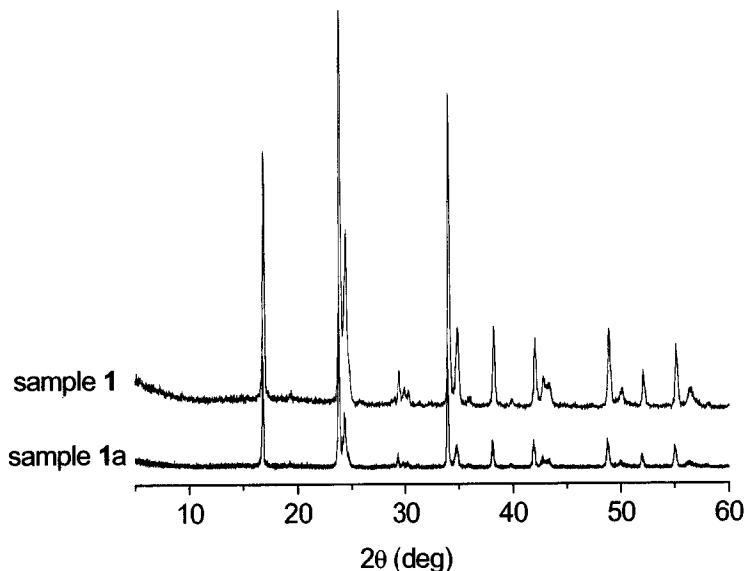


그림 15. 화합물 1과 화합물 1a 의 XRD 데이터.

그림 15은 화합물 1과 화합물 1a 의 실온에서의 XRD 패턴이다. D₂O가 H₂O에 자리에 가면서 전체적 구조적 변화가 없음을 알 수 있다.

4. 중성자 회절 실험

시료에 존재하는 상을 평가하기 위해 상온에서 측정된 중성자회절패턴을 분석하였다. 모든 시료는 HT상에 해당하는 cubic space group F-43m (Z = 4)에서 특징적으로 나타나는 Bragg reflection을 보였다. 회절 profile의 해석은 RbMn[Fe(CN)₆]에 대한 synchrotron-radiation X-ray power diffraction연구에서 보고된 결과를 근거하여 이루어졌다. Rietveld구조 분석 과정 (Fullprof)에서 cubic F-43m HT상을 넣었을 때 가장 만족할 만한 결과를 얻었다. 우리 모델은 두개의 다른 Rb위치를 포함하며 이것은 Moritomo에 의해 보고된 분석과 일치한다. 우리 시료는 격자 물 분자 양이 다르기 때문에 최적화 과정에 넣었다. Rb_{0.7}Mn_{1.5}[Fe(CN)₆]₂H₂O재료에서 사용된 방법을 따라 물 분자의 산소 원자를 Fe(CN)₆결합이 있는 곳을 점유한다. 즉 산소는 N cyanide원자 자리를 치환하였다. 이것은 N 위치에 xN원자와 1-x O원자가 있다는 의미이다. 남아 있는 물의 산소 원자는 Rb⁺결합이 일어나는 3D구조 틀 내의 tetrahedral interstitial위치에 비슷한 방식으로 위치시켰다.

화합물 1a, 4a, 6a을 300K에서 neutron powder-diffraction을 측정하였고 그 중 6a 결과를 그림 16에 도시하였다. 관찰치 (Yobs), 계산치(Ycalc), 그 차이(Yobs-Ycalc), 계산된 Bragg position을 그림에 표시하였다. 계산치와 관찰치가 어느 정도 차이가 났으며 이것으로부터 HT상뿐 만아니라 LT상도 동시에 존재함을 짐작할 수 있다. 패턴 분석 결과는 표 4와 표 5에 나타내었다. 그림 17은 두 가지 알카리 금속이 도핑되어 있는 화합물 Rb_xCs_yMn[Fe(CN)₆]₂·pH₂O의 x+y에 대한 lattice constant의 관계성을 나타낸 그래프이다. x+y 조성이 증가할수록 lattice constant도 선형적으로 증가하게 된다. 격자 내 알카리

리 금속의 도핑이 많이 증가 할수록 물리적, 화학적 힘에 의해 가장 안정한 환경을 찾게 되기 때문에 lattice constant도 증가 하게 된다.

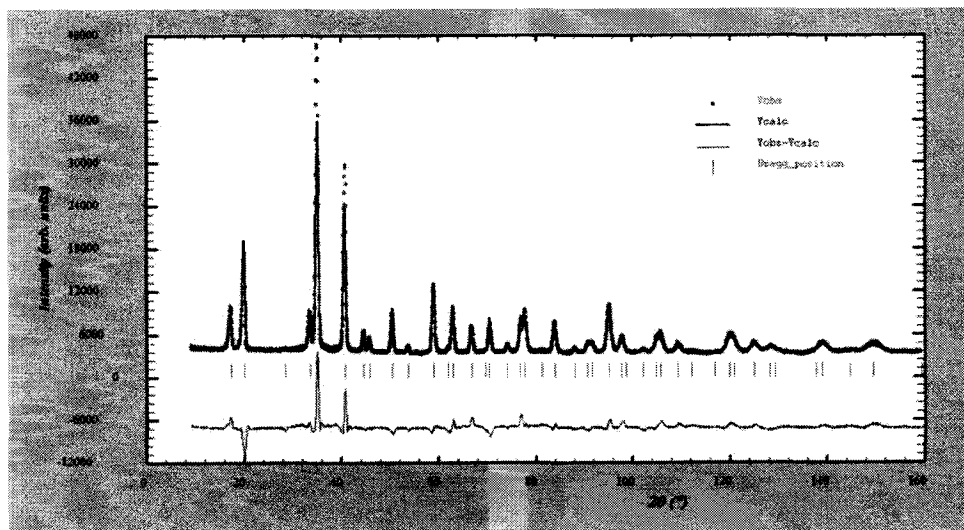


그림 16. 화합물 6a 의 중성자 회절 데이터.

sample		x	y	z	occupancy
1a	Fe	0	0	0	0.030
	Mn	0.5	0.5	0.5	0.042
	Rb1	0.25	0.25	0.25	0.008
	Rb2	0.75	0.75	0.75	0.001
	C	0.18416	0	0	0.183
	N	0.28877	0	0	0.183
	O1	0.2500	0.25	0.25	0.030
	O2	0.7500	0.75	0.75	0.003
	O3	0.28877	0	0	0.068
4a	Fe	0	0	0	0.033
	Mn	0.5	0.5	0.5	0.042
	Rb1	0.25	0.25	0.25	0.001
	Rb2	0.75	0.75	0.75	0.000
	Cs1	0.25	0.25	0.25	0.020
	Cs2	0.75	0.75	0.75	0.002
	C	0.18570	0	0	0.200
	N	0.28966	0	0	0.200
	O1	0.2500	0.25	0.25	0.018
	O2	0.7500	0.75	0.75	0.002
O3	0.28966	0	0	0.050	
6a	Fe	0	0	0	0.035
	Mn	0.5	0.5	0.5	0.042
	CS1	0.25	0.25	0.25	0.023
	CS2	0.75	0.75	0.75	0.002
	C	0.18492	0	0	0.208
	N	0.29029	0	0	0.208
	O1	0.2500	0.25	0.25	0.020
	O2	0.7500	0.75	0.75	0.001
O3	0.29029	0	0	0.043	

표 4. 화합물 1a, 4a, 6a의 atomic position과 occupancy factor.

Space group : F-43m				Z = 4		
sample	R _{wp}	R _{exp}	chi2	GOF	lattice constant	Volume
1a	30.1	4.56	43.54	6.60	10.545(8)	1172.7(2)
4a	20.0	4.14	23.39	4.83	10.577(8)	1176.8(2)
6a	21.4	4.16	26.62	5.14	10.546(9)	1172.9(2)
7	30.5	5.23	34.1	5.83	10.538(7)	1170.1(1)
9	33.0	4.46	54.8	7.39	10.564(1)	1178.9(2)
10	27.9	5.07	30.2	5.50	10.568(1)	1180.7(2)
12	22.6	4.35	26.9	5.19	10.576(7)	1182.9(1)

GOF = R_{wp}/R_{exp}이며, 1에 가까울수록 fitting 값을 신뢰 할 수 있다.
 표 5. Neutron powder-diffraction fitting 데이터 (300K).

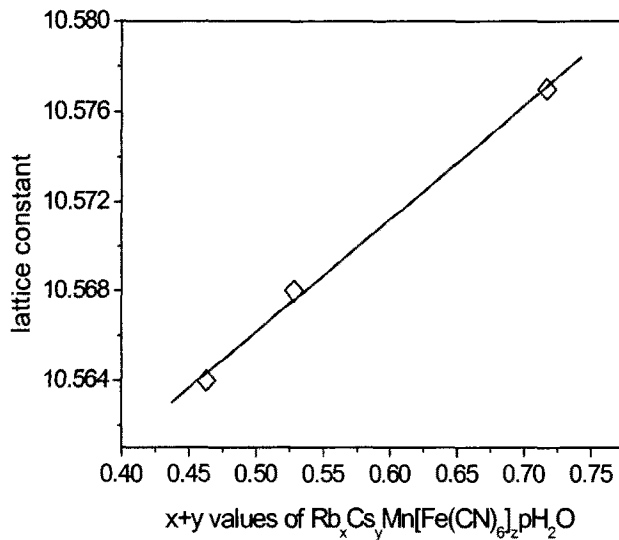


그림 17. Rb_xCs_yMn[Fe(CN)₆]_z.pH₂O의 x+y에 대한 lattice constant의 관계성.

5. 제조된 물질의 자기적 특성 연구

(1) Prussian blue계 물질의 자기적 성질

모든 화합물의 자기적 거동은 그림 17에 도시하였다. 합성된 재료가 LT 또는 HT상 중 하나만 포함하고 g를 2라고 가정하면, 이론상 LT(high spin Mn^{III}과 low-spin Fe^{II})상 {S1;S2}={2;0}계의 χ_MT값은 3.0 cm³ K mol⁻¹이고 HT(high spin Mn^{II}과 low-spin Fe^{III})상 {S1;S2}=(5/2;1/2)계의 χ_MT값은 4.75 cm³ K mol⁻¹이다. 대부분의 재료는 모든 온도에서 LT와 HT상을 어느 정도 포함하고 있으므로 정확

한 이론치는 실험상 관찰할 수 없다. 모든 $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ 재료는 완벽한 $Rb:Mn:Fe = 1:1:1$ 화학양론에서 벗어나 있다. 자기적 곡선의 극단에서 재료의 주된 부분(y 로 표시됨)은 $\{S1;S2\}=\{2;0\}$ 또는 $\{S1;S2\}=\{5/2;1/2\}$ 계에 의해 형성되지만 최소의 부분($1-y$ 로 표시됨)은 high-spin Mn^{II} ($S = 5/2$)를 포함하는 자기적 상호작용이 없는 $Mn(NC)_6$ 부분으로 표시된다.

화합물들의 자기적 성질은 350 K에서 천천히 온도를 낮추어 100 K까지 측정 한 후, 다시 온도를 350 K까지 올리면서 측정을 하였다. 350K에서 $\chi_M T$ 값은 $4.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (1), $4.29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (3), $4.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (5) 이다. 100K에서 $\chi_M T$ 값은 $3.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (1), $3.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (3), $3.76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (5) 이다. 절대적 수치로부터 100 - 350 K 온도에서 두 가지의 스핀상태가 공존한다는 것을 알 수 있다. 화합물 1, 3, 5는 온도 변화에 따른 HT-LT사이의 상전이를 확인할 수 없다. $\chi_M T$ 대 T 그래프는 HT에서 LT로 가는 변환을 보이지 않는다. 이런 현상을 다음과 같이 설명할 수 있다. $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ 에서 $Rb:Mn:Fe = 1:1:1$ 인 이상적인 시스템에서 바닥상태인 $Fe^{II}-CN-Mn^{III}$ 배치가 약 300 K까지 안정하다. 이 온도 이상에서 $Fe^{III}-CN-Mn^{II}$ 배치가 더 높은 엔트로피 때문에 열역학적으로 안정하게 된다. 반대로 $Fe(CN)_6$ 자리가 비어있는 비이상적인 화학식에서 물 분자의 산소 원자들은 CN의 질소 대신 Mn이온들과 결합한다. 그 Mn이온들의 평균적인 배위 환경은 $Mn^{III}(O_2H)_x(NC)_{6-x}$ 로 변한다. 그 결과 Mn^{III} 이온의 리간드장 세기는 약해지고 Mn^{III}/Mn^{II} 쌍의 redox potential은 증가하여 결국 Fe^{II} 이온의 산화를 이끈다. 만약 물의 양이 충분히 많다면 redox potential은 증가하여 $Fe^{III}-CN-Mn^{II}$ 형태가 낮은 온도에서도 안정화되기 때문이다.

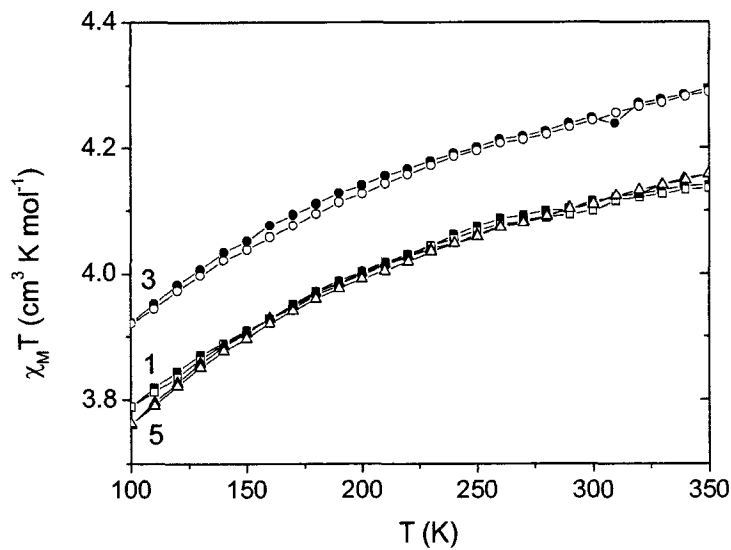


그림 18. 화합물 1, 3, 5의 자기적 데이터. 화합물 1의 cooling(■)과 heating(□), 화합물 3의 cooling(●)과 heating(○), 화합물 5의 cooling(▲)과 heating(△).

흥미롭게도 화합물 2, 4, 6는 온도에 따른 자기이력곡선을 가진다. 화합물 2는 350K에서 $\chi_M T$ 값은 $4.76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 가지며, 온도가 낮아짐에 따라 점점 감소하게 되며, 100 K에서 $\chi_M T$ 값은 $4.31 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 가진다. 다시 온도를 올리면 서서히 증가가 되는데 온도를 낮출 때 보다 조금 낮은 값을 가지다가 130 K이 되면 값의 차이가 더 늘어나게 된다. 250 K쯤에서 다시 차이가 좁혀지다가 350 K쯤에서 비슷한 값을 지닌다. 즉 HT-LT상이에서 상전이가 일어나는데 자기이력곡선의 최대 차이는 60 K정도이다. 화합물 4는 350 K에서 $\chi_M T$ 값은 $3.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 가지며, 온도가 낮아짐에 따라 점점 감소하

게 되며 100 K에서 $\chi_M T$ 값은 $3.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 가진다. 온도의 변함에 따라 화합물 2과 비슷한 특징을 가진다. HT-LT상이에서 상전이가 일어나는데 자기이력곡선의 최대 차이는 50 K정도이다. 마지막으로 화합물 6 은 350 K에서 $\chi_M T$ 값은 $4.16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 가지며, 온도가 낮아짐에 따라 급격하게 감소하게 되다가 280K에 $4.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 를 가지며, 이후 온도가 낮아짐에도 불구하고 값이 증가하여 220 K에서 $4.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 을 가진다. 다시 온도가 낮아지면서 값이 작아지다가 100 K에서 $\chi_M T$ 값은 $4.07 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 가진다. 100 K에서 온도를 증가하면서 측정을 하였는데 이후 온도를 낮출 때와 비교하면 값의 차이가 점점 커지게 되며, 210 K에서 급격하게 증가하게 되고, 310 K에서 차이가 좁혀진다. 결국 울퉁불퉁한 자기이력곡선을 가지게 된다. 자기이력곡선의 최대 차이는 74 K정도이다.

보고된 많은 논문을 보면 Rb^+ 이 도핑되어 있는 $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ 에서 $x > 0.73$ 일 때 온도에 따른 HT-LT사이의 상전이가 일어나서 자기이력곡선을 가지는 특징이 있었다. 화합물 1($x = 0.62$)과 화합물 7($x = 0.21$)을 가지며, 상전이 현상이 나타나지 않았다. Cs^+ 이 도핑되어 있는 $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 에서 $x > 1$ 일 때 온도에 따른 HT-LT사이의 상전이가 일어나서 자기이력곡선을 가지는 특징이 있었다. 하지만 $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 에 대한 연구발표가 작기 때문에 정확한 비교는 어렵지만, 화합물 6을 고려하면 최소 $x > 0.82$ 일 때 상전이 현상이 나타남을 알 수 있다. 그리고 본 연구에서는 최초로 두 종류의 알카리 금속을 이용하였고, 모든 화합물을 토대로 정리하면 $\text{Rb}_x\text{Cs}_y\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ 에서 두 종류의 금속이 도핑되어 있는 경우(화합물 2 ~ 5, 8 ~ 11) 알카리 금속의 비율 $x+y$ 과 물의 영향이 중요함을 알 수 있다. 그림 17 ~ 21에서 보면, 화합물 2 ~ 5의 경우 $x+y > 0.72$ 이며, 화합물 8 ~ 11의 경우 $x+y < 0.56$ 이다. 흥미롭게도 물 분자의 수가 작은 화합물 2 과 화합물 4 만 상전이 현상을 가졌다. 이러한 현상은 앞서 설명한 것과 같이 물분자 수가 증가하게 되면 Mn^{III} 이온의 리간드장 세기는 약해지고 $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ 쌍의 redox potential은 증가하여 결국 Fe^{II} 이온의 산화를 이끌어 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ 형태가 낮은 온도에서도 안정화된다.

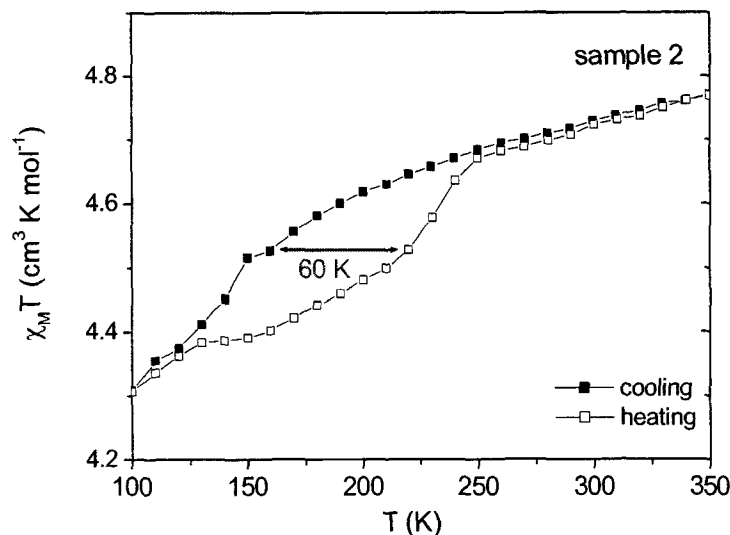


그림 19. 화합물 2의 cooling(■)과 heating(□)의 자기적 데이터.

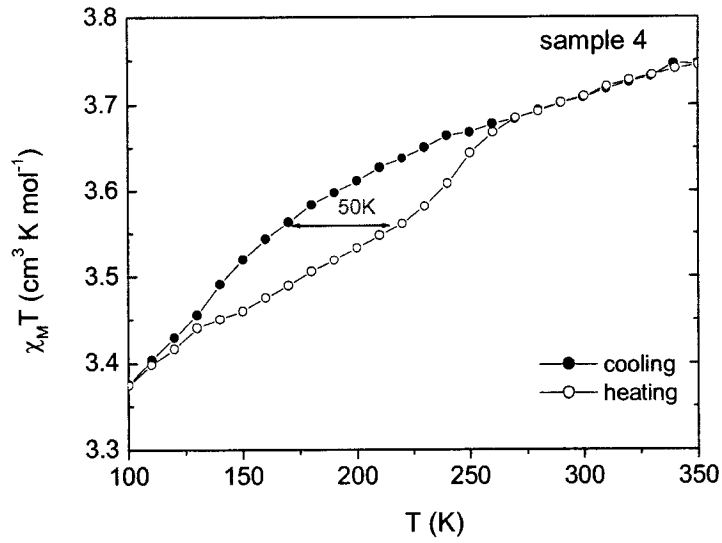


그림 20. 화합물 4의 cooling(●)과 heating(○)의 자기적 데이터.

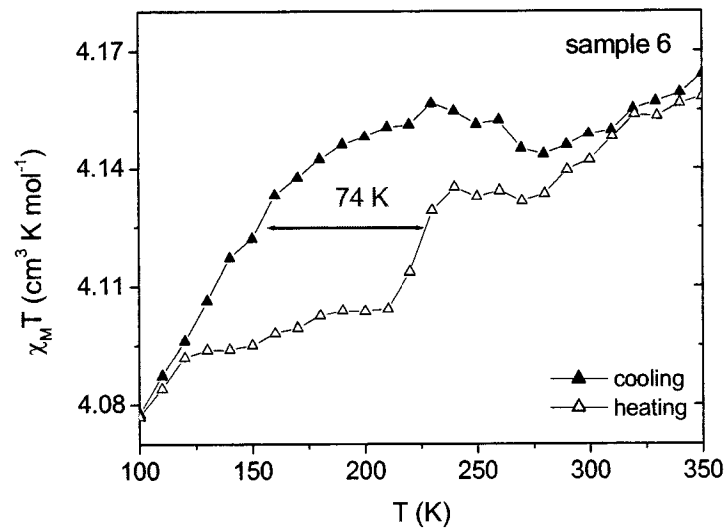


그림 21. 화합물 6의 cooling(▲)과 heating(△)의 자기적 데이터.

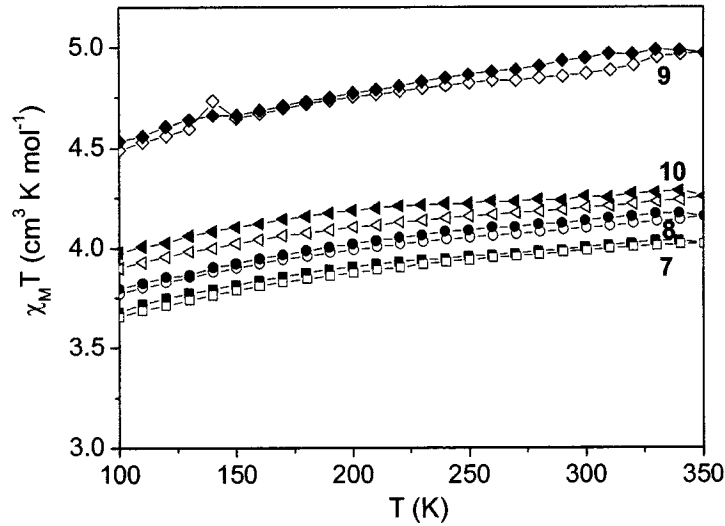


그림 22. 화합물 7 ~ 10의 자기적 데이터.

(2) 오비탈 겹침을 통한 구조-자성 상관관계 이해

Prussian blue계 물질의 구조/자기적 성질 상관성을 이해하기 위해 blocked Fe cyanide와 Ru cyanide를 이용한 CN연결 분자재료를 합성하고 분석하였다. 우선 blocked Fe cyanide를 선구착물로 이용하여 Fe(III)-Mn(III)로 이루어진 3종류의 사핵착물을 합성하였다.[9] 자기적 성질 이해를 위해 다음과 같은 오비탈 개념을 적용할 수 있었다. t_{2g} 오비탈을 가지는 [(Tp)Fe(CN)₃]의 Fe(III)과 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ 오비탈을 가지는 Mn(III)사이에서 오비탈 겹침으로 인해 자기적 성질이 영향을 받는다. 특히 이 사핵착물은 t_{2g} 오비탈 간 강한 겹침으로 인해 반강자기적 상호작용을 나타내었다. Fe과 같은 족인 Ru(III) cyanide 선구체를 이용하여 Ru(III)-Mn(III)시스템을 조사하였으며 Fe(III)-Mn(III)시스템과의 자기적 성질 변화를 탐구하였다.[10] 흥미롭게도 이 화합물은 Fe-Mn과 달리 강자기적 상호작용을 나타내었으며 Jahn-Teller elongation에 의한 결합길이 변화가 중요한 원인으로 생각된다.

위의 연구를 통해 자기적 오비탈의 겹침 정도가 자기적 성질에 미치는 영향을 파악할 수 있었다. 이를 바탕으로 합성된 Fe(III)-CN-Mn(II) 경로에서 일어나는 자기적 성질을 이해할 수 있었다. 즉 t_{2g}^5 전 자배치는 갖는 low-spin Fe(III)는 $(t_{2g})^3(e_g)^2$ 를 갖는 high-spin Mn(II)과 CN리간드를 통해 자기적으로 상호작용한다. t_{2g} - t_{2g} pair가 t_{2g} - e_g pair보다 더 큰 오비탈 겹침을 제공할 수 있으므로 CN리간드에 의해 반강자기적으로 정렬하게 된다. 이와 같은 오비탈 개념을 이용하여 성공적으로 Prussian blue계 물질의 자기적 성질을 규명할 수 있었다.

6. 제조된 물질의 기체 흡착 연구

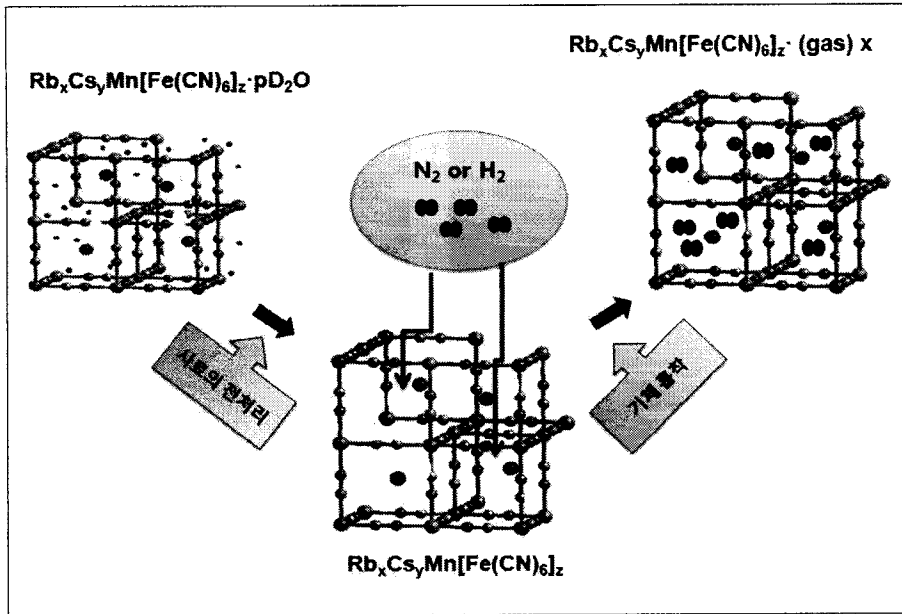


그림 23. 기체 흡착 실험의 과정.

제조된 물질의 기체 흡착을 위한 실험을 하기 전에 구조에 채워져 있는 용매를 제거해야 빈 공간에 기체가 흡착이 된다. 그래서 다음과 같은 전처리 조건이 요구가 되었고, 그림 24의 기체 흡착 및 전처리 장치로 실험을 하였다. 화합물 물 1a과 2a의 N_2 와 H_2 흡착 측정을 하기 전 150 °C에서 2시간, 200 °C에서 14시간 그리고 220 °C에서 4시간 동안 진공을 잡고 용매를 제거하는 전처리를 하였다. 화합물 3a 과 4a는 N_2 흡착 측정을 하기 전 200 °C에서 17시간, 220 °C에서 5시간 그리고 220 °C에서 12시간 동안 진공을 잡고 용매를 제거하는 전처리를 하였고, H_2 흡착 측정을 하기 전에 200 °C에서 17시간 동안 진공을 잡고 용매를 제거하는 전처리를 하였다. 화합물 5a 과 6a 의 N_2 와 H_2 흡착 측정을 하기 전 200 °C에서 26시간 동안 진공을 잡고 용매를 제거하는 전처리를 하였다. 그림 25는 기체 흡착 실험 후 화합물이다. 전체적으로 시료의 색깔은 향토색이지만, 전처리 후와 흡착 실험 후의 물이 제거가 되면서 짙은 녹색으로 변하였다.

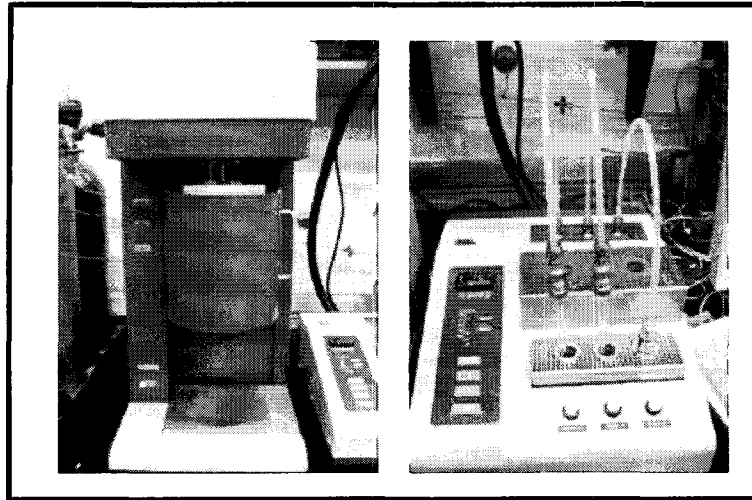


그림 24. 기체 흡착 및 전처리 장치.

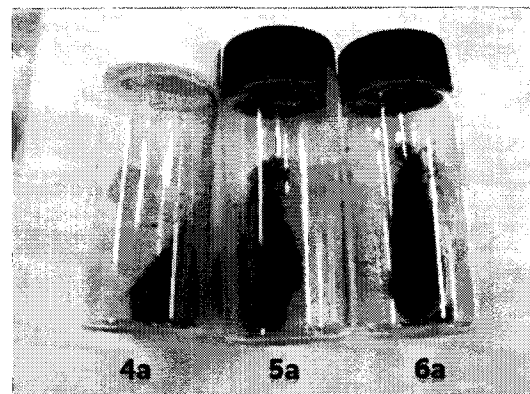
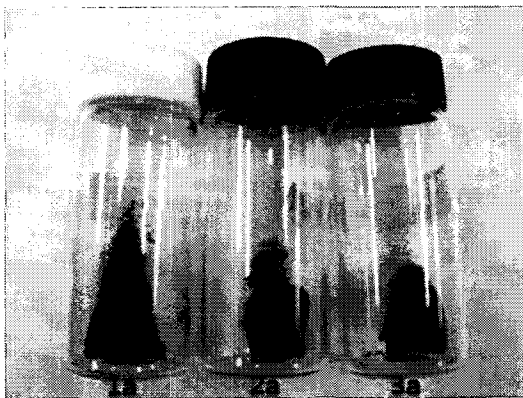


그림 25. 기체 흡착 실험 후 화합물.

그림 26은 화합물 1a ~ 6a의 77 K에서 압력 의존성 질소 흡착 및 탈착 데이터이다. 화합물 1a 은 0.02 P/P° 까지 흡착량이 급격하게 증가하다가 그 이후 압력에서는 미비하게 증가하게 되고 0.083 P/P° 에서 급격하게 증가하게 되어 최대 포화량이 26 ml/g 의 값을 가진다. 화합물 3a 와 4a 는 0.005 P/P° 까지 흡착이 하다가 압력이 증가하면 아주 작게 증가하게 된다. 화합물 3a 의 최대 포화량은 10 ml/g 이며, 화합물 4a 의 최대 포화량은 25 ml/g 이다. 화합물 6a 은 0.15 P/P° 까지 화합물 4a 와 유사하다가 압력이 증가할수록 흡착량이 계속 증가하여 최대 포화량은 55 ml/g 까지 증가하게 한다. 화합물 5a 는 화합물 6a 과 유사한 흡착 곡선을 보이며 최대 포화량이 27 ml/g 을 가진다. 마지막으로 화합물 2a 는 화합물에 비해 상당히 작은 흡착량을 보이며, 최대 포화량이 15 ml/g 을 가진다. 각 화합물의 탈착 곡선을 보면 대부분의 경우가 가역적인 흡착과 탈착을 보였다. 흥미롭게도 화합물 4a 와 화합물 6a 는 작은 hysteresis loop을 보인다. 표 6는 각 화합물의 BET분석과 Langmuir 식을 이용해 계산한 비표면적데이터이다. 비표면 순서는 4a > 6a > 1a > 5a > 3a > 2a 이다.

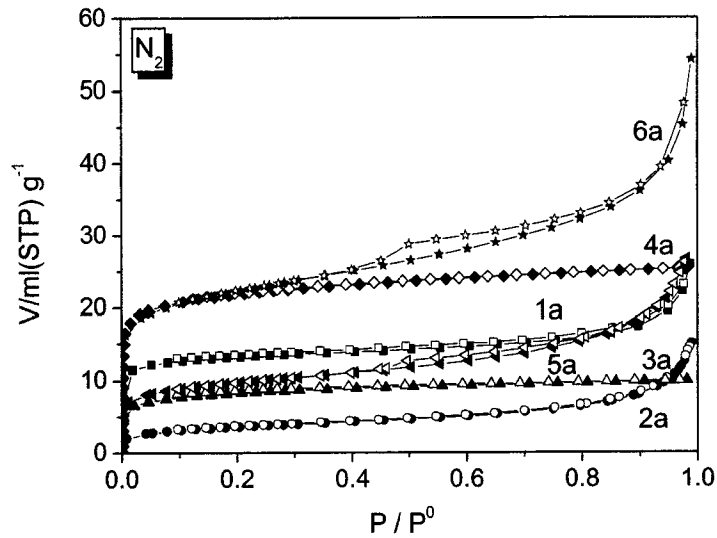


그림 26. 화합물 1a ~ 6a의 질소기체 흡착 및 탈착 데이터.

sample	BET		Langmuir plot	
	V_m [ml(STP)g ⁻¹]	$a_{s,BET}$ [m ² g ⁻¹]	V_m [ml(STP)g ⁻¹]	$a_{s,BET}$ [m ² g ⁻¹]
1a	10.77	46.88	13.74	59.78
2a	2.86	12.4	4.24	18.45
3a	6.93	31.08	9.69	39.52
4a	17.15	74.63	23.43	101.89
5a	7.71	33.54	10.92	47.54
6a	15.63	68.03	22.2	96.67

표 6. 화합물 1a ~ 6a의 N₂에 대한 흡착 데이터.

그림 27은 화합물의 77K에서 압력 의존성 수소 흡착 및 탈착 데이터이다. 화합물 1a, 4a, 5a, 6a는 전형적인 micropore 크기 기공을 갖는 물질의 흡착 곡선을 가지며, 완벽하게 탈착이 되지 않는 비가역적 흡착-탈착 곡선을 가진다. 화합물 2a와 화합물 3a의 경우는 수소기체의 흡착이 되지 않는 것으로 보인다. 수소 기체의 흡착 순서는 6a > 1a > 4a > 5a > 2a > 3a이다.

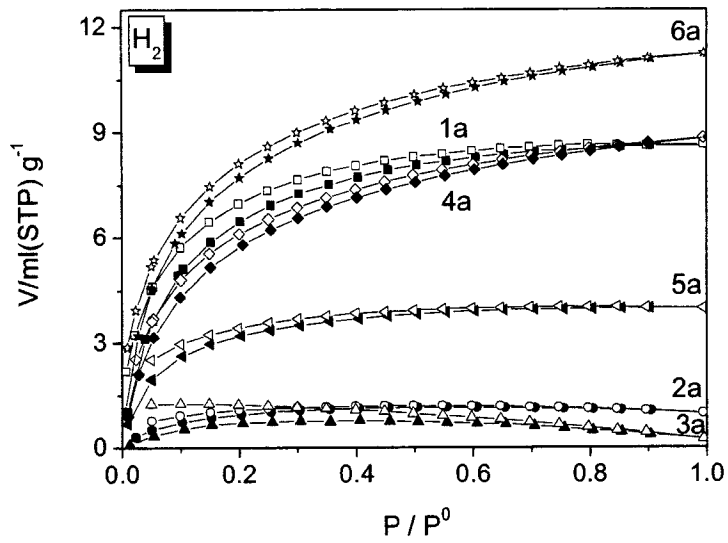


그림 27. 화합물 1a ~ 6a의 수소기체 흡착 및 탈착 데이터.

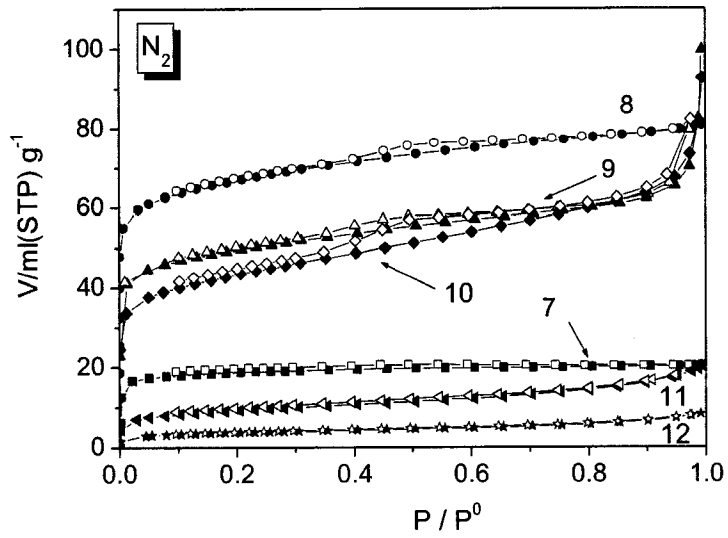


그림 28. 화합물 7 ~ 12의 질소기체 흡착 및 탈착 데이터.

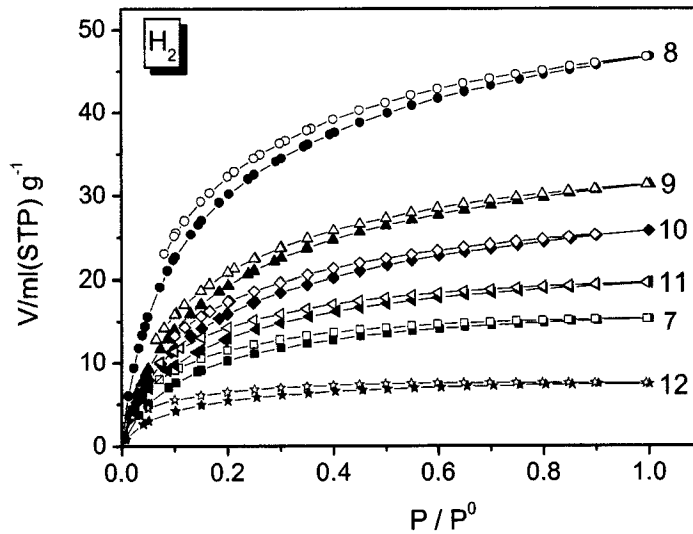


그림 29. 화합물 7 ~ 12의 수소 기체 흡착 및 탈착 데이터.

sample	BET		Langmuir plot	
	V_m [ml(STP)g ⁻¹]	$a_{s,BET}$ [m ² g ⁻¹]	V_m [ml(STP)g ⁻¹]	$a_{s,BET}$ [m ² g ⁻¹]
7	16.33	71.06	20.40	81.65
8	55.43	241.2	70.43	306.4
9	40.30	175.3	76.93	334.6
10	34.43	149.8	47.69	207.5
11	7.590	33.0	10.588	46.06
12	2.990	130.0	3.715	161.7

표 6. 화합물 1a ~ 6a 의 N₂에 대한 흡착 데이터.

제 3절. 화합물의 구조-자성-흡착 연관성

화합물의 구조에 따라 자성과 흡착이 매우 밀접한 관련이 있음을 이번 연구를 통해 알 수 있다. 그림 29는 두 가지 알카리 금속이 도핑되어 있는 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 모든 화합물 2 ~ 5 과 화합물 7 ~ 11 의 $x+y$ 에 대한 P 의 관계를 나타낸 그래프이다. 일반적으로 도핑되는 알카리 금속의 양이 ($x+y < 0.6$) 보다 작을 경우 2개 이상의 물 분자를 가지며, 알카리 금속의 양이 ($x+y > 0.7$) 보다 작을 경우 1.3 이하의 물분자를 가진다. 예상대로 알카리 금속의 조성이 많아지면 빈공간이 작아지고 물이 들어 갈수 있는 확률이 낮아진다. 하지만 구조상의 빈공간이 많다고 해서 비례적으로 물분자가 많아지는 것은 아님을 알 수 있다. 이런 화합물의 구조에 따른 흡착과의 연관성을 알아보자.

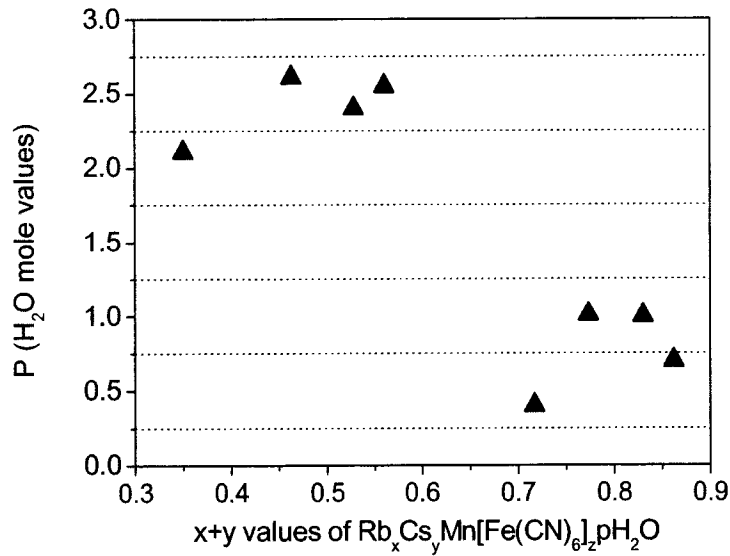


그림 30. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 $x+y$ 에 대한 P의 관계성.

그림 31과 그림 32은 두 가지 알칼리 금속이 도핑되어 있는 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 모든 화합물의 $x+y$ 조성 값과 77K에서 얻은 질소 기체 흡착데이터를 BET이론을 이용해 얻은 $V_m[ml(STP)g^{-1}]$ 와 $a_{s,BET}[m^2g^{-1}]$ 의 관계성을 나타낸 그래프이다. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 모든 화합물의 $x+y$ 조성 값이 증가할수록 $V_m[ml(STP)g^{-1}]$ 와 $a_{s,BET}[m^2g^{-1}]$ 이 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 질소 기체의 흡착은 알칼리 금속의 양이 감소할수록 빈공간이 증가하게 되어 흡착량이 증가하게 된다.

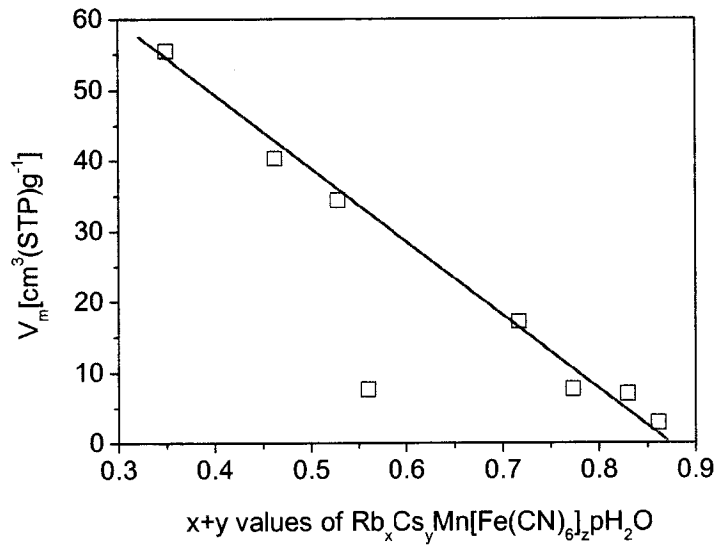


그림 31. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 $x+y$ 값에 대한 $V_m[cm^3(STP)g^{-1}]$ 관계성.

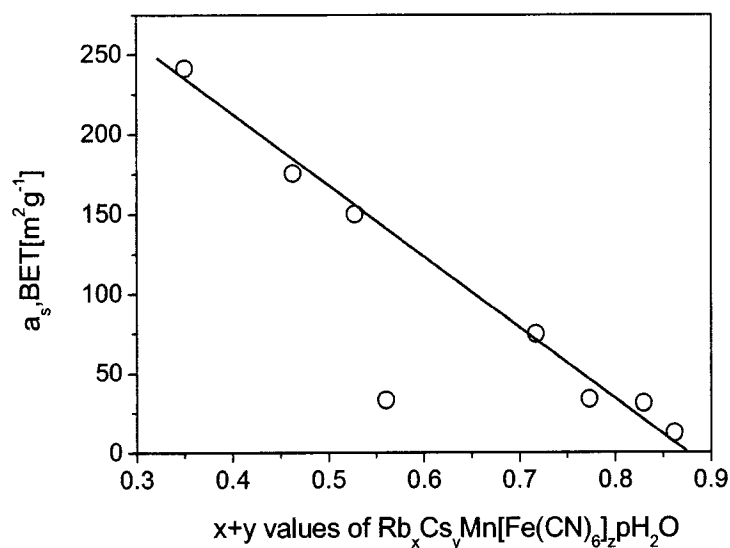


그림 32. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 $x+y$ 값에 대한 $a_{s,BET} [m^2g^{-1}]$ 관계성.

그림 33과 그림 34은 두 가지 알카리 금속이 도핑되어 있는 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 모든 화합물의 물의 몰수(p)와 77K에서 얻은 질소 기체 흡착데이터를 BET이론을 이용해 얻은 $V_m [ml(STP)g^{-1}]$ 와 $a_{s,BET} [m^2g^{-1}]$ 의 관계성을 나타낸 그래프이다. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 모든 화합물의 물분자 몰수(p) 값이 증가할수록 $V_m [ml(STP)g^{-1}]$ 와 $a_{s,BET} [m^2g^{-1}]$ 이 관계성이 없음을 의미한다. 물분자는 결정 형성을 도우며, 구조의 빈 공간에 들어있으며 기체 흡착 실험위해 전처리를 할 때 제거된다. 즉, 구조의 빈 공간 확대를 의미하기는 하지만, 기체 흡착과 밀접한 관계성이 없음을 이번 실험을 통해 알 수 있다.

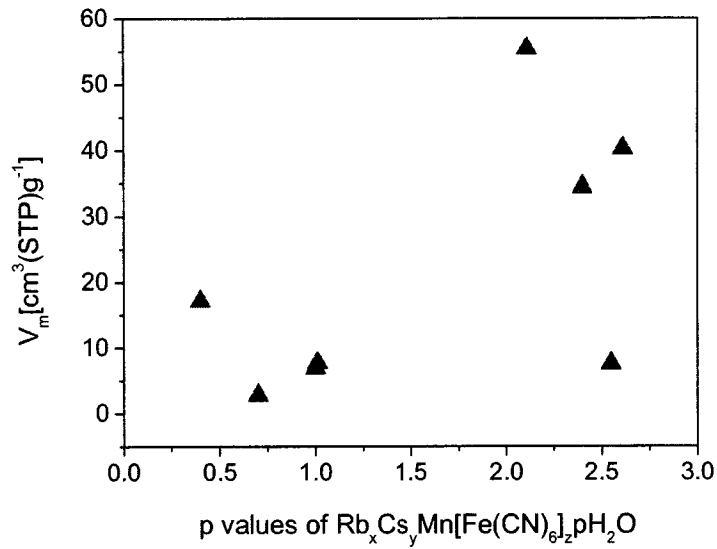


그림 33. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 p 값에 대한 $V_m [cm^3(STP)g^{-1}]$ 관계성.

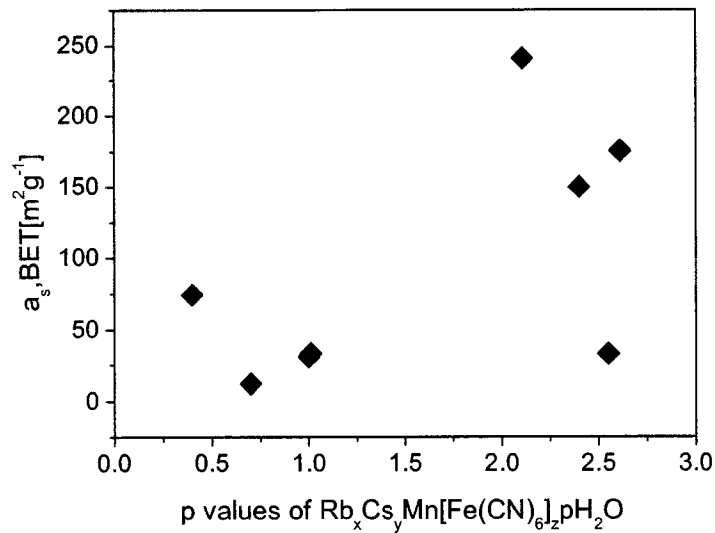


그림 34. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 의 $x+y$ 값에 대한 $a_{s,BET} [m^2g^{-1}]$ 관계성.

다음으로 화합물의 구조에 따라 자성과의 연관성을 알아보자. 본 연구는 두 가지 알칼리 금속이 도핑되어 있는 화합물 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 에 초점을 두고 연구를 하였기 때문에 화합물 2 ~ 5 과 화합물 7 ~ 11을 토대로 정리하면 알칼리 금속의 비율 $x+y$ 와 물의 영향이 중요함을 알 수 있다. 그림 17 ~ 21에서 보면, 화합물 2 ~ 5의 경우 $x+y > 0.72$ 이며, 화합물 8 ~ 11의 경우 $x+y < 0.56$ 이다.

홍미륵계도 물 분자의 수가 작은 화합물 2 과 화합물 4 만 상전이 현상을 가졌다. 화합물의 상전이 현상은 $x+y$ 의 조성이 최소 0.72 보다 커야하며, 동시에 물 분자의 조성이 $p < 0.70$ 보다 작아야 한다.

결론적으로 두 가지 알카리 금속의 조성 값이 $x+y > 0.72$ 을 만족하고, 동시에 물 분자가 작은 최고의 조건에서 기체 흡착을 할 경우 가장 좋은 자성과 흡착의 데이터를 가질 수 있을 것이다. 홍미륵계도 본 연구를 토대로 상전이현상을 가지는 화합물의 저성과 기체 흡착 효율을 높일 수 있는 화합물의 조성을 찾고, 본 연구의 목표인 새로운 Prussian blue계 구조-자성-흡착 연관성을 규명하였다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

Prussian blue계 물질인 $CsM[M'(CN)_6]$ 착물은 높은 임계온도 및 다른 흥미로운 특징으로 인해 많은 관심이 집중되고 있다. 그리고 새로운 에너지원으로 각광받고 있는 수소의 저장량을 획기적으로 향상을 위해 수소저장 물질에 대한 연구가 활발한 가운데, 본 연구는 $CsMn[Fe(CN)_6]$ 의 연구에 주력하였는데 그 이유는 자기적 정렬뿐 아니라 스핀교차현상이 고온영역에서 관찰되고, 기체 저장을 할 수 있는 장점이 있다. Cs^+ 양이온을 크기가 작은 Rb^+ 로 치환하였을 때 구조/자기적/기체 흡착의 관계성을 조사하기 위해 본 연구의 결과는 대한화학회에서 포스터 발표하였다. Fe cyanide가 포함된 Prussian blue계 재료에 대한 연구 주제와 관련있다고 판단하여 Prussian blue계 물질의 선구체인 blocked Fe cyanide와 Ru cyanide를 이용한 분자재료에 대한 구조 규명 및 자기적 성질 분석 연구를 병행하여 진행하였고, 그 결과를 정리하여 논문을 투고하였다. 이 연구를 통해 단분자와 일차원 배위 재료를 제조하고 그 화합물 내에서 일어나는 자기적 메커니즘을 면밀히 분석하였고, 분석 결과를 바탕으로 삼차원 구조의 Prussian blue계 물질의 자기적 성질을 성공적으로 이해할 수 있었다. 발표된 논문은 아래와 같다.

- 1) 광현영, 유대원, 김형찬, 고의관, 조병기, 홍창섭. "Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of cyano- and phenoxide-bridged Fe(III)-Mn(III) tetramers containing *fac*-Fe(III) tricyanides and Mn(III) Schiff bases", *Dalton. Trans.* **2009**, 1954.
- 2) 윤정희, 유흥식, 김형찬, 윤성원, 서병진, 홍창섭. "Cyanide-bridged one-dimensional ferromagnetic $Ru^{III}Mn^{III}$ coordination polymer exhibiting a field-induced magnetic phase transition", *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 816.
- 3) 윤정희, 홍창섭, "Sorption studies on rubidium-doped cesium manganese hexacyanoferrates", 대한화학회 제102회 학술발표회, 제주 국제컨벤션센터, **2008**. 10. 16 ~ 17.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

Prussian blue계 재료에 대한 중성자 회절 실험을 통해 기초적인 결정구조 정보를 가장 정확하게 얻을 수 있을 것이다. 본 연구가 성공적으로 수행된다면 온도에 따른 구조의 변화를 이해할 수 있으며, 구조적 변화를 자기적 성질 및 기체 흡착량과 비교함으로써 구조-자성이 흡착에 미치는 영향을 파악할 수 있을 것이다. 이를 통해 새로운 에너지원으로 각광받고 있는 수소의 저장량을 획기적으로 향상시킬 방법을 모색할 수 있을 것이다. 또한 본 연구를 통해 획득되는 구조-자성-흡착능에 대한 이해는 화학, 물리, 재료, 전자공학 등 다학제간 학문적/기술적 교류를 활성화시킬 것이고 당해기술의 혁신적 향상을 기대할 수 있다.

화석연료의 고갈과 지나친 소비로부터 배출되는 온실 가스는 지구온난화의 주범으로 지목되고 있다. 온실가스 저감을 위한 연구 개발은 국내외적으로 초미의 관심을 끌고 있다. 화석연료와 달리 수소는 산소와 반응하더라도 온실가스를 배출하는 대신 물을 내놓으므로 친환경적인 에너지원이다. 따라서 수소의 효과적인 저장은 수소를 연료로 사용하기 위해 반드시 확보하여야 할 기술이다. Prussian blue계 물질 연구를 통해 축적된 과학 기술은 수소 에너지의 실용화를 앞당김으로써 신재생에너지 시장을 선도할 것으로 여기진다.

제 6 장 참고문헌

1. Ohkoshi, Shin-ichi; Tokoro, Hiroko; Matsuda, Tomoyuki; Takahashi, Hitomi; Irie, Hiroshi; Hashimoto, Kazuhito. Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in a rubidium manganese hexacyanoferrate. *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, 46(18), 3238.
2. Takanezawa, Kazuko; Hirota, Kouske; Wei, Qing-Shuo; Tajima, Keisuke; Hashimoto, Kazuhito. Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111(19), 7218.
3. Tokoro, Hiroko; Hashimoto, Kazuhito; Ohkoshi, Shin-ichi. Photo-induced charge-transfer phase transition of rubidium manganese hexacyanoferrate in ferromagnetic and paramagnetic states. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 310, 1422.
4. Osawa, Hitoshi; Iwazumi, Toshiaki; Tokoro, Hiroko; Ohkoshi, Shin-ichi; Hashimoto, Kazuhito; Shoji, Hironobu; Hirai, Eiju; Nakamura, Tetsuya; Nanao, Susumu; Isozumi, Yasuhito. Thermal phase transition of $\text{RbMnFe}(\text{CN})_6$ observed by X-ray emission and absorption spectroscopy. *Solid State Communications* **2003**, 125(5), 237.
5. Sato, Yusuke; Ohkoshi, Shinichi; Arai, Kenichi; Tozawa, Masanori; Hashimoto, Kazuhito. Solvatomagnetism-Induced Faraday Effect in a Cobalt Hexacyanochromate-Based Magnet. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125(47), 14590.
6. Kaye, S. S; Choi, H. J; Long, J. R. Generation and O_2 Adsorption Studies of the Microporous Magnets $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ($T_C = 75 \text{ K}$) and $\text{Cr}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_N = 219 \text{ K}$). *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16921.
7. Kaye, S. S; Long, J. R. Hydrogen Adsorption in Dehydrated Variants of the Cyano-Bridged Framework Compounds $\text{A}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{H, Li, Na, K, Rb}$). *Chem. Commun.* **2007**, 4486.
8. Wakako, Kaneko; Masaki, Mito; Susumu, Kitagawa; Masaaki, Ohba; Interpenetrated Three-Dimensional $\text{Mn}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ Ferrimagnets, $[\text{Mn}(\text{4dmap})_4]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mn}$): Structures, Magnetic Properties and Pressure-Responsive Magnetic Modulation. *Chem. -Eur. J.* **2008**, 14, 3481.
9. Kwak, H. Y.; Ryu, D. W.; Kim, H. C.; Koh, E. K.; Cho, B. K.; Hong, C. S. "Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of cyano- and phenoxide-bridged Fe(III)-Mn(III) tetramers containing fac-Fe(III) tricyanides and Mn(III) Schiff bases", *Dalton. Trans.* **2009**, 1954.
10. Yoon, J. H.; Yoo, H. S.; Kim, H. C.; Yoon, S. W.; Suh, B. J.; Hong, C. S. "Cyanide-Bridged One-Dimensional Ferromagnetic $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}$ Coordination Polymer Exhibiting a Field-Induced Magnetic Phase Transition", *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 816.

연구결과활용계획서

사업명	중사업명	원자력연구기반확충사업		
	세부사업명	하나로 이용연구		
과제명	대 과제명			
	세부과제명	고온 Prussian blue계 자성체의 제조, 자성 및 흡착성 연구		
주관연구기관	고려대학교	연구책임자	홍창섭 (洪昌燮)	
총연구기간	2008년 4월 1일 ~ 2009년 3월 31일 (12개월)			
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	30,000		30,000	
기술분야				
참여기업				
협동연구기관				
위탁연구기관				
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화 ()	2. 기술이전()	3. 후속연구추진()	4. 타사업 활용()
	5. 선행 및 기초연구(√)	6. 기타목적활용 (교육,연구)()	7. 활용중단 (미활용)()	8. 기타()
<p>원자력연구개발사업 처리규정 제37조(연구개발보고서 등의 배포) 제1항의 규정에 의거 별첨과 같이 연구결과 활용계획서를 제출합니다.</p> <p>첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부. 2. 기술요약서 1부</p> <p style="text-align: right;">2009년 6월 27일</p> <p style="text-align: right;">연구책임자 : 홍창섭 (인) 연구기관장 : 고려대학교 산학협력단 (직인)</p> <p>교육과학기술부장관 귀하</p>				

연구결과활용계획서

1. 연구목표 및 내용

임계온도가 높은 Prussian blue계 자성재료를 제조하고 분자구조와 자기적 성질의 상관관계를 확립한다. 또한 구조 및 자기적 성질이 흡착능력에 어떤 영향을 주는지 조사한다.

2. 연구수행결과 현황(연구종료시점 까지)

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고

다. 노하우 내역

라. 발생품 및 시작품 내역

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적(필요시 별지 사용)

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재여부
Dalton Transactions	Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of cyano- and phenoxide-bridged Fe(III)-Mn(III) tetramers containing <i>fac</i> -Fe(III) tricyanides and Mn(III) Schiff bases	2008. 10. 20.	2009, 1954.	RSC		SCI
Inorganic Chemistry	Cyanide-bridged one-dimensional ferromagnetic Ru ^{III} Mn ^{III} coordination polymer exhibiting a field-induced magnetic phase transition	2008. 11. 13.	2009, 48, 816	ACS		SCI
계: 2 건수						

○ 학술회의 발표 실적(필요시 별지 사용)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명
대한화학회 제102회 학술발표회	Sorption studies on rubidium-doped cesium manganese hexacyanoferrates	2008년 10월 17일		대한화학회	
계: 1건수					

3. 연구성과

Prussian blue계인 $AMn[Fe(CN)_6]$ ($A = Rb^+, Cs^+$)는 자기적 정렬뿐 아니라 고온영역에서 스핀교차현상을 보이며, $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)은 기체 흡착한 연구가 활발히 진행되고 있다. 구조에 따른 자성과 기체 흡착의 관계성을 조사하기 위해 두 종류의 알카리 금속이 도핑되어 있는 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86, 0.80 < z < 0.88$)를 제조하였다. 이 물질의 기초특성은 IR, XRD, EA, ICP, TGA 등을 통해 조사하였다. 따라서 당초 목표하였던 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ 착물을 성공적으로 제조하였다. SQUID magnetometer를 이용하여 제조된 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86, 0.80 < z < 0.88$) 화합물의 온도에 따른 자기적 성질을 조사하였다. 물질이 $0.72 < x+y$ 이며, 물 분자의 조성이 작을 경우에 자기이력곡선을 지닌 스핀교차현상을 가지는 것을 확인 하였다. 물질 조성과 자성의 연관성을 성공적으로 규명하였다. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86, 0.80 < z < 0.88$)에 들어 있는 H_2O 를 제거하고, D_2O 로 치환한 시료에 대해 중성자 실험을 실시하였다. 모든 시료에 대해 300 K에서 실험하여 구조를 규명하였다. 얻어진 데이터는 Rietveld analysis를 실행하여 Profile분석을 하였으며 모두 cubic구조로 판명되었다. 이 결과와 자기적 성질을 이용하여 스핀 상태를 결정하였다. 중성자회절 결과의 분석을 성공적으로 수행함으로써 구조와 자성, 기체 흡착이 관계성을 규명하였다. 제조된 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 를 질소와 수소기체 흡착 실험을 하였다. 화합물은 micropore 크기 기공을 가지며, 특히 77K에서 질소기체의 흡착실험 결과 $Rb_{0.16}Cs_{0.19}Mn[Fe(CN)_6]_{0.77} \cdot 2.108H_2O$ 은 BET 이론에 근거하여 표면적이 $241.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 을 가졌다. 특히 본 연구에서는 화합물의 흡착 실험 결과 $x+y$ 조성 값이 증가할수록 $V_m[\text{ml}(\text{STP})\text{g}^{-1}]$ 와 $a_{s,\text{BET}}[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$ 이 선형적으로 감소하는 연관성을 규명하였다.

$Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 에서 $x+y$ 조성 값이 증가하면 스핀교차 현상을 보임을 예상했지만, 물의 조성이 작아야 하는 조건이 필수적임을 규명하였다. $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z \cdot pH_2O$ 물질의 경우 스핀교차와 기체의 흡착 조건을 동시에 만족은 어려움을 규명하였다.

본 연구는 기초연구로서 기술이전이나 기업화 완료 실적은 없음

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획

본 연구에서는 결합이 많이 존재하는 Prussian blue계 물질의 제조 및 구조에 따른 자성-흡착 관계를 탐색하였다. 이를 바탕으로 지금까지 구조가 규명된 Prussian blue계 재료에 대한 폭넓은 이해를 도모할 수 있으며, 본 연구에서 개발한 방법을 응용한다면 중성자 회절법을 통한 유사 화합물의 구조분석 연구와 자성과 흡착의 관계를 연관성을 이해하는데 도움이 된다.

나. 활용방법

중성자 실험을 통해 이 물질의 결정계와 물질내의 원소의 좌표를 정확하게 결정할 수 있었다. 본 연구를 통해 습득한 기초지식을 활용하면 물질의 조성을 바꾼 후 원자의 위치를 찾는 데 중요한 정보로 이용할 수 있을 것이다.

다. 차년도 이후 활용계획

분자자석은 신개념의 자석으로 고전자석에 비해 개발자의 디자인에 의해 특성을 조절할 수 있는 특징이 있다. 예를 들면 매우 가벼운 자석이나 투명한 자석, 빛에 의해 조절되는 자석 등을 만들 수 있으므로 특수 목적에 맞게 제조할 수 있다. 따라서 고전자석의 부족한 특성을 보완해줄 수 있는 분자자석에 대한 연구는 고전자석보다 더 우수한 물성을 갖는 자석의 개발을 촉진시킴으로써 차세대 자석 시장을 선도할 신소재라고 할 수 있다. 본 연구에서 제조한 Prussian blue계 분자자석은 높은 온도에서 스핀교차현상이 일어날 수 있다. 이 물질에 대한 중성자 회절 연구를 통해 기초적인 재료의 결정구조를 규명할 수 있었다. 또한 자기적 성질 조사를 통해 측정온도에서 스핀의 상태를 분석하였다. 이런 분석을 통해 구조와 자성의 상관관계를 확립함으로써 분자 내의 자기적 메커니즘에 대한 이해를 확보하였다. 본 연구를 통해 획득된 구조-자성 관계에 대한 이해는 화학/물리/재료 등 다학제간 학문적/기술적 교류를 필요로 하기 때문에 관련 분야의 연구를 촉진 및 활성화시킬 것이다. 또한 본 연구결과로부터 Prussian blue계 물질에서 스핀교차현상을 발현하기 위해 새로운 제조법 개발이 필요하게 되었다. 본 연구 결과를 바탕으로 새로운 스핀교차 물질을 개발하게 되면 온도에 따른 스핀 변화를 이용하여 자기적 센서 등의 분야에 활용할 수 있으며 또한 스핀변화가 구조적 변화를 동반한다는 현상을 이용하여 기체흡착체로 응용할 수 있을 것으로 기대한다.

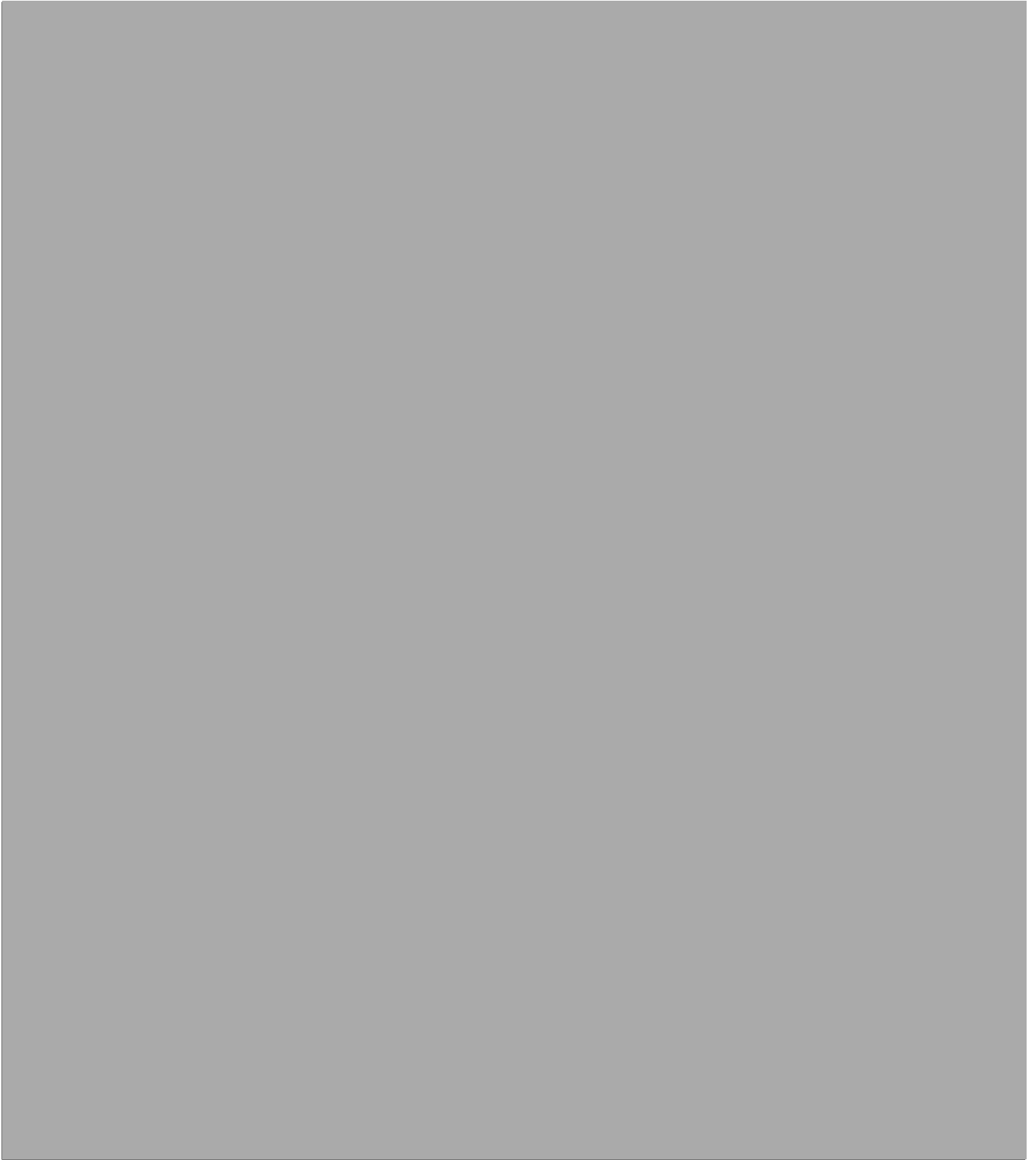
5. 기대효과

Prussian blue계 분자자석에 대한 중성자 회절 연구를 통해 기초적인 재료의 결정구조 뿐 아니라 스핀배열에 대한 정보를 가장 정확하게 얻을 수 있을 것이다. 본 연구가 성공적으로 수행된다면 분자자석 거동을 특징짓는 분자 내의 자기적 메커니즘에 대한 이해를 확보하는데 상당한 기여를 할 것으로 확신하며 구조적 입장에서 자기적 성질을 특징지을 수 있을 것이다. 따라서 본 연구를 통해 획득되는 분자자석에 대한 이해는 화학, 물리, 재료, 전자공학 등 다학제간 학문적/기술적 교류를 활성화시킬 것이고 당해기술의 혁신적 향상을 기대할 수 있다.

분자자석은 신개념의 자석으로 고전자석에 비해 개발자의 디자인에 의해 특성을 조절할 수 있는 특징이 있다. 예를 들면 매우 가벼운 자석이나 투명한 자석 등을 만들 수 있으므로 특수 용도 목적에 맞게 제조할 수 있다. 따라서 분자자석연구를 통해 고전자석의 부족한 특성을 보완해줄 뿐만 아니라 더 우수한 물성을 갖는 자석을 개발할 수 있으므로 차세대 자석 시장을 선도할 신소재자석이다. 그리고 에너지 고갈의 문제에 따른 해결방안으로 수소 기체 저장 용량을 높이기 위한 연구는 수소 에너지의 실용화 측면에서 매우 중요하다. 따라서 많은 연구 그룹은 기존 재료의 변형이나 새로운 효과를 이용한 신수소저장체에 대한 연구에 주력할 것이다.

6. 문제점 및 건의사항(연구성과의 제고를 위한 제도·규정 및 연구관리 등의 개선점을 기재)

기술 요약서



■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

Prussian blue계인 $AMn[Fe(CN)_6]$ ($A = Rb^+, Cs^+$)는 자기적 정렬뿐 아니라 고온영역에서 스핀교차현상을 보이며, $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)은 기체 흡착한 연구가 활발히 진행되고 있다. 구조에 따른 자성과 기체 흡착의 관계성을 조사하기 위해 두 종류의 알카리 금속이 도핑되어 있는 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86, 0.80 < z < 0.88$)를 제조하였다. 구조를 규명하였다. 얻어진 데이터는 Rietveld analysis를 실행하여 Profile분석을 하였으며 모두 cubic구조로 판명되었다. SQUID magnetometer를 이용하여 제조된 $Rb_xCs_yMn[Fe(CN)_6]_z$ ($0.62 < x+y < 0.86, 0.80 < z < 0.88$) 화합물의 온도에 따른 자기적 성질을 조사하였다. 물질이 $0.72 < x+y$ 이며, 물 분자의 조성이 작을 경우에 자기이력곡선을 지닌 스핀교차현상을 가지는 것을 확인 하였다. 물질 조성과 자성의 연관성을 성공적으로 규명하였다. 화합물은 micropore 크기 기공을 가지며, 특히 77K에서 질소기체의 흡착실험 결과 $Rb_{0.16}Cs_{0.19}Mn[Fe(CN)_6]_{0.77} \cdot 2.108H_2O$ 은 BET 이론에 근거하여 표면적이 $241.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 을 가졌다. 특히 본 연구에서는 화합물의 흡착 실험 결과 $x+y$ 조성 값이 증가할수록 $V_m[\text{ml}(\text{STP})\text{g}^{-1}]$ 와 $a_{s,\text{BET}}[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$ 이 선형적으로 감소하는 연관성을 규명하였다.

<기술적 특징>

- (1) Prussian blue계 물질의 제조법 확립
- (2) 중성자 회절 결과를 Rietveld analysis를 통해 분석하여 분자의 구조 규명
- (3) 물질의 자기적 성질 분석
- (4) 물질의 흡착성 이해

[용도 · 이용분야]

- (1) 신물질 제조
- (2) 분자구조 규명
- (3) 자성 해석
- (4) 구조-자성-흡착성 상관관계 이해

■ 기술의 분류

[기술분야] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

- | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|-------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 정보산업 | <input type="checkbox"/> 기계설비 | <input type="checkbox"/> 소재 | <input type="checkbox"/> 정밀화학·공정 | <input type="checkbox"/> 생명과학 |
| <input type="checkbox"/> 원자력 | <input type="checkbox"/> 자원 | <input type="checkbox"/> 에너지 | <input type="checkbox"/> 항공·우주 | <input type="checkbox"/> 해양 |
| <input type="checkbox"/> 교통 | <input type="checkbox"/> 보건·의료 | <input type="checkbox"/> 환경 | <input checked="" type="checkbox"/> 기초·원천 | <input type="checkbox"/> 기타 |

[기술의 활용유형] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

- 신제품개발 신공정개발 기존제품개선 기존공정개선
 기 타 (재료의 구조 분석)

[기술의 용도] (복수 선택(√로 표시)가능합니다)

- 기계설비 부품소자 원료재료 소프트웨어
 가공처리기술 자동화기술 불량률 감소 등 현장애로기술
 제품설계기술 공정설계기술 기 타 (신물질 제조 및 구조 분석)

■ 산업재산권 보유현황(기술과 관련한)

권리유형	명 칭	국가명	출원단계	일자	등록번호

* '권리유형'란에는 특허, 실용신안, 의장, 컴퓨터프로그램, 노하우 등을 선택하여 기재

* '출원단계'란에는 출원, 공개, 등록 등을 선택하여 기재

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
√	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	

[기술을 도출한 과제현황]

과제 관리번호			
과제명			
사업명			
세부사업명			
연구기관		기관유형	
참여기관(기업)			
총연구기간			
총연구비	합계 : ()백만원 - 정부 : ()백만원 민간 : ()백만원		
연구책임자	소속		성명
	전화번호		E-mail
연구개발 주요내용			

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.