



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](#)

2021년 8월

교육학석사(화학교육)학위 논문

수열합성법을 이용한 혼합금속 할로겐 화합물의 합성과 분석

- 무기화학 학부 과정을 위한 실험 -

조선대학교 교육대학원

화학교육전공

서 준 민

수열합성법을 이용한 혼합금속 할로겐 화합물의 합성과 분석

- 무기화학 학부 과정을 위한 실험 -

Synthesis and characterization of mixed metal halides
using hydrothermal method: A Laboratory experiment
for the undergraduate inorganic chemistry course

2021년 8월

조선대학교 교육대학원

화학교육전공

서 준 민

수열합성법을 이용한 혼합금속 할로겐 화합물의 합성과 분석

지도교수 김 선 우

이 논문을 교육학석사(화학교육)학위 청구논문으로 제출함

2021년 4월

조선대학교 교육대학원

화학교육전공

서 준 민

서준민의 교육학 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박 현 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 재 관 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 선 우 (인)

2021년 6월

조선대학교 교육대학원

목 차

표 목록	III
그림 목록.....	IV
ABSTRACT	V
제 1장. 서론	1
제 2장. 실험방법.....	3
제2.1절 사용시약.....	3
제2.2절 합성에 대한 설명.....	3
제2.3절 Single crystal X-ray diffraction.....	4
제2.4절 Powder X-ray diffraction.....	4
제2.5절 FT-IR Spectroscopy	4
제2.6절 Thermogravimetric analysis(TGA).....	4
제2.7절 UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy.....	4
제 3장. 결과 및 토의.....	5
제 3.1절 합성.....	5
제 3.2절 Single crystal X-ray diffraction.....	6
제 3.3절 Powder X-ray diffraction.....	22
제 3.4절 FT-IR Spectroscopy.....	25
제 3.5절 Thermogravimetric analysis(TGA).....	28

제 3.6절 UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy	33
제 3.7절 수업지도안	34
제 4장. 결론	37
【참고문헌】	38

표 목 록

표 1. $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M= Fe, Co, Ni) 의 생성된 질량과 수율	3
표 2. $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M=Fe,Co,Ni)의 100K에서의 단결정 데이터·6	6
표 3. $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M=Fe,Co,Ni)의 300K에서의 단결정 데이터·7	7
표 4. 100K에서의 $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 간 거리.....9	9
표 5. 300K에서의 $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 간 거리.....10	10
표 6. 100K에서의 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 간 거리.....11	11
표 7. 300K에서의 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 간 거리.....12	12
표 8. 100K에서의 $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 간 거리.....13	13
표 9. 300K에서의 $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 간 거리.....14	14
표 10. 100K에서의 $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 좌표.....15	15
표 11. 300K에서의 $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 좌표.....16	16
표 12. 100K에서의 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 좌표.....17	17
표 13. 300K에서의 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 좌표.....18	18
표 14. 100K에서의 $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 좌표.....19	19
표 15. 300K에서의 $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 의 원자 좌표.....20	20

그림 목록

그림 1. 100K에서의 $\text{MAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M= Fe, Co, Ni) 단결정 구조	8
그림 2. 300K에서의 $\text{MAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M= Fe, Co, Ni) 단결정 구조	8
그림 3. 100K에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들	9
그림 4. 300K에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들	10
그림 5. 100K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들	11
그림 6. 300K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들	12
그림 7. 100K에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들	13
그림 8. 300K에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들	14
그림 9. 상온에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 실제 결정 사진	21
그림 10. 상온에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 실제 결정 사진	21
그림 11. 상온에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 실제 결정 사진	21
그림 12. $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 계산상과 실험상의 X-ray 회절 패턴	22
그림 13. $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 계산상과 실험상의 X-ray 회절 패턴	23
그림 14. $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 계산상과 실험상의 X-ray 회절 패턴	24
그림 15. $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 IR spectrum	25
그림 16. $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 IR spectrum	26
그림 17. $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 IR spectrum	26
그림 18. $\text{MAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M= Fe, Co, Ni)의 TGA 그래프	28
그림 19. TGA 이후의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 X-ray 회절 패턴	29
그림 20. TGA 이후의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 X-ray 회절 패턴	30
그림 21. TGA 이후의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 X-ray 회절 패턴	31
그림 22. $\text{MAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Co, Ni) 의 UV-Vis 그래프	32
그림 23. 무기화학 학부생들을 위한 수업지도안	34,35

ABSTRACT

Synthesis and characterization of mixed metal halides using hydrothermal method

A Laboratory experiment for the undergraduate inorganic chemistry
course

Jun min Seo

Advisor : Prof. sun woo kim

Department of Chemistry
Education

Graduate School of Chosun
University

Among mixed metal halogen compounds, mixed fluorine compounds are of important interest, including their physical properties, chemical properties, magnetic properties, and ferrogenicity. The purpose of this experiment is to investigate and experiment on $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni$), as well as the properties of bonds, the unique properties of metal $M(II)$, and what actions take place. Experiments have shown that the triclinic structure is formed at 100K and the monoclinic structure is formed at 300K. This paper seeks to understand the action between metal M and H_2O within this structure, consisting of some combination along with the structure presented in the past, and through XRD, TGA, UV, and IR. Through this, it is intended to be used for inorganic chemistry undergraduate experiments.

제 1장. 서론

혼합 금속 할로겐화물은 NLO (non-linear optics) 단결정, 태양전지 등 다양한 응용성 때문에 전세계적으로 꾸준히 연구가 진행이 되고 있다. 예로, 납을 포함하는 페로브스카이트 할로겐화물은 차세대 태양전지 물질로 각광을 받고 있고, 전지 효율 향상을 위해 다양한 실험적, 이론적 연구가 진행되고 있다. 하지만 납 자체의 독성, 그 물질에 대한 불안정성으로 인해 새로 합성된 Pb가 포함되지 않은 이중 페로브스카이트 CsAgFeCl₆라는 물질에 대해 논의한 적이 있다.[1]

또한, 유기물질과 다양한 금속 이온을 포함하고 있는 유-무기 페로브스카이트 할로겐화물 연구도 진행이 되고 있다. 그 예로, CH₃NH₃(Pb,Sn)(I,Br)라는 물질로 Methyl ammonium 양이온이 물질의 구조 변화와 강유전성 기여하는데 필요한 에너지가 낮아서, 태양광 응용분야에 적합한 유-무기 할로겐화물 소재로써 적합하다고 알려져 있다. [2] 또한, 두 개 이상의 할로겐 원소를 포함하고 있는 페로브스카이트 할로겐화물이 있는데 그 예로, Cs₂HgI₂Cl₂라는 물질은 아세톤 내에서 반응이 일어나 결정 구조가 얻어졌고, 좋은 NLO 특성을 가짐을 볼 수 있다. 하지만 혼합 금속 할로겐화물을 이용한 비선형 광학 물질에 대한 연구는 다른 산화물 NLO에 비해 상대적으로 덜 이루어지고 있으며 특히, 플루오르에 대한 연구는 합성하는 과정에서 어려움이 발생해 많은 연구가 이루어지지 않았다. [3]

할로겐 원소들 중 플루오르는 가장 작은 원소로 이원자 기체의 플루오린이 다른 할로젠보다 결합 해리 에너지가 더 작다. 그 결과로 강한 전기음성도와 강한 반응성, 그리고 플루오르 양이온의 작은 크기가 플루오린이라는 원소라는 존재를 알리는 데 대부분 차지하였다. 플루오르 물질은 강한 전기음성도와 작은 원자 크기로 인해 비활성 금속 (XeF₆나 XeF₄와 같은) 포함하여 플루오르 원자 존재가 중요해졌다. 플루오르 음이온은 작은 크기 특성으로 인하여 격자에너지는 주로 일반 할로겐 화물에 비해 넘어섰기 때문에 더 높은 끓는점을 가져오게 된다. 그리고 약한 공유 결합을 가지는 할로겐화물보다 더 높은 안정성이 특별한 산업 응용에 많이 가져오게 된다. [4]

대부분의 플루오르 물질은 발광, 섬광을 포함하여 중요한 광학적인 행동을 나타낸다. 이러한 특성들은 큰 밴드 갭과 광학적 투명성과 같은 플루오르 물질의 이온적 특성에 대한 결과이다. 그러한 특성이 광학적 소재로 응용하는데, 플루오르 물질의 합성, 미임계 용매열 반응, 저온에서의 플루오르 삽입 등 이용되어져 왔다. [5]

최근 혼합금속 플루오린 물질이 새롭게 합성이 되었다. 이 플루오린 금속 화합물은 최근 많은 신기술 개발과 에너지에 가장 영향을 미친다. 촉매, 자동차, 건물,

그리고 생산 및 저장에 있어서 이용되고 있다고 한다. [4]

그 예로, Li_3AlF_6 (리튬 크라이올라이트)라는 물질인데 주로 연마제, 용접제, 납땜제 생산에 사용되었다고 한다. 그리고 이 물질은 최근 광학적 특성에 대한 연구가 진행이 되고 있다고 한다. [21] 그 외에 NLO라는 물질로 알려진 KNa_2ZrF_7 , [22] Li, Na 배터리 에너지 밀도 향상을 위해 개발되고 있는 $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 물질도 있다. [23]

과거 논문에서 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 라는 물질이 밝혀진 것으로 되어 있고, 이 물질은 온화한 수열 조건에서 합성되어졌다고 한다. [6] 하지만, $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 물질은 논문에서 결정구조만 설명할 뿐 이 물질이 가지는 물리적 화학적 특성을 조사하지 않았다. 게다가 이 논문에서는 이 물질에 대한 합성법이 언급되지 않았다.

플루오드 물질을 합성하고자 고안한 방법이 수열합성법이다. 수열합성법은 고온 고압 조건에서 용매에서 물질을 합성하는 과정으로 단결정을 만드는 데 중요한 합성과정으로 알려져 있다. 과거에 금속 플루오드 물질의 결정 구조와 합성은 HF로 이용하는 수열합성법으로 만들어진 것으로 되어 있다. [4] 예를 들어, 과거 논문에 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})$ 라는 결정구조가 SrF_2 , Fe_2O_3 , HF 용액으로 고온에서(700°C) 합성되었다고 한다. [7] 하지만 HF 용액은 독성이 있고, 부식성이 있으며, 유리를 녹는 특성이 있다. HF 용액에 노출 시 심각한 피해를 가져오게 된다. 따라서 HF를 다룰 때, 적절한 보호 장비를 착용해야 하고, HF를 다루는 법을 배워야 한다. 과거 논문에서 CF_3COOH 를 이용해 금속 플루오드를 새로 합성하는 법이 알려져 있다. 예를 들어, 과거 논문에 RbFe_2F_6 라는 물질은 RbF , FeF_2 , FeF_3 , CF_3COOH 용액을 이용하여 230°C 에서 합성되었다고 한다. $\text{K}_4\text{Fe}_3\text{F}_{12}$ 라는 물질은 KF , FeF_2 , FeF_3 , CF_3COOH 용액으로 230°C 에서 합성되었다고 한다. [8]

이 학위논문에서는 과거에 보고된 이러한 특성들을 조사하기 위해 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 합성하기로 하였고, 그뿐만 아니라 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 합성하여 각 금속의 고유한 특성을 파악하고자 하였다. 합성한 후 Single X-ray Diffraction을 통해 단결정 구조를 확인하고, Powder X-ray Diffraction를 통해 단결정이 얼마나 순수하게 얻었는지 확인하며, FT-IR spectroscopy를 통해 그 얻어진 결정안에 물 분자가 포함되어 있는지 혹은 구성하는 각 원자가 어떤 결합을 하고 있는지 확인하고, TGA를 통해 몇 개의 물 분자가 빠져나갔는지 확인하며 마지막으로 UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy를 통해 각 금속의 고유한 특성을 확인한다. 그래서 Fe, Co, Ni로 혼합 금속 플루오드 물질을 만들어서, 이를 무기화학 학부생 실험 수업에 적용을 하고자 한다.

제 2장. 실험방법

제 2.1 절. 사용시약

AlF₃ 시약(Alfa Aesar, 99.5%), FeF₂ 시약(Alfa Aesar, 99.5%), CoF₂ 시약(Alfa Aesar, 98%), NiF₂ 시약(Alfa Aesar, 97%), CF₃COOH 용액(Alfa Aesar, 99%)을 순수 정제 없이 사용되어졌다.

제 2.2 절. 합성에 대한 설명

MAIF₅·7H₂O (M= Fe, Co, Ni)는 묽은 CF₃COOH 용액을 사용하여 수열 합성법에 의해 얻어졌다. FeAlF₅·7H₂O는 FeF₂ 0.1623g (1.73mmol), AlF₃ 0.1318g (1.57mmol), CF₃COOH 3ml (39mmol)와 H₂O 5ml에 의해 합성이 되어져 얻어졌다. CoAlF₅·7H₂O는 CoF₂ 0.1677g (1.73mmol), AlF₃ 0.1318g (1.57mmol), CF₃COOH 3ml (39mmol)와 H₂O 5ml에 의해 합성이 되어져 얻어졌다. NiAlF₅·7H₂O는 NiF₂ 0.1673g(1.73mmol), AlF₃ 0.1318g (1.57mmol), CF₃COOH 3ml (39mmol)와 H₂O 5ml에 의해 합성이 되어져 얻어졌다. 최종 용액은 나중에 밀폐된 23mL 테플론 스테인레스 autoclave에 의해 두었다. autoclave는 230도 24시간 서서히 가열되고 1시간 당 6도 속도로 천천히 실온 상태로 식혔다. FeAlF₅·7H₂O, CoAlF₅·7H₂O, NiAlF₅·7H₂O는 증류수와 아세톤으로 씻어내어 여과 과정을 거쳐 순수 결정을 얻었고, 각각 붉은색, 핑크색, 청색을 띠었다. 합성된 상의 Powder X-ray diffraction 패턴은 단결정의 계산상 패턴과 실험상 패턴이 일치한다.

	FeAlF ₅ ·7H ₂ O	CoAlF ₅ ·7H ₂ O	NiAlF ₅ ·7H ₂ O
실제 얻은 질량	0.2176g	0.4040g	0.3845g
수율	~50%	~80%	~70%

표 1. MAIF₅·7H₂O(M=Fe, Co, Ni)의 생성된 질량과 수율

제 2.3절 Single crystal X-ray diffraction

MAIF₅·7H₂O(M= Fe, Co, Ni)에 대한 단결정 X선 회절(SCXRD) 데이터는 graphite-monochromated Mo Kα 방사선 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 및 실온에서 각각 100K의 PHOTON-II CPAD 검출기를 가진 Bruker D8 QUEST diffractometer에서 수집되었다. 데이터 수집 과정에서, 노란 블록 모양의 크리스탈인 FeAlF₅·7H₂O(0.051mm × 0.154mm × 0.212mm), 주황색 블록 모양의 크리스탈인 CoAlF₅·7H₂O(0.051mm × 0.154mm × 0.212mm) 및 블루 그린 컬러 블록형의 크리스탈인 NiAlF₅·7H₂O(0.088mm × 0.150mm × 0.151mm)를 각각 골라서 유리 섬유에 장착하였다.

제 2.4절 Powder X-ray diffraction

MAIF₅·7H₂O(M =Fe, Co, Ni) 결정의 PXRD 데이터는 PANalytical X'pert pro 회절기로 Cu-Kα 방사선 2θ 범위 5~65도에서 실험하였다. 0.3s/deg 스캔 시간으로 0.008도의 단계 크기가 사용되어졌다.

제 2.5절 FT-IR Spectroscopy

MAIF₅·7H₂O(M=Fe,Co,Ni)의 FT-IR 스펙트럼은 Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer로 400~4000cm⁻¹범위에서 얻었다.

제 2.6절 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA)는 TA Instruments TGA 2050을 이용하여 실험을 하였다. 대략 10mg의 Sample을 녹인 Pt에 놓고, 기체 질소 안에서 10°C~900°C 정도로 가열하였다.

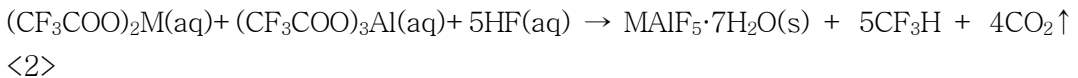
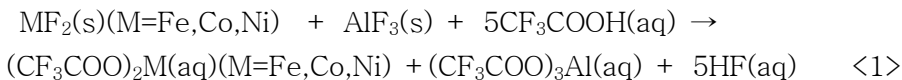
제 2.7절 UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy

MAIF₅·7H₂O(M=Fe,Co,Ni)의 UV-Vis 산란 반사 스펙트럼은 Shimadzu SolidSpec-3700 Diffuse Reflectance UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 이용하여 300 -1400 nm 이상의 범위에서 얻었다.

제 3장. 결과 및 토의

제 3.1 절. 합성

과거에 금속 플루오드 물질의 결정 구조와 합성은 HF로 이용하는 수열합성법으로 만들어진 것으로 되어 있다. 예를 들어, 과거 논문에 $Sr_2Fe_2F_{10}(H_2O)$ 라는 결정 구조가 SrF_2 , Fe_2O_3 , HF 용액으로 고온에서($700^{\circ}C$) 합성되었다고 한다.[7] 하지만 HF 용액은 독성이 있고, 부식성이 있으며, 유리를 녹는 특성이 있다. HF용액에 노출 시 심각한 피해를 가져오게 된다. 따라서 HF를 다룰 때, 적절한 보호 장비를 착용해야 하고, HF를 다루는 법을 배워야 한다. 과거 논문에서 CF_3COOH 를 이용해 금속 플루오드를 새로 합성하는 법이 알려져 있다. 이러한 방법을 이용해서, $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ ($M=Fe,Co,Ni$) 물질을 HF 용액을 사용하지 않고, 쉽게 준비할 수 있게 되었다. CF_3COOH 용액이 수열반응 조건하에서 HF와 유사한 효과를 낼 수 있을 꺼라 가정하였고, 가능한 메커니즘은 다음과 같다.



과정 <1>은 AlF_3 와 $MF_2(M=Fe,Co,Ni)$, CF_3COOH 용액을 수열합성 반응조건으로 반응을 하였고, CF_3COOH 염과 HF 용액이 in situ에서 발생하였다.

과정 <2>는 과정 <1>에서 생성된 두 가지 중간체가 서로 반응하여 $MAIF_5 \cdot 7H_2O(M=Fe,Co,Ni)$ 결정구조가 만들어진다. [8][12][13][14]

제 3.2 절. Single crystal X-ray diffraction

$MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M=Fe, Co, Ni)는 온도에 따라서 $C2/m$ 과 $P-1$ 두 가지의 공간그룹을 가지게 된다. 100K에서의 $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M=Fe, Co, Ni)는 $P-1$ 공간군을 가진다. 이 물질은 두 개의 M(II) 자리를 지니며, 6개의 물분자로 이루어진 복합체와 $(M(II)(H_2O)_6)^{2+}$ 두 가지의 서로 다른 $AlF_5(H_2O)^{2-}$ 이온들이 수소 결합에 의해 형성되어진 물질이다. $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질의 Fe-O 결합길이는 2.085(3)~ 2.143(3) Å 범위에서 Al-F 결합길이는 1.794(2)~ 1.909(3) Å 범위에서 나타났고, $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질의 Co-F 결합길이는 2.050(2)~ 2.110(3) Å 범위에서, Al-O 결합길이는 1.776(2)~ 1.895(3) Å 범위에서 나타났으며, $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질의 Ni-O 결합길이는 2.012(4)~ 2.063(4) Å 범위에서, Al-O 결합길이는 1.787(3)~ 1.884(4) Å 범위에서 나타났다. 그리고 Bond Valence Sum (BVS) 계산을 한 결과 Fe과 Co, Ni, 그리고 Al 각각 2.16, 2.13, 2.09, 2.99로 나타났는데, 이는 Fe의 산화수 +2, Co의 산화수 +2, Ni의 산화수 +2, 그리고 Al의 산화수 +3으로 일치한 것을 보여주는 것이다.[15][16][17] 100K에서의 $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ 에 대한 정보는 다음 표 2와 같다.

광물	$FeAlF_5 \cdot 7H_2O$	$CoAlF_5 \cdot 7H_2O$	$NiAlF_5 \cdot 7H_2O$
원자량	301.93	305.01	304.79
T(K)	100(2)	100(2)	101(2)
λ (Å)	0.71076	0.71073	0.71076
결정구조	triclinic	triclinic	triclinic
공간그룹	P-1	P-1	P-1
a(Å)	6.4864(9)	6.4434(5)	6.4022(6)
b(Å)	8.7190(11)	8.6691(6)	8.5874(7)
c(Å)	8.7917(11)	8.8031(6)	8.7691(7)
α (deg)	103.834(3)	104.019(2)	104.255(3)
β (deg)	96.364(3)	96.749(2)	96.638(3)
γ (deg)	95.400(3)	95.254(2)	94.816(3)
V (Å ³)	476.05(11)	470.08(6)	460.96(7)
Z	2	2	2
측정 밀도 (g/cm ³)	2.106	2.155	2.196
μ (mm ⁻¹)	1.769	2.013	2.296
$2\Phi_{max}$ (deg)	56.69	56.85	56.68
R(int)	0.0350	0.0460	0.0466
GOF	1.112	1.144	1.194
R(F)a	0.0467(2273)	0.0438(2149)	0.0608(2067)
Rw(F _o ²)b	0.1270(2372)	0.0913(2354)	0.1705(2299)

표 2. $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M=Fe, Co, Ni)의 100K에서의 단결정 데이터

상온에서의 $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ ($M=Fe, Co, Ni$)는 $C2/m$ 공간군을 지닌다. 이 물질은 두 개의 $M(II)$ 자리를 지니며, 6개의 물분자로 이루어진 복합체와 $(M(II)(H_2O)_6)^{2+}$ 하나의 $AlF_5(H_2O)^{2-}$ 이온이 수소 결합에 의하여 형성되어진 물질이다. $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질의 $Fe-O$ 결합길이는 $2.092(4) \sim 2.128(5) \text{ \AA}$ 범위에서 $Al-F$ 결합길이는 $1.784(3) \sim 1.872(3) \text{ \AA}$ 범위에서 나타났고, $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질의 $Co-F$ 결합길이는 $2.046(4) \sim 2.110(3) \text{ \AA}$ 범위에서, $Al-O$ 결합길이는 $1.779(2) \sim 1.868(3) \text{ \AA}$ 범위에서 나타났으며, $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질의 $Ni-O$ 결합길이는 $2.019(3) \sim 2.079(3) \text{ \AA}$ 범위에서, $Al-O$ 결합길이는 $1.775(2) \sim 1.861(3) \text{ \AA}$ 범위에서 나타났다. 그리고 Bond Valence 계산을 한 결과 Fe 과 Co , Ni , 그리고 Al 각각 2.16, 2.12, 2.09, 3.08로 나타났는데, 이는 Fe 의 산화수 +2, Co 의 산화수 +2, Ni 의 산화수 +2, 그리고 Al 의 산화수 +3으로 일치한 것을 보여주는 것이다.[15][16][17] 상온에서의 $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ 에 대한 정보는 다음 표 3과 같다.

광물	$FeAlF_5 \cdot 7H_2O$	$CoAlF_5 \cdot 7H_2O$	$NiAlF_5 \cdot 7H_2O$
원자량	301.93	305.01	304.79
T(K)	300	300(2)	296(2)
$\lambda(\text{ \AA})$	0.71076	0.71076	0.71073
결정구조	monoclinic	monoclinic	monoclinic
공간그룹	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
a(Å)	10.9180(7)	10.8749(16)	10.7880(4)
b(Å)	13.8020(7)	13.7822(16)	13.6952(4)
c(Å)	6.5210(4)	6.4894(8)	6.4554(2)
$\alpha(\text{deg})$	90	90	90
$\beta(\text{deg})$	100.154(2)	100.397(5)	100.1507(14)
$\gamma(\text{deg})$	90	90	90
$V(\text{ \AA}^3)$	967.26(10)	956.7(2)	938.82(6)
Z	4	4	4
측정밀도	2.073	2.118	2.156
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1.742	1.978	2.255
$2\Phi_{\text{max}}(\text{deg})$	56.86	56.56	56.67
R(int)	0.0578	0.0380	0.0234
GOF	1.096	1.086	1.097
R(F)a	0.0607(1037)	0.0470(1067)	0.0450(1087)
Rw(F _o ²)b	0.1243(1264)	0.1159(1223)	0.1028(1226)

표 3. $MAIF_5 \cdot 7H_2O$ ($M=Fe, Co, Ni$)의 300K에서의 단결정 데이터

monoclinic 구조(300K)에서 triclinic 구조(100K)로 바뀌는 것은 Al 자리의 변화가 근본적인 원인으로 본다. monoclinic 구조에서 Al 자리는 1개인 구조가 온도가 바

꾸면서 Al 자리가 2개 생긴 것으로 인해 거울면이 생기지 않게 되어 상대적으로 비대칭성이 되는 triclinic 구조가 생기는 것으로 여겨진다.[18][19][20]

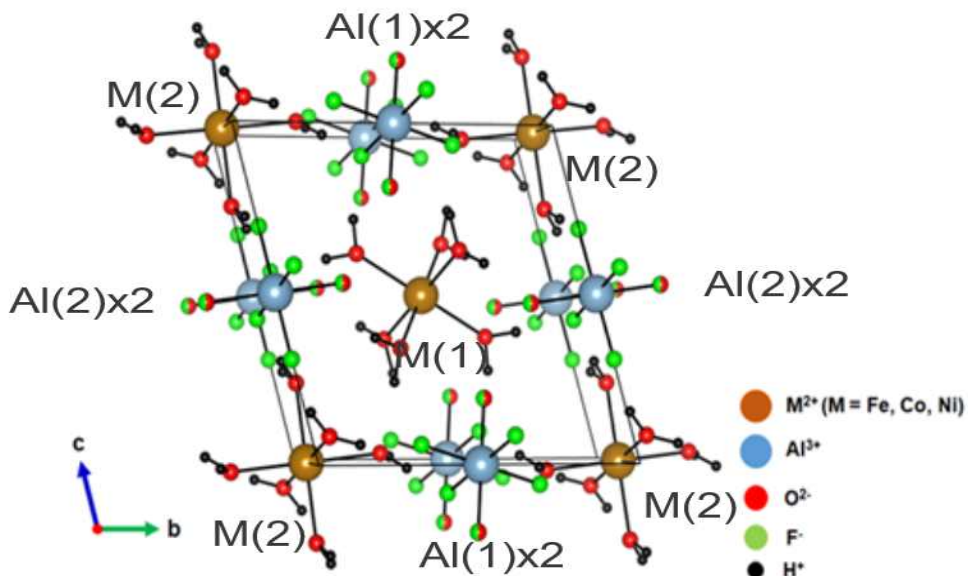


그림 1. 100K에서의 MAIF₅·7H₂O (M= Fe, Co, Ni) 단결정 구조

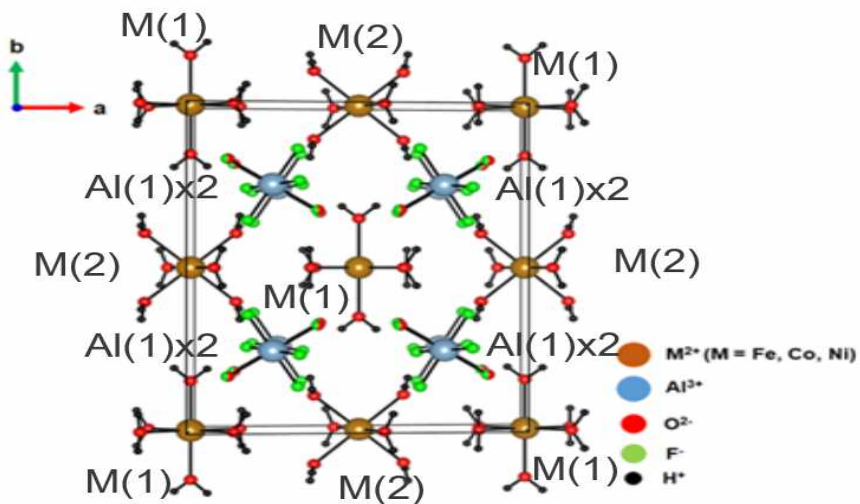


그림 2. 300K에서의 MAIF₅·7H₂O (M= Fe, Co, Ni) 단결정 구조

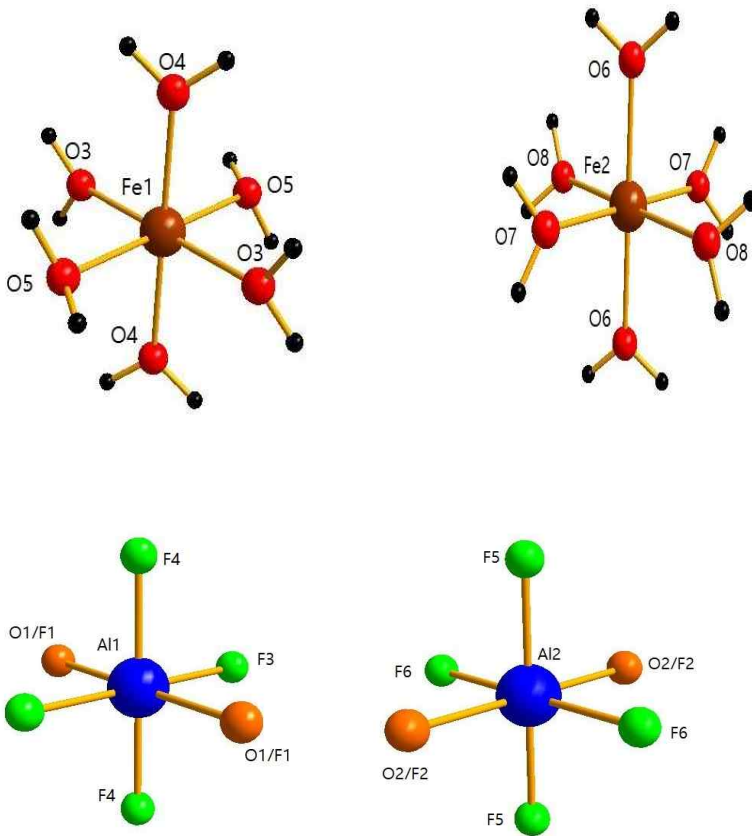


그림 3. 100K에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들

Fe(1)- O(3)	2.097(4) x2
Fe(1)- O(4)	2.100(3) x2
Fe(1)- O(5)	2.137(3) x2
Fe(2)- O(6)	2.085(3) x2
Fe(2)- O(7)	2.103(4) x2
Fe(2)- O(8)	2.143(3) x2
Al(1)- O/F(1)	1.909(3) x2
Al(1)- F(3)	1.769(3) x2
Al(1)- F(4)	1.794(2) x2
Al(2)- O/F(2)	1.873(3) x2
Al(2)- F(5)	1.796(2) x2
Al(2)- F(6)	1.810(3) x2

표 4. 100K에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 원자 간 거리

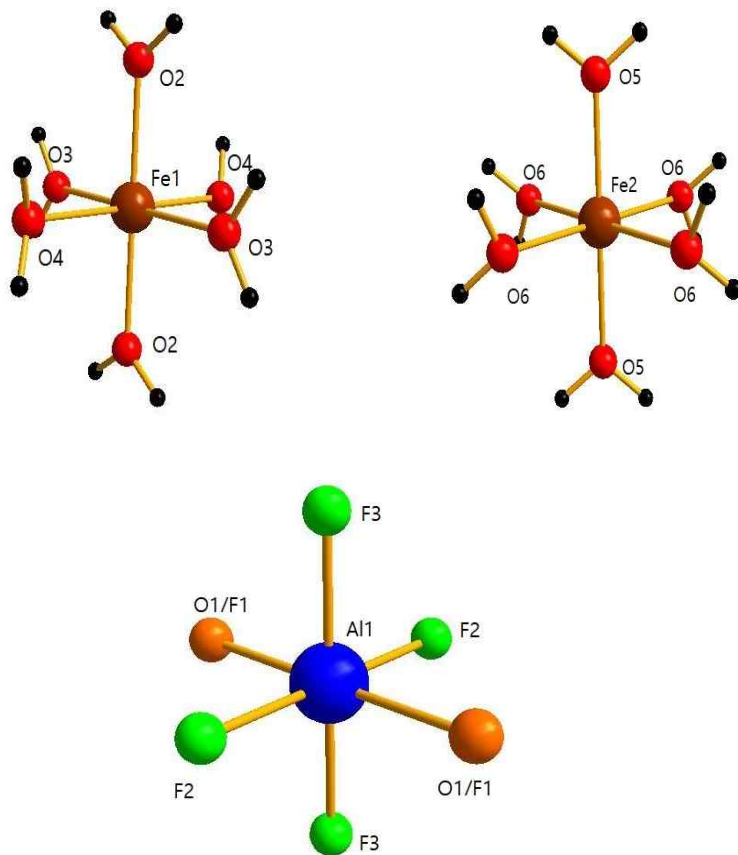


그림 4. 300K에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들

Fe(1)- O(2)	2.095(5) x2
Fe(1)- O(3)	2.106(4) x2
Fe(1)- O(4)	2.128(5) x2
Fe(2)- O(5)	2.092(4) x2
Fe(2)- O(6)	2.124(3) x4
Al(1)- O(1)/F(1)	1.872(3) x2
Al(1)- F(2)	1.784(3) x2
Al(1)- F(3)	1.786(2) x2

표 5. 300K에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 원자 간 거리

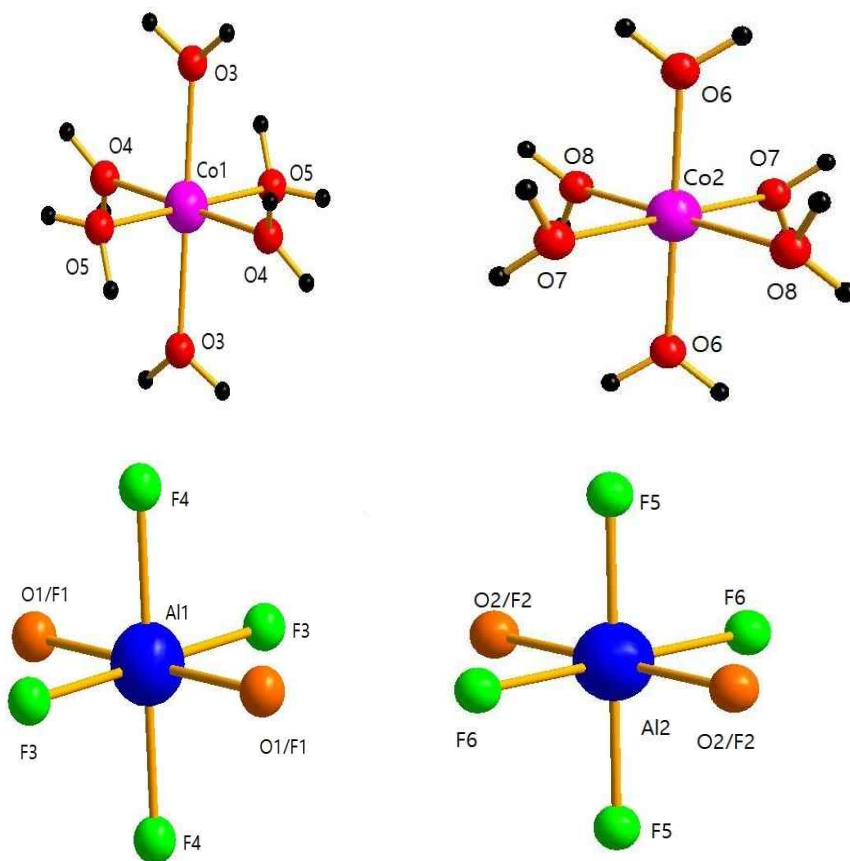


그림 5. 100K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들

Co(1)- O(3)	2.056(3) x2
Co(1)- O(4)	2.082(2) x2
Co(1)- O(5)	2.099(3) x2
Co(2)- O(6)	2.050(2) x2
Co(2)- O(7)	2.082(3) x2
Co(2)- O(8)	2.087(3) x2
Al(1)- O(1)/F(1)	1.895(3) x2
Al(1)- F(3)	1.776(2) x2
Al(1)- F(4)	1.788(2) x2
Al(2)- O(2)/F(2)	1.869(2) x2
Al(2)- F(5)	1.792(2) x2
Al(2)- F(6)	1.802(2) x2

표 6. 100K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 원자 간 거리

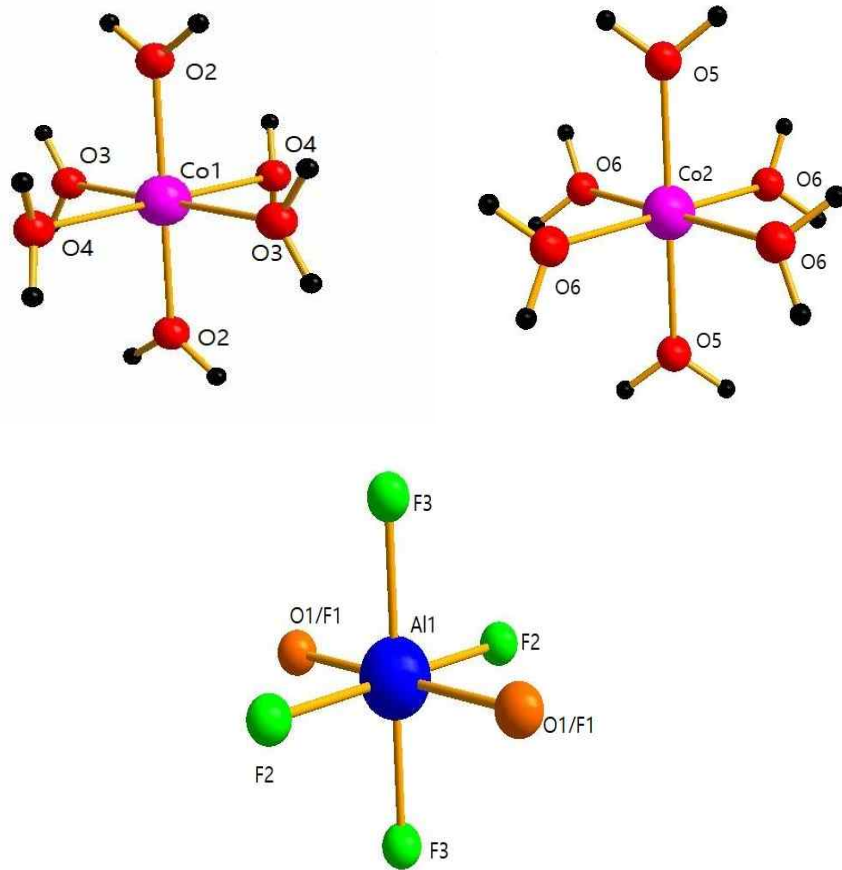


그림 6. 300K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들

Co(1)- O(2)	2.046(4)
Co(1)- O(2)	2.047(4)
Co(1)- O(3)	2.081(3) x2
Co(1)- O(4)	2.110(3) x2
Co(2)- O(5)	2.053(3) x2
Co(2)- O(6)	2.089(2) x4
Al(1)- O(1)/F(1)	1.868(3) x2
Al(1)- F(2)	1.779(2) x2
Al(1)- F(3)	1.7845(19) x2

표 7. 300K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 원자 간 거리

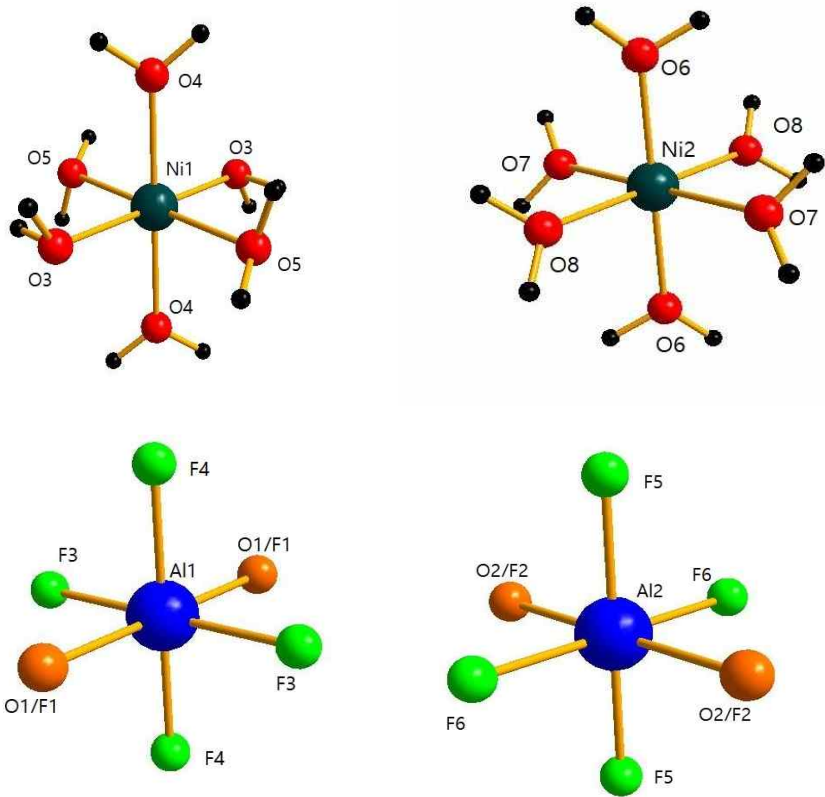


그림 7. 100K에서의 NiAlF₅·7H₂O를 구성하는 분자들

Ni(1)- O(3)	2.041(4) x2
Ni(1)- O(4)	2.041(4) x2
Ni(1)- O(5)	2.063(4) x2
Ni(2)- O(6)	2.012(4) x2
Ni(2)- O(7)	2.057(4) x2
Ni(2)- O(8)	2.057(4) x2
Al(1)- O(1)/F(1)	1.884(4) x2
Al(1)- F(3)	1.791(4) x2
Al(1)- F(4)	1.787(3) x2
Al(2)- O(2)/F(2)	1.865(4) x2
Al(2)- F(5)	1.790(3) x2
Al(2)- F(6)	1.800(3) x2

표 8. 100K에서의 NiAlF₅·7H₂O의 원자 간 거리

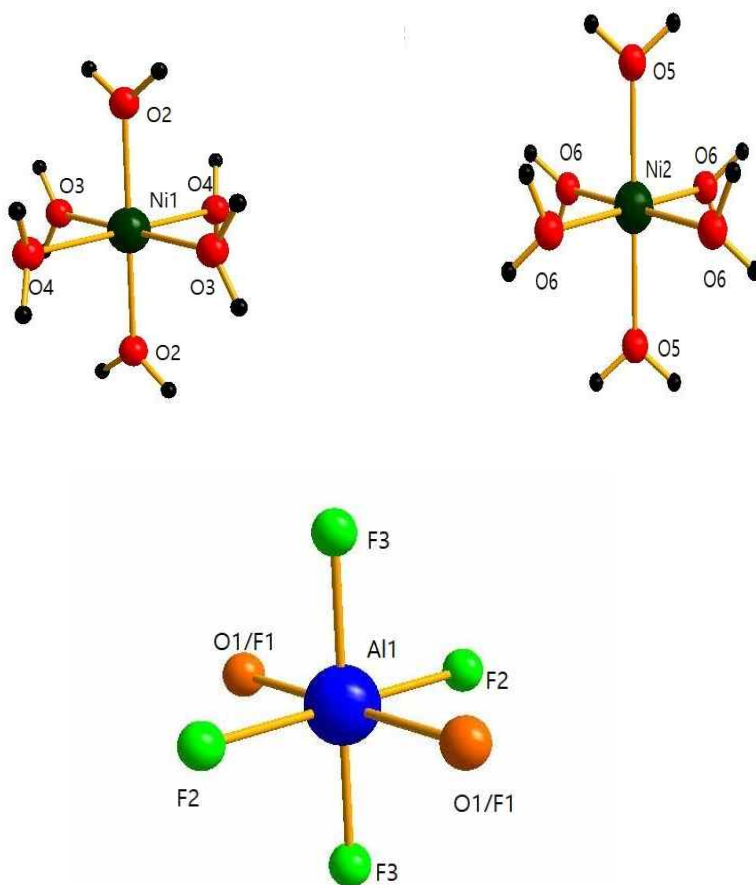


그림 8. 300K에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 구성하는 분자들

Ni(1)- O(2)	2.021(4) x2
Ni(1)- O(3)	2.039(3) x2
Ni(1)- O(4)	2.079(3) x2
Ni(2)- O(5)	2.019(3) x2
Ni(2)- O(6)	2.058(2) x4
Al(1)- O(1)/F(1)	1.861(3) x2
Al(1)- F(2)	1.775(2) x2
Al(1)- F(3)	1.7830(19) x2

표 9. 300K에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 원자 간 거리

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} [Å ²]	S.O.F.
Fe1	0.5	0.5	0.5	0.01090(19)	1
Fe2	0.5	0	1	0.01048(19)	1
Al1	0	0	0.5	0.0097(3)	1
Al2	1	0.5	1	0.0086(3)	1
O1	-0.0394(5)	0.2189(4)	0.5292(5)	0.0316(9)	0.5
O2	0.8979(5)	0.5731(4)	1.1921(4)	0.0192(6)	0.5
O3	0.5297(7)	0.3246(4)	0.6250(4)	0.0290(10)	1
H3A	0.606(10)	0.335(9)	0.726(4)	0.044	1
H3B	0.435(9)	0.232(6)	0.610(8)	0.044	1
O4	0.2199(5)	0.3722(4)	0.3690(4)	0.0172(6)	1
H4A	0.117(7)	0.316(7)	0.409(7)	0.026	1
H4B	0.170(9)	0.378(8)	0.265(4)	0.026	1
O5	0.3126(5)	0.6271(4)	0.6598(4)	0.0214(8)	1
H5A	0.242(9)	0.705(6)	0.629(7)	0.032	1
H5B	0.393(9)	0.666(7)	0.760(4)	0.032	1
O6	0.1825(4)	-0.0691(4)	0.9190(4)	0.0172(6)	1
H6A	0.103(9)	-0.024(7)	0.848(6)	0.026	1
H6B	0.095(8)	-0.151(6)	0.942(7)	0.026	1
O7	0.5541(5)	-0.0352(5)	0.7634(4)	0.0182(7)	1
H7A	0.454(7)	0.001(8)	0.699(7)	0.027	1
H7B	0.684(5)	-0.011(8)	0.730(8)	0.027	1
O8	0.4576(6)	0.2453(4)	1.0259(5)	0.0186(7)	1
H8A	0.327(5)	0.282(8)	1.014(8)	0.028	1
H8B	0.549(7)	0.309(7)	0.983(8)	0.028	1
F1	-0.0394(5)	0.2189(4)	0.5292(5)	0.0316(9)	0.5
F2	0.8979(5)	0.5731(4)	1.1921(4)	0.0192(6)	0.5
F3	0.0565(5)	-0.0054(5)	0.3066(4)	0.0313(8)	1
F4	0.2724(4)	0.0568(3)	0.5744(3)	0.0161(5)	1
F5	0.7450(4)	0.3990(4)	0.9124(3)	0.0169(5)	1
F6	0.9308(4)	0.6755(3)	0.9406(3)	0.0161(5)	1

a. U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor.

표 10. 100K에서의 FeAlF₅·7H₂O의 원자 좌표

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} [Å ²]	S.O.F.
Fe1	0.5	0.5	0.5	0.0153(3)	1
Fe2	0.5	0	0.5	0.0152(3)	1
Al1	0.25	0.25	0	0.0135(3)	1
O1	0.3796(3)	0.3257(3)	-0.0673(6)	0.0602(12)	0.5
O2	0.5	0.3482(3)	0.5	0.0512(16)	1
H2	0.449(4)	0.310(3)	0.404(6)	0.052(17)	1
O3	0.3671(4)	0.5	0.2235(7)	0.0285(10)	1
H3	0.330(4)	0.4448(13)	0.158(7)	0.043	1
O4	0.3575(4)	0.5	0.6844(7)	0.0370(12)	1
H4	0.354(6)	0.5553(13)	0.770(6)	0.055	1
O5	0.5759(5)	0	0.8177(6)	0.0304(10)	1
H5	0.601(5)	0.0550(13)	0.899(6)	0.046	1
O6	0.3665(3)	0.1055(2)	0.5495(5)	0.0291(7)	1
H6A	0.361(5)	0.127(4)	0.685(4)	0.044	1
H6B	0.354(5)	0.159(3)	0.461(6)	0.044	1
F1	0.3796(3)	0.3257(3)	-0.0673(6)	0.0602(12)	0.5
F2	0.3218(3)	0.1411(2)	-0.0668(4)	0.0519(9)	1
F3	0.3297(3)	0.24127(19)	0.2631(4)	0.0333(6)	1

a. U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor.

표 11. 300K에서의 FeAlF₅·7H₂O의 원자 좌표

Atom	x/a	y/b	z/c	a. U _{eq} [Å ²]	S.O.F.
Co1	0.5	0.5	0.5	0.00791(15)	1
Co2	0.5	0	1	0.00741(15)	1
Al1	0	0	0.5	0.0106(3)	1
Al2	1	0.5	1	0.0094(3)	1
O1	-0.0409(4)	0.2188(3)	0.5344(4)	0.0263(7)	0.5
O2	0.8934(4)	0.5720(3)	1.1897(3)	0.0178(5)	0.5
O3	0.5275(5)	0.3286(4)	0.6243(4)	0.0288(8)	1
H3A	0.587(8)	0.353(7)	0.731(3)	0.043	1
H3B	0.439(8)	0.231(4)	0.606(6)	0.043	1
O4	0.2193(4)	0.3732(3)	0.3696(3)	0.0154(5)	1
H4A	0.119(6)	0.318(5)	0.415(5)	0.023	1
H4B	0.157(7)	0.362(6)	0.266(3)	0.023	1
O5	0.3206(4)	0.6265(4)	0.6608(4)	0.0222(7)	1
H5A	0.239(7)	0.671(6)	0.592(5)	0.033	1
H5B	0.387(8)	0.698(5)	0.752(4)	0.033	1
O6	0.1849(4)	-0.0698(3)	0.9223(3)	0.0157(5)	1
H6A	0.110(7)	-0.036(6)	0.842(4)	0.024	1
H6B	0.104(7)	-0.154(4)	0.945(6)	0.024	1
O7	0.5544(4)	-0.0357(4)	0.7662(3)	0.0151(5)	1
H7A	0.461(6)	0.011(6)	0.707(5)	0.023	1
H7B	0.688(4)	-0.031(6)	0.735(5)	0.023	1
O8	0.4544(4)	0.2386(3)	1.0173(4)	0.0167(6)	1
H8A	0.322(4)	0.275(6)	1.011(6)	0.025	1
H8B	0.549(6)	0.301(5)	0.977(6)	0.025	1
F1	0.0409(4)	0.2188(3)	0.5344(4)	0.0263(7)	0.5
F2	0.8934(4)	0.5720(3)	1.1897(3)	0.0178(5)	0.5
F3	0.0555(4)	0.0005(4)	0.3072(3)	0.0265(6)	1
F4	0.2734(3)	0.0588(3)	0.5748(3)	0.0146(4)	1
F5	0.7448(3)	0.3973(3)	0.9097(3)	0.0148(4)	1
F6	0.9306(3)	0.6757(3)	0.9406(3)	0.0140(4)	1

a. U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor.

표 12. 100K에서의 CoAlF₅·7H₂O의 원자 좌표

Atom	x/a	y/b	z/c	a. Ueq [Å ²]	S.O.F.
Co1	0.5	0.5	0.5	0.0159(2)	1
Co2	0.5	0	0.5	0.0159(2)	1
Al1	0.25	0.25	0	0.0166(3)	1
O1	0.3785(3)	0.3265(3)	-0.0689(5)	0.0649(10)	0.5
O2	0.5	0.3515(3)	0.5	0.0524(13)	1
H2	0.445(3)	0.313(3)	0.409(6)	0.054(14)	1
O3	0.3675(3)	0.5	0.2251(5)	0.0292(7)	1
H3	0.334(4)	0.4442(13)	0.159(6)	0.044	1
O4	0.3572(3)	0.5	0.6811(6)	0.0373(9)	1
H4	0.357(5)	0.5559(13)	0.769(5)	0.056	1
O5	0.5748(4)	0	0.8139(5)	0.0310(8)	1
H5	0.597(4)	0.0549(13)	0.898(5)	0.047	1
O6	0.3709(2)	0.10550(18)	0.5511(4)	0.0301(6)	1
H6A	0.365(4)	0.126(3)	0.685(4)	0.045	1
H6B	0.357(4)	0.161(2)	0.467(5)	0.045	1
F1	0.3785(3)	0.3265(3)	-0.0689(5)	0.0649(10)	0.5
F2	0.3235(3)	0.1417(2)	-0.0645(4)	0.0581(8)	1
F3	0.3305(2)	0.24300(14)	0.2647(3)	0.0347(5)	1

a. U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor.

표 13. 300K에서의 CoAlF₅·7H₂O의 원자 좌표

Atom	x/a	y/b	z/c	a. U _{eq} [Å ²]	S.O.F.
Ni1	0.5	0.5	0.5	0.0078(2)	1
Ni2	0.5	0	1	0.0072(2)	1
Al1	0	0	0.5	0.0100(4)	1
Al2	1	0.5	1	0.0087(4)	1
O1	-0.0384(6)	0.2202(5)	0.5320(6)	0.0283(10)	0.5
O2	0.8868(6)	0.5744(5)	1.1877(4)	0.0167(8)	0.5
O3	0.5347(8)	0.3247(5)	0.6183(5)	0.0219(10)	1
H3A	0.457(11)	0.388(7)	0.692(8)	0.033	1
H3B	0.452(11)	0.222(5)	0.591(10)	0.033	1
O4	0.2211(6)	0.3790(5)	0.3731(5)	0.0137(8)	1
H4A	0.123(9)	0.316(8)	0.414(7)	0.021	1
H4B	0.175(10)	0.353(9)	0.263(3)	0.021	1
O5	0.3222(7)	0.6255(5)	0.6599(5)	0.0183(9)	1
H5A	0.226(10)	0.692(7)	0.625(9)	0.027	1
H5B	0.419(9)	0.696(7)	0.743(7)	0.027	1
O6	0.1887(6)	-0.0665(5)	0.9252(5)	0.0149(8)	1
H6A	0.124(10)	-0.019(8)	0.849(7)	0.022	1
H6B	0.090(9)	-0.148(7)	0.940(9)	0.022	1
O7	0.5538(6)	-0.0388(5)	0.7676(5)	0.0137(8)	1
H7A	0.453(8)	-0.013(9)	0.693(6)	0.021	1
H7B	0.674(7)	-0.066(9)	0.718(7)	0.021	1
O8	0.4577(6)	0.2386(5)	1.0195(5)	0.0149(8)	1
H8A	0.341(8)	0.295(8)	1.040(9)	0.022	1
H8B	0.547(9)	0.298(7)	0.971(9)	0.022	1
F1	-0.0384(6)	0.2202(5)	0.5320(6)	0.0283(10)	0.5
F2	0.8868(6)	0.5744(5)	1.1877(4)	0.0167(8)	0.5
F3	0.0550(6)	-0.0030(6)	0.3037(4)	0.0270(9)	1
F4	0.2752(5)	0.0570(4)	0.5729(4)	0.0140(6)	1
F5	0.7459(5)	0.3959(4)	0.9064(4)	0.0128(6)	1
F6	0.9319(5)	0.6766(4)	0.9386(4)	0.0139(7)	1

a. U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor.

표 14. 100K에서의 NiAlF₅·7H₂O의 원자 좌표

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} [Å ²]	S.O.F.
Ni1	0.5	0.5	0.5	0.0144(2)	1
Ni2	0.5	0	0.5	0.0148(2)	1
Al1	0.25	0.25	0	0.0151(3)	1
O1	0.3782(3)	0.3279(3)	-0.0687(5)	0.0734(13)	0.5
O2	0.5	0.3524(3)	0.5	0.0456(12)	1
H2	0.443(3)	0.315(3)	0.410(6)	0.049(14)	1
O3	0.3707(3)	0.5	0.2285(6)	0.0268(7)	1
H3	0.335(4)	0.4445(13)	0.161(6)	0.04	1
O4	0.3577(3)	0.5	0.6793(5)	0.0301(8)	1
H4	0.354(4)	0.5556(13)	0.766(5)	0.045	1
O5	0.5727(4)	0	0.8105(5)	0.0291(8)	1
H5	0.598(4)	0.0554(13)	0.889(5)	0.044	1
O6	0.3703(3)	0.10370(19)	0.5496(4)	0.0278(5)	1
H6A	0.369(4)	0.127(3)	0.684(4)	0.042	1
H6B	0.357(4)	0.158(2)	0.461(5)	0.042	1
F1	0.3782(3)	0.3279(3)	-0.0687(5)	0.0734(13)	0.5
F2	0.3255(3)	0.1417(2)	-0.0636(4)	0.0666(10)	1
F3	0.3299(2)	0.24337(16)	0.2660(3)	0.0344(5)	1

a. U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonal U_{ij} tensor.

표 15. 300K에서의 NiAlF₅·7H₂O의 원자 좌표



그림 9. 상온에서의 $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 실제 결정 사진



그림 10. 상온에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 실제 결정 사진



그림 11. 상온에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 실제 결정 사진

제 3.3 절. Powder X-ray Diffraction

$\text{MAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 구조에서 실험과 계산상의 패턴에서 2θ 가 $5\sim 65^\circ$ 에서 일치하였다. 불순물은 관측되지 않았다.

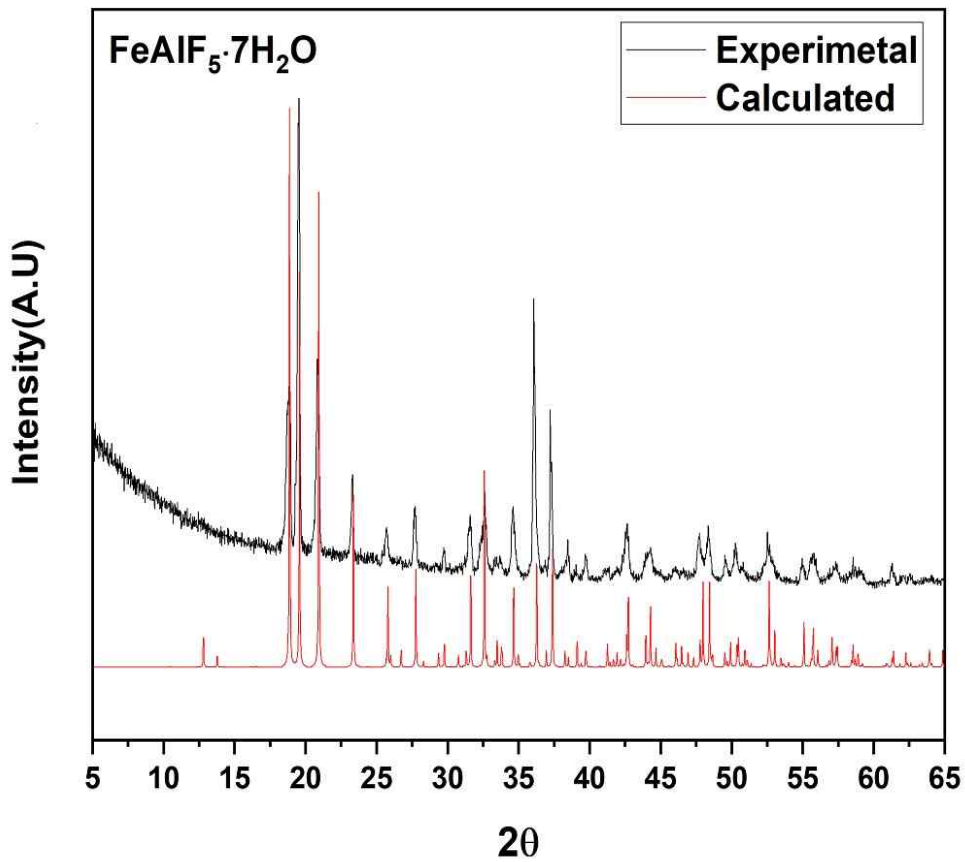


그림 12. $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 계산상과 실험상의 X-ray 회절 패턴

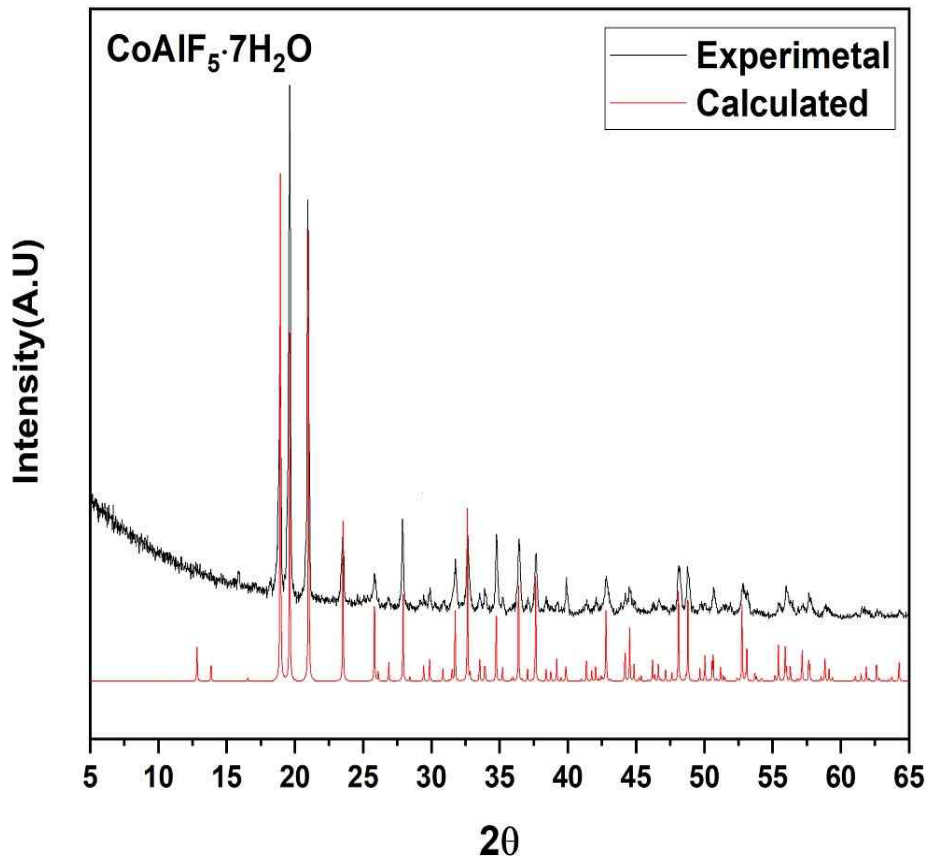


그림 13. $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 계산상과 실험상의 X-ray 회절 패턴

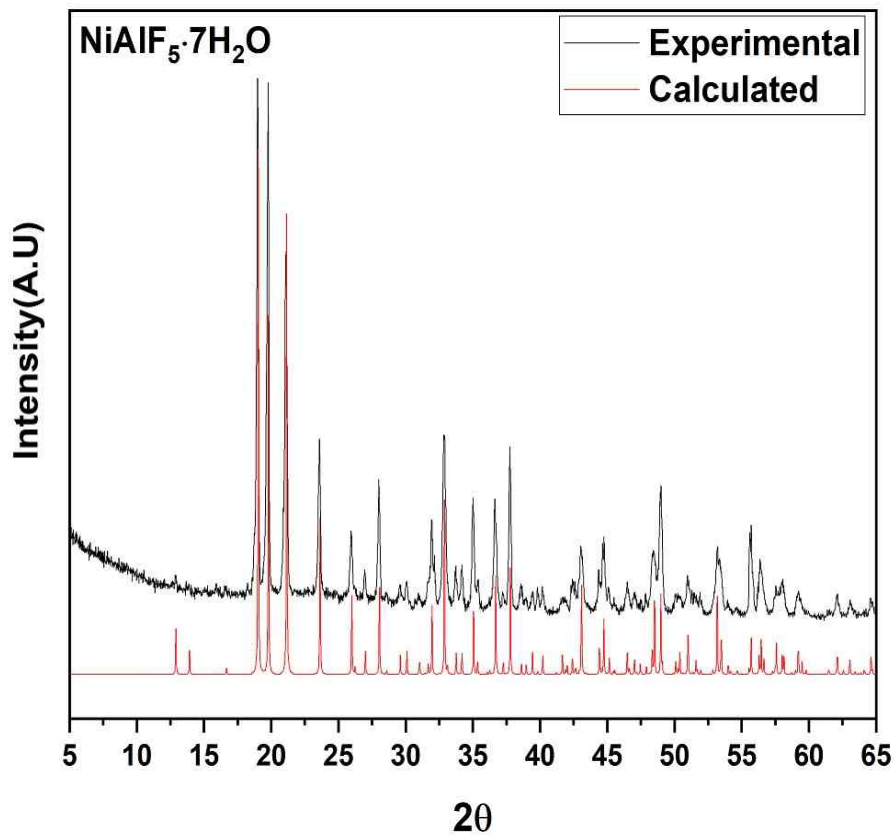


그림 14. $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 계산상과 실험상의 X-ray 회절 패턴

제 3.4 절. FT-IR Spectroscopy

$\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 그림 12에 나오는 spectrum 형태로 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ 와 $\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})$ 의 결합특성이 보여졌다. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ 는 Fe-O peak이 대략 395cm^{-1} 에 나온다. $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 에서는 H_2O 의 OH 수소결합에 BROAD하게 나타나고, H_2O 의 흡수가 $2800\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 에서 나온다. 이 구조는 Al-F peak $750\sim 500\text{cm}^{-1}$ 근처에서 나오고, Al-O는 마찬가지로 $750\sim 500\text{cm}^{-1}$ 근처에서 나온다. 그리고 Al과 결합한 H_2O 만의 vibration이 약 640cm^{-1} 에 나온다. 다만 그 영역에서 peak이 크게 나온 것은 F가 5개여서 크게 나오게 된 것이다.

$\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 그림 13에 나오는 spectrum 형태로 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ 와 $\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})$ 의 결합특성이 보여졌다. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ 는 Co-O peak이 대략 400cm^{-1} 에 나온다. $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 에서는 H_2O 의 OH 수소결합에 BROAD하게 나타나고, H_2O 의 흡수가 $2800\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 에서 나온다. 그 구조는 Al-F peak $750\sim 500\text{cm}^{-1}$ 근처에서 나오고, Al-O는 마찬가지로 $750\sim 500\text{cm}^{-1}$ 근처에서 나온다. 그리고 Al과 결합한 H_2O 만의 vibration이 약 640cm^{-1} 에 나온다. 다만 그 영역에서 peak이 크게 나온 것은 F가 5개여서 크게 나오게 된 것이다.

$\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 그림 14에 나오는 spectrum 형태로 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ 와 $\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})$ 의 결합 특성이 보여졌다. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ 는 Ni-O peak이 대략 405cm^{-1} 에 나온다. $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 에서는 H_2O 의 OH 수소결합에 BROAD하게 나타나고, H_2O 의 흡수가 $2800\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 에서 나온다. 이 구조는 Al-F peak $750\sim 500\text{cm}^{-1}$ 근처에서 나오고, Al-O는 마찬가지로 $750\sim 500\text{cm}^{-1}$ 근처에서 나온다. 그리고 Al과 결합한 H_2O 만의 vibration이 약 640cm^{-1} 에 나온다. 다만 그 영역에서 peak이 크게 나온 것은 F가 5개여서 크게 나오게 된 것이다. [11]

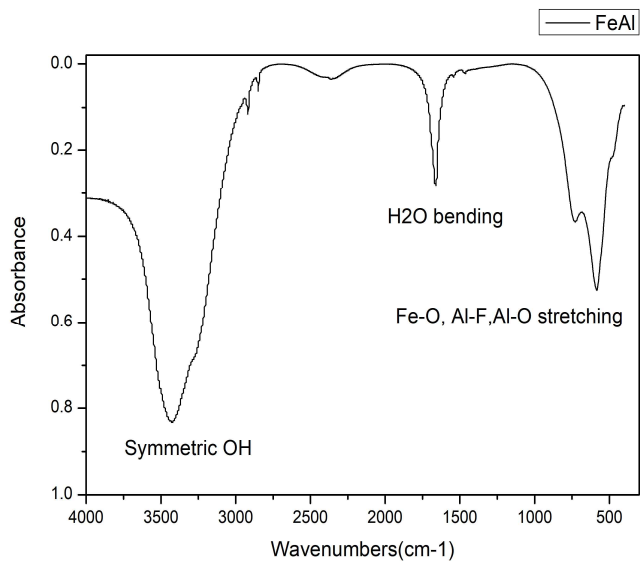


그림 15. $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 IR spectrum

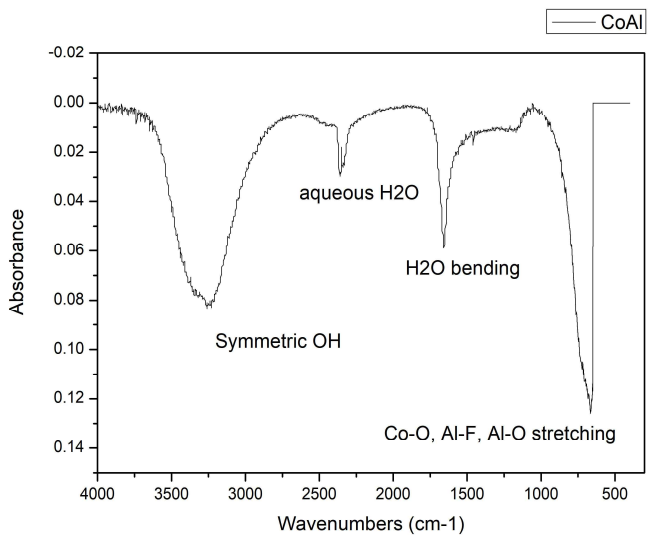


그림 16. $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 IR spectrum

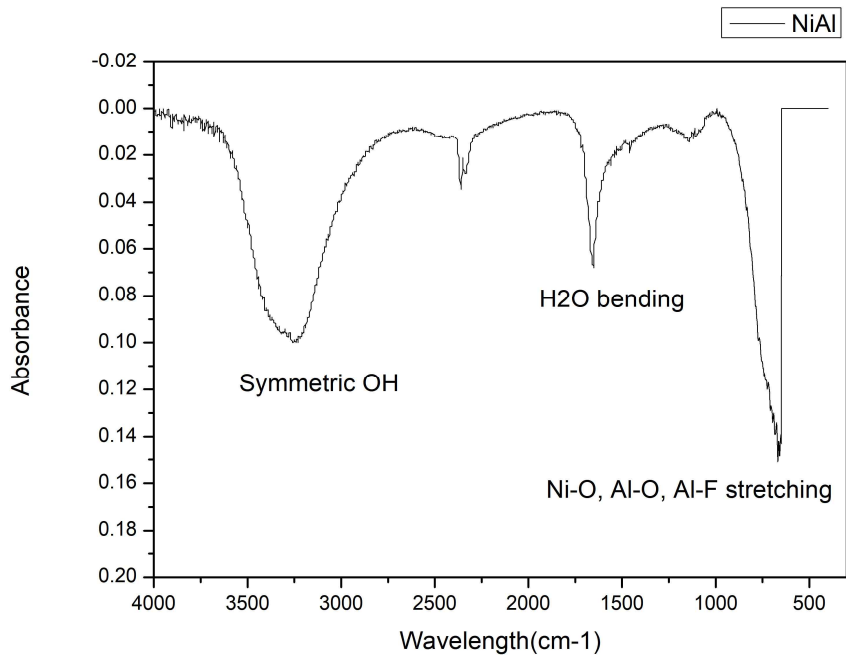
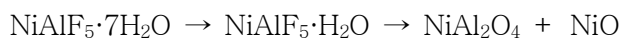
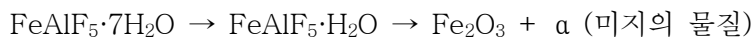


그림 17. NiAlF₅·7H₂O의 IR spectrum

제 3.5 절. Thermogravimetric analysis (TGA)

$MAIF_5 \cdot 7H_2O$ (M=Fe, Co, Ni) 열적 특성은 N_2 공기층에서 실험되었다. 이 세 화합물은 $100^\circ C \sim 200^\circ C$ 에서 6개의 H_2O 가 빠져나가고 $200^\circ C$ 이후 천천히 분해되어 MAI_2O_4 (M=Fe, Co, Ni) 형태로 남을 것이라고 예상하였다. $FeAlF_5 \cdot 7H_2O$ 같은 경우 Fe_2O_3 와 미지의 물질, $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 는 $CoAl_2O_4$, $NiAlF_5 \cdot 7H_2O$ 는 $NiAl_2O_4$ 와 NiO 로 나왔다. 그리고 TGA 이후 다시 PXRD (Powder X-ray Diffraction)를 진행하였는데, 결과가 일치하였다.



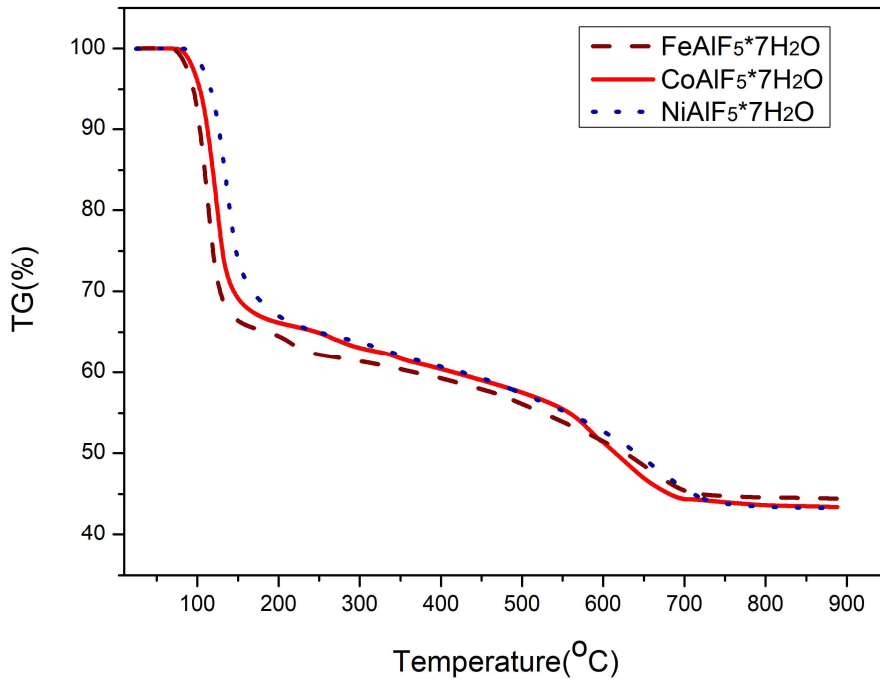


그림 18. MAIF₅·7H₂O(M=Fe,Co,Ni)의 TGA 그래프

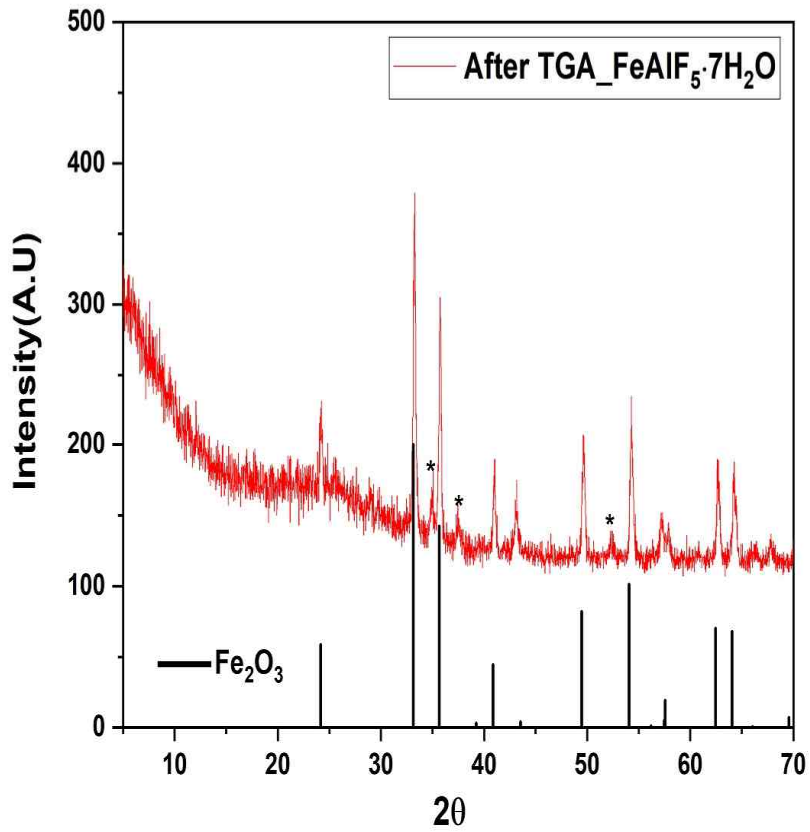


그림 19. TGA 이후의 FeAlF₅·7H₂O의 X-ray 회절 패턴

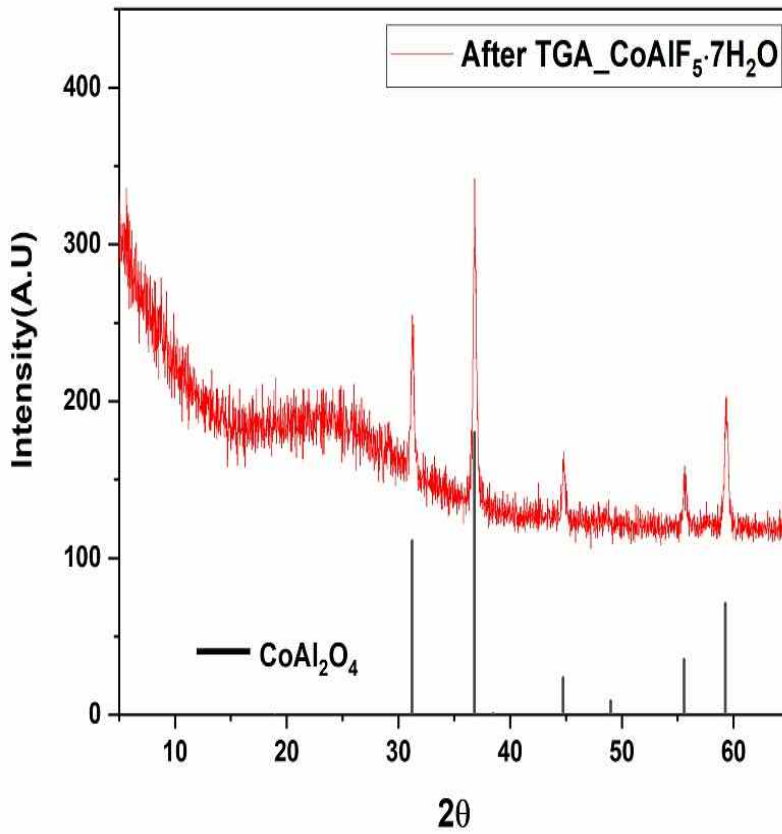


그림 20. TGA 이후의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 X-ray 회절 패턴

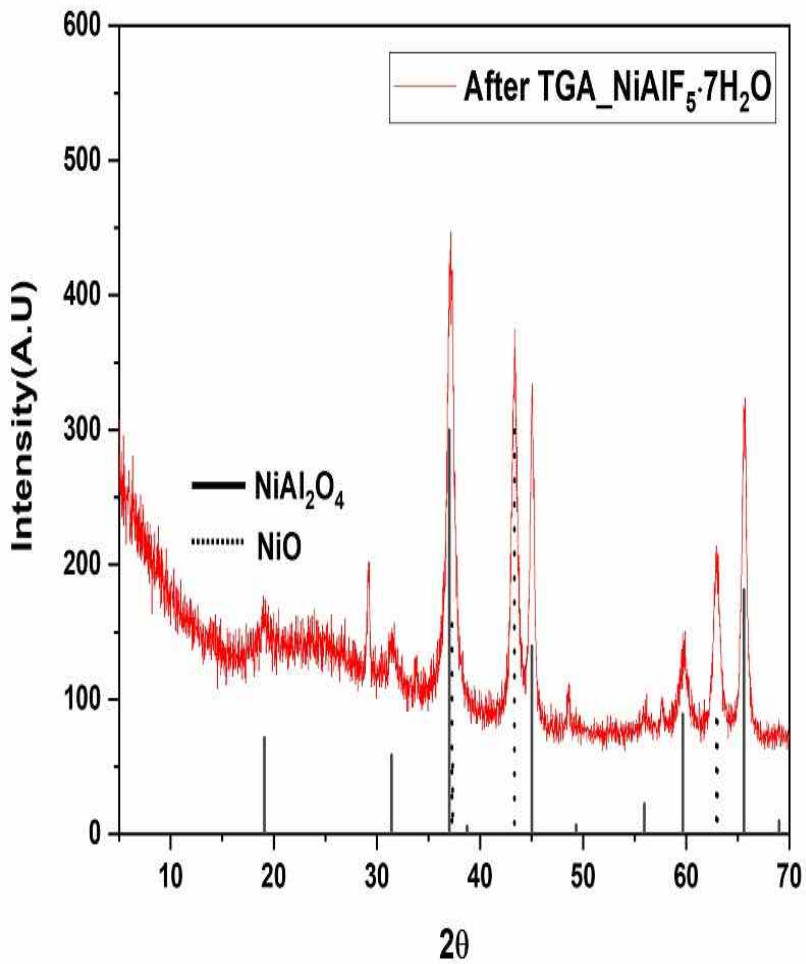


그림 21. TGA 이후의 NiAlF₅·7H₂O의 X-ray 회절 패턴

제 3.6 절. UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy

MAIF₅·7H₂O(M=Fe,Co,Ni)의 UV 방사 스펙트럼은 300~ 1400nm 범위에서 측정을 하였다. 이 물질들의 각 금속 M의 고유한 스펙트럼을 가지게 되는 것은 [M(H₂O)₆]²⁺ 특성 때문에 나타나게 된다. FeAlF₅·7H₂O의 [Fe(H₂O)₆]²⁺에서 900~1400nm에서 하나의 peak가 뭉개져 나오게 되었고, 이 구간에서 ⁵T₂ → ⁵E transition이 일어난다. 그리고 CoAlF₅·7H₂O의 [Co(H₂O)₆]²⁺에서 500nm, 1000nm에서 선명한 peak가 나오게 된다. 500nm에서 ⁴T_{1g}(F)→⁴T_{1g}(P), 약간 높은 에너지 상태에서는 ⁴T_{1g}→⁴A_{2g}로 transition이 일어날 것으로 예측된다. 이 두 에너지 차이가 결국 하나의 뭉개진 peak가 나오게 된다. 그리고 NiAlF₅·7H₂O에서 [Ni(H₂O)₆]²⁺는, 400nm, 600~800nm, 1000nm이상에서 peak가 나타나게 되고 400nm 근처에서 ³A_{2g} → ³T_{1g}(P), 600~800nm에서는 ³A_{2g} → ¹E_g, ³A_{2g} → ³T_{1g}(F)로 transition이 일어났다. 그리고 1000nm에서는 ³A_{2g} → ³T_{2g}로 transition이 일어나게 된다. [9]

이 때 AlF₅(H₂O)는 과거 논문에서 가시광선 영역에서 Aluminium에 대한 흡수율이 없다고 한다. [10]

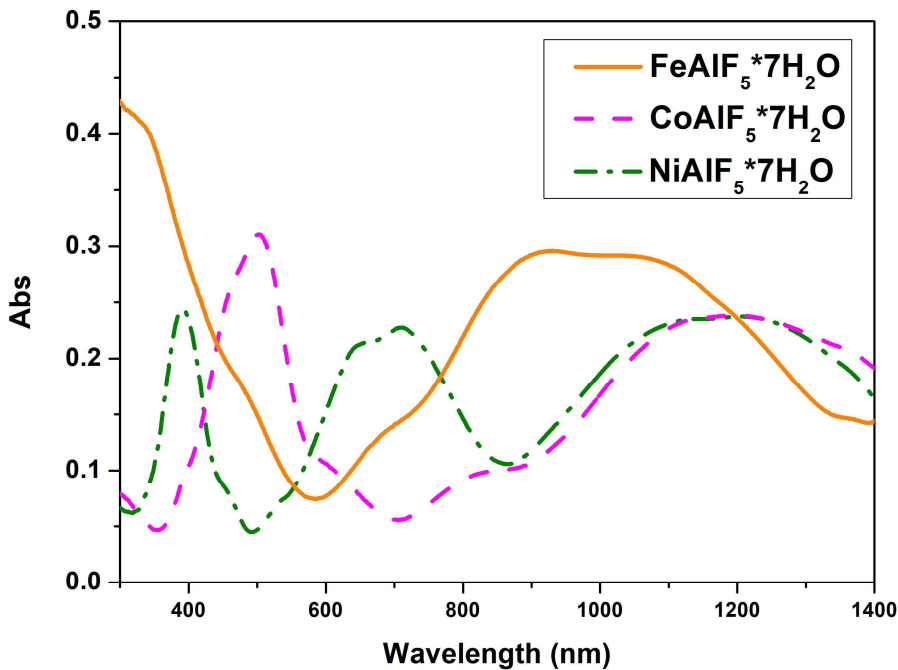


그림 22. MAIF₅·7H₂O (M = Fe, Co, Ni) 의 UV 패턴 그래프

제 3.7 절. 수업지도안

학부생들에게 실험 적용하기 위해서 먼저 수열합성법과 각 물질에 대해 결정구조를 설명할 필요가 있다. 설명하기 전에 미리 학부생들이 예습을 하거나 다른 수업을 통해 배워야 할 내용들이 있다.

우선 $M(H_2O)_6^{2+}$ ($M=Fe,Co,Ni$)가 어떤 결정인지 알아보기 위해 *Gary L. Miessler, P.J.F., Donald A. Tarr, Inorganic Chemistry, 5th Edition. 2014.* 책의 355페이지에 배위화학 단원에서 배위화학의 구조와 이성질체가 어떤 모습이고, 배위수와 리간드라는 용어가 무엇인지 또한 단위세포와 단위세포 개수의 계산법을 공부한다. 그리고 금속 M과 H_2O 간의 어떤 작용을 하는지에 대해 알아보기 위해 417페이지부터 리간드장 이론을 공부하여 금속과 리간드의 작용을 알아본다. 그리고 팔면체 구조인 $M(H_2O)_6^{2+}$ ($M=Fe,Co,Ni$)가 전자 스펙트럼에 어떻게 나타나는지 알아보기 위해 480페이지의 Tanabe-Sugano 도표와 485페이지의 그림 11.8을 참고한다. 마지막으로 온도에 따라서 결정구조가 달라진다는 것을 알아보기 위해 Atkins 물리화학 9판 책의 4단원 **상 전이의 열역학적 양상**을 공부한다. [9][24]

이렇게 이론적으로 공부를 한 학부생들에게 다음과 같이 수업을 진행하고자 한다. 먼저 학습분위기 조성으로 수열합성법과 결정구조에 관한 동영상을 보여주고 수열합성법과 온도에 따라 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 구조가 다르다는 것을 구조로 이론을 30분간 설명한다. 실험 1시간 동안 상온에서의 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 실험을 할 것이며, 이때 HF 용액을 사용하지 않고 CF_3COOH 사용하는 이유를 간단히 언급하고 각 결정의 색깔과 수율을 계산하여 기록한다. 이 지도안은 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 에 대한 학부생들의 흥미를 끌도록 하는 수업지도안으로써 다음 차시에서 만들어진 $CoAlF_5 \cdot 7H_2O$ 물질을 UV를 실험하여 *Gary L. Miessler, P.J.F., Donald A. Tarr, Inorganic Chemistry, 5th Edition. 2014.* 책의 485페이지의 UV 스펙트럼과 일치하다는 것을 보여줄려고 한다. 그리고 그 다음 차시에서 Ni을 이용하여 위와 같은 실험을 반복할려고 한다. [9]

지도일시		지도 대상		지도 교사	
대단원		소단원			
학습 목표	1. 수열합성법과 온도에 따른 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 에 대해 안다. (기술) 2. $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 결정구조를 만들 수 있다. (실험)				
학습 단계	학습 내용	교수 - 학습 활동		지도상 유의점	학습 자료
도입 (10분)	인사	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 학습을 시작할 준비가 되어있는지 확인한 후 상호 인사한다. ▶ 출석부 보면서 학생 이름을 부른다음 얼굴을 확인한다. 			
	학습분위기 조성	▶ 수열합성법과 결정구조에 대해 동영상으로 보여준다.			
전개 (90분)	이론 (30분)	1. 수열합성법에 대해 PPT로 보여주면서 설명한다. 수열합성법: 고온, 고압 하에서 물 또는 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 방법 2. 상온에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 구조와 구성에 대해 설명한다. 구성: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})_2^{-} \rightarrow \text{CoAlF}_5 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ 구조: monoclinic 구조			
	실험 (1시간)	3. 100K에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 구조와 구성에 대해 설명한다. 구성: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})_2^{-} \rightarrow \text{CoAlF}_5 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ 구조: triclinic 구조			

		<p>4. 100K과 상온에서의 결정구조가 다른 이유를 설명한다.</p> <p>*상온에서의 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 실험 준비물: CoF_2시약, AlF_3시약, CF_3COOH, 증류수, 아세톤, Teflon 컵, 스포이드, 무게저울</p> <p>HF용액 쓰지않고, CF_3COOH 쓰는 이유를 간단히 언급한다.</p> <p>*상온에서의 $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 실험 준비물: NiF_2시약, AlF_3시약, CF_3COOH, 증류수, 아세톤, Teflon 컵, 스포이드, 무게저울</p> <p>*각 결정의 색깔과 수율을 계산하여 기록한다.</p>		
정리 (5분)	차시예고	▶ 각 만든 결정구조를 UV로 찍어보는 것으로 실험한다고 언급한다.		
	상호인사	▶ 상호 인사하며 마무리한다.		

그림 23. 무기화학 학부생들을 위한 수업지도안

제 4장. 결론

수열반응을 이용하여 새로운 $\text{MAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)를 성공적으로 합성하였고, 다양한 분석장비를 이용하여 물질들을 분석하였다. 단결정 구조분석 결과 흥미롭게도 온도에 따라 결정구조가 달라짐을 확인 할 수 있었다. 저온에서는 triclinic 공간군을 가지고 있고, 상온에서는 monoclinic 공간군을 가지고 있는데, 이러한 차이점이 생기는 이유는 온도변화에 따른 결정구조를 구성하고 있는 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 과 $\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ 의 대칭성 변화(거울상 존재 여부)에 기인한다고 할 수 있다. PXRD 결과 물질이 순수하게 합성이 되었음을 확인하였다. FT-IR 분석결과 물질안에 H_2O 존재함을 확인하였고, 금속 M ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)과 O bonding, Al-O bonding, Al-F bonding도 확인하였다. 이는 TGA 결과와 일치함을 보여준다. 열분석(TGA) 결과에서 200°C 에서 결정구조안에 있는 물분자 6개가 빠져나가는 것을 볼 수 있으며, 이후 200°C 이 후에는 물질이 분해됨을 확인할 수 있었다.

UV-Vis 스펙트럼 결과, 각 물질이 고유한 흡수스펙트럼을 가짐을 확인할 수 있었는데, 이는 각 물질이 가지는 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 때문에 나타나는 결과이다. $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 $900 \sim 1400\text{nm}$ 에서 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 에서 500nm , 1000nm 에서, $\text{NiAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 400nm , $600 \sim 800\text{nm}$, 1000nm 이상에서 peak가 보여졌다.

차후 이 실험결과를 바탕으로 학부생 무기화학실험 수업에 도입해볼 예정이다. 수열합성법과 $\text{CoAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 물질의 결정구조에 대해 자료를 이용하여 알려주고 학부생들에게 그 물질을 합성하도록 실험 수업을 진행할 것이며, 이 물질에 대한 무기화학 학부생들의 흥미를 이끌도록 한 다음 UV를 이용하여 교과서에 나오는 Co의 UV 스펙트럼과 일치하다는 것을 보여줄 것이며, 다른 금속 Ni를 이용하여 똑같이 실험에 적용해보려고 한다. 이에 추가하여 다른 금속들을 이용해 불화물이 아닌 다른 할로젠 원소를 포함하는 새로운 물질을 합성하는 연구를 계속적으로 진행할 예정이다.

【참고문헌】

1. Hang Yin, Y.X., Yongli Zhang, Weijian Chen, Xiaoming Wen, Naveed Ur Rahman, Yi Long, Baohua Jia, Jiandong Fan, Wenzhe Li, *An Emerging Lead-Free Double-Perovskite Cs₂AgFeCl₆:In Single Crystal*. *Advanced Functional Materials*, 2020. **30**(43): p. 2002225.
2. Mitzi, B.S.a.D.B., *Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design*. *Chemical Reviews*, 2016. **116**: p. 4558-4596.
3. Gang Zhang, Y.L., Kui Jiang, Huiyi Zeng, Tao Liu, Xingguo Chen, Jingui Qin, Zheshuai Lin, Peizhen Fu, Yicheng Wu, and Chuangtian Chen, *A New Mixed Halide, Cs₂HgI₂Cl₂: Molecular Engineering for a New Nonlinear Optical Material in the Infrared Region*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(36): p. 14818-14822.
4. Hagenmuller, P., *INORGANIC SOLID FLUORIDES Chemistry and Physics*. 1985, Orlando: Academic Press, INC.
5. Navindra Keerthisinghe, V.V.K., Eric Zhang, Mark D.Smith, Shani Egodawatte, Stephen H.Foulger, Hans-Conrad zur Loye, *Hydrothermal synthesis and properties of M(II)M(III)F₅(H₂O)₇ (M(II) = Co²⁺ and Ni²⁺, M(III) = Mn³⁺, Ga³⁺, and In³⁺)*. *Solid State Sciences*, 2020. **108**: p. 106374.
6. Herdtweck, D.E., *Die Struktur der Fluoridhydrate CoAlF₅ · 7H₂O und MnFeF₅ · 7 H₂O*. *ZAAC*, 1989. **579**(1): p. 191-199.
7. Le Meins, J.-M., A. Hemon-Ribaud, and G. Courbion, *Sr₂Fe₂F₁₀·H₂O, the first hydrated strontium iron(III) fluoride*. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1997. **C53**(9): p. 1165-1166.
8. Kim, S.W., *Hydrothermal Syntheses, Structure, Characterization, and Structure-Property Relationships of New Mixed Metal Fluorides*, in *Chemistry*. 2014, Houston.
9. Gary L. Miessler, P.J.F., Donald A. Tarr, *Inorganic Chemistry, 5th Edition*. 2014.
10. Rina Singh, R.S., *Laser synthesis of aluminium nanoparticles in biocompatible polymer solutions*. *Applied Physics A*, 2014: p. 116(2).
11. Nyquist, R.A., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 5th Edition. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry by K. Nakamoto*. *Appl. Spectrosc.*, 1998. **52**(3): p. 124A.
12. Byrappa, K Y, M *Handbook of Hydrothermal Technology: Technology for Crystal Growth and Materials Processing* ; Noyes Publications /William Andrew Publishing, LLC, 2001
13. Massa, W.; Babel, D. *Chem. Rev.* 1988, 88, 275.

14. Kim, S. W.; Kim, S.-H.; Halasyamani, P. S.; Green, M. A.; Bhatti, K. P. Leighton, C.; Das, H.; Fennie, C. J. *Chem. Sci.* 2012, 3, 741
15. Brown, I.D., *Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model*. Chemistry Reviews, 2019. **109**(12): p. 6858-6919.
16. Brown, I. D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*; Oxford University Press: Oxford, 2002.
17. Pauling, L. J. *Am. Chem. Soc.* 1929, 51, 1010.
18. Cohen, D.V.a.M.H., *Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory*. *Physical Review B.* **63**: p. 094108.
19. F.H.Herbstein, R.E.M., *More Space-Group Corrections: From Triclinic to Centred Monoclinic and to Rhombohedral; Also From P1 to P-1 and From Cc to C2/c*. 1998. **54**(5): p. 677-686.
20. Gong, P., et al., *Structure and Characterization of a Zero-Dimensional Alkali Tin Dihalides Compound Cs₃Sn₃F₂Cl₇ with the [Sn₂F₂Cl₄]²⁻ Clusters*. *Inorg. Chem.*, 2017. **56**(5): p.3081-3086.
21. Pustovarov, V.A., et al., *Photoluminescence of monoclinic Li₃AlF₆ crystals under vacuum ultraviolet and soft X-ray excitations*. *Optical Materials*, 2015. **49**: p. 201-207.
22. Lian, X., et al., *KNa₂ZrF₇: A Mixed-Metal Fluoride Exhibits Phase-Matchable Second-Harmonic-Generation Effect and High Laser-Induced Damage Threshold*. *Inorganic Chemistry*, 2021. **60**(1): p. 19-23.
23. Li, C., et al., *An FeF₃·0.5H₂O Polytype: A Microporous Framework Compound with Intersecting Tunnels for Li and Na Batteries*. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(31): p. 11425-11428.
24. Atkins, P. and J. de Paula, *물리화학(9판)*. 2010.