

Spinel형 Fe₃O₄의 합성시 구조변화에 미치는 Ni 및 Rh의 영향

박 영 구

삼척산업대학교 환경공학과
 (1998년 4월 25일 접수, 1998년 5월 29일 채택)

Effects of Ni and Rh on the Structural Changes in Synthesis of the Spinel Type Fe₃O₄

Park Young Goo

253 Gyodong, Samchok, Kangwondo 245-080, KoreaSamchok National Univesity
 (Received 25 April 1998; accepted 29 May 1998)

요 약

이산화탄소를 분해할 목적으로 황산철과 수산화나트륨을 이용하여 Fe₃O₄를 합성하였다. 합성조건은 황산철과 수산화나트륨의 혼합당량비를 0.50~1.50까지로 반응온도는 40℃, 반응시간은 20시간으로 하였다. 또한 혼합당량비를 1.00으로 고정하고, 여기에 NiCl₂, RhCl₃를 mole%로 첨가하여 합성하였다. 이 합성된 Fe₃O₄의 구조변화에 미치는 Ni과 Rh의 영향을 XRD, SEM으로 비교 검토하였다.

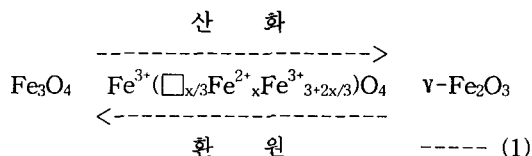
Abstract - This study describes a synthesis of spinel-type Fe₃O₄ for decomposition of carbon dioxide, using FeSO₄ · 7H₂O and NaOH, at 40℃ for 20 h. with change of their chemical equivalent ratio from 0.50 to 0.75, 1.00, 1.25 and 1.50, respectively. Addition of 0.1-1.00 mole percentage NiCl₂, RhCl₃ to the particles of Fe₃O₄, prepared by reacting chemical equivalent ratio 1.00, afforded spinel Fe₃O₄. The structure of Fe₃O₄ and NiCl₂, RhCl₃-added Fe₃O₄ was investigated with XRD and SEM, respectively.

Key words : Magnetite, Carbon-dioxide, Equivalent ratio, Nickel chloride, Rhodium chloride

1. 서 론

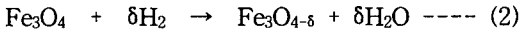
산화철은 산화제1철 (FeO), 사삼산화철(Fe₃O₄) 및 산화제2철(Fe₂O₃)이 있다. 이 중 화학적으로 안정하고 전자재료로서 중요한 것은 Fe₃O₄와 Fe₂O₃이다. 화학양론적으로 Fe₃O₄로 표시되는 magnetite는 결정학적으로 스피넬구조이다. Fe₃O₄의 결정 구조는 산소 사면체 중심(A위치)에 Fe³⁺가 위치하고 산소 팔면체 중심(B위치)에 Fe²⁺와 Fe³⁺가 공존하는 형태로서 Fe³⁺(Fe²⁺, Fe³⁺)O₄ 와 같은 이온 분포를 갖고 있다.¹⁻³⁾

magnetite는 공기중에서 산화되면 스피넬 구조를 유지한 채 v-Fe₂O₃로 되며, magnetite와 v-Fe₂O₃는 연속고용체를 형성하고 있다. 높은 활성을 갖는 v-Fe₂O₃는 Fe₃O₄와의 가역적인 산화-환원이 고용체상을 거쳐 진행되는 데 이와 같은 현상을 표기하면 다음과 같다.⁴⁾



□ : 양이온 빈자리(vacancy)
 x : 산화도(0 ≤ x ≤ 1)

화학양론적 magnetite에서 Fe²⁺이 Fe³⁺로 산화되면 양이온 결함의 Fe_{3-δ}O₄로 비화학양론적 화합물이 되며, 반대로 환원하면 Fe_{3+δ}O₄로 된다. 이러한 특성을 이용하여 magnetite를 수소 가스로 환원하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.⁵⁾



이 산소결함 Fe_{3-δ}O₄는 실온 질소분위기에서 안정하지만 공기중에서는 서서히 산화된다. 이 Fe_{3-δ}O₄를 활성화 magnetite라고 할수 있다. 이러한 활성화된 Fe_{3-δ}O₄에는 기능성 재료로서 온실가스로 알려진 이산화탄소를 분해할 수 있다. 이러한 목적으로 Fe₃O₄를 합성하여 사용하고자 한다.

화석연료 사용량 증가로 대기오염 물질인 SOx, NOx, 및 이산화탄소의 대기 중 농도가 증가 추세에 있으며, 특히 이산화탄소의 농도는 매년 약 0.5%씩 증가하고 있다. 이런 농도 증가 추세라면 다른 온난화가스 농도와 더불어 지구가 온난화되어 해수면이 상승하고, 기후의 이상현상이 발생될 것이 분명하다.

본 연구에서는 이러한 Fe₃O₄의 특성을 이용하기 위하여 Fe₃O₄ 촉매를 합성하고, 여기에 니켈과 로듐을 첨가하여 합성된 시료의 특성을 연구 검토 하였다. 특히 제조과정에서 결정구조 및 미세구조가 이산화탄소의 분해 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되어 magnetite를 FeSO₄와 NaOH의 혼합 당량비를 변화시켜서 합성하였다. 혼합 당량비 변화에 의하여 합성된 시료중 가장 이상적인 당량비를 선택하여, 여기에 염화니켈(NiCl₂)과 염화로듐(RhCl₃)을 mole%로 첨가하여 합성하였다. 이를 위하여 물리적 특성시험을 실시하였다. 결정구조는 XRD로, 미세구조는 SEM으로 측정하였다.

2. 실험방법

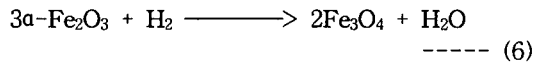
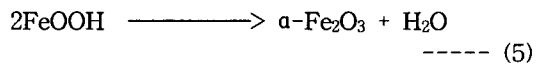
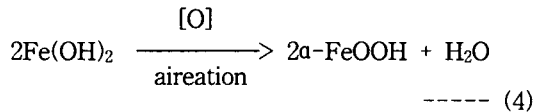
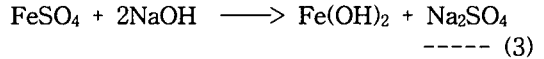
2.1. Fe₃O₄의 합성

magnetite(Fe₃O₄) 합성을 위하여 사용한 시약은 황산철(FeSO₄ · 7H₂O, Kanto chemicals Co. 1급)과 수산화나트륨(NaOH, Junsei chemicals Co. 1급)이다.

magnetite가 기능성 재료로서 특성을 갖기 위해서는 입자의 결정구조와 미세구조 등이 주요 인자가 되기 때문에 이에 관하여 연구되고 있다.

합성조건에 따라서 결정구조와 미세구조의 특성에 영향을 미칠 것으로 예상되어 FeSO₄와 NaOH를 사용하여 기능성 재료로서의 유리한 특성을 지닌 magnetite 합성조건에 관하여 검토하였다.

일반적인 magnetite의 합성 반응식은 다음과 같다.^{6, 7)}



혼합 당량비(2NaOH/FeSO₄)에 따라 최초 합성물이 α-FeOOH인 경우는 이 입자의형을 그대로 유지하면서 골격구조의 입자(skeleton particle)인 magnetite가 형성된다.⁸⁾

본 연구에서는 반응온도와 반응시간은 각각 40℃와 20시간으로 고정하고 혼합당량비를 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50으로 변화하여 Fe₃O₄를 합성하기 위하여 침전법으로 Table 1에 의하여 합성하였다. 이 때 사용한 합성장치는 등근 3구 플라스크에 공기 입구와 출구 및 온도계를 설치하여 제작하였다. 증류수에 용존하고 있는 산소를 제거하기 위하여 비등석을 넣어 충분히 비등시킨 후 40℃로 냉각시킨 다음 FeSO₄ · 7H₂O와 NaOH를 당량비로 정밀하게 칭량한 것을 용해 시켰다. 이 반응물을 산화시키기 위해서 air bubbling을 실시하여 magnetite를 합성했으며, 흡인여과기로 여과하고 침전물에 부착되어있는 SO₄²⁻이온을 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척하였다.

합성물인 magnetite 침전물을 흡인 여과 후 이것을 진공 건조기에서 50℃로 10시간 동안 건조시켰다. Table 1에 의하여 magnetite를 합성하는 과정을 Fig.1에 나타내었다.

magnetite를 합성하기 위하여 반응온도와 반응시간은 40℃, 20시간으로 하였다. 최초 합성물인 침상 α-FeOOH를 합성하는 최적 합성조건은 반응온도 40℃, 반응시간 20시간에서 당량비 0.65일 때가 가장 적합하였다.⁹⁾ 따라서 본 연구에서 반응온도는 40℃, 반응시간은 20시간으로 설정하였다. 각종 분석 실험을 위하

여 마노막자 사발 (agate mortar)에서 300mesh 정도로 미분쇄 후 건조기 속에 넣어 두고 실험 시에만 꺼내어 사용하였다.

Table 1. Conditions of magnetite synthesis.

Parameter Sample serial	R	T	H
R01	0.50	40°C	20hrs
R02	0.75		
R03	1.00		
R04	1.25		
R05	1.50		

R : equivalent ratio(R=2NaOH/FeSO₄)
 T : reaction temperature
 H : reaction time

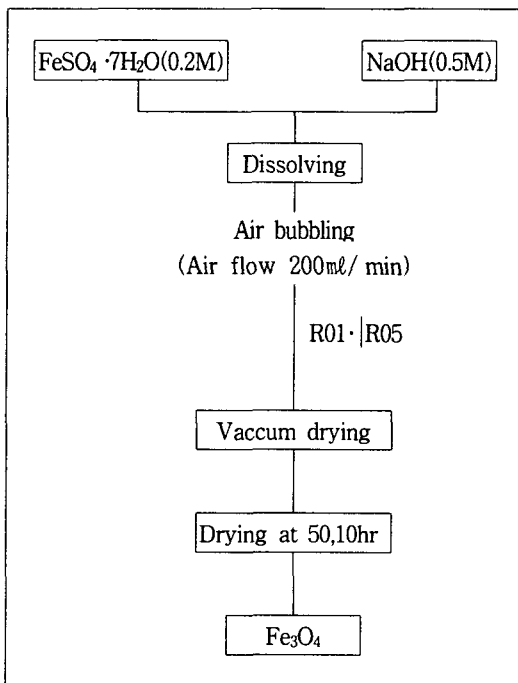


Fig. 1. Block flow diagram for procedure of magnetite.

2.2. NiCl₂ 및 RhCl₃가 첨가된 magnetite의 합성

본 연구에서는 FeSO₄와 NaOH로 magnetite를 합성할 때에 혼합 당량비(2NaOH/FeSO₄)를

1.00으로 고정하고, 여기에 NiCl₂ 및 RhCl₃를 mole%로 첨가하여 합성하였다. NiCl₂ 및 RhCl₃가 첨가된 magnetite의 합성을 위한 NiCl₂와 RhCl₃의 첨가비는 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Compositions of nickel oxide for the preparation

of Ni-doped Fe₃O₄.

Sample Number	Composition
N01	Fe ₃ O ₄ + 0.10 mole% NiCl ₂
N02	Fe ₃ O ₄ + 0.50 mole% NiCl ₂
N03	Fe ₃ O ₄ + 1.00 mole% NiCl ₂
N04	Fe ₃ O ₄ + 5.00 mole% NiCl ₂
N05	Fe ₃ O ₄ + 10.00 mole% NiCl ₂

Table 3. Compositions of nickel oxide for the preparation

of Rh-doped Fe₃O₄.

Sample Number	Composition
H01	Fe ₃ O ₄ + 0.10 mole% RhCl ₃
H02	Fe ₃ O ₄ + 0.50 mole% RhCl ₃
H03	Fe ₃ O ₄ + 1.00 mole% RhCl ₃
H04	Fe ₃ O ₄ + 5.00 mole% RhCl ₃
H05	Fe ₃ O ₄ + 10.00 mole% RhCl ₃

FeSO₄와 NaOH의 혼합당량비를 1.00으로 고정하고, NiCl₂와 RhCl₃를 각각 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mole%로 첨가하여 합성하였다. 이때 사용한 시약은 앞에서 사용한 황산철과 수산화나트륨을 사용하였으며, NiCl₂와 RhCl₃는 각각 NiCl₂·6H₂O(Shinyo pure Chemicals Co. 1급)와 RhCl₃·3H₂O(Wuko pure Chemicals Co. 1급) 시약을 사용하였다.

중류수의 용존 산소를 제거시킨 후 40°C로 냉각시킨 다음 FeSO₄·7H₂O와 NaOH를 혼합당량비로 정밀하게 칭량하여 용해시켜 반응기에 넣고, NiCl₂를 mole%로 용해시켜 반응기에 첨가하여 합성하였다. 또한 RhCl₃도 mole%로 용해시켜 NiCl₂와 같은 방법으로 반응기에 첨가하여 합성하였다. 이 때에도 합성장치에서 혼합당량비에 따른 magnetite를 합성하는 과정으로 합성하였다. 또한 air bubbling 및 흡인 여과도 magnetite 합성 때와 같이 실시하였다.

여과된 시료는 진공 건조기에서 50°C로 10시간 동안 건조시켜 각종 분석실험 때 마노막자사발 (agate mortar)에서 300 mesh정도로 미분쇄 후 데시케이터에 넣어 보관하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 합성시료의 결정구조

Table 1에 의하여 합성된 시료의 결정구조를 조사하기 위하여 2θ 가 10~70 범위에서 X선 회절도(X-ray diffraction pattern)를 Fig.2에 나타내었다.

Fig.2은 Table 1에 의하여 합성된 시료로서 당량비의 변화에 따른 R01부터 R05까지의 XRD 피크를 측정 한 결과이다.

합성반응시 생성 가능한 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 및 α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 의 X-선 회절도는 기기자체에 기록된 JCPDS카드로 분석되었다.

R01부터 R05까지 XRD 피크가 약간씩 다르게 나타났다. R01, R02의 경우 α -FeOOH, γ -FeOOH 및 Fe_2O_3 의 생성이 확인되었으며, R03과 R04에서는 피크들의 대부분에서 magnetite가 관찰되었다. 또한 R05에서는 magnetite가 대부분이며 약간의 α -FeOOH도 관찰되었다.

$FeSO_4$ 와 NaOH를 이용하여 magnetite를 합성할 때 당량비에 따른 XRD로 부터 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_2O_3 , 및 magnetite가 생성되는 것을 확인 하였으며, 혼합 당량비에 따라서 결정구조가 다른 물질이 합성되는 것을 알 수 있었다. Table 4와 합성된 시료의 색상을 비교해보면, R01일 때는 오렌지색을 띠고 있었으며, R02는 노랑색을 띠었다. R03, R04, R05일 때는 색깔이 흑색(dark color)을 띠고 있으며, 당량비가 클 수록 진한 흑색을 띠었다. 따라서 이산화탄소 분해용 촉매로 사용하기 위해서 magnetite를 합성할 때는 당량비가 1.00 이상의 혼합 당량비에 의하여 magnetite가 합성되었다.

Table 4. Various iron compounds, obtained¹⁰⁾ from aqueous solutions of iron sulfate and sodium hydroxide and their color.

Iron compound	Mineral name	Color
Fe_3O_4	Magnetite	Black
γ - Fe_2O_3	Maghemite	Brownish red
α - Fe_2O_3	Hematite	Dark red
α -FeOOH	Goethite	Yellowish brown
γ -FeOOH	Lepiderosite	Dull orange brown

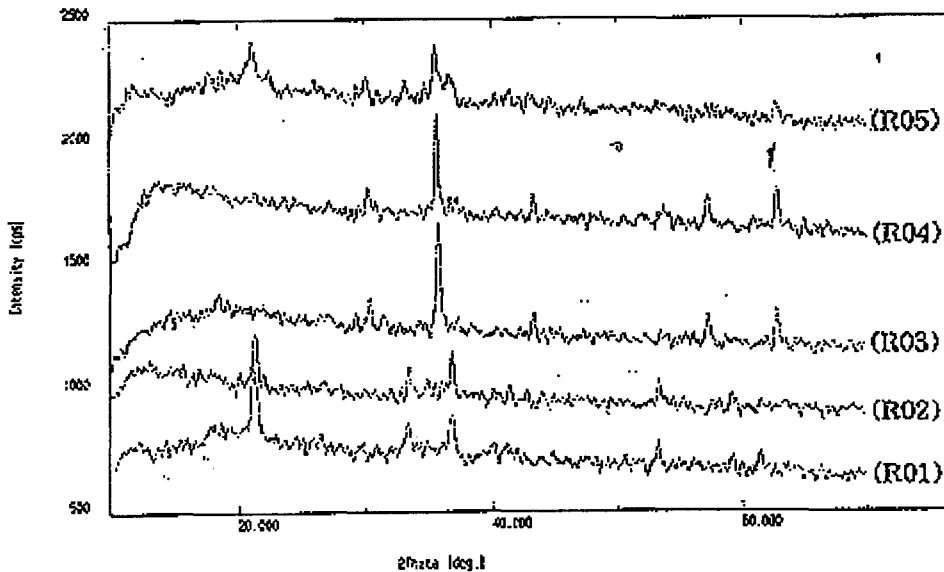


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 synthesized in the different equivalent ratios of $2NaOH/FeSO_4$.

Fig.3은 $FeSO_4$ 와 $NaOH$ 의 혼합 당량비를 1.00으로 하고 $NiCl_2$ 를 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mole% 첨가하여 합성된 시료의 X-선 회절도이다. N01~N05까지의 XRD 피크는 거의 동일한 경향을 보이고 있으며, Fig.2에 나타낸 당량비 1.00인 R03 시료의 XRD 피크와 거의 동일하다.

N01은 순수한 magnetite의 주 피크에는 변화가 없으나 N02는 순수한 magnetite의 피크와 약간의 NiO , $NiFe_2O_4$ 가 발견되었다. N03, N04, N05에서는 순수한 magnetite, $NiFe_2O_4$, Fe_2O_3 가 발견되었다.

이것으로부터 합성된 시료가 주로 magnetite이고 NiO , $NiFe_2O_4$, Fe_2O_3 가 약간 존재하는 것으로 생각된다.

N02~N05까지에서 $NiFe_2O_4$ 는 magnetite의 결정구조가 spinel 구조로서 $NiCl_2$ 가 첨가되면 Fe^{2+} 은 (이온반경이 0.74Å) Ni^{2+} (이온반경 0.69Å)에 의하여 치환되어 spinel구조의 A-site와 B-site에 $(Ni^{2+})(Fe_2^{3+})O_4^{2-}$ 의 고용체를 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 N03~N05까지에서 Fe_2O_3 가 생성된 이유는 산성의 $NiCl_2$ 가 첨가되어 순수한 magnetite 합성시의 혼합당량비 1.00

보다 혼합 당량비가 더 작아졌기 때문에 생성된 물질로 생각된다.

Fig.4는 $FeSO_4$ 와 $NaOH$ 의 혼합 당량비를 1.00으로 하고, 여기에 $RhCl_3$ 를 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mole% 첨가하여 합성된 시료의 X-선 회절도이다. H01~H05까지의 XRD 피크는 거의 동일한 경향을 보이고 있으며, Fig.2에서 나타낸 당량비 1.00인 R03 시료의 XRD 피크와 거의 동일하다.

H01와 H02는 순수한 magnetite의 주 피크와 거의 동일하다. 그러나 H03~H05까지의 피크에서는 순수한 magnetite의 피크와 Fe_2O_3 가 발견되었다. 이것으로부터 합성된 시료가 주로 magnetite이고 Fe_2O_3 가 존재하는 것으로 생각된다. H02~H05까지에서 Fe_2O_3 는 magnetite의 spinel 구조에서 $RhCl_3$ 가 첨가되면 Rh^{3+} 는 원자가가 다르고, Rh^{3+} 의 이온반경(0.69Å)이 Fe^{2+} 의 이온반경(0.74Å)과 차이가 있기 때문에 Rh^{3+} 가 Fe^{2+} 에 치환되지 않고, 산성의 $RhCl_3$ 가 첨가되어 magnetite 합성시의 혼합당량비 1.00보다 혼합 당량비가 더 작아지게 만들기 때문에 Fe_2O_3 가 생성된 것으로 생각된다.

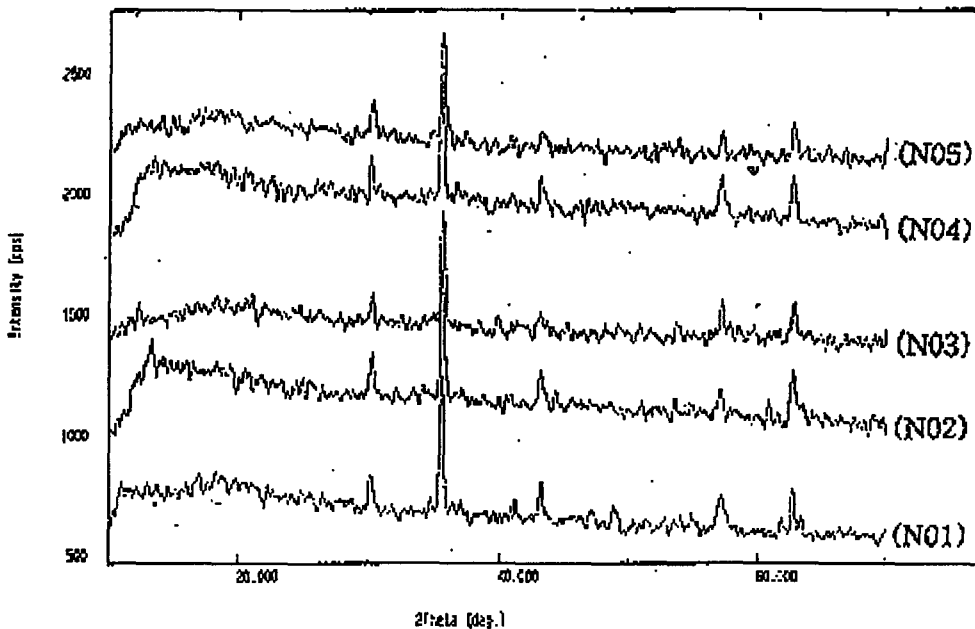


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 synthesized with different addition of $NiCl_2$ mole percentage.

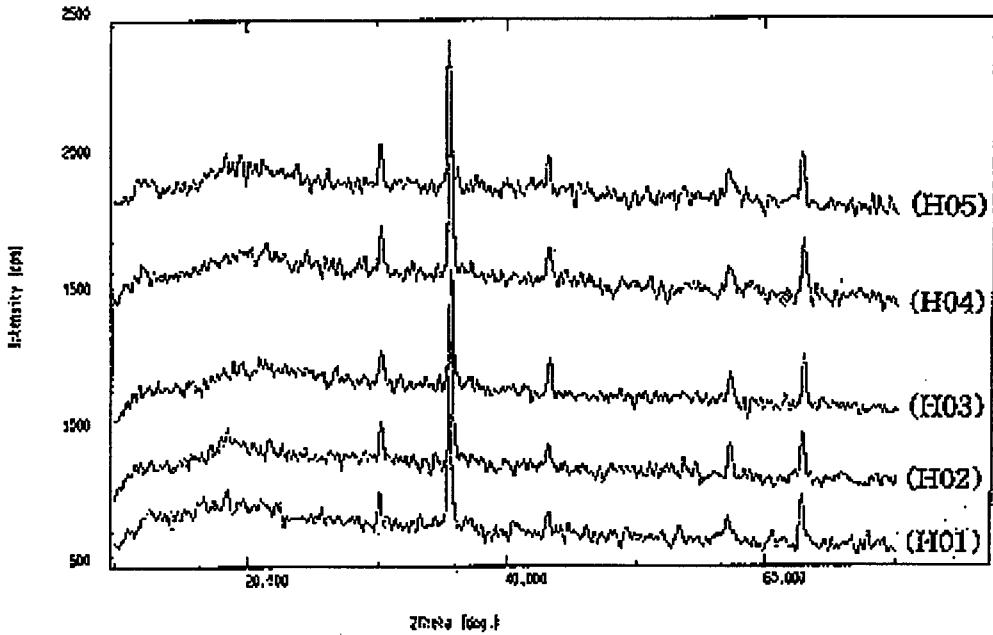


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 synthesized with different addition of $RhCl_3$ mole percentage.

3.2. 합성시료의 미세구조

Fig.5는 Table 1에 의하여 합성된 시료의 R01부터 R05까지 입자 모양을 나타내는 SEM 사진이다.

R01과 R02의 미세구조는 거의 같은 형상을 나타내고 있다. R01인 시료의 경우는 직경이 짧고 길이가 긴 침상을 보이고 있으며, 당량비가 R01보다 큰 R02는 R01보다 직경은 길고 길이는 점차 짧아지고 있다.

XRD에서 R01과 R02는 $\alpha-FeOOH$, $\gamma-FeOOH$ 및 Fe_2O_3 로 거의 비슷하지만 SEM 관찰로 보면 R02인 경우보다 R01인 경우가 직경이 더 짧고 길이가 더 긴 침상이다. R03, R04, R05의 시료는 모두가 구상을 나타내고 있다. R03인 시료는 직경과 길이가 거의 같은 구상입자이다. R04와 R05인 시료의 경우는 R03 시료보다 구상입자가 더욱 커진 것을 알았다.

magnetite를 합성할 때 XRD와 SEM을 통해서 보면 결정구조가 구상입자의 직경과 길이가 거의 같은, 혼합 당량비 1.00인 시료 R03이 R04와 R05에 비하여 공간이 발달되어 있다. 이산화탄소를 분해하기 위해 촉매능이

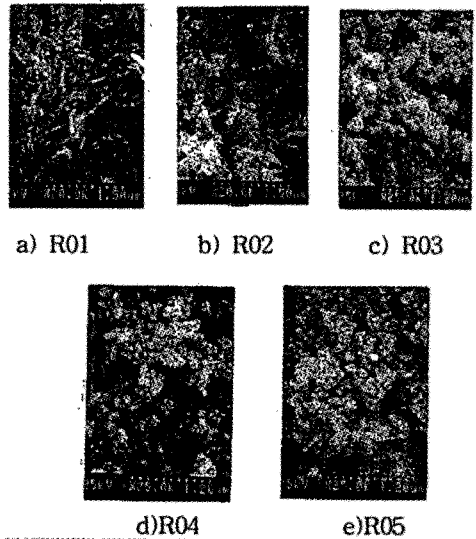


Fig. 5. Scanning electron microphotographs of Fe_3O_4 synthesized in the different equivalent ratios of $2NaOH/FeSO_4$.

가장 큰 magnetite의 합성 변수를 종합하여 보면 XRD분석과 SEM사진을 통해 magnetite의 합성 조건은 $FeSO_4$ 와 $2NaOH$ 의 당량비가

1.00일 때이며, 합성시 사용하는 시약의 순도와 용액내에 산소를 공급하는 air bubbling의 속도로 예상되며, 이중에서도 가장 중요한 합성 변수는 혼합 당량비로 생각된다.

Fig.6은 NiCl₂를 첨가한 Table 2의 합성조건에 따라 만들어진 N01~N05인 시료의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다.

NiCl₂를 첨가한 N01부터 N04까지는 거의 구상 입자이나 N05인 시료는 침상입자에 근접하고 있다. Fig.5에서 혼합당량비 1.00으로 합성된 magnetite는 구상 입자였으며, N01, N02, N03, N04인 시료도 구상입자가 대부분이며, N05인 시료는 거의 침상입자에 가깝다. N01~N04까지는 NiCl₂의 첨가량이 증가할 수록 입자의 크기가 약간씩 작아 보인다. 이것은 magnetite의 기본구조에 변화가 발생한 것으로는 생각되지는 않으나, 산성의 NiCl₂ 첨가로 인하여 당량비가 1.00보다 작아졌기 때문에 입자 크기가 변화한 것으로 판단된다. 또한 N05인 경우는 당량비가 0.75~1.00 정도로 생각된다.

Fig.7은 RhCl₃를 첨가한 H01부터 H05까지의 미세구조를 관찰한 것이다.

RhCl₃를 첨가한 H01부터 H05까지는 Fig.6처럼 동일하다. H01부터 H04까지는 거의 구상 입자이나 H05인 시료는 거의 침상 입자이다. 이것은 XRD분석에서도 보았듯이 RhCl₃를 첨가하여 반응시킨 시료는 산성 용액인 RhCl₃가 첨가되어 당량비값만 작어진 것으로 생각된다.

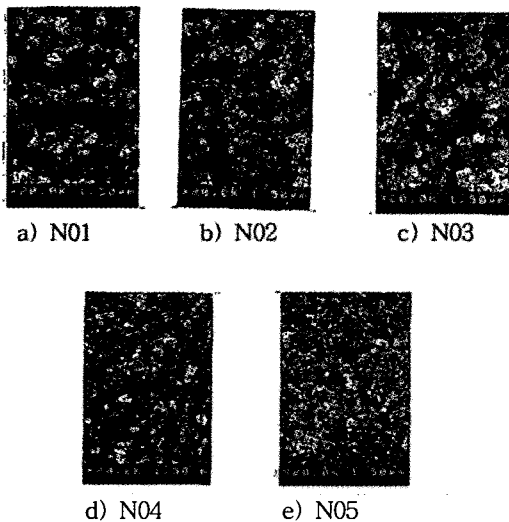


Fig. 6. Scanning electron microphotographs of synthesized Fe₃O₄ compounds which were prepared by adding different mole % of NiCl₂.

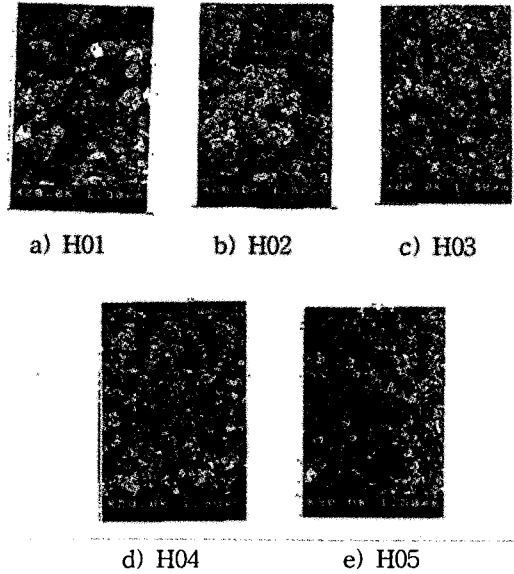


Fig.7. Scanning electron microphotographs of synthesized Fe₃O₄ compounds which were prepared by adding different mole % of RhCl₃.

4. 결론

본 연구에서는 활성화 magnetite를 기능성 재료로 이용하기 위하여 황산철(FeSO₄)과 수산화나트륨(NaOH)으로 magnetite를 합성하였다. 또한 황산철과 수산화나트륨 혼합 당량비(2NaOH/FeSO₄)를 1.00으로 고정하고, NiCl₂ 및 RhCl₃를 0.10~10.00mole% 농도로 첨가하여 magnetite를 합성하였다. 합성된 시료(R01~R05, N01~N05, H01~H05)의 특성은 결정구조 분석과 미세구조 관찰로 검토하였다. 이 연구 검토 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합 당량비(2NaOH/FeSO₄)가 0.50, 0.75인 시료는 대부분 침상의 α-FeOOH와 α-Fe₂O₃이며, 혼합 당량비가 1.00~1.50인 시료는 구상의 magnetite가 대부분이었다.
2. NiCl₂를 mole% 농도로 첨가하여 합성한 magnetite는 대부분 Fe₃O₄이며, 0.50mole% 첨가된 시료는 NiO와 NiFe₂O₄가 약간 발생되었으며, 1.00~10.00mole%가 첨가된 시료는 NiFe₂O₄와 Fe₂O₃가 발견되었다.
3. RhCl₃를 mole% 농도로 첨가하여 합성한 magnetite도 0.10, 0.50mole% 첨가된 시료는 대부분 Fe₃O₄이며, 1.00~10.00mole% 첨가된 시료는 대부분 Fe₃O₄이고 Fe₂O₃도 발견되었다.

참고문헌

- 1) 田部浩三, 清山啓朗, 籍木和雄 : “金屬酸化物と複合酸化物”, 講談社 pp247, (1978)
- 2) 清山惠己 : エレクトロクセラミクス5月號, 11 (1973)
- 3) 清山啓朗 : “金屬酸化物とその觸媒作用”, 講談社, pp 140, (1978)
- 4) 御園生誠, 野泥保明, 米田幸夫 : 觸媒 18,30 (1976).
- 5) 玉浦裕 : 新物質“酸素缺陷 Fe_3O_4 ” 機能材料 pp44-49 (1990)
- 6) 高田利夫 : 電氣化學, 37, 238 (1969).
- 7) 木山雅雄 : 粉體 및 粉末冶金, 22(3),1 (1964).
- 8) 日本化學會 : 新實驗學講座, 丸善株式會社., vol.8, pp292-7 (1976).
- 9) Y.K. Park. “Studies on the Synthesis of Acicular $\gamma-Fe_2O_3$ and it's Gas Sensing Characteristics” M.S. thesis of Hong-Ik Univ.(1993).
- 10) T.Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe, “Sensing characteristics of Tin Oxide Thick Film Gas Sensor,” J. Appl. Phys., 53(11), 7125-7130 (1982).