

수열합성법에 의한 (Ni, Zn)-Ferrites의 초미세분말 합성공정 및 CO₂ 분해 특성 연구

김정식 · 안정률 · 류호진*

서울시립대학교 재료공학과

*한국화학연구소

Study on The Synthesis of The Ultra-Fine (Ni, Zn)-ferrite by The Hydrothermal Method and its CO₂ Decomposition

Jung-Sik Kim, Jung-Ryul Ahn and Ho-Jin Ryu*

Dept., of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-343

(1999년 12월 27일 받음, 2000년 2월 11일 최종수정본 받음)

초 록 산소 결핍 페라이트 (oxygen deficient ferrites, ODF) $MFe_2O_{4-\delta}$ 는 약 300°C의 낮은 온도에서 CO₂를 C와 O₂로 분해한다. 본 연구에서는 (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄ 초미세 페라이트 분말을 수열합성법으로 제조하여 CO₂ 분해특성을 살펴보았다. 제조된 페라이트는 XRD 분석 결과, 페라이트의 전형적인 스피넬 구조를 보여주고 있으며, ICP-AES, EDS 정량분석에 의하여 초기 혼합 조성비와 거의 동일한 조성비로 합성되었음을 알 수 있었다. 제조된 (Ni, Zn)-ferrites 분말의 BET 비표면적은 약 110m²/g 이상의 큰 값으로 나타났으며, 입자크기는 약 5~10nm로 매우 작았다. 산소결핍 페라이트 (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O_{4-δ}의 CO₂ 분해 효율은 조성에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 3원계 (Ni, Zn)-ferrite가 Ni-ferrite보다 더 높았다.

Abstract The oxygen deficient ferrites of (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O_{4-δ} can decompose CO₂ as C and O₂ at a low temperature of about 300°C. Ultrafine powders of (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄ for the CO₂ decomposition were prepared by the hydrothermal methods. The XRD result of synthesized ferrites showed the spinel structure of ferrites and ICP-AES and EDS quantitative analyses showed the composition similar with the starting molar ratios of the mixed solution prior to reaction. The BET surface area of the synthesized (Ni, Zn)-ferrites was above 110m²/g and its particle size was very as small as about 5~10 nm. The CO₂ decomposition efficiency of the oxygen deficient ferrites((Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O_{4-δ}) was almost independent with composition and the CO₂ decomposition efficiency of ternary (Ni, Zn)-ferrites was better than that of binary Ni-ferrites.

Key words : chemical synthesis, spectroscopy, TEM, functional ceramics

1. 서 론

대기중 CO₂ 가스의 축적으로 인한 지구온난화 및 이상 기후현상이 심각한 국제적 환경문제로 떠오름에 따라 대기 오염 배출을 줄이기 위한 다양한 기술개발이 이루어지고 있다. 그 중 Me_xFe_{3-x}O₄ [Me=2가 전이 금속 원소 : Ni, Zn, Co 등]의 화학식을 갖고 스피넬 구조를 나타내는 페라이트 재료가 산소결핍 페라이트로 되면 300°C의 온도에서 CO₂ 가스를 탄소와 산소로 분해시키는 기능을 지녔다는 것이 Tamaura 등¹⁾에 의해 보고되면서 이에 대한 많은 연구가 활발히 이루어 졌다.²⁻⁵⁾ 즉, 일반 페라이트를 수소 분위기에서 약 300°C 정도로 열처리시키면 Fe³⁺ 이온이 Fe²⁺로 환원되고 산소가 표면으로 방출되면서 결정내부에 음이온 산소 공공이 생성되어 페라이트 재료는 산소가 결핍된 결정구조로 변한다. 이 때 CO₂ 가스가 페라이트 표면과 접촉이 되면 페라이트 결정의 산소공공과 반응하여 C와 O₂로 분해되

는 것이다.

페라이트의 CO₂분해 효율은 제조방법이나 여러 가지 공정조건에 따라 큰 차이를 보이고 있는데 일반적으로 알려진 바에 의하면 입자크기가 미세할 수록, 혹은 비표면적이 클 수록, 그리고 산소결핍 정도가 클수록 CO₂ 분해 기능이 높은 것으로 나타나고 있다. 따라서 높은 CO₂ 분해기능을 가진 페라이트를 제조하기 위해서는 입자크기가 미세한 분말을 합성하는 것이 중요하다. 기존의 페라이트 제조기술로서 가장 널리 사용되어 왔던 고상 반응에 의한 합성법은 고온에서 상호 입자간 원자확산에 의해 결정입자가 매우 큰 다결정 화합물 상이 형성되기 때문에 높은 CO₂ 분해 특성을 지니지 못한다. 그러나, 공침법, 수열합성법, 등과 같은 습식 공정을 사용할 경우 50nm 이하의 초미세분말을 합성할 수 있는 것으로 보고되고 있다.⁶⁻⁹⁾

지금까지 대부분의 연구는 2원계 페라이트 초미세분말을 합성하여 CO₂ 분해율에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔지

만 3원계 페라이트에 대한 분말특성과 CO₂ 분해 특성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 CO₂ 분해효율이 높은 미세 페라이트 분말을 제조하기 위해 3원계 (Ni, Zn)-ferrite를 습식 합성법중 하나인 수열합성법을 이용하여 초미세분말을 제조하였고, 합성된 페라이트 분말을 수소 환원시킨 산소결핍 페라이트에 대한 CO₂ 분해 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서 수행된 실험과정을 개략적인 흐름도 (flow diagram)로 나타내보면 그림 1과 같다. 출발원료로는 Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O를 사용하여 수열합성법으로 (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄ [x=0.3, 0.5, 0.7, 1] 페라이트 분말을 제조하였다. 수열법에 의한 페라이트 분말의 제조에서는, 증류수 150ml에 Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O를 각각 적정 몰비의 양으로 칭량하여 용해시키고, pH가 9가 될 때까지 침전제로서 NaOH 수용액을 첨가하면서 교반을 한 후 stainless steel autoclave 반응기에 넣어 170℃ (7.5MPa)에서 5시간동안 수열 반응을 시켰다. 이 때 혼합용액은 지속적으로 교반기로 교반시켜 주었다. 수열 반응을 시킨 혼합용액을 10000rpm으로 침전물을 원심 분리시키고, 분리된 침전물을 증류수와 에탄올로 세척한 후, 최종적으로 60℃ 진공 건조기에서 24시간동안 건조시켰다. 이렇게 수열합성법에 의해 얻은 분말은 ICP-AES, EDS 등에 의해 조성분석을 하였고 XRD, TEM을 이용하여 결정구조 및 입자크기를 분석하였으며 BET 비표면적 분석을 하였다. CO₂ 분해율을 분석하기 위하여 페라이트 분말을 300℃에서 H₂로 환원시켜 산소결핍 페라이트를 만든 후, 300℃ 반응용기에 넣고 CO₂가스를 통과 시켜 배출되는 가스의 성분을 열전도 검출기 (thermal conductivity detector)를 사용한 Gas chromatography (Shimadzu model GC-8A)로 측정하였다. 그림 2에 사용된 실험장치의 개략도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분말 특성 분석

수열합성법으로 조성의 변화에 따라 제조한 (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄ 페라이트의 화학적 조성과 BET 비표면적, 격자상수, 입자크기를 측정된 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 나타

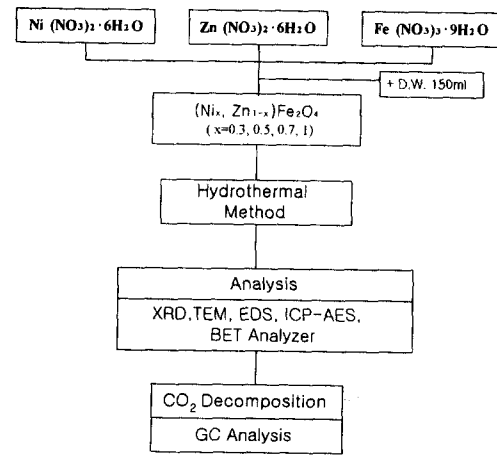
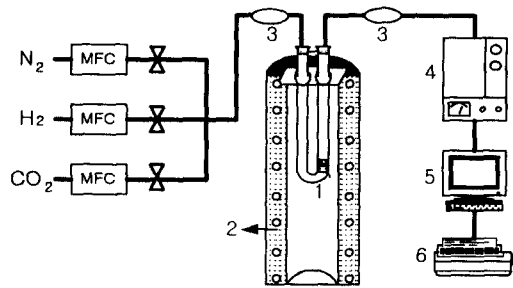


Fig. 1. Schematic diagram of experimental sequence.



1. Reaction cell with ferrite powder 2. electric furnace 3. syringe 4. gas chromatography 5. computer 6. printer

Fig. 2. Schematic diagram for CO₂ decomposition Reaction.

난 바와 같이 반응 후 얻어진 페라이트 분말의 조성비는 반응 전 혼합시킨 초기 물수와 거의 동일한 조성을 지님을 알 수 있다. 또한 격자상수는 XRD 분석을 행하여 얻은 회절 패턴를 이용하여 (cos²θ/sinθ + cos²θ/θ) 값과 격자상수에 대한 함수로서 나타낸 선형 Nelson-Riley 함수의 외삽법으로 구하였다.⁹⁾ 실험에서 얻은 값들은 Zn의 함량이 증가함에 따라 격자상수가 증가하는 것을 알 수 있었고, 이는 Ni 이온 [γ₀(Ni²⁺)=0.70Å]에 비해 이온반경이 더 큰 Zn 이온 [γ₀(Zn²⁺)=0.74Å]이 고용됨에 따라 격자상수가 증가되는 것으로 사료된다. 또한 JCPDS 카드¹⁰⁾에 기재되어 있는 NiFe₂O₄와 (Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄의 격자상수 값은 각각 8.339Å, 8.399Å로서 수열합성법으로 합성한 페라이트 분말의 격자상수 값과 거의 일치함을 알 수 있었다. 그

Table 1. Chemical composition, BET surface area, lattice constant and crystalline size of (Ni_x, Zn_{1-x})-ferrite prepared by hydrothermal method.

Sample		Chemical composition	BET surface area (m ² /g)	Lattice constant (Å)	Crystalline size(nm)
Method	x*				
Hydrothermal Method	0.3	(Ni ²⁺ _{0.31} Zn ²⁺ _{0.75})Fe ³⁺ _{1.91} O ₄	121.8	8.4113	8±0.5
	0.5	(Ni ²⁺ _{0.47} Zn ²⁺ _{0.51})Fe ³⁺ _{2.00} O ₄	113.2	8.4095	9±0.5
	0.7	(Ni ²⁺ _{0.66} Zn ²⁺ _{0.32})Fe ³⁺ _{2.02} O ₄	127.5	8.3651	8±0.5
	1.0	Ni ²⁺ _{0.98} Fe ³⁺ _{2.02} O ₄	172.4	8.3400	7±0.5

* x is the initial molar ratio of solution prior to the reaction.

림 3은 합성된 페라이트 분말의 조성 변화에 따른 BET 비표면적을 나타낸 것으로서 비교적 높은 값 (>110m²/g)을

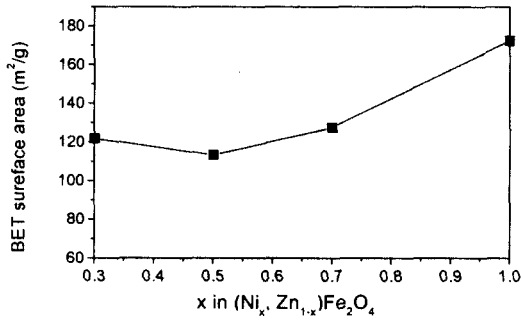


Fig. 3. BET surface areas of (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄ vs. composition of Ni.

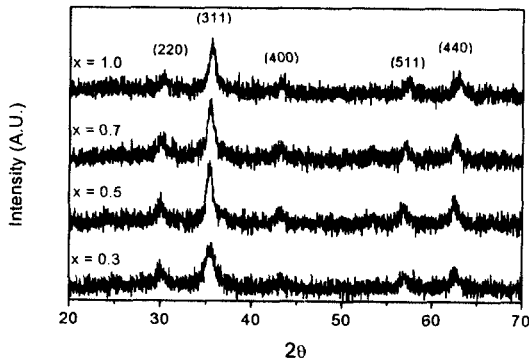


Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of synthesized (Ni, Zn)-ferrites by Hydrothermal method.

지니고 있으며, Ni의 조성이 증가할수록 비표면적은 증가하는 경향을 보여주고 있다. Komarneni 등⁷⁾이 수열합성법으로 합성한 NiFe₂O₄ 페라이트의 경우 BET 비표면적이 168m²/g이었으며, 본 연구에서 합성된 페라이트의 비표면적 값과 매우 유사함을 알 수 있다. 그림 4는 각각의 조성에 따라 수열합성법으로 제조된 페라이트의 XRD Spectra로서 전형적인 스피넬 단일상 구조를 지닌 것으로 나타났으며, 제2상의 peak는 관찰되지 않았다. 또한 XRD peak가 매우 넓게 나타난 것으로 보아 결정 입자크기가 매우 미세함을 알 수 있으며 조성에 따른 peak의 차이는 그리 크지 않은 것으로 나타났다. 그림 5는 조성에 따른 각각의 페라이트 분말을 TEM으로 관찰한 사진으로 분말 입자는 5~10nm의 구형으로 매우 작았으며, 조성에 따른 입자크기의 변화는 구별하기 어려울 정도로 매우 작았다.

3.2. CO₂ 분해 효율

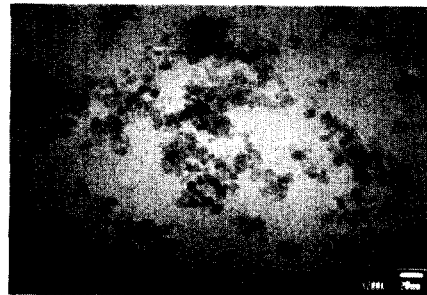
스피넬 구조를 갖는 페라이트는 수소환원 후에도 스피넬 구조를 이루고 있지만, 결정격자내의 산소가 수소와 반응하게 되고 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원된다. 이 과정에서 Fe 양이온의 차수에 따른 이온반경의 변화와 척력의 변화에 의해 격자상수는 증가하게 되고, 산소 결핍의 척도를 알려주는 δ 값 또한 증가되는데 보통 δ값은 환원시간의 증가에 따라 증가된다. 환원된 산소결핍 페라이트에 CO₂ 가스를 주입하게 되면 CO₂의 산소는 스피넬 결정격자내의 산소 빈자리에 결합을 하게 되고 C는 페라이트의 표면에 고상 석출이 일어난다. 즉, 아래와 같이 두 단계의 CO₂ 가스분해 반응 과정이 일어난다.⁸⁾



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Transmission electron micrographs of synthesized ferrites: (a) x = 0.7, in (Ni, Zn_{1-x})Fe₂O_{4-δ} (b) x=0.5 (c) x=0.3.

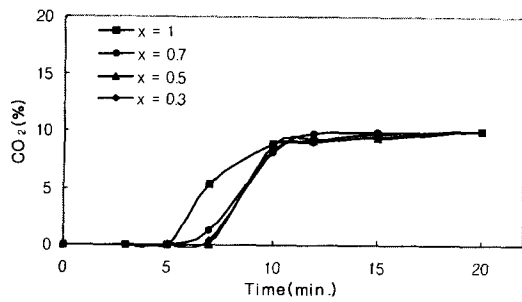
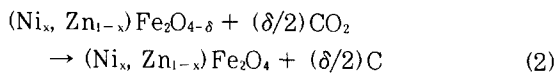
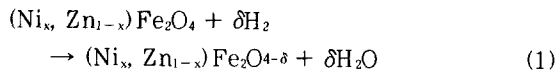


Fig. 6. The CO₂ decomposition efficiency of (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O_{4-δ} after H₂ reduction for 3 hours at 300°C.



반응 (1)은 약 300°C의 H₂ 분위기에서 (Ni_x, Zn_{1-x})Fe₂O₄의 환원 과정이고, 반응 (2)는 환원된 페라이트에 의해 CO₂가 C와 O로 분해되는 과정이다.

본 실험에서는 수소환원시간을 3시간으로 고정하여 실험을 진행하였다. 그림 6은 수열합성법으로 제조된 페라이트 분말 1g을 300°C에서 3시간동안 수소환원을 시켜 얻은 산소 결핍 페라이트를 300°C의 반응기에 넣고 10%CO₂-90%N₂의 혼합가스를 60ml/min의 속도로 흘려보내 CO₂ 분해율을 측정된 결과로서 산소 결핍 페라이트에 대한 반응시간의 함수로서 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 3원계 산소결핍 페라이트는 약 7분 동안 CO₂를 C와 O로 완전 분해시켰으며, 이 후로는 CO₂ 분해율이 점점 감소되어 약 10분 후에는 페라이트의 분해 능력이 완전히 상실되었다. 이는 수소 환원에 의해 생성된 산소 빈자리가 CO₂의 산소와 반응하여 완전히 채워진 후에는 더 이상 CO₂의 분해가 진행되지 않는 것이다. 하지만 2원계 산소 결핍 페라이트는 CO₂ 분해 기능이 5분 정도 지난 후 서서히 감소되는 것을 보여 주고 있다. Komarneni⁷⁾ 등은 Zn 페라이트가 Ni 페라이트에 비해 비표면적이 크고 더 미세한 특성을 나타내기 때문에 Zn 페라이트에 의한 CO₂ 분해 효율이 더 우수하다고 보고하였는데 Ni 페라이트에 더 미세한 Zn가 들어감으로서 합성된 3원계 (Ni, Zn) 페라이트의 CO₂ 분해 정도가 2원계 Ni 페라이트보다 향상되었다고 사료된다.

4. 결 론

CO₂ 분해 특성을 가진 초미세 (Ni_x, Zn_{1-x})-ferrite 분말

을 수열합성법으로 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 초미세 3원계 (Ni, Zn)-ferrites를 습식 합성방법중 하나인 수열합성법을 이용하여 입자크기가 10nm 이하인 분말을 제조 할 수 있었고 BET 비표면적은 110m²/g 이상의 큰 값을 나타냈다.

2) 합성된 초미세 (Ni, Zn)-ferrite는 전형적인 스피넬 결정구조를 나타냈고 다른 상은 관찰되지 않은 것으로 보아 안정한 페라이트가 합성되었음을 알 수 있었고, 조성 분석을 통해 초기 반응 몰수와 거의 동일한 조성을 갖는 페라이트를 얻을 수 있었다.

3) 수열합성법으로 제조하여 300°C의 수소분위기에서 3시간동안 환원시켜 얻은 산소결핍 (Ni, Zn)-ferrite의 CO₂ 분해 효율은 약 10분 정도까지 유지되었고 3원계 (Ni, Zn)-ferrite가 Ni-ferrite보다 효과적이었다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지관리공단의 1999년도 에너지기술 학술진흥사업 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Tamaura and M. Tabata, Nature (London), **346**, 255 (1990).
2. T. Kodama, H. Kato, S. G. Chang, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Mater. Res., **9**, 462 (1994).
3. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji, Y. Tamaura and S. G. Chang, J. Mater. Sci., **29**, 5689 (1994).
4. T. Kodama, Y. Sano, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, Carbon, **33**, 1443 (1995).
5. H. Kato, T. Sano, Y. Wada, Y. Tamaura, M. Tsuji, T. Tsuji and S. Miyazaki, J. Mater. Sci., **30**, 6350 (1995).
6. M. Tsuji, Y. Wada, T. Yamamoto, T. Sano and Y. Tamaura, J. Mater. Sci. Lett., **15**, 1568 (1996).
7. S. Komarneni, M. Tsuji, Y. Wada and T. Yamamoto, J. Mater. Chem., **7**(12), 2339 (1997).
8. M. Tsuji, T. Kodama, Y. Yoshida, Y. Kitayama and Y. Tamaura, J. Catalysis., **164**, 315 (1996).
9. T. Kodama, M. Tabata, T. Sano, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Solid State Chem. **120**, 64 (1995).
10. JCPDS Card Powder Diffraction File 8-234.