

Fe계 촉매의 결정학적 및 자기적 특성 연구

임정태^{1*}, 천동현², 박지찬², 김삼진¹, 심인보¹, 김철성¹

¹국민대학교 물리학과

²한국에너지기술연구원 청정연료연구실

1. 서론

Fischer-Tropsch (F-T) 합성반응을 이용한 GTL(천연가스액화기술), CTL(석탄액화기술) 등의 기술들은 석유 공급 부족을 직접적으로 해결 할 수 있는 기술로 각광 받고 있으며, 특히 F-T 합성반응에서 사용되는 Fe계 촉매 물질은 저가이며 높은 선택성에 의해 많은 연구가 진행 중에 있다. 하지만, Fe계 촉매의 화학반응에 따른 구조 변화와 상호 작용에 의해 정확한 철산화물의 구성과 메커니즘 등이 알려지지 않았다. 이에 따라, 본 연구에서는 Fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매와 Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 물질을 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

Fe 100 g 당 질량비로 100Fe/5.26Cu/4.76K/18.2SiO₂의 조성을 갖는 Fe계 촉매는 공침법으로 이용하여 제조하였다. Fe와 Cu가 100:5.26의 비율로 혼합되어 있는 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 Cu(NO₃)₂·2.5H₂O의 혼합용액에 Na₂CO₃ 용액을 첨가하여 침전을 형성시켰다. 잔류 Na를 충분히 제거 후, 침전을 다시 슬러리화하여 침전물과 SiO₂가 균일하게 혼합되도록 하였다. 제조된 침전물에 원하는 비율만큼의 K가 포함된 K₂CO₃ 용액을 첨가한 후, 분무 건조(spray-dry) 법을 이용하여 수분을 제거하였다. 분무 건조법을 통해 얻어진 구형의 분말입자의 수분을 완전히 제거 후, 최종적으로 400 °C에서 8시간 동안 소성하여 Fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매를 제조하였다. 이 fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료를 H₂/CO/xCO₂ (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 반응물 합성가스를 통해 280 °C의 온도에서 20 시간동안 반응 시켜 Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매를 제조되었다. 제조된 Fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매와 Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료의 결정학적 특성을 Cu-K α 선에 이용한 x-선 회절 실험 (XRD)을 통해 측정하였고, 진동 시료 자화율 (VSM) 실험과 피스바우어 분광 실험을 통해 자기적 특성을 연구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매와 Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료 XRD 측정 결과, 결정립의 미세화에 의해 회절선의 선폭이 넓고 강도가 낮은 회절패턴으로 측정 되었으며, Fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료는 Fe₂O₃ (Hematite)와 Fe₅O₇(OH)·4H₂O (Ferrihydrite)의 상이, Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료는 Fe₃O₄, Fe₅O₇(OH)·4H₂O, Fe_{2.2}C, Fe_{2.5}C의 상으로 판단되었다. 거시적인 자기적 특성을 측정하기 위해 VSM 실험을 실시하였고, 그 결과 Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료는 CO₂의 양이 증가할수록 포화자화 값은 감소하였으며, 이는 XRD를 통해 예상되었던 Fe₃O₄, Fe₅O₇(OH)·4H₂O, Fe_{2.2}C, Fe_{2.5}C의 상 중 비자성인 Fe₅O₇(OH)·4H₂O 상의 비율이 증가하여 포화자화 값이 감소한 것으로 예상된다. 철산화물의 정량적인 분석과 초미세 상호작용을 연구하기 위해, 피스바우어 분광실험을 실시하였다. 그 결과, Fresh Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료는 Fe₂O₃와 Fe₅O₇(OH)·4H₂O의 상으로 분석되었으며, 면적비는 각각 17.65와 82.35 %으로 Fe₅O₇(OH)·4H₂O이 주상으로 판단되었다. 또한, Activated Fe/Cu/K/SiO₂ 촉매 시료에서는 Fe₃O₄, Fe₅O₇(OH)·4H₂O, Fe_{2.2}C, 그리고 Fe_{2.5}C의 상으로 분석되었고, CO₂ 양이 증가함에 따라 Fe_{2.5}C 상에서 Fe₅O₇(OH)·4H₂O 상으로 주상이 바뀔 수 있다.