

공침법에 의한 Nickel Ferrite의 분말제조에서 pH-조절제 및 공침물-세척제의 영향

정 홍 호 · 성 기 응

*충남대학교 공업화학과
한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

Effects of pH Control Agent and Co-Precipitate Washing Agent on Nickel Ferrite Preparation by Co-Precipitation Method

Hung-Ho Chung* and Ki-Woung Sung

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
Nuclear Materials Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(2000년 1월 31일 받음, 2000년 5월 24일 최종수정본 받음)

초 록 가압 경수형 원자로 (pressurized light water reactor) 냉각재 계통 내의 주된 부식 생성물로 알려져 있는 nickel ferrite의 거동에 대해 고찰하기 위해 모의 nickel ferrite ($\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$)를 공침법으로 제조하였다. 수용액-pH-조절제로는 ammonia 또는 potassium carbonate를, 공침물-세척제로는 ammonia 수용액이나 potassium carbonate 수용액 또는 2차 증류수를 사용하였다. Nickel ferrite의 생성 및 수용액-pH-조절제와 공침물-세척제가 최종 생성물의 Ni/Fe 몰 비에 따른 수율 및 특성에 미치는 영향을 EDX, XPS, XRD 및 SEM으로 고찰하였다. 반응 전·후 Ni/Fe 몰 비에 따른 수율은, pH를 potassium carbonate로 조절한 후 2차 증류수로 공침물을 세척한 경우가 0.994로 가장 높았으며, pH-조절제로 potassium carbonate를 사용한 경우가 ammonia를 사용한 경우에 비해 높은 수율을 나타냈다. 이러한 차이는 공침 시에 수용액 내에서 ammonia가 보여주는 상대적으로 큰 $\text{Ni}^{2+} \leftarrow \text{NH}_3$ 착화 효과와 더불어 공침물-세척제의 pH에 기인하는 것으로 해석하였다.

Abstract Nickel ferrite ($\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$) was synthesized by co-precipitation method in order to investigate its behavior under conditions of the reactor coolant system in pressurized light water nuclear power plants. Ammonia or potassium carbonate was used as a solution pH control agent, and aqueous ammonia or potassium carbonate solution or secondary distilled water was used as a co-precipitate washing agent. The effects of the pH control agent and the co-precipitate washing agent on the production yield on the basis of the Ni/Fe molar ratio and the particle characteristics of final products were investigated by XRD, SEM, EDX and XPS. The production yield was almost congruent with that of the initial aqueous mixture in case of using potassium carbonate as a pH control agent, while in case of using ammonia, it was quite changed. The difference seemed to be due to the effects of $\text{Ni}^{2+} \leftarrow \text{NH}_3$ complexation in the aqueous solution and of the pH of co-precipitate washing agent.

Key words : Nickel Ferrite, Co-precipitation method, EDS, Ammonia, Potassium carbonate

1. 서 론

가압 경수형 원자로 냉각재 계통의 구조 재질들이 부식되면 계통 표면에는 주로 nickel ferrite ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x < 1$)가 형성된다. 이는 재질 표면으로부터 원자로 노심 내로 이동하여 ^{58}Ni , ^{58}Co , $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($y < x$)로 방사화되고 계통 표면에 다시 침적함으로써 계통 내의 방사선장을 국부적으로 높이는 원인으로 알려져 있다.¹⁾ 따라서, 1차 계통 내의 방사선 준위를 낮추기 위해서는, nickel ferrite와 같은 부식생성물 내에 함유된 ^{58}Co 및 모-핵종인 ^{58}Ni 을 원자로 정지 시에 최대로 용출·탈 염시켜서 이온교환으로 제거하게 된다. 가압 경수형 원자로의 냉각재 조건하에서 nickel ferrite의 수화학적 거동을 실험실적으로 고찰하기 위해서는,

정확한 Ni/Fe 몰비의 모의 nickel ferrite를 제조하는 것이 필요하다.

Nickel ferrite는 대표적인 혼합-금속 산화물 (mixed metal-oxide)로서 다양한 방법으로 제조할 수 있으나 일반적으로 공침법이 가장 많이 사용되고 있다.^{2~7)} 공침법에 의한 nickel ferrite의 제조에서는 수용액-pH-조절제로 ammonia나 potassium carbonate를, 공침물-세척제로는 이와 동일한 화합물의 수용액이나 2차 증류수를 사용한다.⁸⁾ 그러나, 이들의 화학적 또는 물리적 특성이 상이하기 때문에, 이들이 공침법 제조 중 최종 생성물의 화학 조성이나 입자 구조의 형성에 미치는 영향은 서로 다를 것이다.

본 연구에서는, 정확한 Ni/Fe 몰비의 모의 nickel ferrite를 제조하기 위해 수용액-pH-조절제 및 공침물-세척

Table 1. Experimental Conditions of pH Control and Washing.

Sample	pH Control Agent	Co-precipitate Washing Agent	Sample Name
1	Potassium Carbonate	Second Distilled Water	NFPW
2		Potassium Carbonate (pH = 10)	NFPP
3	Ammonia	Second Distilled Water	NFNW
4		Ammonia (pH = 10)	NFNN

제를 ammonia나 potassium carbonate 또는 2차 증류수로 각각 달리하여 nickel ferrite ($\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$)를 공침법으로 제조하였고, 최종 생성물의 특성을 XRD, SEM 및 XPS에 의해 확인한 후, EDX로 이들의 최종 생성물의 조성 및 Ni/Fe 몰비에 따른 수율을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 실험장치

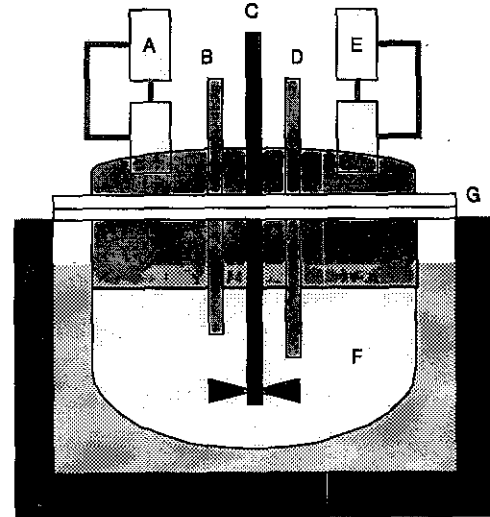
공침제로 사용된 Ni(II) (NO_3)₂ · 6H₂O와 Fe(III) (NO_3)₃ · 9H₂O 및 수용액-pH-조절제로 사용된 ammonia (25%)와 potassium carbonate는 모두 Aldrich사의 시약급이었고, 2차 증류수는 순수제조장치로 제조하여 사용하였다. 합성 장치는, Figure 1과 같이, 온도를 25°C로 유지하기 위한 항온 수조와 그 안에 설치된 반응 용기 및 공기 차단을 위한 질소 기체 공급 라인과 균일한 혼합을 위한 교반기 그리고 반응 물질과 화학 첨가제 주입 라인 및 pH-측정 부위 등으로 구성되었다.

2.2 실험 방법

공침법에 의한 nickel ferrite 제조의 절차는 Figure 2에 나타내었다. 우선 0.1mol/l의 Ni(NO_3)₂ 및 Fe(NO_3)₃ 모액들을 제조하고, 이로부터 각각 250ml 및 750ml 씩 취하여 2l의 반응 용기에 넣고 25°C에서 혼합하였다. 혼합액의 표면이 공기 중의 산소와 접촉하는 것을 피하도록 질소를 주입하면서 1시간 동안 교반한 후 수용액의 pH를 측정하였다. 이 반응 용기에 수용액 pH가 10이 될 때까지 potassium carbonate 또는 ammonia를 dropping funnel로 주입하여 공침물을 만들고 이를 3시간동안 숙성시켰다.

공침물은, Table 1과 같이, 2차 증류수나 pH 10의 ammonia 또는 potassium carbonate 수용액으로 세척하여 여과한 후에 100°C에서 4시간동안 진공상태로 건조시켰다. 건조된 생성물을 공기 분위기 하의 전기 가열로 내에서 1,050°C로 하소시키고, 이를 분쇄하여 3,000lb의 압력 하에서 직경 12mm 및 높이 4mm의 납작한 원기둥 모양으로 압착하여 제조하였다. 이를 공기 분위기 하의 1,300°C(승온율: 10°C/min) 전기 가열로에서 6시간동안 더 소결시킨 후 분쇄하여 분석 시료로 사용하였다.

최종 생성물의 화학 조성을 EDX(Akashi Beam Technology / Microspec)로 분석하였으며, XPS(FISONS, ESCALAB 200i)로 화학적 산화 상태를 확인하였다. 입자의 구조적 특성을 XRD(Model PW-1710, PHILIPS Co.)에 의해 CuK α , 40kV, 20mA, scan speed 40/min의 조건으로 회절각 (2θ) 5~65° 범위에서 측정하였고, SEM(Akashi Beam Technology / Microspec, accelerating



A: Fe, Ni contained solution
 B: N₂ gas line
 C: Stirrer
 D: pH meter
 E: NH₄OH or K₂CO₃
 F: Reactor
 G: Water bath

Fig. 1. Schematic diagram of an experimental apparatus for synthesis of simulated nickel ferrite by co-precipitation method.

voltage : 3~40 kV)으로 입자들의 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 조절제 및 공침물 세척액에 따른 XRD 분석결과 Table 1과 같이 pH 조절제 및 공침물 세척액을 달리하여 실험방법에서 나타낸 방법과 같이 100°C에서 진공건조 후 공기 분위기에서 1,050°C로 하소시키고, 이를 분쇄하여 3,000lb의 압력 하에서 제조된 펠렛을 공기 분위기 하의 1,300°C 소결시킨 후 분쇄하여 얻은 네 가지 최종 생성물의 XRD분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. pH 조절제 및 공침물 세척액의 종류에 관계없이 모든 시료의 주된 형태는 NiFe₂O₄(nickel ferrite, $2\theta=30.3, 35.7, 57.4, 62.9$)와 Fe₂O₃(maghemite, $2\theta=24.2$)인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 pH 조절제를 ammonia로 사용한 시료 [NFNW (c) 및 NFNN (d)]의 경우에는 $2\theta=33.2, 49.5$ 에서 Fe₂O₃(hematite) 피크가 관찰되었다.

이상의 pH 조절제 및 공침물 세척액에 따른 XRD 분석결과 Table 1에 나타낸 모든 실험조건에서 원자력 발전소 일차계통내에 존재하는 부식생성물의 주성분인 nickel ferrite를 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2 pH 조절제 및 공침물 세척액에 따른 SEM 분석결과 pH 조절제 및 공침물 세척액을 달리 실험하여 얻은 각

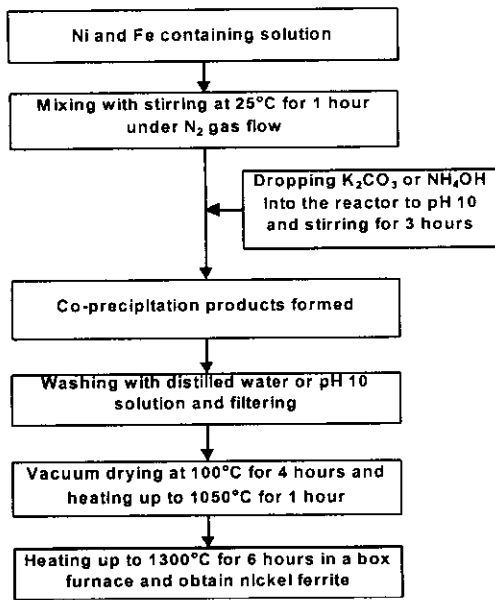


Fig. 2. Procedure for co-precipitation of nickel ferrite.

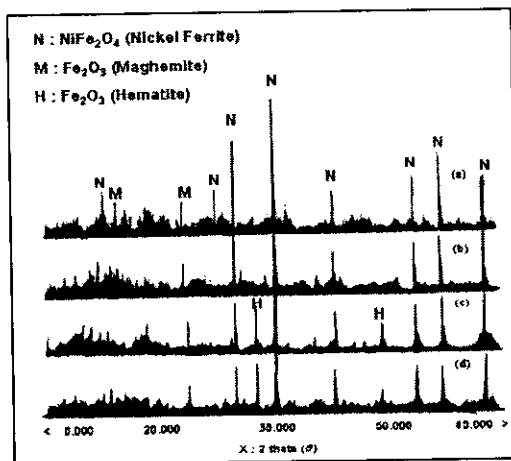


Fig. 3. XRD of powders synthesized by co-precipitation method(a: NFPW, b: NEPP, c: NFNW, d: NFNN).

시료에 대한 SEM 분석결과를 Figure 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸바와 같이 pH 조절제로 potassium carbonate를 사용한 경우(NFPW와 NFPP)는 입자 크기가 대부분 $10\mu\text{m}$ 이하이었고, ammonia를 pH 조절제로 사용한 경우(NFNW와 NFNN)는 입자의 크기가 다양하게 분포하였다. 그리고 최종 생성물 입자들의 응집체는 ammonia를 수용액-pH-조절제 및 공침물-세척제로 사용한 경우(NFNN)일 때, 나머지의 경우(NFNW, NFPP, NFPW)보다, 상대적으로 조밀함을 알 수 있었다.

3.3 pH 조절제 및 공침물 세척액에 따른 XPS 분석결과

Fig. 5에 Table 1과 같은 조건에서 실험하여 얻은 네가지 최종 생성물의 Ni과 Fe에 대한 원소별 XPS 결과를 각각 나타내었다. Ni과 Fe에 대한 원소별 XPS 결과를 보면 각 피크들이 모두 높은 결합 에너지 쪽으로 치우쳐 있는데, 이는 전기가 흐르지 않는 산화물의 격자가 형성되었기 때문

이다. 미 반응 성분에 해당하는 피크는 네 가지 시료에서 모두 나타나지 않았는데, 이는 미 반응 성분들이 $1,300^\circ\text{C}$ 의 공기에 의한 산화 과정에서 모두 산화물의 형태로 전환되었거나 공침물의 세척 과정에서 제거되었다고 할 수 있다. 상기의 XPS와 XRD 결과에 의해 최종 산화물의 결정 형태가 미반응물이 존재하지 않은 nickel ferrite인 것을 확인하였다.

3.4 EDX에 의한 화학조성분석

각 시료의 합성한 산화물에 대한 화학 조성을 EDX로 분석하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 값을 이용하여 구한 최종 합성 산화물의 화학 조성은 pH를 potassium carbonate로 조절한 후 2차 증류수로 공침물을 세척한 경우 즉, NFPW는 $\text{Ni}_{10.747}\text{Fe}_{2.253}\text{O}_4$ 로 나타났고, NFPP 경우에는 $\text{Ni}_{10.739}\text{Fe}_{2.261}\text{O}_4$ 로 나타났다. 그리고 pH 조절제로 ammonia를 사용하고 2차 증류수로 세척한 경우, NFNW에는 $\text{Ni}_{10.523}\text{Fe}_{2.477}\text{O}_4$ 로, NFNN일 때는 $\text{Ni}_{10.607}\text{Fe}_{2.393}\text{O}_4$ 로 형성되었음을 알 수 있다.

pH 조절제 및 공침 세척액이 Table 1의 나타낸 조건에서 합성한 시료의 반응전과 후의 화학조성 변화에 미치는 영향을 고찰하기 위해 식 (1)에 나타낸바와 같이 최종 생성물의 Ni/Fe 몰 비에 대한 반응전 혼합물의 Ni/Fe 몰 비 사이의 비율을, $S_{\text{Ni/Fe}}$ (반응전후의 Ni/Fe 몰 비를 변화율)로 정의하고 각 조건에서 구한 $S_{\text{Ni/Fe}}$ 을 Figure 6에 나타내었다.

$$S_{\text{Ni/Fe}} = \frac{\text{최종 생성물의 Ni/Fe 몰 비}}{\text{반응전 혼합물의 Ni/Fe 몰 비}} \quad (1)$$

그 크기는 NFPW (0.994) > NFPP (0.981) >> NFNN (0.761) > NFNW (0.633)의 순서로 나타났다. 즉, 수용액 pH를 potassium carbonate로 조절한 경우에는 $S_{\text{Ni/Fe}}$ 가 거의 1에 근접함으로써 반응전 혼합물의 Ni/Fe 몰 비가 최종 생성물까지 거의 유지된 반면, 수용액 pH를 ammonia로 조절한 경우에는 $S_{\text{Ni/Fe}}$ 가 1에 훨씬 못 미쳤다. 일반적으로 공침법 과정에서의 $S_{\text{Ni/Fe}}$ 의 변화, 즉 공침물을 구성하는 원자나 분자들이 그 격자로부터 크게 이탈할 수 있는 가능성은 공침물 세척 후의 건조나 열 처리 중에는 극히 미세한 반면, 수용액 내에서 공침물이 형성되는 과정 중에 더 우세하다고 볼 수 있다.⁷⁾ 이처럼 초기 수용액 내의 용존 Ni 이온들 중에서 공침물의 형성 과정에 참여하지 못한 Ni의 양은 pH-조절제로 ammonia를 사용한 경우에 더 많이 존재하였다.

이러한 차이점은 공침제로 사용된 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 Fe^{3+} 또는 Ni^{2+} 양이온이 수용액 내에서 존재하는 형태가 수용액-pH-조절제의 화학적 특성에 따라 각각 다르게 나타내기 때문이다. 즉, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 일반적으로 수용액 내에서 물분자에 의해 반응식 (2)와 같이 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 로 배위되며, pH 10에서는 일부가 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 의 형태로 바뀐다.⁹⁾ Fe(III)는 일반적으로 amine들에 대한 친화도가 매우 낮고, 수용액 내에서는 어떠한 단순한 amine 착화합물로 존재하지 않

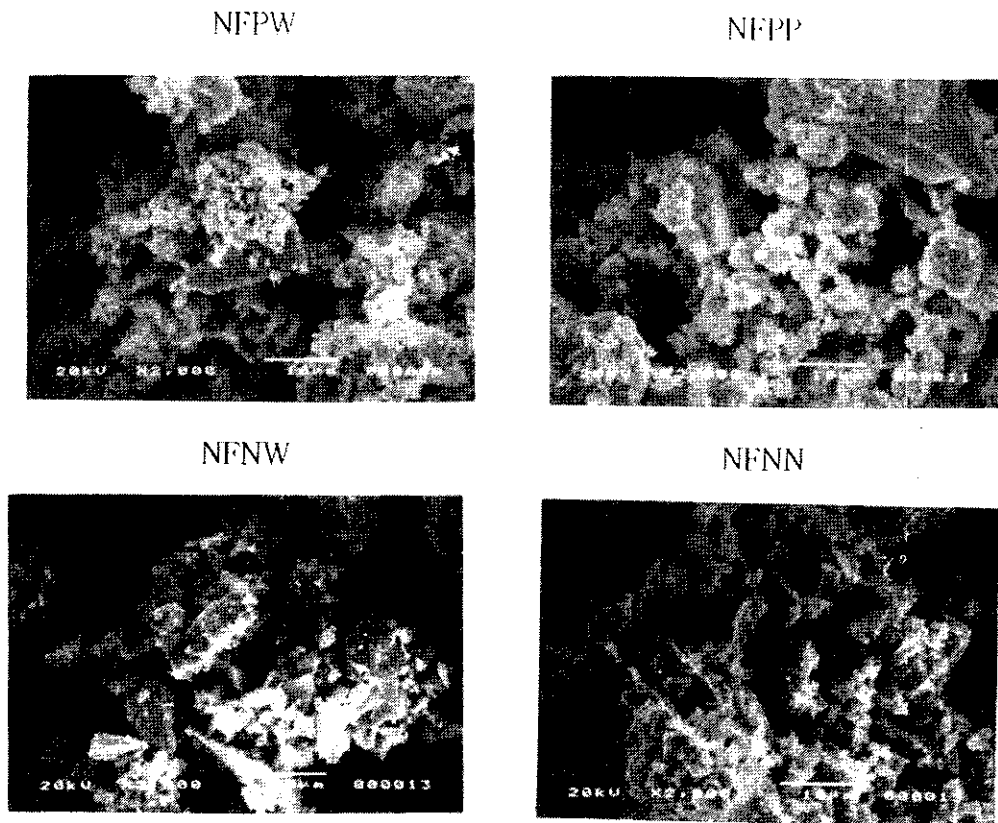
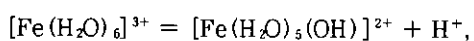


Fig. 4. SEM of powders synthesized by co-precipitation method.

Table 2. EDX Analysis of Calcinated Powders at 1300°C for 6 hrs.

Sample Name	Svm 7 lin	Wt%	Norm Wt%	Atomic %	Norm At %	Oxide Composition
NFPW	O 8	3.9	6.74	11.71	20.24	
	K 19	0.31	0.53	0.38	0.65	
	Fe 26	39.78	68.84	34.34	59.47	2.253
	Ni 28	13.8	23.89	11.34	19.71	0.747
	SUM	57.77	100	57.77	100	
NFPP	O 8	4.4	7.56	13.02	22.37	
	K 19	0.42	0.73	0.51	0.88	
	Fe 26	39.69	68.25	33.64	57.84	2.261
	Ni 28	13.65	23.46	11.01	18.92	0.739
	SUM	58.16	100	58.16	100	
NFNW	O 8	2.76	4.78	8.65	14.99	
	K 19	0.02	0.03	0.02	0.04	
	Fe 26	44.98	77.94	40.5	70.17	2.477
	Ni 28	9.96	17.25	8.54	14.8	0.523
	SUM	57.71	100	57.71	100	
NFNN	O 8	3.32	5.92	10.19	18.13	
	K 19	0.07	0.12	0.09	0.15	
	Fe 26	41.74	74.18	36.68	65.19	2.393
	Ni 28	11.07	19.78	9.25	16.54	0.607
	SUM	56.19	100	56.19	100	

며, ammonia 수용액이 첨가되면 단지 수화된 산화물로 침전되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾



$$(K = 1.84 \times 10^{-3}) \quad (2)$$

반면, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 Ni^{2+} 은 수용액 내에서 배위수가 6인 팔면체 구조의 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 양이온 형태로 존재

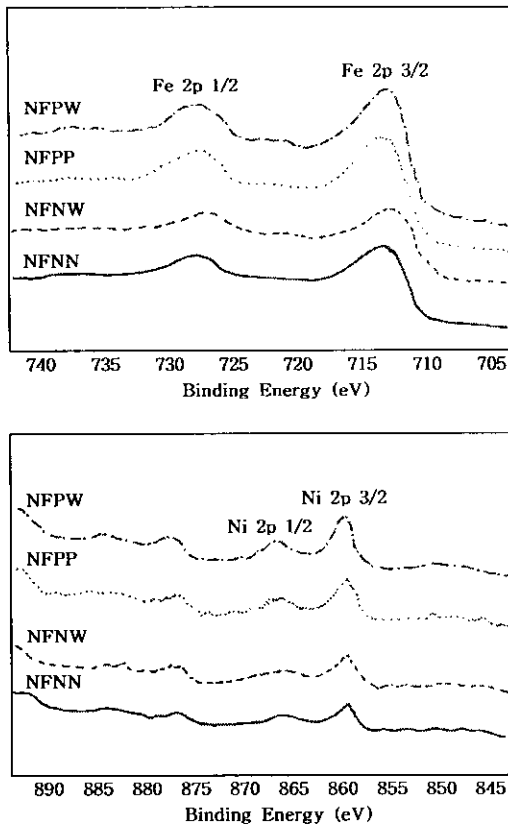


Fig. 5. XPS of powders synthesized by co-precipitation method (binding energy : 895~840 and 705eV)

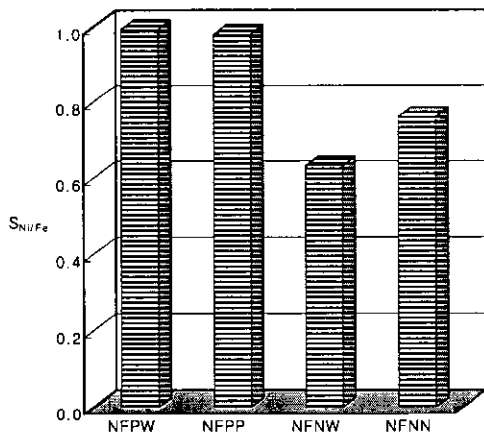
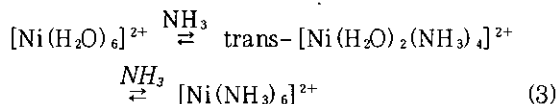


Fig. 6. The $S_{Ni/Fe}$ of powders synthesized by co-precipitation method.

하며, amine과 같은 중성 리간드에 의해 물분자들 중 일부 또는 전부가 치환되어 반응식 (3) 과 같이 착화합물을 형성한다.⁹⁾



중성 리간드인 ammonia의 이러한 $Ni \leftarrow NH_3$ 착화 효과는 수용액 pH 10일 경우에 더 크며, Ni^{2+} 양이온은 수용액 내에서 ammonia로 배워진 채 Fe^{3+} 양이온과 혼합하게 된다. 이와 같은 혼합 과정에서 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 는 Fe^{3+} 보다 공침물 격자의 형성에 덜 참여하게 될 것이다. 이러한 착화 효과는 potassium carbonate 수용액이나 2차 증류수 내에 함유된 CO_3^{2-} 음이온의 착화 효과보다 훨씬 크며, 이에 따라 공침물 격자가 형성되는 과정에서 더 크게 영향을 미칠 것이다. 즉, $S_{Ni/Fe}$ 의 변화는 potassium carbonate의 화학적 특성보다 ammonia의 화학적 특성에 더 크게 기인할 것이다.

4. 결 론

공침법에 의한 nickel ferrite의 제조 과정에서, $S_{Ni/Fe}$ 및 입자 표면의 상태는 수용액-pH-조절제 및 공침물-세척제의 화학적 특성에 의존하였다. $S_{Ni/Fe}$ 는 (수용액-pH-조절제) - (공침물-세척제) 계로 (potassium carbonate) - (2차 증류수) 계를 사용한 경우 거의 1에 접근하였지만, (ammonia) - (potassium carbonate 수용액) 계나 (ammonia) - (ammonia 수용액) 계를 사용한 경우에는 1보다 훨씬 작았다. 이러한 차이는 ammonia의 $Ni^{2+} \leftarrow NH_3$ 착화 효과 및 공침물-세척제의 pH에 기인하는 것으로 해석하였다.

참 고 문 헌

1. C. J. Wood, "PWR Primary Water Chemistry Guidelines : Revision 3", EPRI TR-105714, Electric Power Research Institute (1995).
2. H. C. Fang, Z. yang, C. K. Ong, Y. Li, and C. S. Wang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **187**, 129-135 (1998).
3. T. B. Byeon, W. D. Cho and T. O. Kim, Journal of the Korean Ceramic Society, **34**, 37-44 (1997).
4. 성학경, 원창환, 김한식, Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, **30**, 7-14 (1992).
5. 하태욱, 이정식, Journal of the Korean Magnetics Society, **5**, 15-20, (1995).
6. Y. H. Kim, K. R. Kim, K. W. Sung et al., Journal of the Korean Industrial and Engineering, **6**, 714-723 (1995).
7. 엄태형, 고성만, 서동수 외, Journal of the Korean Ceramic Society, **30**, 478-484 (1993).
8. Robert A. Shaw, "The Solubility of Simulated PWR Primary Circuit Corrosion Products", EPRI NP-4248, Electric Power Research Institute (1986).
9. F. Albert Cotton and Geoffery Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Fifth Edition, John Wiley & Sons, New York (1988).