[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 11, No. 10 (2001)

귀금속 첨가에 의한 나노 (Ni, Zn)-페라이트의 CO_2 분해 향상

김정식†· 안정률 · 강계명*
서울시립대학교 재료공학과
*서울산업대학교 재료공학과

Improvement of CO_2 Decomposition by Impregnating Noble Metals to Nano-size (Ni, Zn)-ferrites

Jung-Sik Kim†, Jung-Ryul Ahn and Kae-Myung Kang*
Dept. of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743
**Dept. of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743*

(2001년 9월 12일 받음, 2001년 9월 29일 최종수정본 받음)

Abstract In the present study, nano-size powders of ternary ferrites, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, as the potential catalysts of CO_2 decomposition, were prepared by the wet processing of hydrothermal synthesis and coprecipitation method, and the catalyzing effects of impregnation of the noble metals, Pt and Pd, onto $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ for the CO_2 decomposition were investigated. XRD results of the synthesized ferrites showed a typical spinel structure of ferrite and the particle size was very small as about 6~10 nm. BET surface area of the ternary ferrites was not affected by the impregnation of Pt and Pd. The reactivity of the CO_2 decomposition to carbon was improved by the impregnation of the noble metals of Pd and Pt. The effect of Pd-impregnation on the CO_2 decomposition rate was higher than Pt-impregnation.

Key words : nano powders, (Ni, Zn)-ferrites, noble metal catalysts, CO_2 decomposition

1. 서 론

최근 급속한 산업발달과 함께 대기 중 온실가스의 축적으로 인한 지구온난화 및 이상기후 현상이 심각한 국제적 환경문제로 떠오름에 따라 온난화 현상의 주범으로 알려진 이산화탄소 배출량을 줄이기 위한 방법에 관하여 선진국을 중심으로 다양하게 연구되고 있다. 초기에는 CO_2를 분해하기 위한 방법으로 Fe 촉매를 사용하여 527~627℃, H_2 분위기에서 CO_2를 반응시킴으로써 Fe 촉매 표면에서 CO_2가 분해되어 C가 흡착되는 반응이 연구되었다. 하지만 이러한 반응은 소비되는 에너지의 양이 더 크고 효율도 10~20% 정도로 매우 낮다는 문제점이 있었다. 1990년 Tamaura 등[1]에 의해 스피넬 구조의 산소가 결핍된 상태의 magnetite가 약 300℃의 낮은 온도에서 고효율의 CO_2 분해기능을 갖는다는 사실이 보고되었다. 그 이후 많은 연구결과들에 의해서 스피넬 구조를 가진 산소 결핍 페라이트가 거의 100%의 CO_2 분해효율을 갖는 우수한 촉매기능이 있다는 사실이 밝혀졌다. 즉. $Me_xFe_{3-x}O_4$[Me=2가 전이 금속: Ni, Zn, Mn, Co etc.]의 화학식을 갖고 스피넬 구조를 나타내는 페라이트 재료가 산소결핍 페라이트로 되면 300℃의 온도에서 CO_2가스를 탄소와 산소로 분해시키고 다시 H_2와 반응하게 되면 CH_4를 형성하는 기능을 지녔다는 것이 보고되면서 CO_2 저감촉매 재료뿐만 아니라 에너지 재활용 촉매로서 관심을 갖고 이에 대한 많은 연구가 활발히 이루어 졌다.[2~6]

일반 페라이트를 수소 분위기에서 약 300℃정도로 열처리시키면 Fe^{3+}이온이 Fe^{2+}로 환원되고 산소가 표면으로 방출되면서 결정내부에 음이온 산소 빈자리가 생성되어 페라이트 재료는 산소가 결핍된 결정구조로 변한다. 이 때 CO_2 가스가 페라이트 표면과 접촉이 되면 페라이트 결정의 산소 빈자리와 반응하여 C와 O_2로 분해되는 것이다. 여기에 다시 H_2 가스를 반응시키게 되면 페라이트 표면에 흡착되어 있던 C가 H_2와 반응하여 CH_4를 형성할 수 있다. 본 연구에서는 촉매기능을 지닌 귀금속을 첨가시킴으로서 페라이트의 CO_2 분해효율을 향상시키고자 하였다. CO_2 분해반응의 주된 반응기구는 물질의 산화 · 환원 반응이기 때문에 페라이트에 소량의 귀금속을 첨가함으로서 CO_2 분해의 반응성이 향상될 수 있을 것으로 기대된다. 즉, 우수한 CO_2 분해효율을 가진 3원계 Ni-Zn 페라이트를 수열합성법과 공침법으로 합성한 후에 Pt와 Pd 등의 귀금속을 소량 첨가하여 페라이트의 촉매 효과를 높이고자 하였으며, CO_2 분해특성에 대한 이들 촉매금속의 영향을 고찰하였다.

2. 실 험 방 법

$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$의 출발원료로는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 사용하여 수열합성법

† E-mail: jskim@uoscc.uos.ac.kr

Table 1. The chemical composition, BET surface area and lattice constant of impregnated Pt and Pd on $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ prepared by hydrothermal synthesis and coprecipitation method.

Method	Noble metal	Chemical composition	BET Surface Area (cm^2/g)	Lattice constant (nm)
Hydrothermal Synthesis	None	$Ni^{2+}_{0.47}Zn^{2+}_{0.51}Fe^{3+}_{2.00}O_4$	113.2	0.8400
	Pt	$Ni^{2+}_{0.47}Zn^{2+}_{0.48}Fe^{3+}_{2.04}O_4$	111.9	0.8396
	Pd	$Ni^{2+}_{0.47}Zn^{2+}_{0.49}Fe^{3+}_{2.03}O_4$	110.1	0.8399
Coprecipitation Method	None	$Ni^{2+}_{0.51}Zn^{2+}_{0.51}Fe^{3+}_{1.94}O_4$	77.6	0.8403
	Pt	$Ni^{2+}_{0.49}Zn^{2+}_{0.53}Fe^{3+}_{1.98}O_4$	81.9	0.8400
	Pd	$Ni^{2+}_{0.49}Zn^{2+}_{0.52}Fe^{3+}_{1.99}O_4$	79.4	0.8400

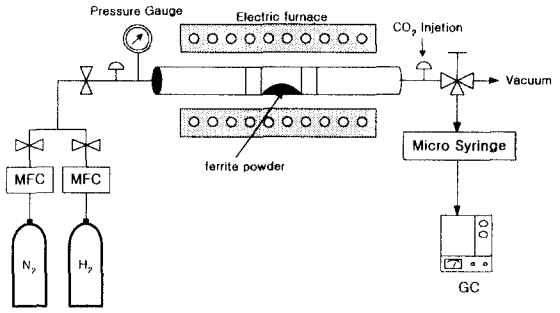

Fig. 1.Schematic diagram for CO_2 decomposition reaction.

및 공침법에 의해 각각의 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$를 제조하였다. 수열합성법에 의한 페라이트 분말의 제조에서는 증류수 150 ml에 각 출발원료를 적정 몰 비의 양으로 혼합하여 수용액을 제조한 후 이 혼합용액에 3 mol NaOH 수용액을 사용하여 교반을 하면서 pH 9가 될 때까지 적정하고 stainless steel autoclave 반응기에 넣어 170℃ (7.5 MPa)에서 5시간 동안 수열 반응을 시켰다. 수열 반응을 시킨 혼합 용액을 10000 rpm의 속도로 침전물을 원심 분리시키고, 분리된 침전물을 증류수와 에탄올로 세척한 후, 최종적으로 60℃ 진공 건조기에서 24시간 동안 건조하였다.

공침법에 의한 페라이트 분말 제조에서는 수열합성법과 동일한 조성의 수용액을 60℃로 유지시키고 60℃의 NaOH 수용액에 첨가하면서 pH 9가 될 때까지 적정하였다. 이 혼합 용액을 삼각 플라스크에 넣어 60℃, N_2 분위기에서 1시간동안 공침 반응을 시키고 수열합성법과 동일한 방법으로 세척, 건조하였다. H_2O나 OH기를 제거하기 위해 300℃, N_2 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 삼원계 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$분말을 얻었다. 귀금속 Pt, Pd을 첨가하기 위해서, 2.94×10^{-2} mol의 $PtCl_4$, $PdCl_2$ 수용액 15 ml를 제조하여 0.1 mol NaOH를 첨가하면서 pH가 4.5가 될 때까지 적정하였다. 그리고, 이들 각각의 용액에 페라이트 분말 5 g을 넣고 65℃, 0.1 mol의 NaOH를 조금씩 첨가시켜서 pH 10이 되도록 적정하였다. 이 용액을 여과시켜 65℃의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 각각 Pt와 Pd가 약 1 wt% 첨가된 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$를 제조하였다. 제조된 분말은 energy dispersive spectroscopy (EDS)에 의해 조성분석을 하였고 x-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM)을 이용하여 결정구조, 격자상수 및 입자크기를 분석하였으며 Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface analyzer로 비표면적을 측정하였다.

CO_2 분해율을 분석하기 위해 각각의 페라이트 분말 3 g을 300℃에서 H_2로 환원시켜 산소 결핍 페라이트를 만든 후, 진공펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공상태로 유지시켰다. 그리고 300℃의 진공상태 반응기에 20 ml CO_2를 주입하여 페라이트 촉매에 의한 CO_2 분해로 발생하는 반응기 내부의 압력 변화를 이용하여 CO_2 분해 효율을 측정하였다. Fig. 1에 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 Pt, Pd를 첨가하여 합성한 페라이트의 화학적 조성과 BET 비표면적, 격자상수를 측정한 결과이다. Table 1에서 나타난 바와 같이 EDS분석 결과로부터 반응 후 얻어진 페라이트 분말의 조성비는 반응 전 혼합시킨 초기 조성 ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$)과 거의 동일한 조성을 지님을 알 수 있었고, 첨가된 귀금속 Pt와 Pd의 양은 약 1~1.5 wt % 정도의 매우 작은 양이 첨가 된 것으로 나타났다. 이 화학조성비의 결과는 5개의 분석결과를 평균하여 얻은 평균값이다. BET 비표면적은 수열합성법으로 제조한 페라이트가 약 110 m^2/g의 큰 값을 나타내었고, Pt와 Pd를 첨가하기 전의 값과 거의 유사한 것으로 보아 첨가된 금속은 분말의 표면적에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. XRD 분석을 행하여 얻은 회절 패턴를 이용하여 ($\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta$) 값과 격자상수에 대한 함수로서 나타낸 선형 Nelson-Riley 함수의 외삽법으로 계산된 격자상수도 Pt와 Pd를 첨가하기 전의 페라이트와 거의 비슷한 0.8400 nm로 일정하게 나타났다. 이는 JCPDS 카드[7]에 기재되어 있는 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$의 격자상수 값 (0.8399 nm)과 거의 일치하며 이는 첨가된 Pt, Pd원자가 페라이트 결정격자 내에 고용되지 않고 제 2상으로 혼합되었음을 말해준다. Fig. 2는 수열합성법 및 공침법으로 제조하여 Pt와 Pd를 첨가한 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$의 XRD 결과이다. XRD 결과에서 볼 수 있듯이 두 페라이트의 결정구조가 스피넬 구조를 지닌 것을 확인할 수 있었으며 첨가된 귀금속의 양이 매우 작기 때문에 Pt와 Pd의 피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 각각 공침법과 수열합성법으로 합성된 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 분말에 Pd를 첨가신 후 TEM으로 관찰된

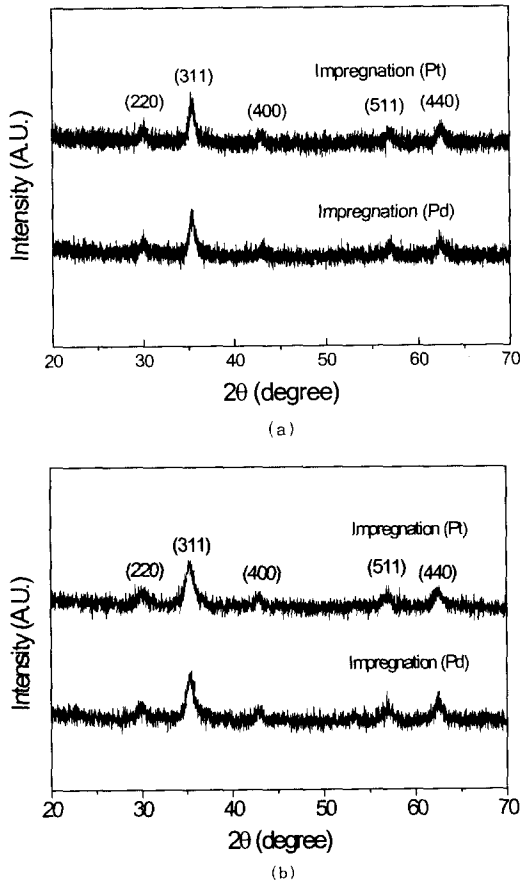

Fig. 2. XRD pattern of Pt, Pd-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$: (a) hydrothermal synthesis method, (b) coprecipitation method.

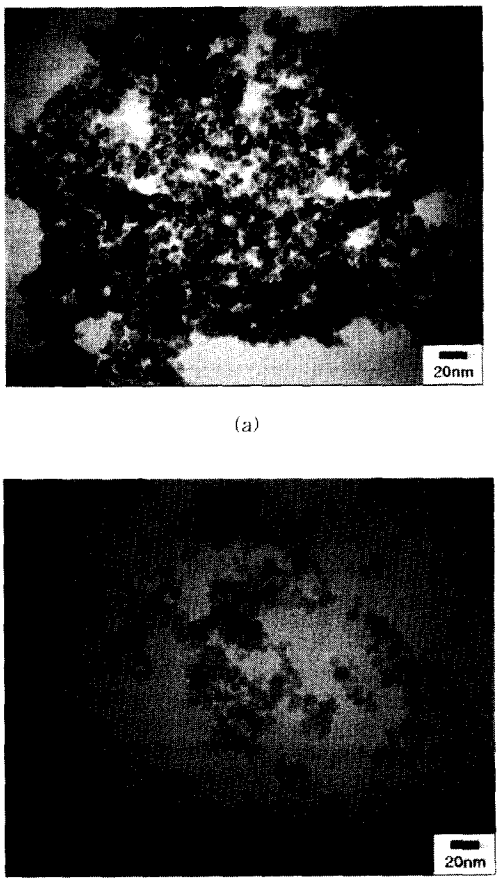

Fig. 3. Transmission electron micrographs of Pt and Pd-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, (a) Pt-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, (b) Pd-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

분말의 형상으로서 두 분말의 형태는 모두 구형에 가까우며 직경이 약 10nm 정도로 매우 작다. 또한, 공침법으로 합성된 분말들은 서로 뭉치는 형태를 지니고 있는 반면에, 수열합성법으로 합성된 분말의 경우는 서로 분산된 구형의 형태를 지니고 있다. Fig. 4는 수열합성법으로 합성한 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 분말에 Pt와 Pd를 소량 첨가한 페라이트 분말을 각각 밀폐된 반응기(close system)에 넣고 동일한 방법으로 300℃로 가열하였을 때 시간에 따른 CO_2 분압 변화를 나타낸 것이다. 세로축의 0점은 진공상태로서 -760 mmHg를 나타낸 것으로 상대적인 값이며, 가로축은 CO_2를 주입한 후 경과된 시간을 나타낸다. 비교적 반응 초기에 분해가 빠르게 일어나 반응기 내부의 CO_2 분압은 급격히 저하되고 시간이 지남에 따라 일정하게 된다. 그림에서 볼 수 있듯이 Pt 또는 Pd을 첨가하지 않은 (a) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$에 비해 시간이 지남에 따라 CO_2 분압이 더 감소하였고 오랜 시간동안 분해가 지속적으로 일어났다. 이것은 페라이트 촉매의 CO_2 분해 기구가 산화·환원 반응으로서 귀금속인 Pt 또는 Pd가 산화·환원 반응을 활성화시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 페라이트 표면에서 산화반응이 일어나는 경우, CO_2가 CO + Oads로 분리 흡착이 Pt와 Pd 금속 표면에서 발생되고 흡착된 Oads는 페라이트 상으로 쉽게 이동하여 산소가 빈 격자자리를 차지하게 된다. 이러한 현상을 "oxygen spillover"라고 하며 이때 분리 흡착된 산

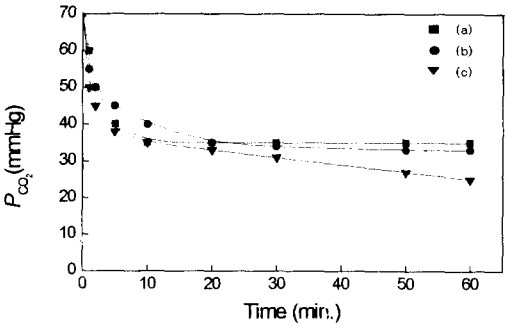

Fig. 4. Variation of the inner pressure of CO_2 in the close system reactor with noble metal-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ by hydrothermal synthesis, (a) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-\delta$, (b) Pt-$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-\delta$ and (c) Pd-$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-\delta$.

소를 "spillover oxygen"이라고 부르며, 일반 산소 원자보다 이동이 자유롭고 반응도(reactivity)가 매우 높다.[8~11]

한편, 그림에서 (c) Pd를 첨가한 페라이트가 (b) Pt를 첨가한 페라이트보다 시간에 따른 CO_2 분해율이 더 큰 것을 알 수 있다. 즉, CO_2 분해 효율은 분말 특성에는 영향을 미치지 않은 소량의 귀금속 첨가에 의해서, 또한 같은 조성의 페라이트($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$)에 첨가되는 귀금속의 종류에 따라서도 변화하며 본 실험에서는 Pd를 첨가한 페라이트가 Pt보다 더 우수하였다. Fig. 5는 공침법으로 제조한

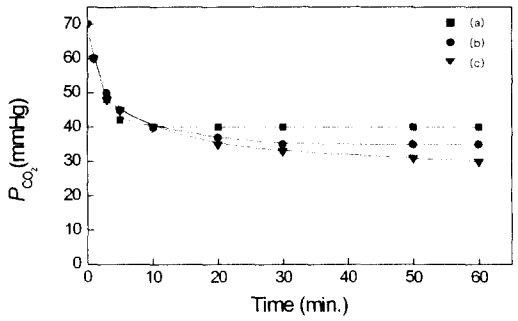

Fig. 5. Variation of the inner pressure of CO_2 in the close system reactor with noble metal-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ by coprecipitation method, (a) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-\delta$, (b) Pt-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-\delta$ and (c) Pd-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-\delta$.

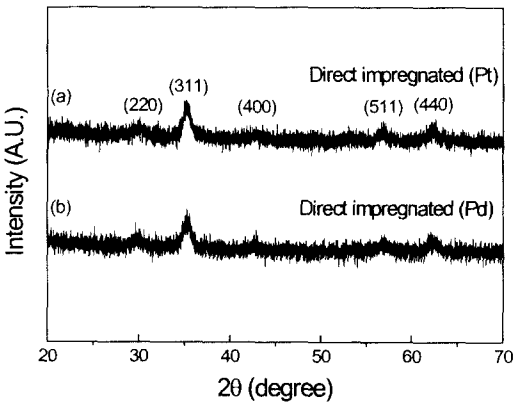

Fig. 6. XRD pattern of directly Pd-impregnated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$. The ferrite was synthesized by the hydrothermal synthesis.

$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 분말에 Pt와 Pd를 첨가하여 얻은 분말을 이용하여 밀폐된 반응용기에서 CO_2 분해반응을 통해 얻은 그래프이다. 수열합성법으로 제조한 페라이트와 같이 두 가지의 귀금속, Pt와 Pd을 첨가함으로서 CO_2 분해율이 향상되었으며, Pd 첨가에 의한 촉매 효과가 더 우수한 것으로 나타났다. 또, Fig. 4의 경우(수열합성법에 의하여 합성된 페라이트)와 비교하였을 때, 수열합성법으로 합성된 분말의 CO_2 분해율이 공침법보다 더 우수함을 알 수 있다. 이는 Table 1에서와 같이 수열합성법으로 합성된 페라이트 분말의 BET 비표면적이 113.2 cm^2/g으로서 공침법으로 합성된 페라이트의 BET 비표면적(77.6 cm^2/g)보다 크기 때문에 상대적으로 CO_2와 반응이 일어날 수 있는 확률이 더 높기 때문인 것으로 사료된다.

촉매귀금속을 첨가시키는 공정방법에 따른 CO_2 분해 차이점을 알아보기 위해서 Pt와 Pd을 페라이트 출발원료와 함께 직접 혼합하여 수열합성법으로 페라이트 분말을 합성하였다. 즉, $PtCl_4$와 $PdCl_2$를 반응 전 페라이트 출발원료인, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$에 직접 혼합하여 Pt와 Pd이 첨가된 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 페라이트 분말을 합성하였다. Fig. 6은 이와 같이 합성된 페라이트 분말의 XRD 결과이다. Fig. 2의 XRD 결과(Pt와 Pd를 페라이트 분말 합성 후에 첨가함)와 비교하여 볼 때,

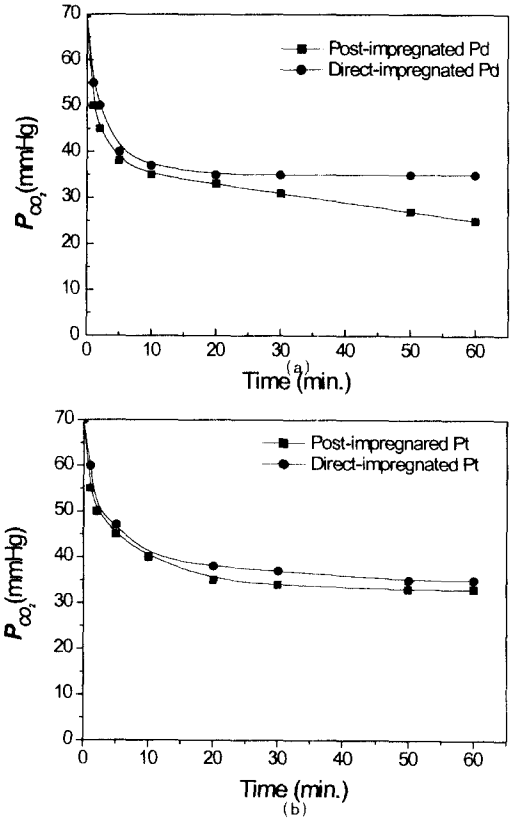

Fig. 7. Comparison of the inner pressure of CO_2 in the close system reactor between two differently impregnated $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4-\delta$. The ferrite was synthesized by hydrothermal synthesis; (a) Pd-impregnated $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4-\delta$, and (b) Pt-impregnated $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4-\delta$ "Post-impregnated" means that noble metals were impregnated after the ferrite was synthesized, while "direct-impregnated" means that noble metals were impregnated by mixing with the starting solution.

스피넬 상의 주 피크 폭이 더 넓게 나타나고 있으며, 이는 결정화가 다소 적게 일어났음을 말해준다. Fig. 7은 Pt와 Pd을 페라이트 출발원료에 혼합시켜서 합성된 페라이트 분말을 사용하여 이전과 같은 동일한 조건 하에서 측정한 CO_2 분해특성 결과로서, Pt와 Pd을 합성된 분말에 첨가시킨 결과(Fig. 4참조)와 비교하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 합성된 페라이트 분말에 Pt와 Pd을 첨가시킨 것의 CO_2 분해율(post-impregnated Pd, post-impregnated Pt)이 출발원료에 혼합하여 Pt와 Pd을 첨가시킨 페라이트의 분해율(direct-impregnated Pd, direct-impregnated Pt)보다 우수하게 나타났다. 이는 Fig. 6의 XRD 결과로부터 나타난 결정화 정도의 차이와 관계가 있는 것으로 사료되나, 구체적인 원인에 대해서는 향후 지속적인 연구를 수행함으로서 자세히 규명하고자 한다.

4. 결 론

이상에서와 같이, CO_2 분해 반응은 산화 · 환원반응으로서 산화 · 환원 반응을 향상시킬 수 있는 귀금속인 Pt, Pd를 미량 첨가함으로서 촉매반응을 활성화 시켜 CO_2 분해 효율을 높일 수 있었다. 수열합성법과 공침법으로 제조한 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$에 Pt와 Pd를 소량 첨가한 결과 Pt와 Pd

의 양은 약 1~1.5 wt%였으며 이러한 양은 귀금속을 첨가하기 전 페라이트의 화학조성, 결정구조 및 격자상수, BET 비표면적 등의 분말특성을 변화시키지 않았다. 하지만 Pt와 Pd을 첨가한 페라이트의 CO_2 분해율이 첨가되지 않은 페라이트보다 우수하였으며, CO_2 분해반응이 더 오랜 시간 동안 지속되었다. 이것은 페라이트 촉매의 CO_2 분해 기구가 산화·환원 반응으로서 귀금속인 Pt 또는 Pd가 산화·환원 반응을 활성화시키는 역할을 하기 때문이다. 즉, Pt와 Pd의 첨가로 인한 "oxygen spillover" 현상에 의해 CO_2 분해반응이 활성화된다. 또한 CO_2 분해율은 비표면적이 큰 수열합성법으로 합성된 페라이트가 더 우수하였으며, Pd을 첨가한 것이 Pt를 첨가한 페라이트에 비해 다소 우수한 촉매효과를 나타내었다. 또한, 귀금속이 합성된 페라이트 분말에 첨가된 경우가 반응 전 페라이트 출발원료에 함께 혼합하여 첨가된 경우보다 더 우수한 CO_2 분해율을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Y. Tamaura and M. Tabata, Nature(London), **346**, 255 (1990).
2. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji, Y. Tamaura and G. S. Chang, J. Mater. Sci., **29**, 5689 (1994).
3. S. Komarneni, M. Tsuji, Y. Wada and T. Yamamomo, J. Mater. Chem., 7(12), 2339 (1997).
4. M. Tabata, K. Akanuma, K. Nishizawa, K. Mimori, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., **28**, 6753 (1993).
5. M. Tsuji, H. Kato, T. Kodama, G. S. Chang, N. Hasegawa and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., **29**, 6227 (1994).
6. J.-S. Kim, J.-R. Ahn, and H.-J. Ryu, Kor. J. Mater. Res., **10**(3), 223 (2000).
7. JCPDS Card, Powder Diffraction File, 8-234.
8. K. Nishizawa, H. Kato, K. Mimori, T. Yoshida, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., **29**, 768 (1994).
9. M. Tsuji, T. Yamamoto, Y. Tamaura, T. Kodama and Y. Kitayama, Appl. Catal. A., **142**, 31 (1996).
10. K. Akanuma, K. Nishizawa, T. Kodama, K. Mimori, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., 28, 860 (1993).
11. B. Delmon, Appl. Catal. A, General **113**, 121 (1994).