

화학적 공침법을 이용한 침상형 페라이트 합성

Jiao-Wen Shen · 임윤희 · 조영민[†]

경희대학교 환경응용과학과 환경연구센터
(2010년 12월 21일 접수, 2011년 1월 19일 채택)

Preparation and Characterization of Nanocrystalline Spinel Ferrites by Chemical Co-precipitation

Jiao-Wen Shen, Yun-Hui Lim, and Young-Min Jo[†]

Department of Applied Environment Science, Center for Environment Studies, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea
(Received December 21, 2010; Accepted January 19, 2011)

본 연구에서는 화학적 공침법을 적용하여 가스상 이산화탄소 분해를 위한 나노크기의 M-페라이트(M=Co, Ni, Cu, Zn)를 제조하였다. 열중량 분석 결과, 시험제조한 모든 시료의 최고 무게 감소율은 350 °C 미만에서 발생하였다. 소성온도가 증가할수록 결정형은 우수하여 표면촉매활성화를 기대할 수 있지만, 입자결정의 크기가 크고, 비표면적이 낮은 페라이트가 합성됨을 알 수 있었다. FT-IR 분석으로부터 375~406 cm⁻¹의 범위에서 octahedral site에 착화물이 존재함을 확인할 수 있었으며, 이는 페라이트 내 스피넬 구조가 형성되어 있음을 보여주는 것이라고 믿는다. 본 연구로부터 얻은 이산화탄소 분해반응을 위한 금속페라이트의 최적 열처리 온도는 500 °C인 것으로 나타났다.

In this work, nano-sized M-ferrites (M=Co, Ni, Cu, Zn) for the decomposition of carbon dioxide were synthesized by the chemical co-precipitation. From the thermogravimetric analysis, it was clear that the maximum weight loss of each sample took place below 350 °C. High temperature calcination resulted in more systematic crystallines, smaller specific surface area and larger particle size. An analysis by FTIR in the range of 375~406 cm⁻¹ revealed the presence of chelates at the octahedral site, which implies the formation of spinel structure in the ferrites. The current work showed that a 500 °C is the optimum heat treatment temperature of metal ferrites for CO₂ decomposition reaction.

Keywords: carbon dioxide, decomposition, co-precipitation, oxygen deficient ferrite, spinel structure

1. 서 론

Nanocrystalline spinel상 페라이트는 자성유체 기술, 자기공명영상(MRI), 자성을 이용한 약물전달 및 데이터 저장 기술뿐 아니라 온실가스 저감을 위한 이산화탄소 처리기술로 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[1,2]. Tamaura와 Tabata (1990)는 산소결함 구조의 마그네타이트(Fe₃O₄)가 약 300 °C에서 거의 100%에 가까운 이산화탄소 분해 효율을 갖는 것으로 보고하였다[3]. 이에 따라 스피넬 구조를 갖는 산소결함상태의 마그네타이트를 이용하여 이산화탄소를 분해하는 기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[4-9]. 스피넬상의 페라이트(MFe₂O₄; M : 2가 원자)는 면심입방구조(fcc : face-centered cubic)에 산소가 위치하고 있으며, tetrahedral site와 octahedral site에 양이온이 존재하는 입방형 구조이다[10]. 페라이트를 이용한 이산화탄소 분해는 수소에 의해 환원된 페라이트를 이산화탄소와 반응시켜 산화시킴으로써 이산화탄소를 분해하는 것이다. 수소에 의한 환원반응 동안에 격자 내의 O²⁻는 물을 형성함으로써 격자 내 산소 site는 비게 된다.

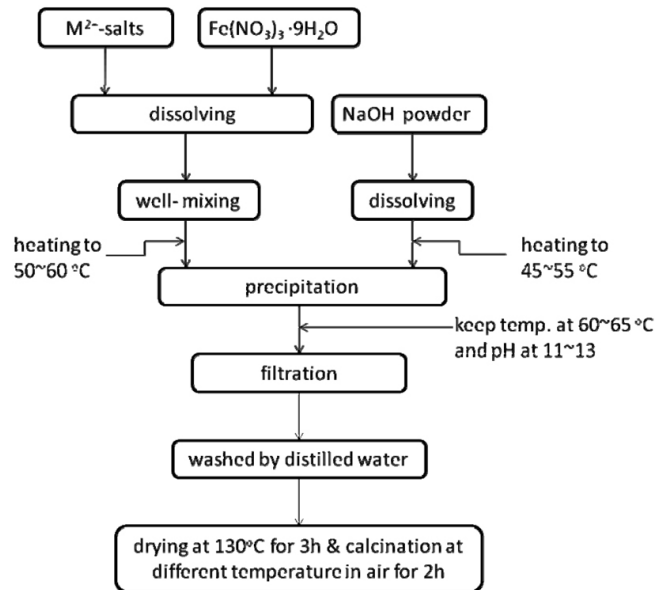
이와 동시에 전기적으로 중성의 화합물을 유지하기 위하여 Fe³⁺는 반응 중에 발생한 전자를 얻음으로써 Fe²⁺로 환원된다(Fe³⁺ + e → Fe²⁺). 그 결과 MFe₂O₄는 산소 결함구조의 MFe₂O_{4-δ}가 형성된다. MFe₂O₄구조의 Fe²⁺는 이산화탄소에 의해 산화됨으로써 이산화탄소는 원소상태의 C로 분해된다. 동시에 O²⁻는 수소 환원에 의해 형성된 빈 site를 채움으로써 산소결함형 MFe₂O_{4-δ}는 점차 MFe₂O₄로 재형성된다[11].

나노크기의 페라이트 합성을 위해 sol-gel법, 수열합성법, citrate precursor 법 및 기계적 합금법 등 다양한 제조 기술이 적용되고 있다. 그 중 나노 결정성 페라이트를 제조하기 위한 화학적 공침법(co-precipitation)은 공정이 단순하며, 다양한 조건에서의 적용이 가능하므로 경제적인 합성방법으로 판단된다. 연구에 따르면 마그네타이트의 입자 크기가 작을수록 이산화탄소의 분해능이 증가하는 것으로 알려져 있다[12]. 본 연구에서는 가능한 작은 크기의 스피넬상의 페라이트를 제조하기 위하여 화학적 공침법을 이용하여 M-ferrite (M = Co, Ni, Cu, Zn)를 합성하고자 하였다.

[†] 교신저자(e-mail: ymjo@khu.ac.kr)

Table 1. Starting Materials for Preparation of Ferrites

Reagent	Grade	Purity
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	extra pure	above 98%
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	extra pure	above 97%
NiCl ₂ · 6H ₂ O	extra pure	above 96%
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	extra pure	above 99%
Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	extra pure	above 98%
NaOH (powder)	extra pure	above 98%

**Figure 1. Block diagram for procedure of ferrites synthesis.**

2. 실험

2.1. 시료 제조

본 연구에서 사용한 모든 화학물질(DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO. LTD)은 시약급으로 Table 1에 요약하였다. 출발물질은 [M²⁺] = 1.0 M, [Fe³⁺] = 1.0 M, 그리고 [NaOH] = 4.0 M로 각각 증류수에 용해시켜 준비하였다. MFe₂O₄를 형성시키기 위해 M²⁺ : Fe³⁺ : OH = 1 : 2 : 8 (M=Co, Ni, Cu, Zn)와 같이 몰비율을 유지하였다. Figure 1의 다이어그램에 도시한 바와 같이 우선 1 M의 M²⁺-salts와 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 수용액을 혼합하여 교반시킨다. 여기에 4 M의 NaOH 수용액을 혼합한 후 균일한 농도분포를 얻기 위하여 이 중 tap의 funnel을 사용하여 공침함으로써 시료를 제조하였다. 본 연구에서는 60~65 °C, pH 11~13으로 고정하여 30 min 간 침전시켰으며, 잔류물을 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척과 여과를 반복하였다. 여과된 시료는 130 °C의 진공건조기에서 3 h 동안 건조한 후 분쇄를 통해 분말상으로 얻었으며, 다양한 온도에서의 열처리과정을 거침으로써 완성된 촉매시료를 얻었다.

2.2. 물성 분석

제조된 시료의 열화학적 특성을 조사하기 위하여 TG-DTA (Q5000 IR thermogravimetric analyzer) 분석을 실시하였다. 분석 조건은 공기 유량 100 mL/min, 승온속도 10 °C/min로 800 °C까지 승온하였다. 합

성된 시료의 결정구조와 크기를 확인하기 위하여 XRD (Rigaku Inst., JP/D/M AX-2500H)를 이용하여 고찰하였다. Cu-K를 선원으로 사용하였으며, scanning speed는 3°/min, 회절각(2θ)은 15~70°로 지정하였다.

결정의 평균 크기는 다음의 Scherrer equation을 이용하여 계산하였다[13]:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

이때 D는 평균 결정형의 크기, K는 shape factor (0.9), λ는 X선의 파장(일반적으로 1.54 Å), β는 FWHM (half the maximum intensity), 그리고 θ는 Bragg angle을 의미한다.

나노 결정형 M-페라이트의 스피넬 구조 형성을 관찰하기 위하여 KBr pellet 시료를 제조하여 FTIR 분석(JASCO FT/IR-4200)을 실시하였다. 이때 pellet 시편은 0.2 g의 KBr에 합성한 시료를 혼합시킨 후 (약 5%의 농도), tablet mold를 이용하여 pellet을 제조하였다. 측정 spectra의 scan 수는 32번으로 하였고, 측정 범위는 300~400 cm⁻¹로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

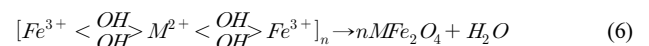
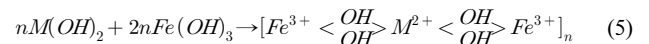
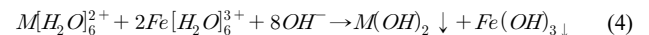
3.1. 합성 Mechanism

M-페라이트 합성 반응 mechanism은 다음과 같다[14,15]:

(a) M[H₂O]6²⁺와 Fe[H₂O]6³⁺를 포함하는 M²⁺-salts와 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 수용액은 각각 용해된 금속에 따라 그 색이 다양한데, Co²⁺는 옅은 남색, Ni²⁺는 녹색, Cu²⁺는 파란색, Zn²⁺는 투명하며 Fe³⁺는 오랜 지색을 나타낸다. 알칼리 수용액상에서 Fe³⁺와 M²⁺는 용해도가 낮은 물질이기 때문에 자발적으로 침전이 일어난다. 만약 수용액상에 Fe(III)와 M²⁺만 존재하면 침전물은 다음의 반응식처럼 Fe³⁺와 M²⁺의 수산화물 형태로 형성된다.



(b) 만약 이온들이 알칼리 상태에서 혼합되면 이미 형성된 수산화물은 서로 흡착될 수 있으며, 새롭게 형성된 혼합물은 정상상태에서 매우 불안정하여, 분자 구조 내에 존재하던 수분이 빠져나가게 된다. M-페라이트 합성 반응식은 다음과 같다.



3.2. M-페라이트의 TG-DTA 분석

수용액상의 화학반응을 통해 얻은 시료의 열화학적 특성을 분석하기 위해 분석 전에 130 °C에서 3 h 동안 건조하였다. Figure 2에 나타난

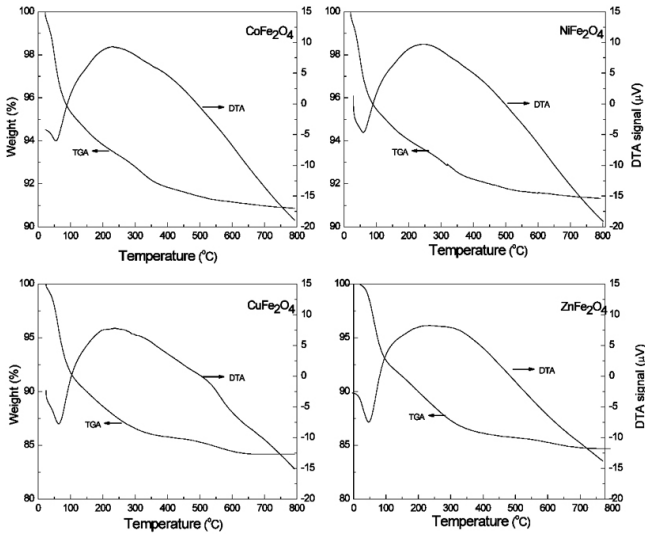


Figure 2. TG-DTA results of dried M-ferrite precipitates.

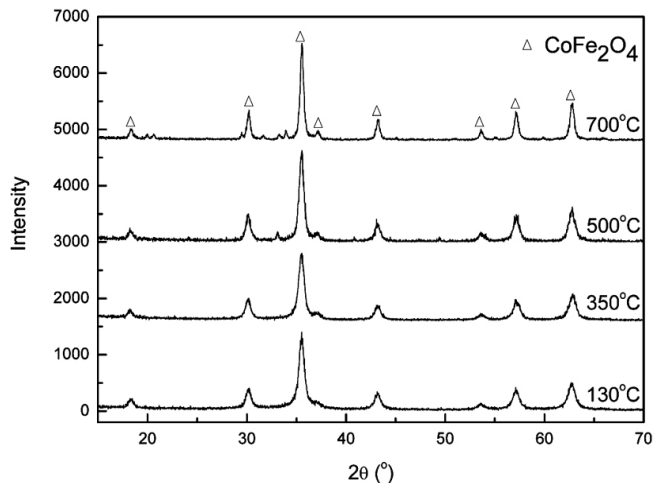


Figure 3. XRD patterns of CoFe_2O_4 with calcination temperature (drying at 130°C).

것처럼 시료는 800°C 까지 계속 무게가 감소하였으며, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 와 ZnFe_2O_4 는 각각 9.1, 8.6, 15.8, 15.3%의 무게 감소가 발생하였다. 이는 흡착된 수분인 결합수의 탈수와 금속화합물(M)과 Fe-수산화물의 분해가 일어나면서 중량이 감소한 것으로 판단된다. DTA 곡선의 결과에서와 같이 50°C 와 70°C 사이에서 흡열 피크가 나타났으며, 이는 주로 수분건조에 의한 탈수로 인한 것으로 판단된다. TG 분석결과에서처럼 모든 시료가 350°C 미만에서 가장 높은 무게 감소를 나타냈으며, 800°C 까지 증가하였을 때의 무게 감소량은 2% 미만으로 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. DTA 곡선 중 $100\sim 500^\circ\text{C}$ 온도 범위에 있어서 대체로 250°C 주변에서만 넓은 피크가 나타났고, 그 외의 온도에서는 흡열 혹은 발열 피크가 명확하게 관찰되지 않았다. 이러한 결과를 통하여 열은 무정형의 수산화물 분해에 중요한 영향을 미치지 않는 것으로 추정된다. 또한, M-과 Fe-수산화물이 약 250°C 에서 페라이트의 결정상으로 변화되는 것으로 판단된다. 그러나 열처리 온도는 결정상과 입자의 크기에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되며, 이에 대해서는 다음 장에서 논하고자 한다.

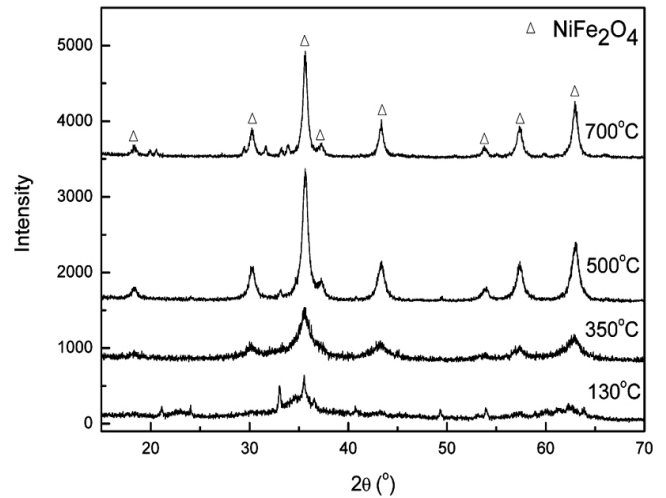


Figure 4. XRD patterns of NiFe_2O_4 with calcination temperature (drying at 130°C).

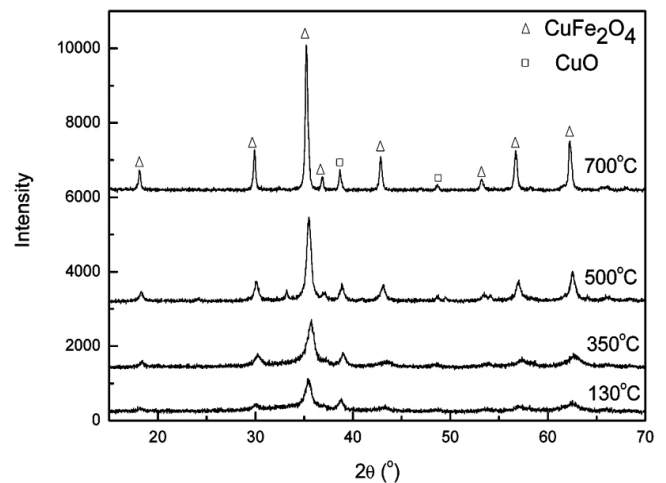


Figure 5. XRD patterns of CuFe_2O_4 with calcination temperature (drying at 130°C).

3.3. M-페라이트의 XRD 및 SEM 분석

입자에 대한 사전 열처리는 화학적 공침법을 이용한 페라이트 제조에 있어서 필수적인 단계이다. 특히 열처리 온도는 M-페라이트의 결정 구조와 입자 크기를 결정하는데 중요한 역할을 한다. 합성된 시료를 건조시킨 후 $350, 500, 700^\circ\text{C}$ 에서 각각 2 h 동안 소성시켰다. Figures 3~6은 합성된 M-페라이트의 XRD 피크를 측정된 결과이다. JCPDS (65-3107) 카드를 참고로 하여 비교한 결과, 스피넬 피크는 상용 마그네타이트(Fe_3O_4)와 비슷하게 나타났다. 아울러 모든 시료에서 열처리 온도가 증가할수록 스피넬 페라이트 피크는 더욱 뚜렷하였으며, 피크의 강도 자체도 크게 나타났다. CuFe_2O_4 의 경우 열처리 온도가 500°C 미만일 때 CuO 가 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, JCPDS 카드에 예시된 CuFe_2O_4 -XRD 패턴과 일치하지 않는 것으로 나타났다. Lv (2008)의 연구에 따르면 copper ferrite는 400°C 이상의 열처리 온도에서 뚜렷이 나타나며, 550°C 이하에서는 CuO 와 Fe_2O_3 상이 혼재하는 것으로 나타났다[16]. 특히 2θ 가 35° 인 311-reflection 피크는 스피넬 페라이트의 주요 피크로써 XRD 결과 열처리 온도가 증가할수록 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 열처리 온도가 증가

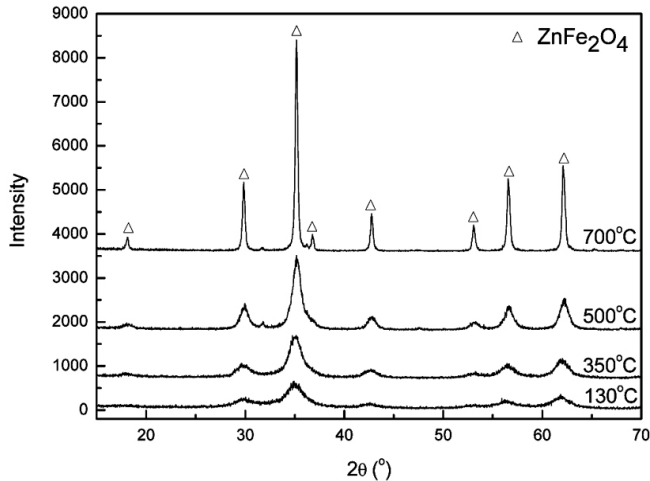


Figure 6. XRD patterns of ZnFe₂O₄ with calcination temperature (drying at 130 °C).

Table 2. Average Crystalline Size and BET Surface Area of M-ferrites

Sample	Calcination temperature (°C)	Average crystallite size (nm)	BET surface area (m ² /g)
CoFe ₂ O ₄	350	12.9	64.68
	500	14.4	54.42
	700	29.6	9.81
NiFe ₂ O ₄	350	5.3	127.90
	500	11.8	43.73
	700	18.3	17.04
CuFe ₂ O ₄	350	10.7	55.82
	500	18.2	25.7
	700	45.7	2.4
ZnFe ₂ O ₄	350	5.6	86.45
	500	8.9	39.89
	700	52.2	0.7

할수록 합성된 페라이트의 결정형이 증가하게 된다.

한편 Table 2에 요약한 결과처럼 각각의 금속 페라이트들은 온도를 증가시킬수록 결정형의 크기가 증가하였고, BET 비표면적은 감소하였다. 즉, 높은 온도에서 열처리 할수록 촉매입자의 표면상태는 안정화되고, 동시에 안정된 결정면이 성장함에 따라 비표면적이 감소한 것으로 판단된다. 화학적 공침법으로부터 제조된 시료의 결정 크기는 5~20 nm로 이산화탄소 분해에 있어 높은 활성도를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

Figure 7은 상용 마그네타이트와 본 연구에서 제조한 M-페라이트의 FE-SEM 분석 결과이다. Scherrer equation로부터 계산된 제조시료의 입자 크기는 상용 Fe₃O₄ (100~200 nm)에 비해 작았다. CoFe₂O₄와 ZnFe₂O₄의 사진으로부터 직접 관찰한 입자 크기 역시 매우 미세하며, 불균일한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 NiFe₂O₄와 CuFe₂O₄의 경우 입자상호간의 응결로 인하여 cluster를 형성하는 것을 알 수 있다.

3.4. M-페라이트의 FTIR분석

Figure 8은 나노 결정형의 M-페라이트의 스핀넬 구조가 형성되는 것을 예측하기 위해 실시한 FTIR 분석 결과이다. 합성된 M-페라이트의

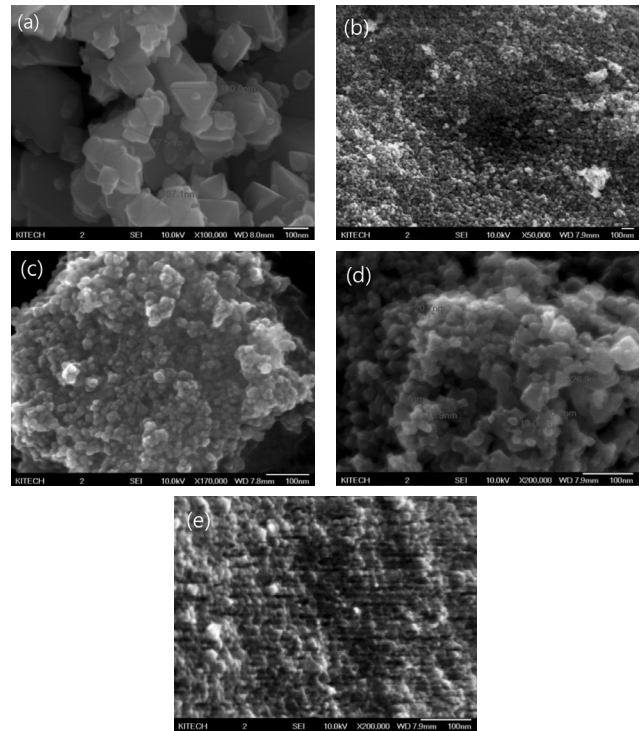


Figure 7. SEM plates of (a) commercial Fe₃O₄; (b) CoFe₂O₄; (c) NiFe₂O₄; (d) CuFe₂O₄; and (e) ZnFe₂O₄ (all the samples were calcined at 500 °C).

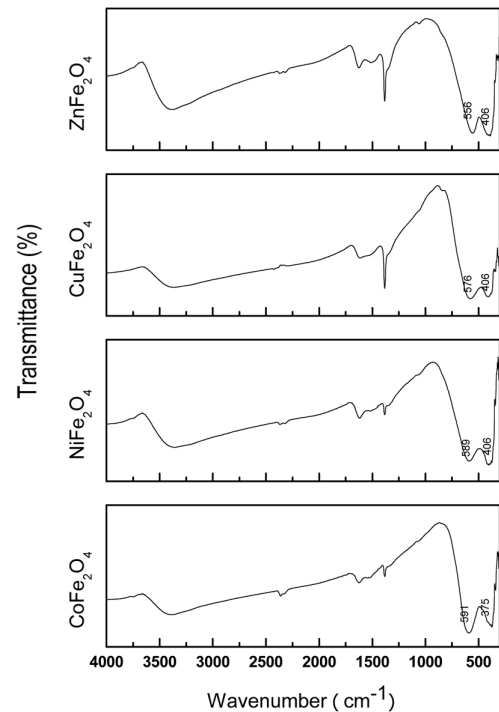


Figure 8. FTIR spectra of synthesized M-ferrite powder (calcined at 350 °C).

FTIR spectra는 3600~3000 cm⁻¹사이에서 broad한 피크가 나타났는데, 중간 피크가 약 3380 cm⁻¹로 평가되었다. 이는 표면에 흡착된 물의 존재를 의미하거나 유리수(free water)에 의한 H-O-H stretching vi-

참고 문헌

bration 때문인 것으로 판단된다. 흡착된 물 표면 또는 유리수에 의해 발생하는 H-O-H stretching vibration은 1600 cm^{-1} 에서 피크가 발생한다 [17]. 1382 cm^{-1} 에서의 피크는 nitrate group에서의 비대칭(anti-symmetric) NO-stretching vibration에 의한 것으로 이는 출발 물질에서의 잔류물이 여전히 존재함으로써 발생한 것으로 판단된다[18].

$1000\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 범위에서의 IR band는 보통 결정형 구조에서 무기 물 이온의 진동에 의해 발생한다[18]. 제조된 시료의 IR spectra는 $556\sim 591\text{ cm}^{-1}$ 과 $375\sim 406\text{ cm}^{-1}$, 두 가지 범위에서 큰 흡수 band가 나타났다. $556\sim 591\text{ cm}^{-1}$ 는 tetrahedral site에 형성된 금속이온과 산소 간에 존재하는 착화물의 stretching vibration에 의한 것이며, $375\sim 406\text{ cm}^{-1}$ 는 octahedral site에 형성된 착화물에 의한 것이다[16]. 따라서 이 두 범위에서의 band의 존재로부터 페라이트 내 스피넬 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학적 공침법을 이용하여 철화합물 전구체로부터 나노크기의 스피넬 페라이트촉매를 합성하였다. 실험결과, 일정한 온도와 pH에서만 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MFe_2O_4 , Fe_3O_4 등이 형성될 수 있음을 확인하였다. 특히 열처리 온도는 미세한 크기의 스피넬 구조형성에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이산화탄소 분해반응에 적용하고자 하는 M-페라이트 결정상은 소성온도가 증가할수록 향상되었다. 그러나 온도가 증가함에 따라 결정형의 크기가 증가하고, 비표면적은 감소하였다.

합성된 페라이트를 이용한 이산화탄소 분해실험에 따르면 최적의 열처리 온도는 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 인 것으로 밝혀졌다. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 열처리한 시료의 경우 결정상이 잘 형성되지 않은 반면, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 의 고온에서 소성한 시료는 비표면적이 매우 낮아 촉매 반응에 부정적인 영향을 준다. 그러므로 이산화탄소 분해효율을 향상시키기 위하여 가능한 입자의 크기는 작으며, 비표면적인 넓은 시료를 합성하는 것이 필요하다.

감 사

이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2010-0008986).

1. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 1141 (2000).
2. G. M. Donald, MR imaging contrast agents, 1 (1997).
3. Y. Tamaura and M. Tahata, *Nature*, **346**, 255 (1990).
4. T. Kodama, M. Tabata, K. Tominaga, T. Yoshida, and Y. Tamaura, *J. Mater. Sci.*, **28**, 547 (1993).
5. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji, Y. Tamaura, and S. G. Chang, *J. Mater. Sci.*, **29**, 5689 (1994).
6. M. H. Khedr and A. A. Farghali, *Appl. Cat. B: Environ.*, **61**, 219 (2005).
7. M. H. Khedr, A. A. Omar, and S. A. Abdel-Moaty, *Mater. Sci. Eng. A*, **432**, 26 (2006).
8. M. H. Khedr, M. Bahgat, M. I. Nasr, and E. K. Sedeek, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **302**, 517 (2007).
9. M. H. Khedr, K. S. A. Halim, and A. H. Zaki, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **81**, 272 (2008).
10. G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry: University Science Books* (2000).
11. L. J. Ma, L. S. Chen, and S. Y. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1330 (2007).
12. C. L. Zhang, S. Li, L. J. Wang, T. H. Wu, and S. Y. Peng, *Mater. Chem. Phys.*, **62**, 44 (2000).
13. M. H. Khedr, A. A. Omar, and S. A. Abdel-Moaty, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **281**, 8 (2006).
14. I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R. E. Vandenberghe, Y. Kusano, and J. Takada, *J. Magn. Magn. Mater.*, **300**, 358 (2006).
15. B. Tang, L. Yuan, T. Shi, L. Yu, and Y. Zhu, *J. Hazard Mater.*, **163**, 1173 (2009).
16. W. Z. Lv, B. Liu, Z. K. Luo, X. Z. Ren, and P. X. Zhang, *J. Alloys Comp.*, **465**, 261 (2008).
17. A. Jitianu, A. Meghea, I. Rau, and M. Zaharescu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1401 (2002).
18. P. Priyadharsini, A. Pradeep, P. S. Rao, and G. Chandrasekaran, *J. Mater. Chem.*, **116**, 207 (2009).