

2022 학부생 기초과학 첨단실험기자재 체험 학생연구 프로그램

XRD와 TEM을 이용한
 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자 분석

서울대학교 지구과학교육과
2016-19161 한동환

XRD와 TEM을 이용한 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자 분석

ABSTRACT

본 연구는 XRD와 TEM을 이용하여 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.75, 1$)가 x 에 따라 lattice parameter에 어떤 영향을 주고 있는지, high spin $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$ 에 의한 Jahn Teller effect로 distortion이 발생하였는지, 나노 입자의 surface passivation은 잘 이루어졌는지 등을 살펴보았다. 특히, XRD 피크 location, TEM diffraction, TEM 이미지를 활용하여 Mn의 함량이 높고, Co의 함량이 낮을수록 lattice parameter가 커지는 것을 확인하였고, XRD 패턴 상에서 (511) 피크 location의 다른 피크들과는 상이한 변화 양상을 통해 distortion 발생 가능성을 관찰하였다. 또한, 연구를 통해 얻은 lattice parameter 데이터들이 실제 Vegard's law를 따르는 것을 확인하였다.

1. INTRODUCTION

산업 현장에서 AB_2X_4 (cubic spinel 구조)는 촉매, 자성체, 전자 장치 등 다양한 활용도를 갖고 있어 배터리, 연료 전지 등 전기화학 분야에서 주목받고 있다. 그 중에서 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 아직 많은 연구가 이루어지지는 않았지만 상온에서 전기화학적 촉매로써 산소환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 산소방출 반응(oxygen evolution reaction, OER)을 촉진하는 것으로 알려져 있다(Cheng, et al., 2010). 또한, $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 Co와 Mn의 비율에 따라 ORR를 촉진하는 정도가 어떻게 달라지는지를 연구한 Kim, et al.(2021)은 $x=0.25$ 일 때 Mn이 octahedral site에 위치하는 비중이 제일 커서 가장 ORR 촉매로써의 기능을 잘한다는 결론을 내렸다. 한편, high spin $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$ electron configuration은 강한 Jahn Teller effect를 발생시키고 distortion을 유발하여 배터리의 성능을 저해하는 문제를 일으키는데, Xiao, et al.(2021)은 Ti^{4+} 와 Mg^{2+} 를 첨가함으로써 Jahn Teller effect를 억제하는 연구를 하였다.

본 연구에서는 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.75, 1$) 나노 입자 시료를 XRD와 TEM을 활용하여 이들이 cubic spinel 구조를 제대로 형성하고 있는지 확인하고, 나노 입자들이 surface passivation을 잘 이루며 잘 제조 되었는지 확인해보고자 하였다. 또한, Co의 함량(x)이 달라짐에 따라 XRD pattern에서 피크 location 차이가 어떻게 이루어지는지 관찰하고, 이를 통해 lattice parameter는 얼마나 변화하는지 계산해보고자 하였다. TEM 역시 diffraction pattern을 이용한 방법과 이미지 상에서의 직접 측정을 이용한 방법을 모두 사용하여 lattice parameter 변화를 살펴볼 수 있었다. 추가적으로, 실제로 본 연구에 사용된 시료도 Mn^{3+} 에 의한 distortion이 발생하였는지 판단해보고자 하였다.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials and Preparation

본 연구에 사용한 시료는 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.75, 1$) 세 가지이다. 세 시료 중 $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)와 CoFe_2O_4 ($x=1$)는 carbon(C)이 섞인 powder 상태였고, $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 chloroform(CHCl_3)에 용해된 액체 상태였다(Figure S1a, b). XRD에는 powder 형태의 시료 밖에 넣지 못하므로 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 석션을 사용하여 chloroform을 기화시켜 실험을 진행하였다. 또한, TEM의 경우 최대한 시료를 얇게 펴야 하기 때문에 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 chloroform을 추가적으로 더 넣어 희석시켰고, $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)와 CoFe_2O_4 ($x=1$)는 de-ionized water와 isopropyl alcohol(IPA)를 넣어 희석시켜 샘플을 준비하였다(Figure S1c).

2.2 Methods

본 연구는 XRD와 TEM을 이용한 분석을 하였다. XRD를 통해 각 시료들이 나타내는 XRD 패턴이 cubic spinel 구조에 부합하는 피크가 형성되었는지 확인하였다. 이후, Co의 함량(x)이 다르기 때문에 각 피크의 위치가 조금씩 다를 것이므로 그 차이를 Bragg's law에 적용하여 면간 거리를 구하고, lattice parameter를 계산하였다. TEM 역시 diffraction pattern을 crystal structure를 확인할 수 있는 단서로 제공하기 때문에 diffraction pattern에 나타나는 ring이 XRD의 피크와 서로 매칭이 되는지 확인하였다. 또한, ring의 반지름을 이용하여 면간 거리를 구하고, lattice parameter를 계산하였다. 한편, TEM은 XRD와 다르게 입자를 직접 시각적으로 이미지로 보여주기 때문에 이미지 상에 보이는 나노 입자들이 surface passivation이 잘 이루어졌는지 검증하고, lattice parameter를 측정, 통계 처리하였다. 마지막으로, 이렇게 총 세가지 방법으로 얻은 lattice parameter 값들 중 어느 것이 가장 타당한지 판단하고, 이들이 Vegard's law를 만족하는지 확인하였다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 XRD Analysis of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자의 XRD 패턴에서는 3가지 시료($x=0, 0.25, 0.75$) 모두 5개의 눈에 띄는 피크가 관찰되었다(Figure 1a). 이들은 공통적으로 2θ 값이 작은 순부터 각각 (220), (311), (400), (511), (440) plane을 나타내며 전형적인 cubic spinel 구조의 패턴을 보이지만(Figure 2a), Co의 함량(x)에 따라 피크가 형성된 2θ 의 위치가 조금씩 변하였다(Figure 2b-2d). Co의 함량이 가장 높은 CoFe_2O_4 ($x=1$)는, 전반적으로 $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)와 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)와 비교하였을 때 피크의 위치가 2θ 가 커지는 방향으로 형성된 것을 볼 수가 있었고, 마찬가지로 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$) 역시 $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)에 비해 오른쪽에 피크가 위치하는 경향이 있었다(Figure 1b-d). 이를 통해 Co의 함량(x)이 증가함에 따라 unit cell의 크기는 비례하여 감소한다고

해석할 수 있다. 실제로 각 피크가 나타내는 면간 거리를 통해 unit cell의 크기를 환산한 결과, $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)는 약 7.068nm, $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 약 7.040nm, CoFe_2O_4 ($x=1$)는 약 7.000nm가 나왔다(Figure 2).

또한, 유독 (511) 피크는 위와 다르게 Mn의 함량이 많을수록 피크의 θ 가 커지는 경향을 보였다. 이를 앞서 서술하였던 Mn^{3+} 에 의한 Jahn Teller effect로 distortion이 발생하여 특정 면이 수축하고 특정 면은 벌어지며 뒤틀림이 발생한 것이라 해석할 수 있다. 특히, $x=0.25$ 일 때 Mn이 octahedral site를 더 선호하는 경향이 있다는 점(Kim, et al., 2021), high-spin Mn^{3+} 은 Co^{3+} 보다 강한 Jahn Teller effect를 일으킨다는 점(Li, et al., 2015; Weller, et al., 2018)을 고려하였을 때, (511) 피크의 θ 값 변화 양상은 distortion 가능성을 보여준다.

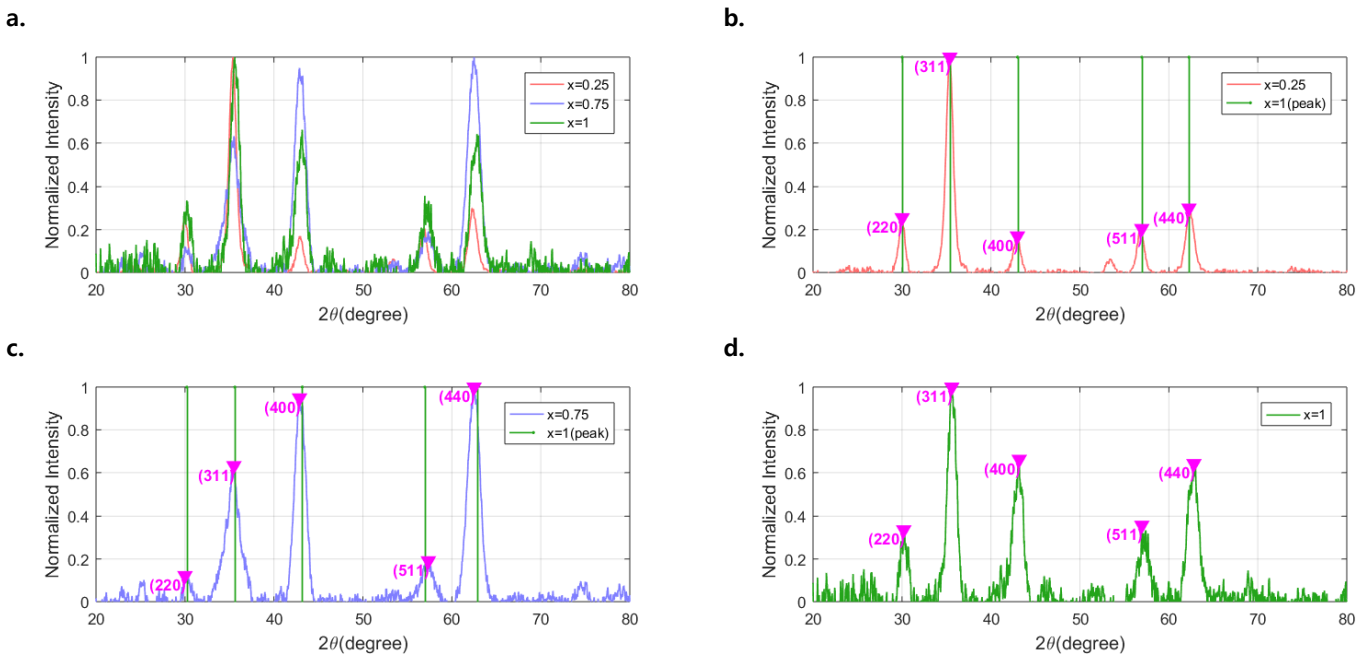


Figure 1 | XRD를 이용 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 관찰. a. $x=0.25, 0.75, 1$ 인 경우 모두 비슷한 2θ 에서 피크를 형성한다. 각 피크는 (220), (311), (400), (511), (440) plane을 나타낸다. b. $x=0.25$ 인 경우, $x=1$ 일 때(초록색)에 비하여 피크가 왼쪽에 형성되었다. c. $x=0.75$ 인 경우, $x=1$ 일 때(초록색)에 비하여 피크가 왼쪽에 형성되었다. d. $x=1$ 인 경우, 가장 피크가 오른쪽에 위치한다.

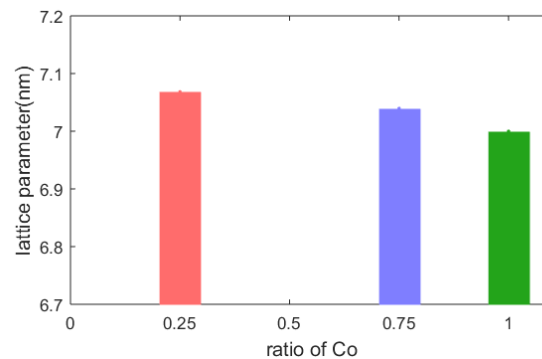


Figure 2 | XRD peak location 비교를 통해 계산한 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25, x=0.75, x=1$)의 lattice parameter 비교. Bragg's law를 이용하여 면간 거리를 구하고 lattice parameter를 계산했다. Mn의 함량이 많을 수록, Co의 함량이 적을수록 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 크기가 커지는 경향을 보인다.

3.2 TEM Analysis of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자를 TEM으로 촬영한 이미지는 Figure 3a-c이다. CoFe_2O_4 ($x=1$)와 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 surface passivation이 잘 이루어져 나노 입자들이 명확하게 관찰된 반면에, $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)는 surface passivation이 잘 이루어지지 못하고 뭉쳐 나노 입자들이 명확하게 관찰되지 않아 주로 탄소 입자들만 관찰되었다. 나노 입자가 명확하게 관찰된 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)의 크기와 CoFe_2O_4 ($x=1$)의 크기를 비교해본 결과, $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)는 평균 6.6375nm(표준편차: 0.5713)의 크기를 가졌고, CoFe_2O_4 ($x=1$)는 평균 6.5718nm(표준편차: 1.4194)의 크기를 가졌다(Figure 4a).

또한, TEM의 diffraction 패턴을 보면 ring을 관찰할 수 있으며(Figure 3d-f), 각 ring은 XRD pattern에서 관찰한 피크와 같은 plane 정보를 준다. 다만, (311), (400), (440) plane에 해당하는 ring은 세 시료 모두에서 관찰되었지만 (220) plane 해당 ring은 관찰되지 않았고, (511) plane에 해당 ring은 $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)에서만 관찰되었다. ring pattern이 공통적으로 나타난 (311), (400), (440) plane의 ring 지름을 이용하여 나노 입자의 크기를 계산해보면, $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)는 약 7.0551nm, $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 약 6.9821nm, CoFe_2O_4 ($x=1$)는 약 6.7684nm의 입자 크기를 가지는 것으로 나온다(Figure 4b).

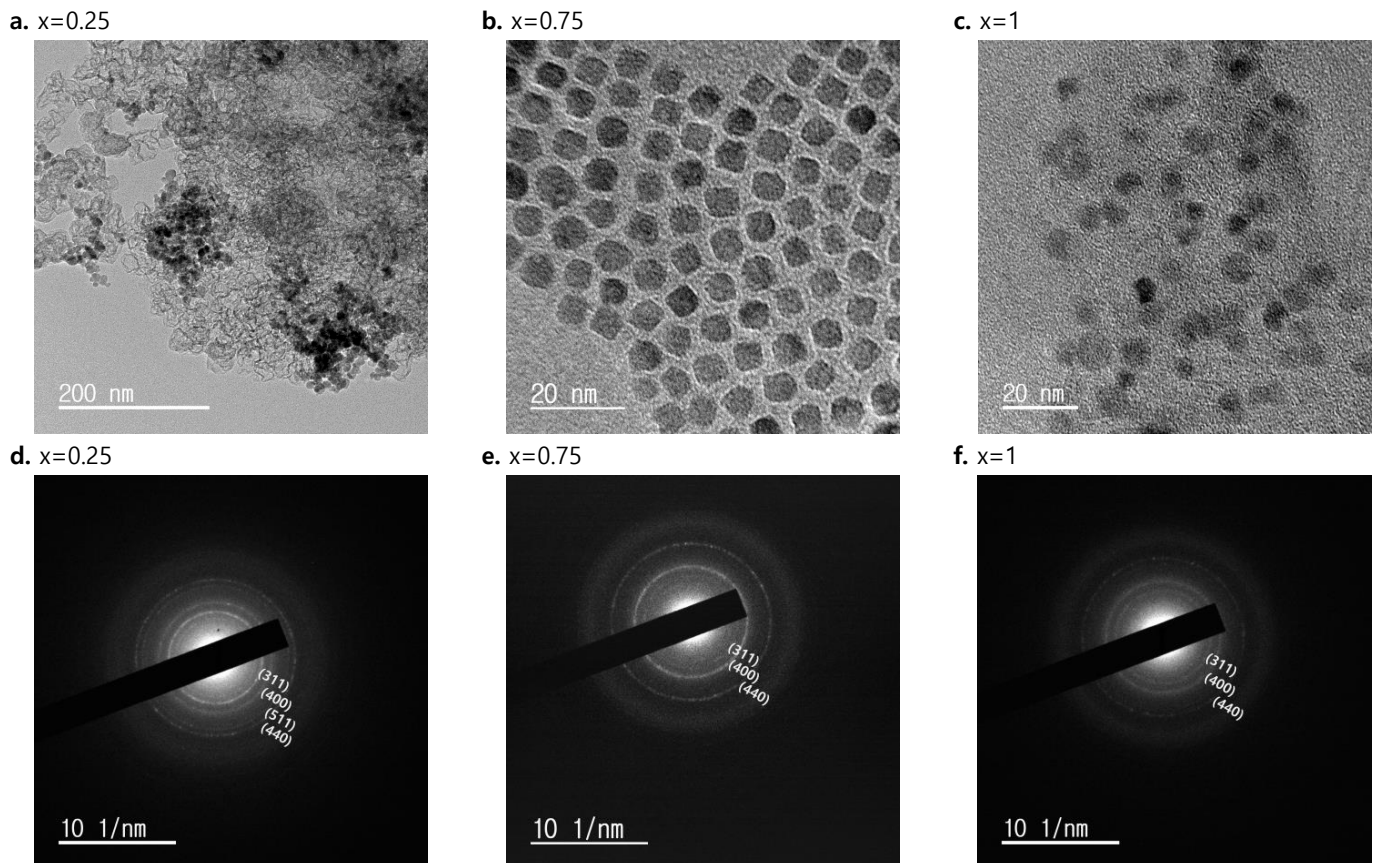


Figure 3 | TEM을 이용한 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 관찰(a. $x=0.25$, b. $x=0.75$, c. $x=1$). $x=0.75$ 와 1인 경우엔 나노 입자가 잘 보이지만, $x=0.25$ 일 때는 surface passivation이 잘 되지 못해 나노 입자가 잘 구분되지 않는다. 합성 과정에서 문제가 발생한 것으로 추정한다. 또한, TEM diffraction pattern analysis에서(d. $x=0.25$, e. $x=0.75$, f. $x=1$) ring pattern이 형성된 것을 볼 수 있다. 각 ring이 어떤 plane에 해당되는지 표시해 놓았다.

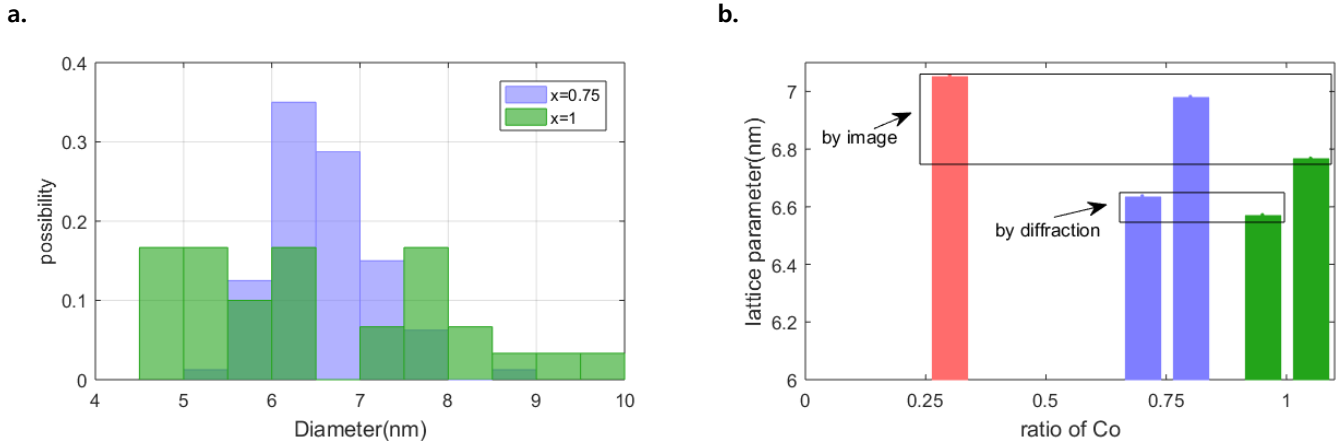


Figure 4 | a. $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 TEM 이미지 상에서 나노 입자들의 크기(diameter) 분포, $x=0.75$ 일 때의 평균은 6.6375nm (표준편차: 0.5713), $x=1$ 일 때의 평균은 6.5718nm(표준편차: 1.4194)이다. $x=0.25$ 인 경우는 나노 입자가 구분되지 않아 포함하지 않았다. **b.** TEM 이미지와 diffraction pattern의 ring을 이용하여 각각 구한 나노 입자의 크기. Mn의 함량이 많을 수록, Co의 함량이 적을수록 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 크기가 커진다.

3.3 Comparison of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ by Lattice Parameters Method (Vegard's law)

3.1과 3.2에서 XRD pattern의 피크 location, TEM 이미지상에서 입자 크기 직접 측정, TEM diffraction 패턴의 ring pattern 지름 등 총 세 가지 방법을 통해 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 lattice parameter 값을 얻었다. 이를 Lattice Parameters Method(Vegard's law)를 통해 분석한 결과는 Figure 5이다. 세 가지 방법 모두 Co의 함량이 많으면 작아지고, Mn의 함량이 많으면 커지는 경향을 보이는데, 이는 Mn의 atomic radii(140pm)가 Co의 atomic radii(135pm)보다 크다는 사실을 잘 반영한다. 다만, 값 산출 방법에 따라 데이터들의 분포 차이가 존재했고, 기울기의 크기도 다르다는 점에서 실험상의 오차가 존재하였다. TEM의 이미지 상에서 입자 크기를 측정하는 과정이나 TEM diffraction 패턴에서 ring의 반지름을 측정하는 과정이 모두 수작업으로 이루어졌기 때문에 오차가 발생하였다고 추정된다. 그에 비해 XRD를 통해 얻은 값은 수작업을 수반하지 않고 데이터를 바로 이용하여 계산하였기 때문에 가장 신뢰도가 높다고 판단한다. 특히 세 가지 방법 모두 기울기 값이 Mn과 Co의 atomic radii 차이에 의해 예상되는 값보다는 크게 형성되기는 하였으나, XRD를 이용했을 때의 기울기가 다른 방법에 비해 가장 작으며 예상과 가장 근접하다(Figure 5). 마지막으로, 앞선 XRD의 결과에서 Jahn Teller effect로 distortion의 발생 가능성을 언급하기는 하였으나 그 효과는 크지 않아 아예 다른 crystal structure를 형성할 정도는 되지 않는 것으로 보인다. 따라서, 본 연구에 사용된 시료들이 전체적으로 cubic spinel crystal structure를 균일하게 잘 유지한 것을 확인할 수 있었다.

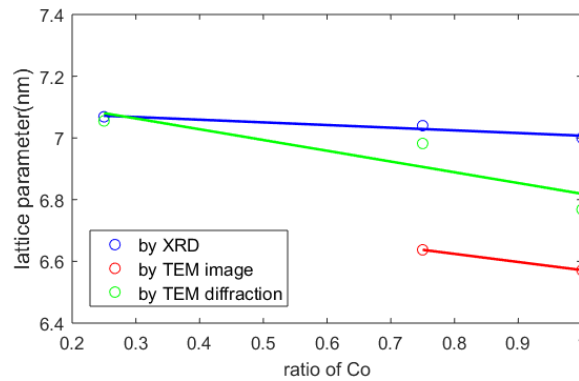


Figure 5 | Lattice Parameter Method(Vegard's law)를 이용하여 Co의 함량(x)이 변함에 따라 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 lattice parameter는 어떻게 변하는지 분석하였다. XRD를 이용한 경우의 기울기는 0.0864, TEM 이미지를 통해 측정한 경우의 기울기는 0.2628, TEM diffraction pattern을 이용한 경우의 기울기는 0.3485 이다.

4. CONCLUSIONS

본 연구는 XRD와 TEM을 이용하여 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25, 0.75, 1$) 나노 입자를 분석하였다. XRD pattern의 피크가 각각 어떤 plane을 나타내는지 비교하였고, 그 결과 3 시료 모두 전형적인 cubic spinel structure가 갖는 피크를 형성하는 것을 확인하였다. Co의 함량(x)이 감소하고 Mn의 함량($1-x$)가 증가함에 따라 피크가 형성되는 θ 가 작아지는 경향이 있었는데, 이에 따라 lattice parameter가 커졌다는 것을 알 수 있었다. 한편, (511) 피크만 유독 위의 경향과 다르게 θ 가 커지는 경향을 보였는데, 그 정도가 크지는 않지만 high spin $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$ 이 Jahn Teller effect를 일으켜 distortion을 발생시켰을 가능성을 볼 수 있었다.

또한, TEM 이미지 상에서 $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$)는 다른 시료와 다르게 surface passivation이 잘 이루어지지 않아 나노 입자들이 뭉쳐있었고 합성과정의 최적화가 필요함을 볼 수 있었다. 나노 입자들이 잘 관찰된 CoFe_2O_4 ($x=1$)와 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$)는 이미지 상에서 입자들의 크기를 직접 측정하여 통계처리를 할 수 있었고 XRD에서와 마찬가지로 Mn의 함량이 클수록 lattice parameter가 큰 결과가 나왔다. TEM diffraction pattern 분석도 진행하였고, 관찰되는 ring pattern이 전형적인 cubic spinel structure의 plane을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 lattice parameter를 다시 한번 계산해보았고, Mn의 함량이 클수록 lattice parameter가 커지는 동일한 결과가 나왔다.

마지막으로, 세 가지 방법으로 측정한 lattice parameter들이 Vegard's law를 만족하는지 확인하였는데, 측정 방법에 따라 차이가 있었고, 그 중에서 XRD pattern을 통해 계산한 값이 수작업을 수반하지 않아 가장 신뢰도가 높다고 판단한다.

ACKNOWLEDGEMENTS

연구에 사용된 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자 시료는 서울대학교 공과대학 화학생물공학부 Nanomaterials Laboratory의 현택환 교수님과 김지현 박사님이 제공해 주셨다.

REFERENCES

- Chandrasekhar, K., Wu, H., Huang, C., Yang, H. (2016). Effects of Jahn–Teller distortion on the skyrmion stability of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{OSeO}_3$. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(23), 527
- Cheng, F., Shen, J., Peng, B., Pan, Y., Tao, Z., Chen, J. (2011). Rapid room–temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 3, 79–84.
- Kim, J., Ko, W., Yoo, J., Paidi, V., Jang, H., Shepit, M., Lee, J., Chang, H., Lee, H., Jo, J., Kim, B., Cho, S., Lierop, J., Kim, D., Lee, K., Back, S., Sung, Y., Hyeon, T. (2021). Structural Insights into Multi–Metal Spinel Oxide Nanoparticles for Boosting Oxygen Reduction Electrocatalysis. *Advanced Functional Material*, 210768.
- Li, C., Han, X., Cheng, F., Hu, Y., Chen, C., Cen, J. (2015). Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. *Nature Communication*, 6, 7345.
- Weller M., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F. (2018). *Inorganic Chemistry*. NY: Oxford. 546
- Xiao, Z., Xia, F., Xu, L., Wang, X., Meng, J., Wang, H., Zhang, X., Geng, L., Wu, J., Mai, L. (2021). Suppressing the Jahn–Teller Effect in Mn–Based Layered Oxide Cathode toward Long–Life Potassium–Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2108244

SUPPLEMENTARY FIGURES



Figure S1 | 시료 준비 과정. a. carbon이 섞인 파우더 형태의 $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2번 시료, $x=0.25$)와 CoFe_2O_4 (3번 시료, $x=1$). b. chloroform에 용해되어 있는 $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1번 시료, $x=0.75$)는 XRD에 바로 사용하기에 부적절하여 석션을 이용하여 기화시켰다. c. 농도를 희석시켜 완성한 TEM 시료

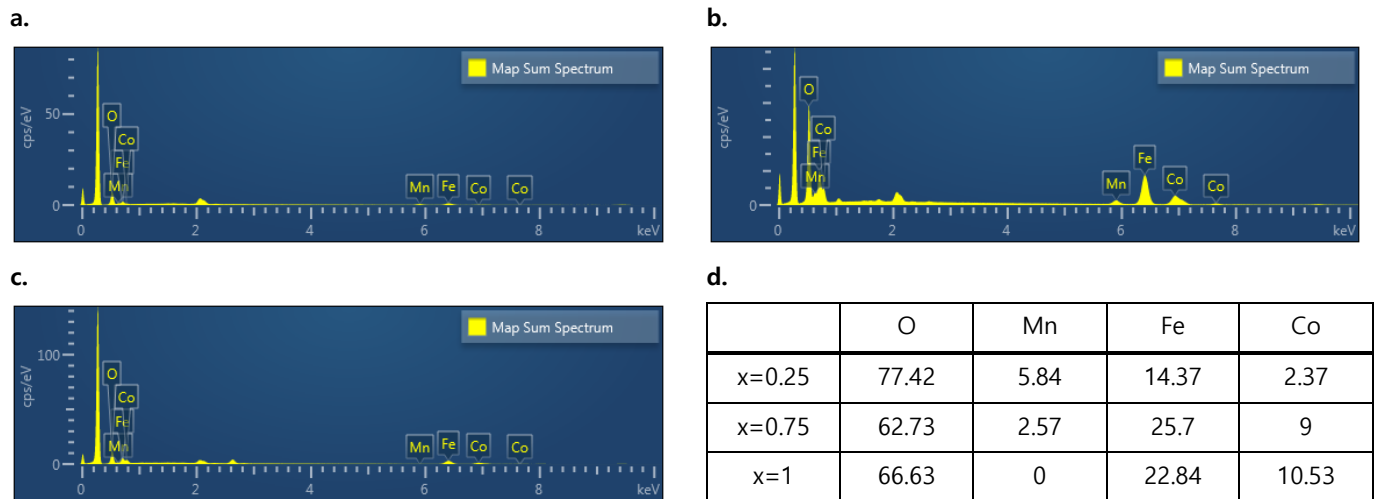


Figure S2 | SEM-EDS 분석 결과. a. $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.25$). b. $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.75$). c. CoFe_2O_4 ($x=1$). d. 각 시료 별 atomic rate(%).