

酸素 缺陷 Magnetite를 利用한 二酸化炭素의 分解

김승호 · 박영구* · 이승훈**

삼척산업대학교 환경공학과, *서울시 상수도사업본부 선유정수사업소

**홍익대학교대학원 화학공학과

The Decomposition of Carbon-dioxide Using the Oxygen Deficient Magnetite

Seung Ho Kim, Young Goo Park* and Seung Hoon Lee*

Department of Environmental Engineering, Sam-Chuk National University

*Sun-Yu Office of Water Plant, Office of Waterworks Seoul Metropolitan Government

**Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University Graduate School

ABSTRACT

The optimum conditions was synthesized for the formation of Magnetite (Fe_3O_4) by air bubbling with the suspensions obtained by mixing Ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) and Sodium Hydroxide (NaOH) solution in various values equivalent ratio ($R=2NaOH/FeSO_4$) were studied. The changes of the structure were measured with XRD, SEM and BET. Equivalent ratio $R:0.65$ was synthesized Goethite ($\alpha-FeOOH$), which becomes Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) by dehydration, reduction and oxidation process. At the equivalent ratio over 1 ($R>1$), Magnetite (Fe_3O_4) was synthesized directly.

The oxygen-deficient Magnetite ($Fe_3O_{4.6}$), which is obtained by flowing H_2 gas(100 ml/min) through the synthesis Magnetite at $350^\circ C$ for 4 hr. By using it, was researched the decomposition reaction of CO_2 . CO_2 was decomposed nearly 100% in 45 minutes by the oxygen-deficient Magnetite.

Keywords : Carbon-dioxide, oxigen deficient magnetite, ferrous sulfate, sodium hydroxide, equivalent ratio

I. 서 론

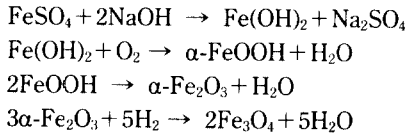
산업의 발달로 우리생활은 매우 편리해지고 있으나 반대로 근로현장의 환경 오염은 날로 심각한 수준에 도달하고 있다. 특히 에너지로서 석탄, 석유 및 가스 등은 연소 후 이산화탄소(CO_2)가 발생되며 이것이 대기중에 배출되어 이산화탄소의 농도가 증가하면 생태계에 큰 영향을 미친다. 이산화탄소는 정상적인 대기에 약 320 ppm 정도 존재하지만 이산화탄소 농도가 2배로 증가되면 평균기온이 $3.6^\circ C$ 정도 상승한다.¹⁾ 특히 이산화탄소는 지표에서 대기로 발사되는 에너지가 발사되지 못하도록 층을 형성하기 때문에 소위 온실효과(greenhouse effect)가 나타나게 된다. 이러한 현상은 대기의 기온을 상승하게 하며 기후 및 강우량의 변화, 생태계의 구조변화

등을 일으켜 인간과 생물의 환경, 농업, 어업 등에 악영향을 미치는 사태가 염려된다. 지금까지의 이산화탄소를 제거하는 화학적방법은 탄산나트륨 또는 에탄올아민으로 회수하는 방법이 알려져 있으나 이것은 시설비, 운전비가 많이 들어 경제적 가치를 갖지 못하기 때문에 산화철(Fe_3O_4) 촉매를 이용하여 이산화탄소를 분해코자 하였다. 산화철은 산화제1철(FeO), 사삼산화철(Fe_3O_4) 및 산화제2철(Fe_2O_3)이 있다.

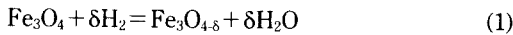
화학적으로 안정하고 전자재료로서 중요한 것은 Fe_3O_4 와 Fe_2O_3 이다. Fe_3O_4 는 spinel형 결정구조를 갖고 있으며, Fe_2O_3 는 corundum형 결정구조를 갖는 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 spinel형 결정구조를 갖는 $\gamma-Fe_2O_3$ 로 나누어지며 이들 모두가 전기적 특성이 다르다.^{2,4)} Fe_3O_4 의 결정구조는 산소 사면체의 중심(A위치)에

Fe³⁺가 위치하고 산소 팔면체 중심(B위치)에는 Fe²⁺와 Fe³⁺가 공존하는 형태로서 Fe³⁺(Fe²⁺, Fe³⁺) O₄와 같은 이온 분포를 갖고 있다. B위치에 있는 Fe²⁺와 Fe³⁺ 사이에는 항상 Fe²⁺ = Fe³⁺ + e⁻와 같은 전자 교환이 일어난다.⁵⁾ γ-Fe₂O₃는 Fe₃O₄와 결정구조 뿐만 아니라 여러가지 물성도 유사하여 이들 사이에는 연속 고용체가 형성하기도 한다.

Fe₃O₄ 제조는 FeSO₄·7H₂O와 NaOH로 출발하여 합성할 수 있으며 이러한 Fe₃O₄의 제조 과정을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



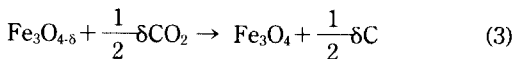
또한 Fe₃O₄는 NaOH의 양에 따라 산화 및 환원과정을 거치지 않고도 직접 Fe₃O₄를 합성할 수 있다. 이렇게 직접 합성법으로 합성된 Fe₃O₄는 산화하면 Fe_{3.8}O₄로, 환원하면 Fe_{3.0}O₄로써 표현할 수 있다. 따라서 Fe₃O₄는 수소로 환원하면 다음과 같은 반응식으로 산소결함 형태인 Fe₃O_{4.8}가 된다



또한 이 Fe₃O_{4.8}에서의 CO₂는 다음과 같이 된다.⁶⁾



식(1)과 식(2)로부터 산소결함 Fe₃O_{4.8}에서 CO₂의 분해는 다음식으로 나타낼 수 있다.



Fe₃O_{4.8}을 이용한 CO₂ 분해는 Fe₃O₄의 입자의 크기, 형태 및 입자내의 기공 등은 Fe₃O₄가 CO₂를 분해하는데 큰 영향을 미칠 것으로 기대된다. 특히 Fe₃O_{4.8}가 다공성이면 CO₂ 분해가 클 것으로 기대된다.

II. 실험 방법 및 장치

1. 시료의 합성

Fig. 1는 Fe₃O₄의 합성 flow chart이며, 제조에 사용한 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다. Fe₃O₄의 합성은 황산제1철(FeSO₄·7H₂O, Yacuri pure chemical)을 충분히 용존산소를 추출시킨 상온의 증류수에 용해시킨 다음, 수산화나트륨(NaOH, Yacuri pure chemical) 용액을 첨가하여 생성된 침전물은

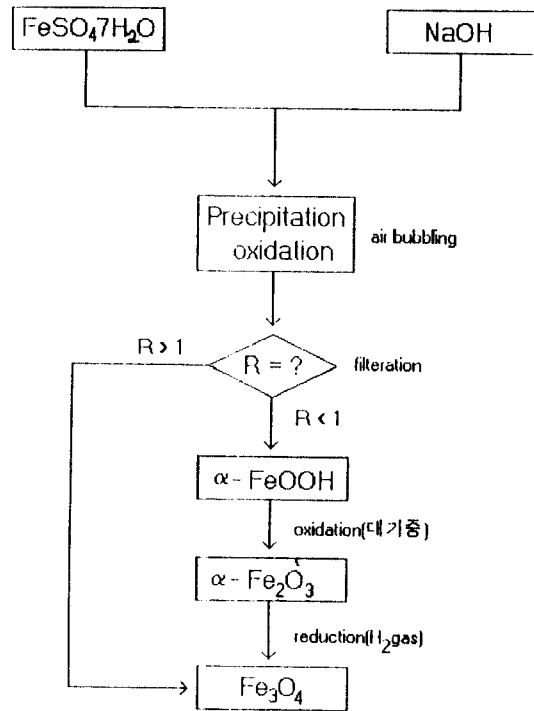
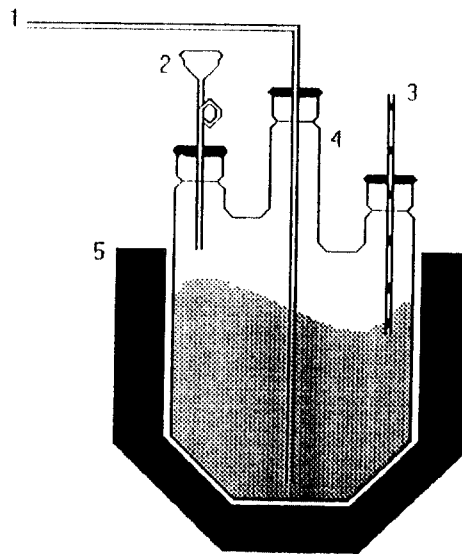


Fig. 1. Flow chart for synthesis of Fe₃O₄.

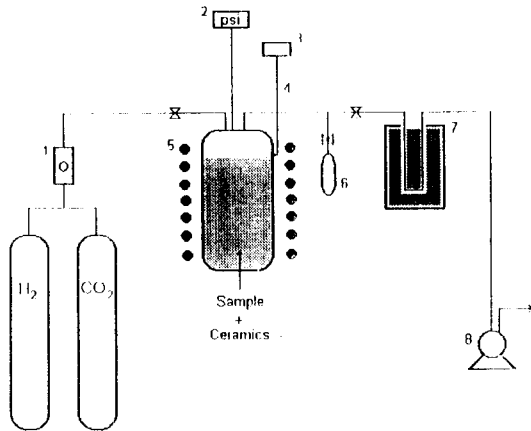


1. Air inlet 2. Air outlet 3. Thermometer
4. Reaction cell 5. Water bath

Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus for Fe₃O₄ synthesis.

Table 1. Optimum condition for Fe₃O₄ synthesis

Sample No	Equivalent ratio(R)	Reaction temp.(°C)	Reaction time(hr)
1	0.65	40	20
2	1.00	40	20
3	1.25	40	20
4	1.50	40	20



1. Flow meter
2. Pressure gauge
3. Temperature controller
4. Thermocouple
5. Electric furnace
6. Sampling bulb
7. Water trap
8. Vacuum pump

Fig. 3. Reaction apparatus used for the preparation of Fe₃O_{4.8}.

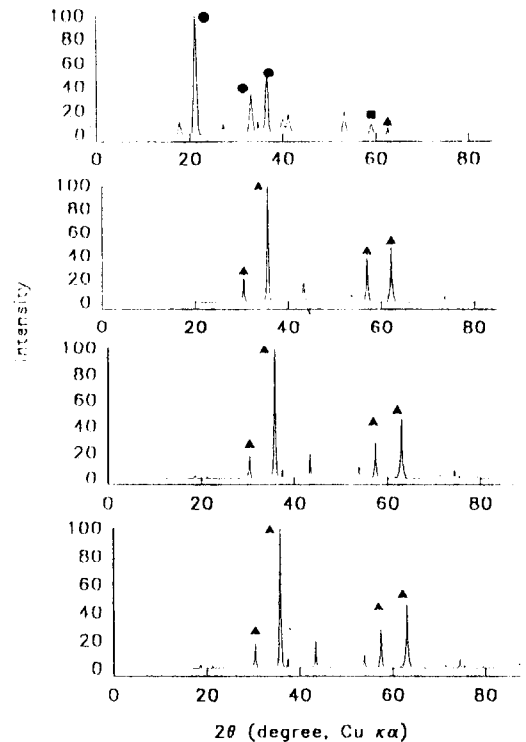
Fig. 2와 같은 장치에 담아 air pump를 사용하여 air bubbling (2,000 cc/min)으로 산화시켰다.

Table 1과 같이 당량비(equivalent ratio R=2 NaOH/FeSO₄)의 변화를 주어 생성된 산화물은 상온의 증류수로 충분히 세척하면서 여과하였다. 이것을 진공 건조기에서 50°C, 10 hr로 탈수시킨 후 마노막자 사발(agate mortar)을 이용하여 300 mesh 로 분쇄하여 데시케이터 속에 보관하였다.

2. 시료의 분석

Table 1에서 합성된 시료가 목적하는 결정구조를 갖는지의 여부를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석(XRD)으로 관찰하였다. 또한 합성된 시료의 미세구조 형태와 이산화탄소의 분해관계를 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

열화학적 성질에 따라 합성된 재료의 특성을 분

**Fig. 4.** X-ray diffraction pattern of samples prepared by different equivalent ratios.

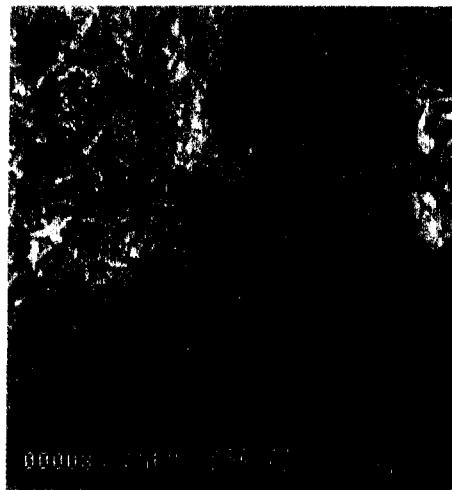
석하기 위하여 공기 분위기에서 승온속도 10°C/min으로 시차열분석(DTA)으로 측정하였다. 한편 당량비의 변화에 따른 비표면적 변화와 이산화탄소의 분해관계를 분석하기 위하여 BET법으로 비표면적을 측정하였다.

3. 이산화탄소의 분해

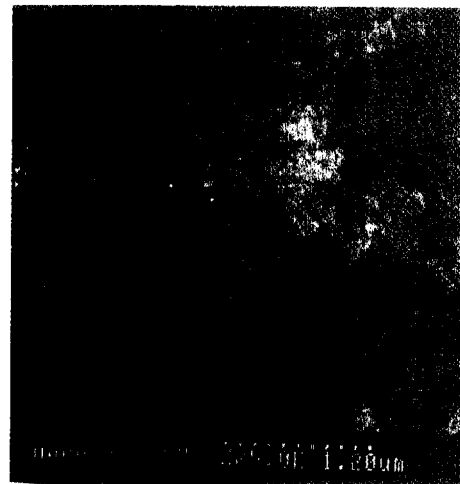
이산화탄소의 분해 장치는 Fig. 3에 나타났다. Table 1에 의하여 합성된 Fe₃O₄ 분말 6~7 g을 10~24 mesh 크기의 내화물과 함께 반응기에 넣고, 350°C 수소(H₂) 가스를 100 ml/min로 4시간 동안 통해 산소 결함 Fe₃O_{4.8}를 만들었다. 이 때 수소가스를 이산화탄소로 바꾸어 2분간 통과하여 반응기를 이산화탄소로 완전히 치환하고 반응기의 압력을 14.7 psi로 유지한 후 입구와 출구의 밸브를 막고 이산화탄소의 분해 반응을 실시하였다. 분해 반응이 진행되면서 압력계로 반응기내의 압력 변화를 측정하였다.

Table 2. Various iron compound, obtained from aqueous solution and their colors and crystal structures⁷⁾

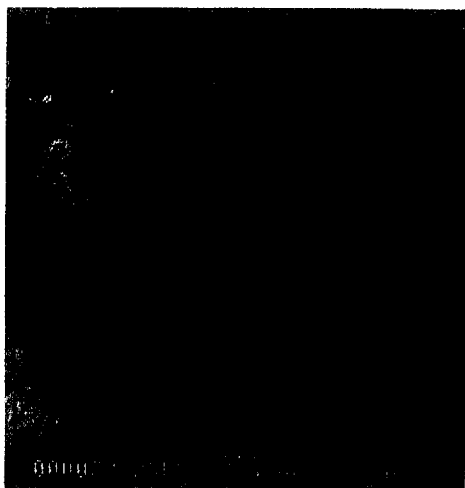
Iron Compound	Mineral name	Color	Lattice constant(Å)		
			a	b	c
Fe(OH) ₂	Ferrous hydroxid	White	Hexagonal	3.262	4.569
Fe ₃ O ₄	Magnetite	Black	Cubic	8.396	
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemite	Brownish red	Cubic	8.338	
α-Fe ₂ O ₃	Hematite	Dark red	Hexagonal	5.035	13.75
α-FeOOH	Goethite	Yellowish brown	Orthorhombic	4.587	9.937 3.015



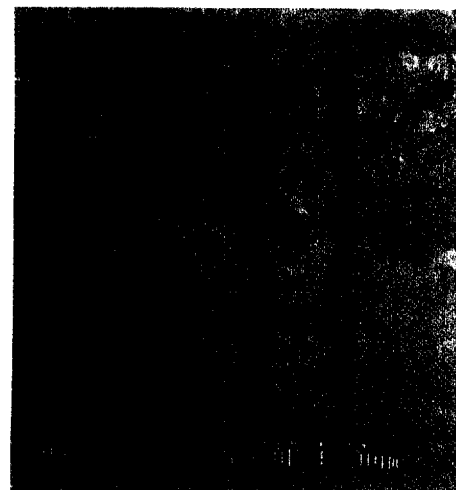
R : 0.65



R : 1.00



R : 1.25



R : 1.50

Fig. 5. Scanning electron micrographs of each sample prepared by different equivalent ratios.

III. 결과 및 고찰

1. 합성 시료의 결정구조 분석

Table 1과 같은 합성 조건에 따라 만들어진 시료 결정에 대한 X-선 회절도 (X-Ray diffraction pattern)를 Fig. 4에 나타내었다.

당량비에 따라 그 결정 구조가 다르게 나타났다. 당량비가 0.65일 때는 약간의 γ -FeOOH가 보였지만 대부분 α -FeOOH의 결정 구조를 가지고 있었으며, 당량비가 1.00이상일 때는 대부분 Fe_3O_4 의 결정 구조를 보였다. 산화철은 합성조건에 따라 화학적 조성과 결정 구조가 다른 물질이 생성되며, 이 생성물의 종류와 색상, 결정 구조는 Table 2에 표시하였다.

합성된 시료는 Table 2를 참고하여 색상으로 당량값을 추정하면, 당량비가 1.00 이상일 때는 흑색을 띠고 있었으며, 당량비가 0.65일 때는 노란 색을 띠고 있었다.

합성 시료의 XRD 분석과 Table 2를 통하여 Fe_3O_4 의 합성에 따른 최적 당량비는 1.00 이상인 것을 알았고 이것은 *kiyama*⁸⁾의 보고와 일치하고 있다.

2. 미세구조 관찰

Fig. 5는 Table 1에 의하여 합성된 시료의 미세구조의 관찰을 나타낸 것이다. 당량비의 변화에 따라 입자의 형태는 확연히 다르게 나타났다. 당량비가 0.65인 시료의 입자모양은 침상형태를 보이고 있으

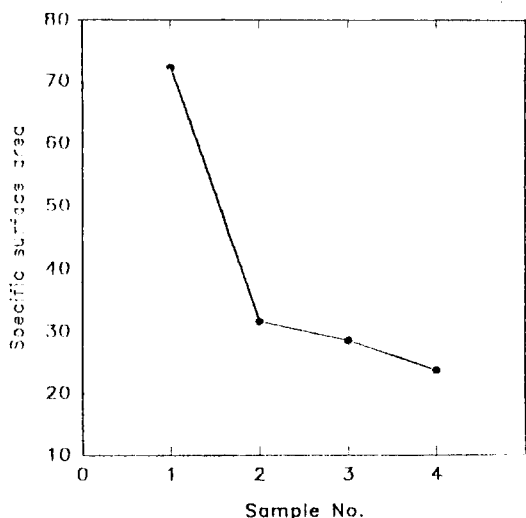


Fig. 6. Specific surface area of sample powder prepared by different equivalent ratios.

나, 당량비가 1.00 이상인 입자모양은 구상형태를 보이고 있다. 당량비가 0.65일 때는 침상형으로서 입자와 입자 사이의 공간이 잘 발달되어서 CO_2 의 분해 효율이 클 것으로 추정되지만 결정구조가 Fe_3O_4 와는 다른 α -FeOOH로서 큰 의미가 없다. 그러나 당량비가 1.00 이상인 시료는 구상형이지만 이것들 중에서 비표면적이 큰 시료를 선택하여야 이산화탄소의 분해 효율이 좋을 것으로 판단된다.

3. 비표면적 분석

Fig. 6은 Table 1에서 합성된 시료의 비표면적(m^2/g)을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 당량비가 0.65인 시료는 침상형 입자로서 비표면적이 크지만, 당량비가 1.00 이상인 시료는 구상형 입자로서 비표면적이 작다. 당량비가 0.65인 시료의 비표면적은 $72.5(\text{m}^2/\text{g})$ 로서 당량비가 1.50인 시료의 비표면적 $24.1(\text{m}^2/\text{g})$ 에 비해 약 3배가 크다. 그러나 당량비가 0.65인 시료와 당량비가 1.00 이상인 시료와의 결정구조가 다르기 때문에 상호간의 비교는 무의미하다. 따라서 결정구조가 Fe_3O_4 인 시료 중에서 당량비가 1.00인 시료가 비표면적이 가장 크기 때문에 이 시료가 이산화탄소의 분해 효율이 클 것으로 판단된다. 따라서 Table 1에 의하여 합성되는 산소 결함 Fe_3O_4 은 당량비가 1.00인 시료가 이산화탄소의 분해에 가장 적합하다고 판단된다.

4. 이산화탄소의 분해 효율 분석

산소 결함 $\text{Fe}_3\text{O}_{4.5}$ 는 식(1)에서 나타낸 Fe_3O_4 가 수소로 환원할 때 Fig. 3의 water trap에서 발생된 물 방울로 그 반응을 확인하였다.

이 산소 결함 $\text{Fe}_3\text{O}_{4.5}$ 는 350°C 에서 이산화탄소와 반응시키면 이산화탄소의 탄소(C)가 분해되어 $\text{Fe}_3\text{O}_{4.5}$ 의 표면 위에 탄소가 석출됨을 알 수 있었다. 또한 이산화탄소의 분해로 반응기 내의 압력이 감

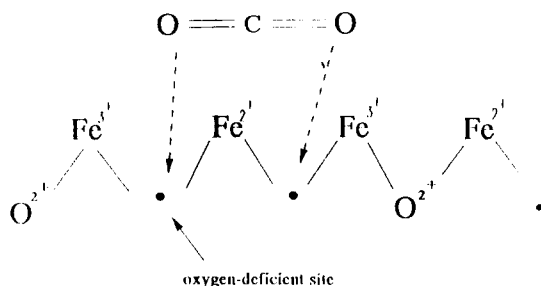


Fig. 7. Schematic of the interaction between the CO_2 molecule and the adsorption site of $\text{Fe}_3\text{O}_{4.5}$.⁹⁾

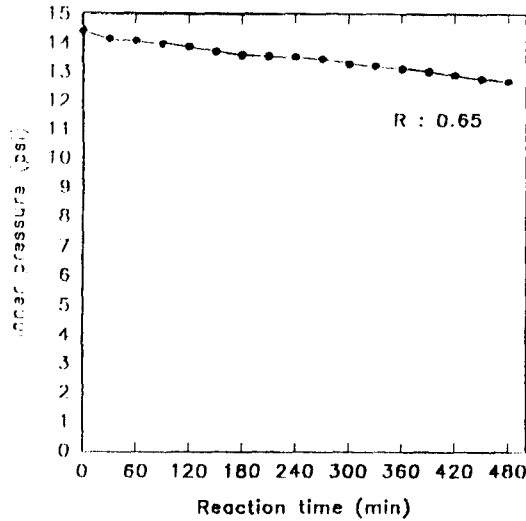


Fig. 8. The decrease inner pressure as a function of reaction time for the reaction between CO₂ and equivalent ratios(R : 0.65).

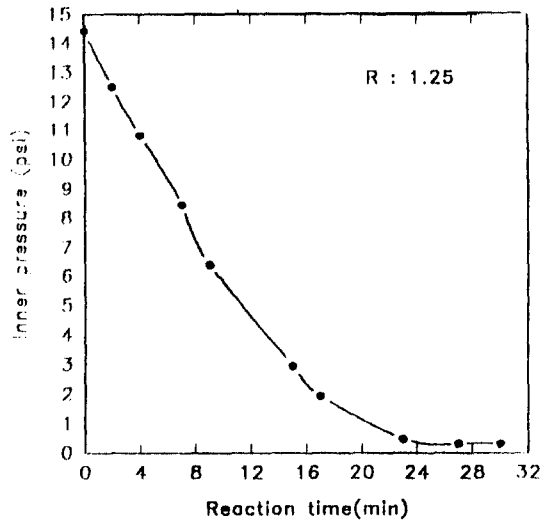


Fig. 10. The decrease inner pressure as a function of reaction time for the reaction between CO₂ and equivalent ratios(R : 1.25).

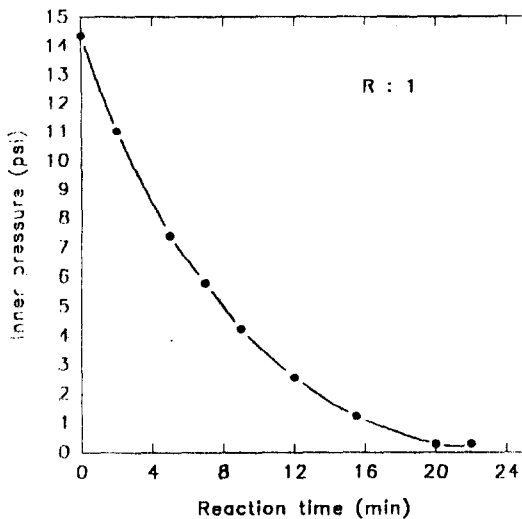


Fig. 9. The decrease inner pressure as a function of reaction time for the reaction between CO₂ and equivalent ratios(R : 1.00).

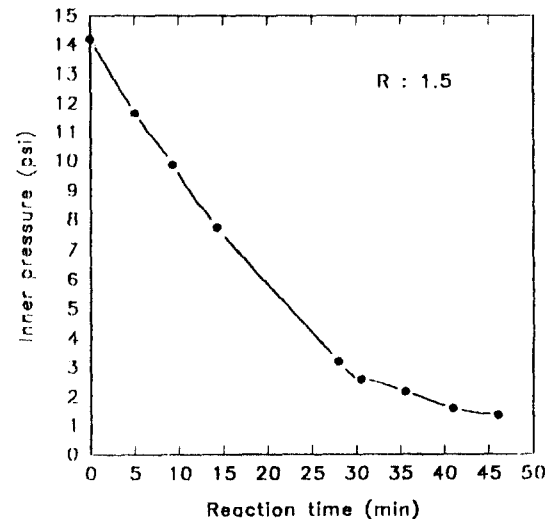


Fig. 11. The decrease inner pressure as a function of reaction time for the reaction between CO₂ and equivalent ratios(R : 1.50).

소하였다. 이 압력의 감소는 식(2)에서 나타낸 이산화탄소 중의 산소가 산소 결함 Fe₃O_{4.8}의 빈(vacant) 산소 자리에 들어갔기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 식(3)의 산소 결함 Fe₃O_{4.8} 표면에 이산화탄소가 달라붙어 탄소 원자와 두 산소 이온의 분해 관계를 보여주고 있다.

Fig. 8은 당량비가 0.65인 시료의 반응시간에 따른

압력 변화를 나타낸 것이다. 이 시료는 8시간이 지나도 압력의 변화가 거의 나타나지 않아서 이산화탄소의 분해 반응은 일어나지 않는다. 이것은 XRD로 확인하였듯이 합성 시료 물질이 α-FeOOH이기 때문으로 생각된다.

Fig. 9~11는 Fe₃O₄로 확인된 당량비 1.00 이상인 시료의 반응시간에 따른 압력 변화를 나타낸 것이다.

당량비가 1.00인 시료는 이산화탄소를 반응기에 채워 14.7 psi를 유지한 후 반응시간 22분만에 거의 진공상태로 되어 반응시간 22분만에 이산화탄소의 분해반응이 일어났다. 당량비가 1.25인 시료는 반응시간이 30분, 당량비가 1.50인 시료는 반응시간이 45분 만에 완료되었다. 또한 당량비가 1.00 이상 시료를 반응이 완결된 후 반응기 내의 발생가스를 Fig. 3의 시료 채취지점에서 microsyringe로 채취하여 Gas Chromatography로 분석하였더니 메탄(CH₄)가스가 검출되었다. 따라서 당량비가 1.00인 시료는 당량비가 1.25인 시료와 1.50인 시료보다 반응시간이 빠른 것은 Fig. 6에서와 같이 비표면적의 차이 때문인 것으로 판단된다. 또한 Gas Chromatography로 분석한 메탄(CH₄)화 결과는 다음 호에 게재코자 한다.

IV. 결 론

황산제1철과 수산화나트륨으로부터 각각의 당량비(R=2NaOH/FeSO₄)로 합성하였고 10시간 동안 건조하여 Fe₃O₄의 최적 합성 조건을 얻었다. 이 Fe₃O₄를 수소 분위기에서 환원시켜 산소 결합 Fe₃O_{4.8}를 얻었다. 이 산소 결합 Fe₃O_{4.8}를 이용하여 이산화탄소를 분해시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 당량비가 0.65일 때는 α-FeOOH의 침상형 입자였으며, 당량비가 1.00 이상에서는 Fe₃O₄의 구상형 입장였다.
2. 당량비가 1.00 이상일 때 Fe₃O₄의 구상형 입자의 비표면적은 당량비가 1.00일 때 가장 큰 것으로 나타났다.

3. 반응시간별 압력변화에 따른 이산화탄소 분해 반응속도는 당량비 1.00일 때가 가장 효과적이다.
4. 이산화탄소 분해는 Fe₃O₄의 비표면적이 클수록 효과적이다.

參考文獻

- 1) 徐光錫, 李盛鎬: 大氣汚染防止技術, 同和技術 p. 31, 1993.
- 2) 田部浩三, 清山哲朗, 籍木和雄: 金屬酸化物과 複合酸化物, 講談社 p. 247, 1978.
- 3) 清水惠己: エレクトロニクスセラミクス5月號, p. 11, 1973.
- 4) 清山哲朗: 金屬酸化物과 그의 觸媒作用, 講談社, p. 40, 1978.
- 5) E. J. Verway: Electronic conductivity and transition point of magnetite(Fe₃O₄), Physica 8, p. 979, 1941.
- 6) 玉浦裕: 新物質 “酸素缺陷 Fe₃O₄” 機能材料, p. 45-47, 1990.
- 7) Y. K. Park: Studies on the Synthesis of Acicular γ-Fe₂O₃ and it's Gas Sensing Characteristics, M. S. thesis of Hong-Ik Univ.. 1993.
- 8) M. Kiyama: Condition for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspension, *Jpn. Bull. Chem. Soc.*, 47(7), 1616-1650, 1974.
- 9) Y. Tamura and K. Nishizawa: CO₂ decomposition into C and conversion into CH₄ using the H₂-reduced magnetite, *Energy Convers. Mgmt Vol. 33*, No. 5-8, pp. 573-577, 1992.