

스피넬상 마그네타이트의 수소환원에 의한 활성화

류대선 · 이동석 · 이풍헌* · 김순태**

홍익대학교 공과대학 화학공학과

*홍익대학교 과학기술대학 세라믹공학과

**홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과

(2000년 2월 27일 접수)

Activation of Spinel Phase Magnetite by Hydrogen Reduction

Dae-Sun Ryu, Dong-Suek Lee, Poong-Hun Lee* and Soon-Tae Kim**

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

*Dept. of Ceramic Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-701, Korea

**Dept. of Chemical System Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-701, Korea

(Received February 27, 2000)

초 록

이산화탄소(CO₂)분해를 위해 0.2 M-FeSO₄·7H₂O와 0.5 M-NaOH를 사용하여 공침법으로 magnetite를 합성하였다. 합성한 magnetite를 350°C에서 1시간, 1.5시간, 2시간 동안 수소(H₂)로 환원시켜 수소환원된 magnetite를 만들었다. 수소환원 시간에 따른 수소환원정도와 이산화탄소(CO₂)분해율에 대해 조사하였다. magnetite의 결정구조는 X-선 분말회절에 의해 스피넬 구조임을 확인하였으며 수소환원시킨 magnetite는 수소환원에 의한 새로운 상(α -Fe₂O₃, α -Fe)의 구조와 스피넬상의 구조가 동시에 나타났다. CO₂ 분해 후 수소환원에 의한 새로운 상(α -Fe₂O₃, α -Fe)이 사라지면서 초기 합성한 magnetite로 되는 것을 확인할 수 있었다. 비표면적은 46.69 m²/g이었다. 수소환원시간이 증가할수록 입자의 크기, 수소환원정도와 이산화탄소 분해율도 증가하였다.

ABSTRACT

To decompose carbon dioxide, magnetite was synthesized with 0.2 M-FeSO₄·7H₂O and 0.5 M-NaOH by coprecipitation. The deoxidized magnetite was prepared from the magnetite by hydrogen reduction for 1, 1.5, 2 hr. The degree of hydrogen reduction and the decomposition rate of carbon dioxide were investigated with hydrogen reduction time. The crystal structure of the magnetite was identified spinel structure by the X-ray powder diffractions. After magnetite was reduced by hydrogen, magnetite reduced by hydrogen become new phases(α -Fe₂O₃, α -Fe) and spinel type simultaneously. After decomposing of carbon dioxide at 350°C, new phases(α -Fe₂O₃, α -Fe) were removed and the spinel type only existed. The specific surface area of the synthesized magnetite was 46.69 m²/g. With the increase of the hydrogen reduction time, the grain size, the hydrogen reduction degree and the decomposition rate of carbon dioxide was increased.

Key words : Coprecipitation, Magnetite, Spinel, Hydrogen reduction, Carbon dioxide

1. 서 론

온난화에 영향을 미치는 가스는 이산화탄소, 메탄, 이산화질소, 푸른 4종류이다. 단위농도 증가가 기온상승에 미치는 영향력은, CO₂ 기준에 CH₄가 25배, N₂O가 250배, 푸른-11(CCl₃F)이 17500배, 푸른-12(CCl₂F₂)가 20000배로 추정되고 있다. 푸른은 온실효과가 크고 대기 중 농도상승속도도 빠르지만, 2000년까지는 폐기될 가능성이 높다. 온실효과가스 중에서 CO₂는 다른 가스에 비하여 그 농도가 대단히 높고, 또한 현재의 생활기반인 화석연료를 사용하는 한 대량 배출됨으로, 미래의 지구온난화에 있어서 제일 큰 문제이다. 온실효과가스의 지구온난화에 있어서, 그 기여도는, 지

구온난화를 일으키는 힘(방사강제력), 대기 중에서의 수명에 의하여 좌우되는데, 1980년대에 있어서 CO₂의 기여도는 약 55%로 추정되고 있다. 온난가스인 CO₂를 대상으로 한 연구는, 그 발생원에서의 효율적인 분리, 회수, 처분(고정), 재이용에 관한 것까지 폭넓게 행하여지고 있다. 구체적인 대응책으로서는 해중(海中)저장, 지중(地中)격리, 광합성에 의한 흡수(식목과 사막녹화 등), 해양흡수 및 에너지로서의 유효이용, 발전사이클의 연구 등이 추진되고 있다.^{1,2)}

이에 본 연구에서는 이산화탄소(CO₂)를 분해하기 위한 방법으로 magnetite의 특성, 수소환원시간에 의한 수소환원 정도(δ ; Fe₃O_{4,δ})와 이산화탄소의 분해율과의 관계를 조사하였다. 0.2 M의 황산 제1철(FeSO₄·7H₂O, Ducksan Co)에

0.5 M의 수산화나트륨(NaOH, Ducksan Co)를 혼합하여 Fe₃O₄를 합성하였다.³⁻⁵⁾ 합성한 magnetite(Fe₃O₄)와 Fe₃O_{4.8}의 결정구조 분석을 위해 X선 분말회절분석을 하였고, Fe₃O₄와 수소환원시간에 따른 Fe₃O_{4.8}의 미세구조의 관찰을 위해 주사전자현미경으로 관찰하였으며, Fe₃O₄와 Fe₃O_{4.8}의 열화학적 성질과 수소환원정도를 조사하였으며, Fe₃O₄와 Fe₃O_{4.8}의 비표면적 측정은 BET법에 의해 측정하였다. 합성된 촉매(Fe₃O₄)를 350°C 수소분위기에서 각각 1, 1.5, 2시간 동안 환원시켜 수소환원상태의 Fe₃O_{4.8}를 만든 후 Fe₃O_{4.8}를 열중량분석법에 의해 δ를 구하고, 350°C에서 수소환원 시간에 따른 δ 값과 이산화탄소(CO₂)의 분해^{7,8)}율을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. magnetite의 합성

촉매의 합성 시 사용한 시약은 황산 제1철(FeSO₄·7H₂O, Ducksan Co), 수산화나트륨(NaOH, Ducksan Co)으로 일급 시약을 사용하였다. 0.2 M-FeSO₄·7H₂O 수용액과 0.5 M-NaOH 수용액을 교반하여 50°C의 항온조에서 20시간 동안 공기유입하여 산화시켰다. 반응에 의한 침전물을 여과하고 상온의 2차 증류수와 아세톤으로 충분히 세척하여 100°C의 진공건조기에서 24시간 이상 건조하였다. 충분히 건조된 촉매는 100 mesh의 체가름한 후 100°C의 진공건조기에서 보관하였다.

2.2. 반응기 및 분석기기

온도조절이 가능한 원통형 전기로를 사용하였으며, 합성한 촉매의 수소환원반응과 이산화탄소의 분해반응을 위해 스테인레스강으로 제작한 내경이 1.36 cm이고, 길이가 7 cm인 반응기를 사용하였다. 수소와 이산화탄소의 순도는 99.999%인 것을 사용하였다. Fig. 1은 촉매의 수소환원 장치와 이산화탄소의 분해장치에 대한 조립모형도를 나타낸 그림이다. 합성한 촉매(magnetite), 수소환원된 촉매(F03), 이산화탄소 분해 후의 촉매(F03C)의 확인과 결정구조의 분석을 위해 X-선 분말회절장치(Monochromator CuKα radiation, 40 KV, 30 mA, 2θ: 10°~80°, MAC Science)를 사용하여 분석하였다. 합성한 촉매, 수소환원된 촉매의 미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C)으로 관찰하였다. 합성한 촉매, 수소환원된 촉매의 열화학적 성질과 수소환원정도(δ)를 조사하기 위해 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하였고, 온도범위는 50°C~1000°C로 측정하였다. 합성한 촉매, 수소환원된 촉매의 비표면적을 BET법(Micromeritics Co, ASAP-2000)으로 측정하였다.

2.3. magnetite의 수소환원

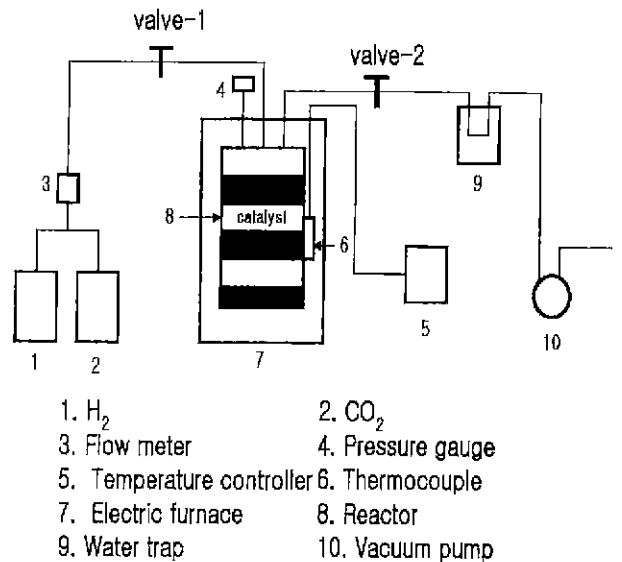


Fig. 1. The reaction apparatus used for the preparation of catalysts and for carbon dioxide decomposed reaction.

magnetite를 반응기에 넣은 후 Fig. 1에서 반응기의 valve-1, valve-2를 열어 수소를 100 cc/min의 유속으로 최적 반응온도인 350°C에서 각각 1시간, 1.5시간, 2시간동안 흘려서 합성한 촉매를 환원시켰다. 수소환원반응의 진행여부는 Fig. 1의 응축기(water trap)에 생기는 응축수의 유무로 확인하였다. 위와 같은 방법으로 수소환원된 magnetite(Fe₃O_{4.8})를 만들었다. 그 후 공기와의 접촉을 막기 위해 valve-1과 valve-2를 닫았다. Table 1은 수소환원 시간에 따른 촉매의 종류를 나타내었다.

2.4. 이산화탄소의 분해

이산화탄소의 분해율을 측정하기 위해 valve-1과 valve-2를 열어 진공펌프로 반응기 내의 입력을 1~2 psi로 해주어 수소환원 시 반응기 내에 남아있는 미 반응 수소를 제거한 후 valve-2를 닫고 CO₂를 20 psi로 채운 후 valve-1을 닫았다. 이산화탄소의 분해에 의한 더 이상의 압력변화가 없다고 판단될 때까지 반응기 내부의 압력강하를 1분 단위로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. magnetite의 결정구조

Fig. 2는 magnetite와 수소환원된 촉매(Fe₃O_{4.8}), CO₂ 분

Table 1. The Catalysts in Respect of Reduction Time by Hydrogen

Catalyst	Time of reduction by hydrogen(hr)
F01	1
F02	1.5
F03	2

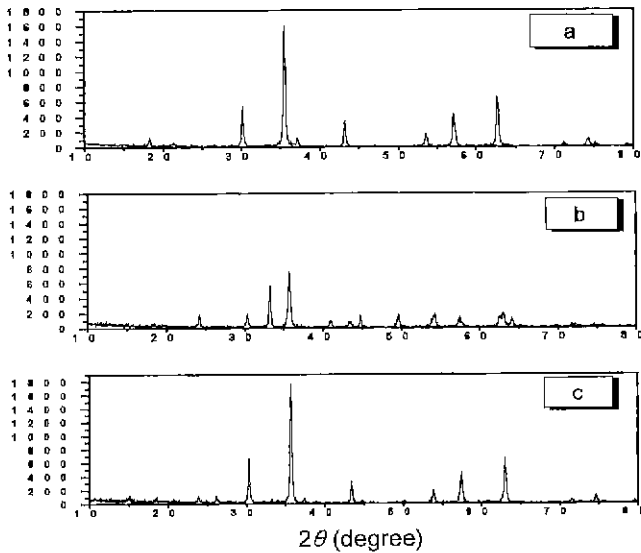


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of catalyst. (a) magnetite (b) F03 (c) F03C.

해 후의 촉매의 X선 회절 분석한 결과를 나타낸 그림이다. magnetite의 XRD분석결과 spinel structure의 magnetite였으며 주 peak의 실측치 $2\theta=35.4^\circ, 62.5^\circ, 30.1^\circ, 57.0^\circ$ 로 JCPDS (#11-0614)의 magnetite와 일치하였다. F03는 Fe_3O_4 를 $350^\circ C$ 에서 2시간동안 수소(H_2)환원시킨 촉매로서 XRD분석결과 magnetite의 주 peak가 존재하고, 수소와 촉매(mag-

netite)의 반응에 의한 새로운 상($\alpha-Fe_2O_3$ (#39-0238), $\alpha-Fe$ (#06-0696))이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소(H_2)와 촉매(magnetite)의 산소원자(O)와 반응하여 새로운 상($\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe$)이 생성되는 것으로 판단된다. $Fe_3O_4 \cdot xC(F03C)$ 는 2시간 동안 수소(H_2)로 환원시킨 촉매($Fe_3O_{4.8}$)를 $350^\circ C$ 의 온도로 반응기 내에서 CO_2 와 접촉시킨 후의 촉매이다. XRD분석결과 수소로 환원시킨 촉매에서 나타났던 새로운 상($\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe$)의 peak가 없어지는 것을 확인하였다. 식 (2)에서 보듯이 수소로 환원시킨 촉매에 CO_2 가 분해되어 산소결함구조인 $Fe_3O_{4.8}$ 에 산소가 흡착한 초기 합성 magnetite의 구조(spinel type)를 갖는다고 판단되어진다.

3.2. magnetite의 미세구조

Fig. 3은 magnetite와 수소환원시간을 달리한 촉매($Fe_3O_{4.8}$)에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co. S-2500C)으로 관찰한 미세구조를 나타낸 그림이다. magnetite는 일정한 크기의 각진모양이며, $Fe_3O_{4.8}$ (F01)는 일정한 크기를 가진 구상모양을 부분적으로 응집에 의한 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다. F02의 경우도 마찬가지로 입자의 응집현상에 의해 입자들이 커지는 것을 볼 수 있으며 F03는 응집에 의해 입자들이 성장하는 것을 확실하게 보여 주었다. 여기서 수소환원시간이 길어질수록 작은 입자들이 응집현상에 의해 커다란 입자로 되는 것을 확인할 수 있었다.

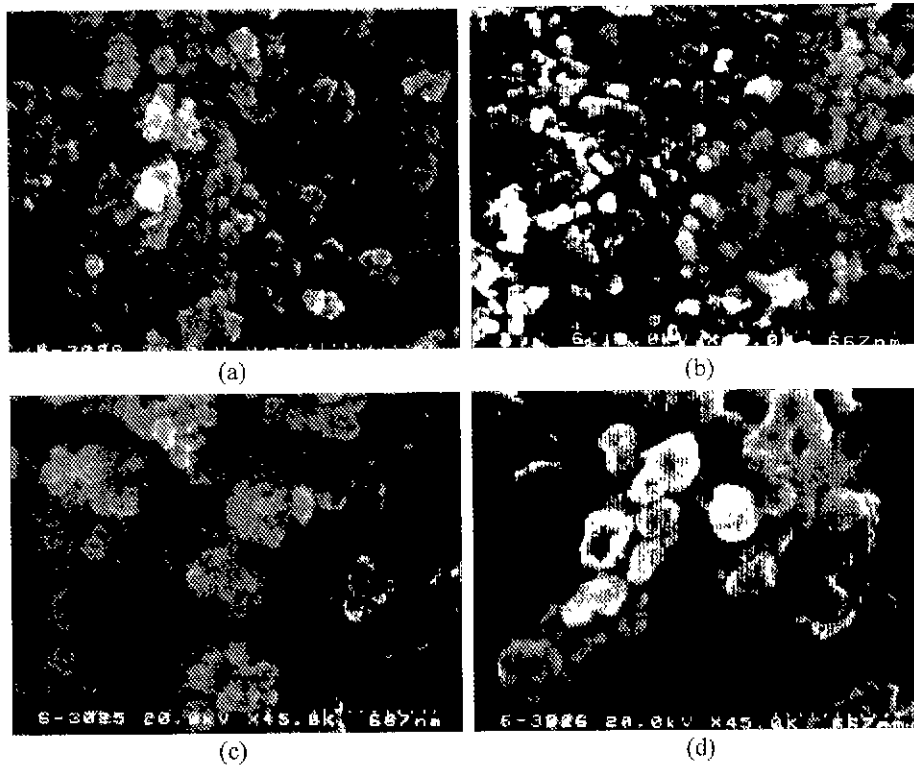


Fig. 3. SEM photographs of catalyst. (a) magnetite (b) F01 (c) F02 (d) F03.

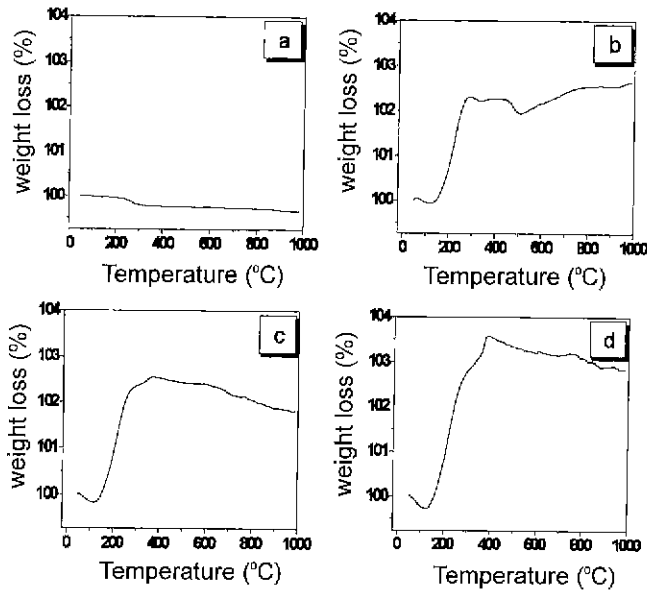


Fig. 4. The TGA curves of the catalyst. (a) magnetite (b) F01 (c) F02 (d) F03.

3.3. magnetite의 열역학적 성질 및 열중량 분석

Fig. 4는 magnetite와 수소환원시킨 촉매(Fe₃O_{4,δ})의 TGA 그림이다. magnetite는 상온에서 1000°C까지 무게변화가 없는 것을 확인하였다. 이는 이 온도범위에서 상변화가 없다는 것을 알 수 있었다. F01는 온도변화에 따른 무게변화가 없는 magnetite와 달리 수소환원시킨 촉매는 170°C 부근에서 무게가 큰 폭으로 증가하여 300°C 부근에서 최대값을 갖고 300°C에서 500°C까지 거의 일정한 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. F02는 160°C 부근에서 무게가 증가하여 370°C 부근에서 최대가 되는 것을 확인할 수 있다. 이는 수소환원온도 부근에서 산소의 흡착이 완료된다고 볼 수 있다. F03는 160°C 부근에서 무게가 증가하기 시작하여 수소환원 온도 부근인 380°C에서 최대로 무게가 증가하였다. 이는 또한 수소환원온도 부근에서 무게변화량이 최대가 된다는 것을 확인할 수 있다. 위 결과로 300°C~380°C에서 산소 흡착이 완료됨으로 이산화탄소 분해의 최적온도를 350°C로 정하였다.

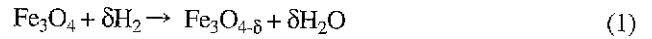
3.4. magnetite의 비표면적

magnetite, 수소환원시간에 따른 촉매(Fe₃O_{4,δ})의 비표면적 측정결과 magnetite의 비표면적은 46.69 m²/g이었으며, F01는 12.36 m²/g이었으며, F02는 10.51 m²/g이었으며, F03는 5.08 m²/g으로 나타났다. 이는 magnetite를 수소분위기에서 350°C로 열처리하면 열처리 시간에 따라 입자의 응집현상에 의해 비표면적이 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

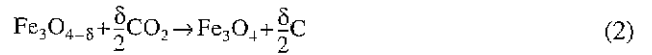
3.5. 이산화탄소의 분해율

magnetite(Fe₃O₄)를 수소로 환원시키면 Fe₃O_{4,δ}로 나타낼

수 있다. 즉, magnetite를 수소분위기에서 환원하면 수소환원 magnetite(Fe₃O_{4,δ})가 된다. magnetite가 수소(H₂)로 환원되는 반응은 다음과 같다.



이산화탄소가 수소환원 magnetite(Fe₃O_{4,δ})와 반응하면 다음과 같이 분해가 일어난다.



이는 불안정한 수소환원 magnetite(Fe₃O_{4,δ})의 산소 vacancy(V_O)에 이산화탄소의 산소(O²⁻)가 들어가 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 안정한 상태의 spinel 구조를 이루는 것으로 판단된다. Fig. 5는 반응최적온도인 350°C에서 수소환원 magnetite(Fe₃O_{4,δ})를 이용한 이산화탄소의 분해를 나타낸 그림이다. 이때 이산화탄소의 분해율은 반응기의 내부압력감소로 나타났다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 이산화탄소의 분해율은 F01 경우 10분 동안 20 psi에서 7 psi까지 약 63%, F02의 경우 10분 동안 20 psi에서 5 psi까지 75%, F03 경우 10분 동안 20 psi에서 4 psi까지 78%의 압력감소가 증가하는 경향을 나타내었다. 즉 수소환원 시간이 증가할수록 이산화탄소 분해율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 수소환원정도의 계산은 수소환원된 촉매 10~20 mg을 취해 열중량분석법에 의해 수소환원정도(δ)를 계산하여 그에 따른 이산화탄소의 분해율과의 관계를 Table 2에 나타내었다.

4. 결 론

1. magnetite는 spinel 결정구조를 나타냈으며, 350 °C에서 수소환원 촉매는 magnetite와 수소환원에 의한 hematite(α-

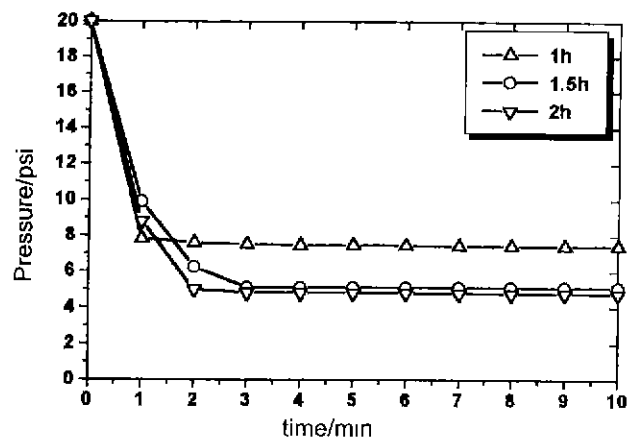


Fig. 5. Decomposition of CO₂ in respect to hydrogen reduction time.

Table 2. Relations between Degree of Hydrogen Reduction and Decomposition of CO₂

Catalyst	Degree of hydrogen reduction(δ)	Decomposition rate of carbon dioxide(%)
F01	0.339	63
F02	0.369	75
F03	0.518	78

Fe₂O₃)와 α -Fe의 혼합상인 결정구조를 나타냈으며, 350°C에서 이산화탄소 분해 후 촉매는 초기 합성한 magnetite와 같은 spinel type을 나타내었다.

2. magnetite는 일정한 크기의 각진모양이었으며, 수소환원시간이 증가할수록 입자의 응집현상에 의해 입자의 크기가 증가하였다. 이는 수소환원 시간의 증가에 따른 비표면적의 감소와 일치한다.

3. Fe₃O_{4.8}의 수소환원정도를 구하기 위한 열중량 분석은 TGA곡선에서 확인할 수 있듯이 수소환원 시간이 증가할수록 수소환원정도(δ)가 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 수소환원시킨 촉매(Fe₃O_{4.8})는 최적반응온도인 350°C에서 수소환원시간(1 h, 1.5 h, 2 h)이 증가함에 따라 수소환원정도의 증가로 인하여 이산화탄소의 분해율도 63%, 75%, 78%로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1999학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. 박진원, 이승무, "이산화탄소에 의한 지구온난화와 대책기술의 연구동향," *공업화학*과 기술, **11**(4), 218~224 (1993).
2. 이규환, "지구온난화대책," *화학공업*과 기술, **13**(4), 336~341 (1995).
3. T. Yoshida, "Methanization of CO₂ with H₂-reduced Magnetite," *J. M. Sci.*, **28**, 1220~1226 (1993).
4. Y. Tamaura, "The Formation of V-bearing Ferrite by Aerial of an Aqueous Suspension," *J. Inor. Chem.*, **43**, 671~675 (1981).
5. T. Katsura, "The Formation of Oxidized Fe₃O₄-FeTiO₄ Solid Solution by the Aqueous Suspension," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**(1), 96~100 (1979).
6. M. Kiyama, "Conditions for Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspension," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(7), 1855~1860 (1976).
7. M. Tabata, "Reactivity of Oxygen-Deficient Mn(II)-bearing Ferrites(Mn_xFe_{3-x}O_{4.8}, 0 ≤ x ≤ 1, δ) toward CO₂ Decomposition to Carbon," *J. Mat. Sci.*, **28**, 6753~6760 (1993).
8. C. M. Yang, "A Study on the Methanation and Decomposition of Carbon Dioxide using Cu_xFe_{3-x}O_{4.8} and Zn_xFe_{3-x}O_{4.8}," Master Degree. Hong Ik Univ. (1999).
9. B. Herzog, "In situ X-ray Powder Diffraction Analysis of the Microstructure of Activated Iron Catalysts for Ammonia Synthesis," *Appl. Catal.*, **141**, 71~104 (1996).