

## 이산화탄소 분해용 페라이트 담지 다공성 세라믹 섬유복합체 제조와 물성

이봉수 · 김명수 · 최승철\* · 오재희\*\* · 이재춘†  
명지대학교 세라믹화학공학부  
\*아주대학교 재료공학과  
\*\*인하대학교 세라믹공학과  
(2002년 6월 25일 접수; 2002년 7월 16일 승인)

## Preparation and Characterization of Ferrite Supported on Porous Ceramic Fiber Composites for CO<sub>2</sub> Decomposition

Bong Soo Lee, Myung Soo Kim, Seung Chul Choi\*, Jae Hee Oh\*\* and Jae Chun Lee†

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

\*\*Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 25, 2002; Accepted July 16, 2002)

### 초 록

대기중에 방출되는 이산화탄소 저감을 위해서 산소결핍 페라이트를 이용한 이산화탄소의 탄소 전환에 대한 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 우레아 분해를 이용한 균일침전법에 의해 Ni 페라이트 Ni<sub>0.4</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>를 다공성 세라믹섬유 지지체(지름 50 mm, 두께 10 mm)에 *in-situ* 하게 담지하였다. 페라이트를 다공성 세라믹섬유 지지체에 담지하는 방법이 이산화탄소 분해효율에 미치는 영향을 조사하였다. 페라이트가 담지된 시편으로부터 잔류 염소이온과 우레아를 제거하면 주 결정상으로 스피넬 구조의 페라이트를 얻을 수 있었으나 이산화탄소 분해효율이 크게 향상되지는 않았다. 페라이트가 중량 분율로 20% (1 g) 담지된 다공성 세라믹섬유 복합체 시편의 경우, 초기 3분까지는 100% 이산화탄소 분해효율을 나타내었으나 10분 경과 후에는 급격하게 감소하였다. 이산화탄소 분해효율 감쇄 특성시간은 약 3~7분 사이로 나타났다.

### ABSTRACT

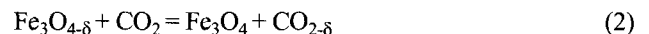
The decomposition and/or conversion of carbon dioxide to carbon have been studied using oxygen-deficient ferrites for the reduction of CO<sub>2</sub> emission to the atmosphere. In this work, the homogeneous precipitation method using urea decomposition was employed to induce *in situ* precipitation of Ni ferrite(Ni<sub>0.4</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>) on the porous ceramic fiber support (50 mm diameter × 10 mm thickness). Effects of ferrite loading conditions on the CO<sub>2</sub> decomposition efficiency were discussed in this paper. Removal of residual chloride ions and urea by solvent exchange from the porous media after ferrite deposition apparently helps to form spinel ferrite, but does not increase the efficiency of CO<sub>2</sub> decomposition. Porous ceramic fiber composites containing 20 wt% (1 g) ferrite samples showed 100% efficiency for CO<sub>2</sub> decomposition during the first three minutes, but the efficiency decreased rapidly after the elapsed time of ten minutes. The characteristic reduction time for the CO<sub>2</sub> decomposition efficiency was estimated as about 3~7 min.

**Key words :** CO<sub>2</sub> decomposition, Oxygen-deficient ferrites, Homogeneous precipitation, Porous support

### 1. 서 론

페라이트가 자성물질로써 사용되고 있는 것 외에도 수소가스에 의해 활성화된 산소결핍 페라이트는 CO<sub>2</sub>를 탄소로 분해시킬 수 있는 기능이 있음이 알려진 이후 이 분야에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 이러한 이산화탄소 분해반응 기구는 다음과 같다.<sup>1-4)</sup> 스피넬 구

조의 페라이트와 수소가스를 300°C에서 반응시키면 페라이트 격자내 산소가 수소와 반응하여 식(1)과 같이 산소부족형 페라이트가 된다. 산소부족형 페라이트와 CO<sub>2</sub> 가스를 반응시키면 식(2)와 같이 산소부족형 페라이트는 산화되면서 CO<sub>2</sub> 가스를 분해시킨다.



여기서  $\delta$ 는 산소부족 정도를 나타내는 비화학양론(non-stoichiometry)을 나타낸다. 이러한 반응의 특징은 CO<sub>2</sub>와

†Corresponding author : Jae Chun Lee

E-mail : jcl@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6462 Fax : +82-31-330-6457

같은 안정한 산화물을 비교적 저온에서 분해할 수 있다는 것이다.

관련 연구의 대부분은 CO<sub>2</sub> 분해효율에 미치는 페라이트 조성 또는 합성방법에 관해 논의하였다.<sup>2-7)</sup> 페라이트 합성방법으로 NaOH나 KOH를 이용한 공침법이 주로 사용되었다.<sup>2,3)</sup> 침전제로 NaOH를 사용하여 수열합성법으로 제조된 페라이트 분말은 상압하에서 얻어진 분말에 비해 비표면적이 크기 때문에 CO<sub>2</sub> 분해에 효율적이라고 주장하였다.<sup>6)</sup> 최근에는 초음파를 이용하면 상온에서도 페라이트 분말의 결정화가 이루어 질 수 있음이 보고되었다.<sup>5)</sup> CO<sub>2</sub> 분해실험은 종종 미세한 페라이트 분말 충전체 또는 페라이트가 코팅된 허니컴 지지체를 이용하여 이루어졌다.<sup>6,9)</sup> CO<sub>2</sub> 분해효율은 전자보다 후자가 더 높은 것으로 나타났다. 이것은 수소가스에 의해 페라이트를 산소결핍 페라이트로 전환하는데 있어서, 단순한 분말 충전체보다는 허니컴에 코팅된 페라이트가 상대적으로 수소가스에 보다 균일하게 접촉될 수 있어서 모든 페라이트가 CO<sub>2</sub> 분해기능을 갖는 산소결핍 페라이트로 전환될 수 있기 때문인 것으로 알려졌다. 본 연구에서는 페라이트 지지체로 허니컴보다 통기성은 작으나 수십 마이크로 크기의 주기공크기를 갖는 다공성 섬유구조물 지지체에 페라이트를 담지시켜 CO<sub>2</sub> 분해효율을 분석하는데 있어서 페라이트 담지방법에 따른 CO<sub>2</sub> 분해효율에 대한 영향을 조사하였다. 페라이트 담지방법은 전구체 수산화물을 담체 또는 기판에 균질하게 고정시키는 효과가 있는 것으로 잘 알려진 우레아 분해를 이용한 균일침전법을 사용하였다.<sup>11)</sup>

## 2. 실험방법

### 2.1. Ni(II) 페라이트 합성

Ni 페라이트(Ni<sub>0.4</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>) 제조를 위해 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99%, Kanto), FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(99%, Wako), NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(98%, Kanto), 그리고 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>(urea, 98%, Duksan)를 출발원료로 사용하였다. 증류수 150 ml에 0.3 mol FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.09 mol FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.06 mol NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 그리고 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>를 용해시켜 얻어진 반응용액을 500 ml의 부피를 갖는 플라스크에 준비하였다. 질소가스를 이용한 기포생성으로 용액을 교반하면서 85°C로 가열하여 우레아의 분해반응을 유도하였다. 우레아 양은 전체 금속 염농도의 5배인 2.25 몰을 혼합하여 24시간 동안 반응시켰다.

### 2.2. Ni(II) 페라이트 담지 세라믹섬유 복합체 제조

다공성 세라믹섬유 복합체는 평균 직경이 약 3 μm인 알루미늄 실리케이트 단섬유를 알루미늄 실리케이트 결합제로 결합시켜 진공성형에 의해 지름 50 mm, 두께 10 mm 인 디스크 형태로 제조되었으며, 기공률과 밀도는 약 90%와 0.27 g/cm<sup>3</sup>이었다. Ni(II) 페라이트가 담지된 다공성 세

라믹섬유 복합체는 다음 세가지 방법을 사용하여 각각 준비하였다. 첫째, 페라이트 원료와 우레아가 용해된 반응용액과 다공성 세라믹섬유 구조물 지지체를 반응용기에 넣어 85±1°C로 유지하면서 질소분위기에서 반응시켜 생성되는 페라이트 침전물이 다공성 세라믹섬유 지지체에 곧 바로(*in-situ*) 부착되도록 하였다. 이 시편을 60°C에서 진공건조시킨 후, 300°C에서 2시간 동안 질소분위기에서 열처리시켜 CO<sub>2</sub> 분해효를 측정용 시편을 준비하였다. 둘째, 앞의 방법으로 페라이트를 곧 바로 담지시킨 시편을 증류수, 아세톤 또는 에타놀에 담지시켜 미반응 우레아와 염소이온을 제거시켰다. 5시간마다 세척용액을 교환해 주면서 용액 종류에 따라 3회 또는 5회 반복한 다음, 건조 및 열처리를 실시하였다. 셋째, 균일침전법으로 합성한 페라이트 분말을 증류수에 3회, 아세톤으로 2회씩 분산과 원심분리를 반복하여 세척하였다. 이렇게 얻은 페라이트 분말을 증류수에 일정량을 재분산시켜 얻은 슬러리 용액에 다공성 세라믹섬유 지지체를 침적시킨 후, 건조 및 열처리를 통해 페라이트 담지 세라믹섬유 복합체를 준비하였다.

### 2.3. 물성 분석

우레아 분해에 의해 얻어진 Ni 페라이트 침전물 시편과 다공성 세라믹섬유 지지체에 곧 바로 이 침전물이 담지된 Ni 페라이트 담지 다공성 세라믹섬유 복합체 시편을 증류수, 아세톤 또는 에타놀에 세척한 후 60°C로 공기 중에서 24시간 동안 건조시켜 얻은 각 시편과 300°C, 질소분위기에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 각 시편에 대한 상분석을 X-선 회절분석기(M18XHF, Mac Science Co., Japan)로 분석하여 페라이트 결정상 생성에 미치는 세척용매에 대한 영향을 조사하였다. 각 시편의 CO<sub>2</sub> 분해효율은 Fig. 1에 나타낸 측정장치로 분석하였다. 섬유복합

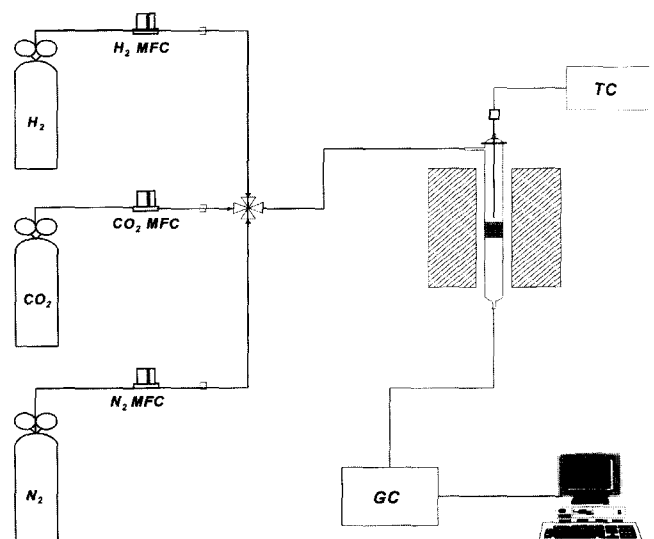


Fig. 1. Schematic diagram for CO<sub>2</sub> decomposition reaction.

체를 내경과 길이가 각각 50 mm, 650 mm인 파이렉스 튜브관 중앙에 장착한 후 mass flow controllers를 이용하여 90 ml/min로 질소가스를 흘려주면서 300°C까지 가열하고, 300°C에서 180 ml/min 유량의 50% H<sub>2</sub>-50% N<sub>2</sub> 혼합가스로 10시간 동안 활성화하였다. CO<sub>2</sub> 분해효율은 300°C에서 10% CO<sub>2</sub>-90% N<sub>2</sub> 혼합가스를 100 ml/min로 공급하면서 가스 크로마토그래피를 이용하여 5분 간격으로 측정하였으며, 시편을 통과한 혼합가스 중에서 CO<sub>2</sub>가 감지되지 않는 경우에 CO<sub>2</sub> 분해효율을 100%로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

균일침전법으로 (Ni<sub>0.4</sub>, Fe<sub>0.6</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 조성을 갖는 페라이트를 곧 바로 다공성 세라믹섬유 지지체에 약 20 wt% (약

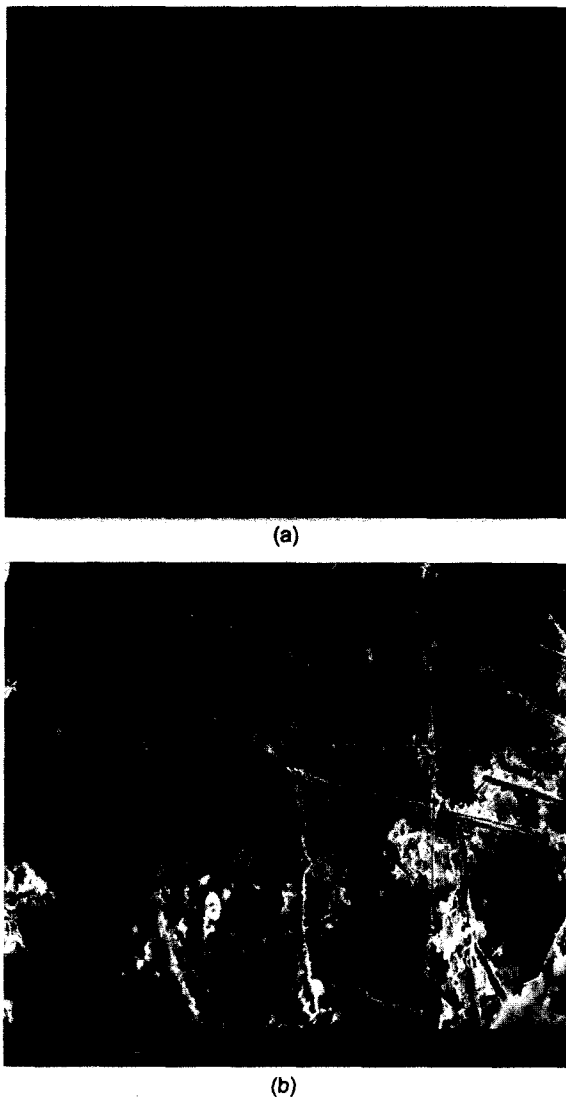


Fig. 2. Micrographs of ferrite-containing ceramic fiber composites, showing ferrites. (a) uniformly coated and (b) agglomerated.

1 g) 담지한 후 건조시켜 얻어진 시편의 미세구조가 Fig. 2에 나타나 있다. 다공성 구조물을 형성하는 각 세라믹섬유에 페라이트 침전물 일부는 균일하게(Fig. 2(a)) 일부는 덩어리로 형태로(Fig. 2(b)) 부착된 모습을 볼 수 있다. 한편, 우레아와 Ni 페라이트 전구체를 24시간 반응시키면 페라이트 결정이 생성됨을 건조시편의 검은 색깔과 페라이트 결정상 피크로부터 확인하였다.<sup>11)</sup> 그러나, 열처리 후에는 시편의 색깔은 적색으로 변하였으며, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)가 관찰되었다. 이것은 300°C, 질소분위기에서 건조시편을 열처리하여도 우레아를 이용한 균일침전법에 의해 페라이트가 담지된 시편 내에 잔류하고 있는 미반응 우레아에 의해서 열처리시 페라이트가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화되기 때문으로 사료된다. 이러한 잔류 우레아와 유해한 염소이온을 시편으로부터 제거하기 위해 앞에 언급한 대로, 페라이트가 담지된 다공성 시편을 증류수 또는 아세톤, 에타놀과 같은 유기용매로 세척한 후에 300°C, 질소분위기에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 시편에 대한 상분석을 실시하였다.

페라이트가 *in-situ*하게 담지된 디스크 시편을 균일침전 반응 직후, 곧바로 반응용액에서 부터 꺼내어 증류수에 시편을 세척하는 경우, 5시간 동안 세척용액에 시편을 담지시켰으며, 다음 5시간 동안에는 새로운 증류수에서 시편을 세척하였다. 이 조작을 3회 반복하였다. 세척용액을 아세톤 또는 에틸알콜을 사용하는 경우에는 5시간씩 5회

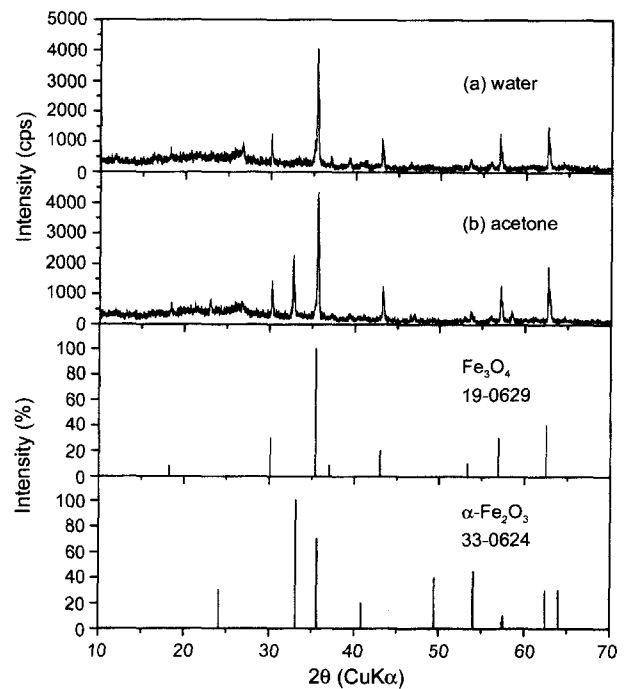


Fig. 3. XRD patterns of dried composite samples containing ferrite and hematite. The samples were washed with (a) water and (b) acetone.

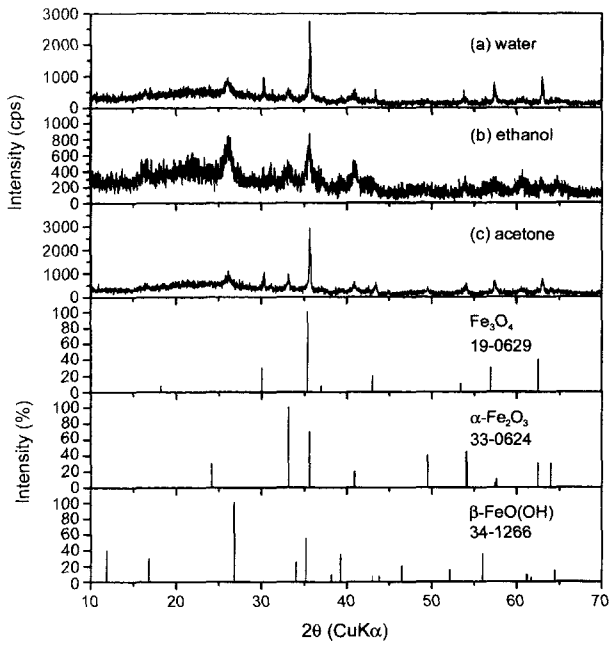


Fig. 4. XRD patterns of heat-treated composite samples containing ferrite, hematite and akaganeite. The samples were washed with (a) water, (b) ethanol and (c) acetone.

반복하여 세척하였다. 이러한 세척공정에 의해 페라이트 담지량은 약 20 wt%에서 17 wt%로 감소하였다. 세척 후 60°C에서 각 시편을 진공건조시켰다. 각 건조시편의 상분석 결과, 증류수로 세척한 시편에서는 페라이트 피크만이 관찰되었다. 아세톤에서 25시간 동안 세척시킨 후 건조한 시편은 페라이트와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정 피크를 나타내었다(Fig. 3). 각 건조시편을 300°C, 질소분위기에서 2시간 동안 열처리하면, 증류수, 알코올 또는 아세톤으로 세척된 시편에서 강도의 차이는 있지만 Fig. 4에 나타난 대로 모두 페라이트 결정상 외에도,  $\beta$ -FeO(OH)( $2\theta=11.8, 16.8, 26.8, 34.0, 35.2, 39.3, 46.5, 52.1, 55.9, 64.5$ )와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $2\theta=24.1, 33.1, 35.6, 40.9, 49.5, 54.1, 62.5$  and  $64.0$ )의 피크가 관찰되었다(Fig. 4). 26° 부근에서의 피크는  $\beta$ -FeO(OH) (akaganeite)의 주피크로 사료되고, 33, 4° 부근에서의 피크는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타내는 피크이다. 한편 건조시편의 색깔은 흑색을 나타냈으며 열처리 후에 진한 흑갈색을 나타내었다.

세척용액을 달리한 페라이트 담지 시편의 상분석 결과, 페라이트 결정피크는 증류수, 아세톤, 알코올 세척용액 순으로 뚜렷한 데, 이것은 극성과 용해도가 상대적으로 큰 증류수가 알콜에 비해 미반응 우레아와 염소 제거에 효율적임을 뜻하는 것으로 사료된다. 이러한 시험결과를 확인하기 위해서 균일침전법으로 생성된 페라이트 생성물만을 동일한 방법으로 증류수와 아세톤에 세척한 후, 건조 및 열처리시켜 생성상을 분석하였다. 증류수로 세척하

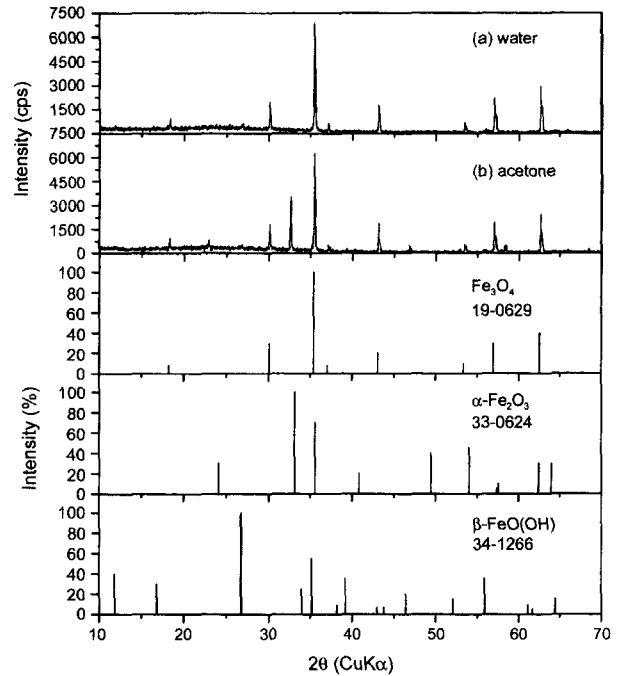


Fig. 5. XRD patterns of dried ferrite powder samples. The samples were washed with (a) water and (b) acetone.

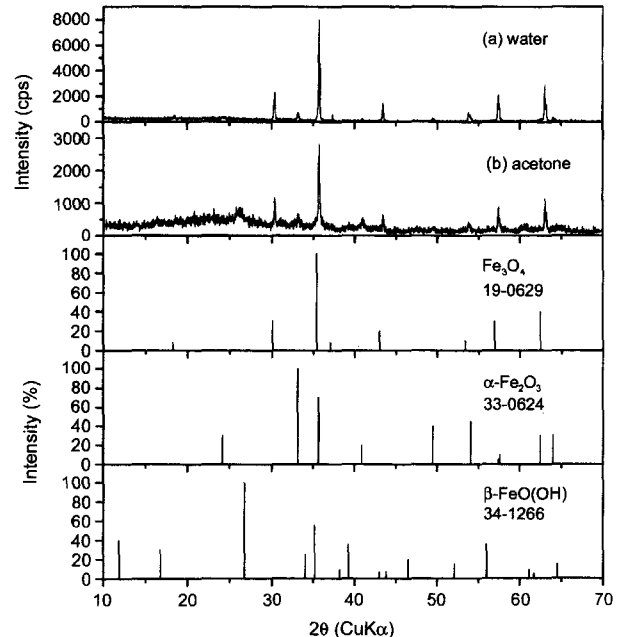


Fig. 6. XRD patterns of heat-treated ferrite powder samples. The samples were washed with (a) water and (b) acetone.

고 건조시킨 분말 시편의 경우 페라이트 피크만이 관찰되었으며(Fig. 5), 300°C, 질소분위기에서 2시간 동안 열처리 분말시편에는 페라이트 외에도 아주 약하게  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 나타났다(Fig. 6). 아세톤으로 세척한 경우에는 건

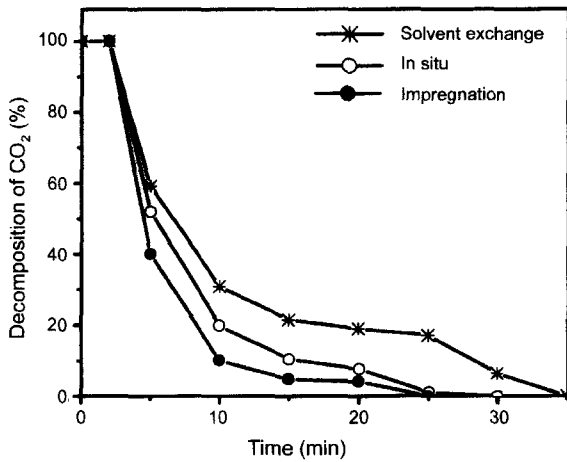


Fig. 7. CO<sub>2</sub> decomposition performance of ceramic fiber composites containing about 20 wt% (1 g) ferrite loaded with different methods.

조분말에서 페라이트와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 모두 관찰되었다. 열처리 후에도 페라이트와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크가 관찰되었다. 열처리 후 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크가 약해지는 것으로 나타났는데 이것에 대한 이유는 확실하지 않다.

Fig. 7은 페라이트 담지조건에 따른 이산화탄소 분해효율 측정결과이다. 이 그림에서 solvent exchange, in-situ, impregnation로 표시된 시편은 각각 곧 바로 Ni 페라이트 담지 후 증류수로 세척된 시편, 곧 바로 Ni 페라이트가 담지되었으나 세척되지 않은 시편, 그리고 Ni 페라이트 침전물을 세척후 침전물 슬러리를 다공성 세라믹섬유 지지체에 함침시킨 시편을 각각 뜻한다. 그림에 나타나 있듯이 모든 시편이 이산화탄소 분해효율을 가지고 있으며 초기 약 3분까지 100% 분해효율을 나타낸다. 한편 3분 경과 후에는 이산화탄소 분해효율은 급격하게 감소한다. 측정곡선의 감쇄 초기에는 이산화탄소 분해효율 Y를 나타내는 곡선이 경과시간 t에 대해 지수함수 적으로 표현될 수 있는 것을 데이터 피팅 시험결과로부터 확인하였다. 즉, 분해효율  $Y = \exp(-t/\tau)$ 로 표현되며 Y 값이 약 0.37이 되는 이산화탄소 분해효율 감쇄 특성시간, τ는 약 3분에서 7분 인 것을 Fig. 7에서 알 수 있다. 한편, 수소로 10시간 동안 환원시킨 Ni 페라이트, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 모두 이산화탄소 분해기능이 있음을 보여주고 있다. 이것은 수소에 의해 환원된 Ni 페라이트와 헤마타이트 모두 산소 공극을 가지며 이 산소 공극에 이산화탄소의 산소(O<sub>2</sub>)가 들어가 안정한 구조를 형성하기 때문으로 사료된다.<sup>9)</sup> 이산화탄소 분해효율은 이러한 산소 공극의 농도와 산소 공극과 이산화탄소의 산소이온과의 반응성에 의존할 것으로 예상된다. Fig. 7에 나타난 담지조건에 따른 분해효율 감쇄특성 차이에 대한 명확한 설명을 하기가 현재는 어려우며 추가적인 연구를 통해 규명되어야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

우레아 분해를 이용한 균일침전법에 의해 생성되는 Ni 페라이트를 다공성 세라믹섬유 지지체에 담지하는 조건이 페라이트 결정상 생성과 이산화탄소 분해효율에 미치는 영향을 조사하였다. 전구체가 담지된 시편으로부터 잔류 염소이온과 우레아를 제거하면, 주 결정상으로 스피넬 구조의 페라이트를 얻을 수 있으나 이산화탄소 분해효율이 크게 향상되지는 않는다. 페라이트가 중량분율로 20% (1 g) 담지된 시편의 경우, 초기 3분까지는 100% 이산화탄소 분해효율 나타내나 10분 경과 후에는 급격하게 감소한다. 분해효율 감쇄 초기에는 분해효율이 지수함수 적으로 감쇄되며, 이 경우 감쇄 특성시간은 약 3분에서 7분 사이이다. 우레아 분해를 이용한 균일침전법에 의해 생성되는 페라이트 합성에서 미반응 우레아와 염소이온 세척에 효율적인 용매는 극성과 용해도가 상대적으로 큰 증류수가 효율적임을 결정상 분석 결과로부터 확인할 수 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 과학재단의 지원(과제번호 1999-1-301-005-5)으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Y. Tamura and M. Tabata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation-excess Magnetite," *Nature*, **346** 255-56 (1990).
2. T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Synthesis and Characterization of Ultrafine Nickel(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Chem.*, **5** [9] 1413-18 (1995).
3. J. S. Kim and J. R. Ahn, "Synthesis Processing of the Fine (Ni,Zn)-ferrite Powders for CO<sub>2</sub> Decomposition of the Flue Gas in the Iron Foundry," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 164-67 (2000).
4. H. C. Shin, K. D. Jung, S. H. Han and S. C. Choi, "Decomposition of H<sub>2</sub>O with Ferrite Powders for Hydrogen Generation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [1] 90-5 (2000).
5. H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee and S. C. Choi, "Crystallization of Ferrite Powder Using Ultrasonic Wave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 181-85 (2000).
6. J. S. Kim, J. R. Ahn and H. J. Ryu, "Study on the Synthesis of Ultrafine (Ni,Zn)-ferrite by the Hydrothermal Method and its CO<sub>2</sub> Decomposition," *Kor. J. of Mater. Res.*, **10** [3] 223-26 (2000).
7. S. Komarneni, M. Tsuji, Y. Wada and T. Yamamoto, "Nanophase Ferrites for CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Decomposition," *J. Mater. Chem.*, **7** [12] 2339-40 (1997).
8. T. Yoshida, M. Tsuji, Y. Tamaue, T. Hayashida and K.

- Ogawa, "Carbon Recycling System through Methanation of CO<sub>2</sub> in Flue Gas in LNG Power Plant," *Energy Convers. Mgmt.*, **38** Suppl., S443-48 (1997).
9. D. S. Ryh, D. S. Lee, P. H. Lee and S. T. Kim, "Activation of Spinel Phase Magnetite by Hydrogen Reduction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 559-63 (2000).
10. W. Geus, "Process for Homogeneous Deposition Precipitation on Metal Compounds on Support or Carrier Materials," *United States Patent, Appl.*, No. 663106 (1976).
11. H. J. Song, J. H. Oh, S. C. Choi and J. C. Lee, "Preparation and Characterization of Ni Ferrite Powders by Urea Decomposition," *Phys. Stat. Sol., (a)*, **189** [3] 849-52 (2002).