Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society
Vol. 12, No. 11 pp. 5376-5383, 2011

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2011.12.11.5376

Ni-페라이트 분말을 이용한 CO_2 분해 특성

남성찬[1], 윤여일[1*]
[1]한국에너지기술연구원 기후변화연구본부

CO_2 decomposition characteristics of Ni-ferrite powder

Sung Chan Nam[1] and Yeo Il Yoon[1*]
[1]**Division of Climate Change Research, Korea Institute of Energy Research**

요 약 본 연구의 목적은 연소 배기가스로부터 포집된 이산화탄소를 다시 일산화탄소 또는 탄소로 전환하여 산업에 다시 활용하고자 하는 탄소순환형 기술개발이다. 이산화탄소는 화학적으로 안정한 분자로써 쉽게 분해되지 않기 때문에 낮은 온도에서 반응이 일어날 수 있는 적합한 금속계 산화물(활성화제)의 선택이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Ni-Fe 전이금속산화물을 사용하여 CO_2를 CO나 C로 전환하고자 하였다. 시료는 고상법과 수열합성을 이용해 제조된 분말을 사용하여 각각 이산화탄소 분해특성 연구를 수행하였다. 이산화탄소의 분해 특성을 관찰하기 위해 TPR/TPO와 TGA 장치를 사용하였다. TPR/TPO를 이용한 수소의 환원면적은 NiO의 함량이 15wt%일 때 높게 나타났고, CO_2에 의한 흡착분해 곡선면적은 NiO의 함량이 5wt%일 때 우수한 성능을 나타내었다. 그러나 TGA를 이용한 실험결과에서는 고상법에 의해 제조된 시료 중 NiO의 함량이 2.5wt%일 때 수소에 의한 흡착환원이 28.47wt% 발생하였고, CO_2에 의한 산화량의 경우 26.95wt%로 가장 높게 나타났다. 그리고 이산화탄소의 분해효율이 94.66%로 우수한 산화·환원 특성을 나타내었다.

Abstract The objective of this study is the development of carbon-recycle technology, that converts carbon dioxide captured from flue gas to carbon monoxide or carbon for reuse in industrial fields. It is difficult to decompose CO_2 because CO_2 is very stable molecule. And then metal oxide was used as an activation agent or catalyst for the decomposition of CO_2 at low temperature. Metal oxides, which converts CO_2 to CO or C, were prepared using Ni-ferrite by solid state method and hydrothermal synthesis in this study. TPR/TPO and TGA were used as an analysis method to analyze the decomposition characteristics of CO_2. As the results, the reduction area of H_2 was high value at 15 wt% of NiO and the decomposition area of CO_2 was superior capacity at 5 wt% of NiO. However, TGA data showed contrary results that reduction area of H_2 was 28.47wt% and oxidation area by CO_2 was 26.95wt% at 2.5 wt% of NiO, one of the Ni-ferrite powders synthesized using solid state method. CO_2 decomposition efficiency was 94.66% and it is excellent results in comparison with previous studies.

Key Words : Carbon dioxide, Decomposition, Reduction, Ferrite, Nikel

1. 서론

현재 대기 중의 CO_2 농도는 약 300ppm으로 연간 1ppm이상의 비율로 증가하고 있다. 화석연료의 소비에 의해 발생되는 CO_2의 양은 연간 250억톤(탄소기준 약 60억톤)으로 이 탄소량은 대기・지상사이의 탄소순환총량의 3%정도에 지나지 않지만 최근 몇 가지의 상황으로부터 대기 중의 이산화탄소 농도증가의 주범으로 알려져 있다. 인류의 주된 에너지원은 화석연료이고 또한 화석자원의 대부분은 연료로서 사용되며 일부만이 산업원료로서 사용되고 있다. 화석연료가 CO_2로 변화할 때 발열(연소열)에 의존하므로 CO_2의 발생은 화석연료를 사용하는 한 필연적일 수밖에 없다[1].

따라서 연소배가스로부터 배출되는 CO_2를 금속 또는

본 논문은 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2008CCD27P010000)으로 수행되었습니다.
*교신저자 : 윤여일(21yoon@kier.re.kr)
접수일 11월 10월 07일 수정일 11년 11월 07일 게재확정일 11년 11월 10일

금속계 산화물을 이용하여 반응시켜 탄소를 석출시키는 연구는 매우 중요하다. CO_2 활성화를 위한 대부분의 연구는 환원성 수소나 고온의 열을 필요로 한다. 그러나 1990년 Tamaura 등은 산소 결핍 자철석 Fe_3O_{4-d}를 이용하여 CO_2를 용이하게 분해할 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 CO_2를 C로 전환하는데 있어 높은 활성과 선택성을 가지고 있다. 또한 CO_2를 거의 100% 탄소로 전환하는 기술로 하나의 새로운 연구영역을 개척하였다고 볼 수 있다[2-6].

본 연구에서는 CO_2를 유용한 탄소화합물로 전환하는데 있어 활성화제로서 Ni계 전이금속분말을 사용하였다. 이산화탄소 분해특성을 고찰하기 위해 TPR/TPO 장치와 TGA 분석장비를 이용하였다. 특히, TPR/TPO 장치는 금속계 산화물의 산화·환원반응에 있어 상전이 온도를 확인하는데 사용하였으며, TGA의 경우 산화·환원에 대한 정량적 특성을 고찰하였다. 이러한 실험을 통해 Ni-ferrite가 CO_2 분해특성에 어떠한 영향을 나타내는지 고찰하였다.

2. 실험장치와 방법

2.1 Ni계 전이금속 분말 제조방법

본 연구에서는 수열합성법과 고상법의 두 가지 방법으로 Ni-ferrite 분말을 제조하였다.

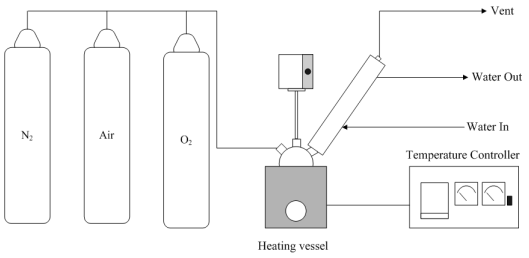
수열합성은 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 금속산화물의 생성조건은 중화법(Neutralizations method)과 산화법(Oxidations method)이 있는데, 중화법은 철 3가 이온과 다른 2가 이온의 금속을 알칼리와 혼합하는 것으로서 다음과 같이 반응한다.

$$2Fe^{3+} + Me^{2+}(Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) \Rightarrow MeO \bullet Fe_2O_3 \quad (1)$$

산화법은 철 2가 이온과 다른 2가 이온의 금속을 알칼리와 혼합한 후에 60℃이상에서 공기 산화하여 페라이트를 생성시키는 방법이다.

$$Fe^{2+} + Me^{2+} + OH^- + O_2 \Rightarrow Me_{1-x}Fe^{2+x}O_4 \quad (2)$$

Fe^{2+}이외에 전이금속 Ni^{2+}의 이온이 공존하면 Ni-ferrite 결정립자가 석출한다. 가수분해반응을 100℃이상에서 수행하였는데, 이는 100℃ 이하에서 생성되지 않는 화합물을 침전시키는 방법으로 $NiFe_2O_4$의 합성이 행하여졌다. 특히 $NiFe_2O_4$ 입자를 제조하기 위해 Ni^{2+}와 Fe^{3+}를 포함하는 수용액에 NaOH를 당량이상 첨가했다. 이 경우 Fe^{3+}는 수산화철로 되고, 한편 Ni^{2+}는 일부 $Ni(OH)_2$로서 침전한다. 가수분해를 100℃이상으로 수열처리하면, $NiFe_2O_4$가 석출된다. 그림 1은 본 연구에 사용된 수열합성장치를 나타내고 있다.



[그림 1] 수열합성장치 개략도
[Fig. 1] Apparatus of hydrothermal synthesis

또 다른 방법으로 복합 전이금속산화물(mixed powder)을 제조하기 위해 고상법이 적용되었다. NiO(Junsei사) 분말을 비율(5, 10, 15wt%)에 맞추어 골고루 혼합한 후, 볼밀에서 6시간 동안 혼합하였다. 그리고 볼밀에서 시료를 꺼낸 뒤 EG(ethylene glycol)을 첨가한 뒤 적당한 점도를 지니도록 반죽하였다. 반죽이 마무리되면 사출기(extruder)를 통해 사출한 뒤 200℃에서 4시간 동안 건조하였다. 건조가 끝난 후 관형 로(tubular furnace)에서 700℃에서 4시간 동안 소성을 시켰으며, 마지막으로 분쇄/분급하여 90～106㎛의 입도를 지니도록 제조하였다.

2.2 Ni계 전이금속 분말의 분석방법

본 연구에서는 고상법을 이용해 제조된 Ni-ferrite 활성화제(촉매)와 수열합성법을 이용해 제조된 Ni-ferrtie 분말을 이용하여 CO_2 분해 특성을 연구하였다[7].

각 제조된 분말의 X-선 회절분석 시편은 McCreery의 방법에 따라, 분말 시료를 유리 cavity holder에 지지시켜 제조하였다. 사용한 시료는 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 그런데, 지나치게 분쇄하면 특정 형태를 갖는 입자들이 분말 응집체에서 분리되어 우선 배향할 가능성이 있기 때문에 분말이 holder에 지지될 정도로만 분쇄하였다. X-선 회절분석은 상온에서 Rigku 회절 분석기(D/MAX 2000)를 이용하여 관찰하였다. X-선은 line-focus Cu tube를 40kV, 100mA로 작동하여 얻었으며, 시료에 의하여 회절된 X-선은 슬릿, 흑연 monochrometer 등을 거쳐 counter에 검출되었다. 측정은 0.02°/step로 20～80° 2Θ 범위에서 수행하였다.

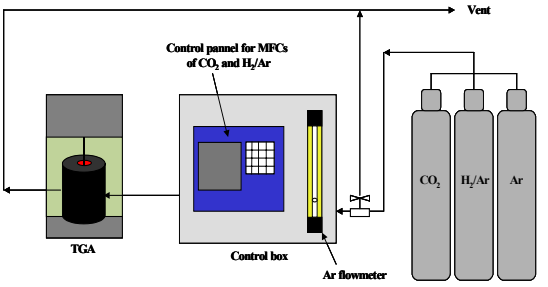
각 반응조건에서 합성한 분말의 형태(morphology) 변화와 입경을 주사전자현미경(FE-SEM, Scanning Electron Microscope, 20×～900,000×, 200V～30kV)으로 관찰하였다. 미량의 시료를 카본 테이프에 도포한 후, Ion Coater로 Au Coating한 후 1만배와 3만배 배율로 시료를 관찰하였다. 사용기기는 LEO 사의 Model 1530FE이며, 각 사진은 Image-Pro Plus를 이용하여 입경과 구형도를 분석하였다.

2.3 CO_2 분해반응 실험방법

첫 번째 방법으로 제조된 시료에 대한 흡착산화·환원(redox) 특성을 알아보기 위해 수소에 의한 산화물의 승온환원실험(temperature programmed reduction, H_2-TPR)과 CO_2에 의한 산소결함 산화물에 대한 승온산화실험(temperature programmed oxidation, CO_2-TPO)을 각각 수행하였다. 측정실험장치는 U-type 미분반응기가 장착된 Autochem 2910 (Micromeritics Inc.) 사용하였으며, 질량분석기(Balzers GSD 300T)를 이용하여 운반가스로서 H_2, CO_2가스 등을 이용하여 측정하였다. 시료분말의 환원 특성 분석을 위해 H_2-TPR상온으로부터 10℃/min의 승온속도로 900 ℃까지 선형적으로 승온시켰다. 반응 가스로서는 10% H_2/Ar혼합가스(H_2-TPR)를 30cc/min의 유량으로 각각 U-type 미분반응기로 공급하였다. 마찬가지로 CO_2 분해특성을 고찰하기 위해 U-type 미분 반응기에 CO_2가스를 30cc/min의 유량으로 상온에서 10 ℃/min의 승온속도로 900 ℃까지 선형적으로 승온시켰다. 이로부터 이산화탄소의 carburization화 반응특성을 분석하였다.

두 번째 방법으로 수열 및 고상방식을 이용하여 제조된 Ni-ferrite 분말시료를 TGA 열분석 장치(TGA2050, TA instruments)의 시료 도가니에 약 10～15mg 정도를 칭량하여 올린 후, 가스 유량계(flow meter)를 사용하여 100cc/min의 유속으로 조절된 아르곤(Ar) 가스를 30～40분간 충분히 주입하여 환기시켜 마이크로 반응기(micro reactor) 내부의 가스(공기)를 모두 제거시킴으로써 2차 반응에 의한 부반응은 사전에 방지하였다.

다음으로 설정온도까지 가열램프를 이용하여 10℃/min의 승온속도로 내부온도를 선형적으로 증가시킨 후 무게 변화량을 측정하였다. 설정온도에 도달한 후, 아르곤 가스의 유입을 차단하고 MFC(mass flow controller, Flokal, 5850)에 의해 조절된 H_2/Ar 가스를 100cc/min의 유속으로 마이크로 반응기 내에 주입시켜 산화물 입자표면에서의 수소에 의한 흡착환원반응을 진행시켰다. 수소에 의한 산화물의 흡착환원 반응이 종결된 이후에는 유입되는 가스를 아르곤으로 교체하여 마이크로 반응기 내에 잔존하고 있는 미 반응 수소 가스를 완전히 제거하였다. 이러한 과정을 거친 후, MFC를 이용하여 100cc/min으로 일정하게 유량이 조절된 이산화탄소를 마이크로 반응기 내로 주입시킴으로서 산소결함 산화물 입자표면에서의 CO_2에 의한 흡착분해 및 산소결함 산화물의 산화반응 특성을 함께 관찰하였다. 그림 2와 표 1에 본 실험에 사용된 흡착산화·환원 측정방법과 TGA 열분석 시스템의 개략도를 나타내었다.



[그림 2] 열중량분석 시스템 (TGA)
[Fig. 2] TGA System

[표 1] TGA 실험 조건 (Total flow: 100 cc/min)
[Table 1] Experimental condition of TGA

Method		Gas
Ramp	10℃/min to 300℃ (400℃, 500℃)	Ar(99%)
Isothermal	1440min	Reduction: H_2(5%, Ar base) Oxidation: CO_2(99%)
Ramp	10℃/min to 20℃	n/a

3. 결과 및 고찰

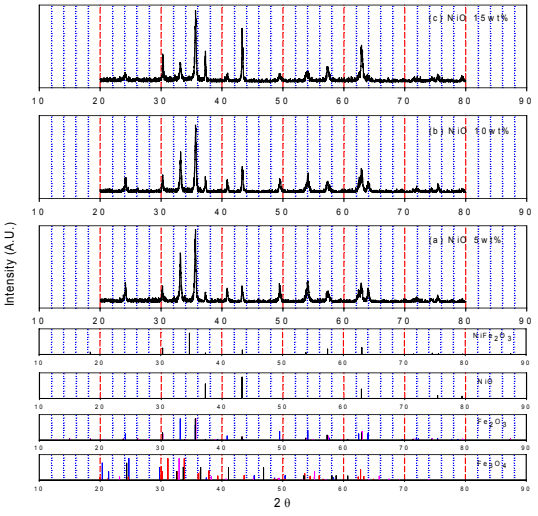
Ni계 전이금속 분말에 대한 결정구조를 분석하기 위해 XRD 와 FE-SEM를 사용하였으며, 이산화탄소 분해특성을 관찰하기 위해 TPO/TPR과 TGA을 사용하여 각각 고찰하였다.

3.1 Ni계 전이금속 분말의 결정구조 분석

전이금속 양이온의 배위수를 결정하는 요인으로는 리간드장 혹은 결정장에서 전자준위 분열에 의한 안정화의 차이에 있다. Ni^{2+} 같은 d^3 혹은 d^8의 궤도에서는 6배위가 안정한 구조를 형성하고 있다.

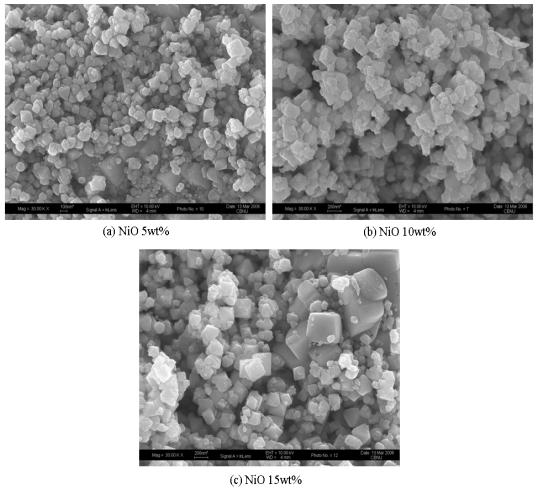
그림 3은 NiO 분말의 양을 5～15wt%까지 변화시켜 가면서 제조한 혼합분말(mixed powder)을 700℃에서 하

소하여 합성한 분말에 대한 X-선 회절 분석결과이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 모든 하소된 분말들에서 Fe_2O_3와 $NiFe_2O_4$ 등 두 종류의 상(phase)이 동시에 관찰되었다. 이것은 NiO 산화물이 $NiFe_2O_4$ 페라이트를 형성하기 위해서 열처리하는 동안에 Fe_3O_4의 일부와 함께 반응했다는 것을 나타낸다. 그리고 NiO의 함량이 증가함에 따라 2Θ=37°와 43° 부근에서의 NiO 피크 강도가 점점 증가되는 것을 확인할 수 있었는데 이는 미 반응의 NiO가 존재함을 나타내는 것이다. 이렇게 NiO의 함량이 증가하면 일반적으로 격자상수가 작아지는 것으로 알려져 있다. 그림 4는 NiO 분말의 양을 5～15wt%까지 변화시켜 가면서 제조한 혼합분말에 대한 FE-SEM 측정결과이다. NiO의 함량이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 NiO가 입자 성장을 촉진 시키는 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서 입자의 균일도를 증가시킬 경우 NiO의 함량을 적절히 조합하는 것이 필요하다. 그림 5에는 수열합성을 통해 제조된 생성물에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 8개의 X-선 회절 피크는 입방정 형태의 $NiFe_2O_4$ 스피넬 페라이트의 fcc 구조의 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2)과 (5 1 1), (4 4 0) 면들로 X-선 회절 피크 위치뿐만 아니라 비교 강도도 명확하게 구별된다. 이러한 패턴들은 기 발표된 X-선 회절 패턴과 잘 일치한다.



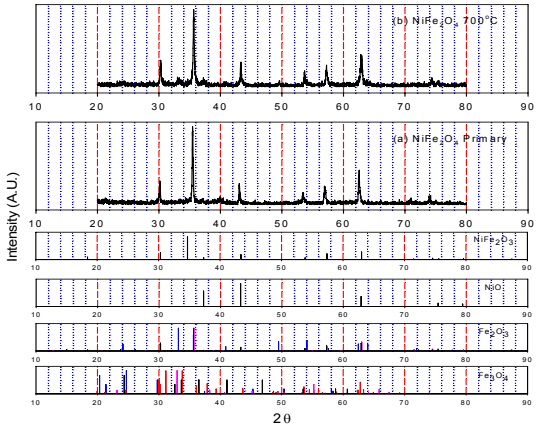
[그림 3] NiO의 함량변화에 따라 합성된 NiO-Fe_2O_3 시료에 대한 X-선 회절분석 결과

[Fig. 3] XRD analysis of NiO-Fe_2O_3 prepared with different weight % of NiO.



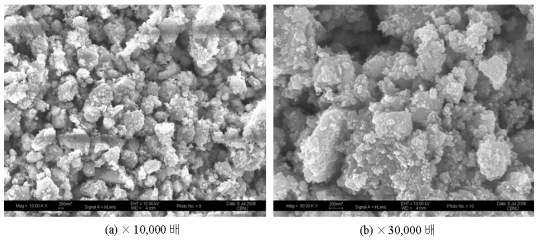
[그림 4] NiO의 함량변화에 따라 합성된 NiO-Fe_2O_3 분말의 SEM 형상

[Fig. 4] FE-SEM images of NiO-Fe_2O_3 분말 power prepared with different weight % of NiO



[그림 5] 습식수열합성법을 통해 제조된 $NiFe_2O_4$ 시료에 대한 X-선 회절분석

[Fig. 5] XRD of $NiFe_2O_4$ prepared by hydrothermal method



[그림 6] 수열합성법을 통해 제조된 $NiFe_2O_4$ 분말의 FE-SEM 형상

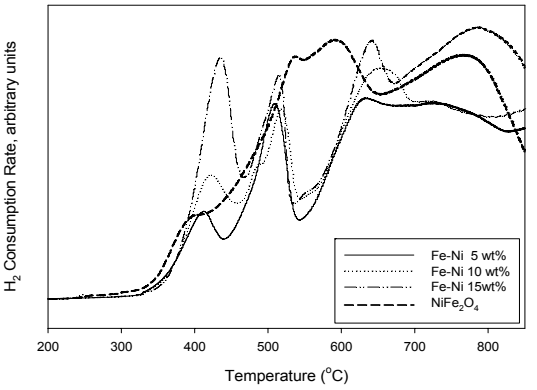
[Fig. 6] FE-SEM of $NiFe_2O_4$ prepared by hydrothermal method

그림 4와 그림 6은 혼합생성물과 수열합성을 통해 제조된 시료에 대한 FE-SEM사진을 보여 주고 있다. 두 그림 모두 입방정 형태의 스피넬 페라이트가 합성된 것을 확인할 수 있었다. 입자의 분포도 매우 균일하게 형성된 것을 관찰하였다.

3.2 Ni계 전이금속 분말시료의 환원 특성

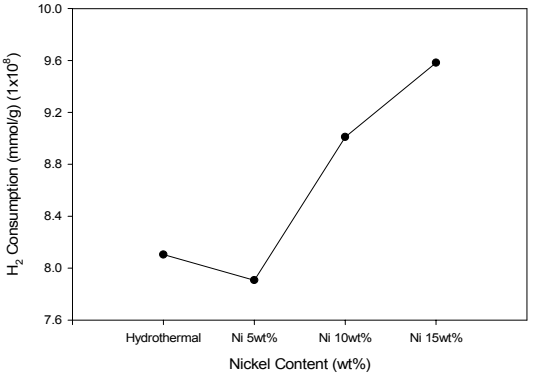
습식수열합성법으로 제조한 초기(primary) 분말 $NiFe_2O_4$와 NiO와 Fe_2O_3 분말을 고상반응 시킨 NiO-Fe-O 분말시료를 700℃로 하소시킨 후 대상가스에 대한 산화·환원 반응을 측정하였다. 본 실험에서 사용된 NiO-Fe-O와 $NiFe_2O_4$ 페라이트 분말시료의 경우, 그림 7에서 보는 바와 같이 총 4개의 수소 흡착환원곡선이 나타났다. 그림에서 가는 선으로 나타낸 곡선은 NiO의 함량을 5, 10, 15wt% 혼합하여 제조한NiO-Fe-O계 페라이트 분말시료로서 총 4개 영역의 환원곡선이 관찰되었으며, 그 중 첫 번째와 두 번째 환원곡선은 412℃와 508℃에서 강도가 높은 환원곡선(sharp)이 나타났고, 반면 633℃과 735℃에서는 넓은(broad) 곡선이 관찰되었다. 이러한 이유는 페라이트 산화물이 고분산되어 있어 입자표면에서 2, 3, 4 단계의 환원과정이 분명하게 일어났기 때문으로 생각된다. NiO를 Fe_2O_3와 혼합한 분말시료는 700℃ 이상에서도 환원곡선이 관찰되었는데, 이것은 페라이트 촉매 제조 시 또는 전처리 과정 중에 형성된 NiO-Fe-O 혼합 페라이트의 환원에 기인한 것으로 보고되었다. 그림 7에서 굵은 선으로 표시된 $NiFe_2O_4$ 페라이트 분말의 경우는 다른 환원곡선과 차이를 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 총 4개의 환원곡선 즉, 398℃, 537℃, 594℃ 그리고 771℃에서 곡선이 관찰되었지만 구분하기가 모호하였다. 이러한 결과는 NiO-Fe-O 페라이트 분말의 경우 Fe_2O_3와 $NiFe_2O_4$ 혼합 상을 형성하고 있어 이에 대한 영향으로 생각된다. 또한 Fe-O계나 ZnO-Fe-O계와 다르게 환원곡선이 하나 더 형성된 것은 전이금속이 담지된 페라이트 입자의 B site에서 형성된 Zn^{2+}와 Fe^{2+}와의 형성메커니즘의 차이로 생각된다. NiO 단일 물질의 경우 환원곡선은 671℃에서 하나의 큰 곡선을 보이며, 그 이후로도 계속 환원이 진행된다고 보고하고 있다. 이와 같이 2단계의 환원곡선을 보여주는 것으로 보아 이제까지 보고된 연구에 따르면 NiO는 600℃ 및 691℃에서 하나의 곡선을 보였으며, 이것은 NiO → Ni 금속으로의 환원과정에 의한 것으로 해석되었다.

수소에 의한 흡착곡선의 온도 및 곡선의 형태는 여러 시료에 대해서 거의 동일하며, 초기 분해온도는 H_2-TPR에서 거의 350℃에서 시작되었지만, 분해 곡선의 면적은 상당히 다르다. 수소에 의한 분말시료의 환원곡선의 면적은 Ni-Fe 5wt% < 수열합성($NiFe_2O_4$) < Ni-Fe 10wt% < Ni-Fe 15wt%의 순서로 증가하였다. 따라서, 본 연구의 환원 실험결과는 이 보다 낮은 온도에서 수소 흡착환원곡선이 나타났고, 또한 NiO의 함량이 증가함에 따라 수소의 흡착환원이 큰 것으로 보아 전이금속과 산화철에 의한 형성된 결정구조가 수소 흡착에 용이한 조건을 형성하는 것으로 판단된다.



[그림 7] 고상법과 수열합성법을 통해 제조된 시료의 H_2-TPR 결과

[Fig. 7] H_2-TPR results of samples prepared by solid state method and hydrothermal method



[그림 8] 고상법과 수열합성법을 통해 제조된 시료의 환원시 수소 소모량

[Fig. 8] H_2 consumption of samples prepared by solid state method and hydrothermal method

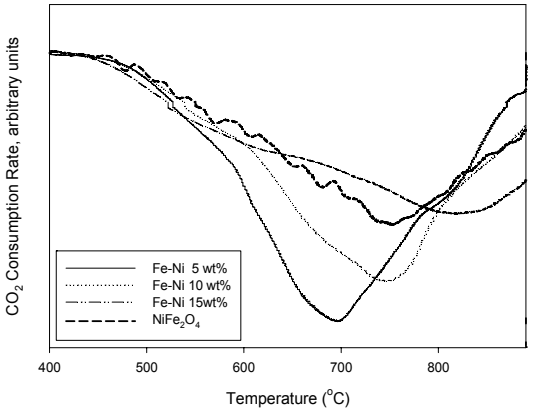
3.3 Ni계 전이금속 분말시료의 이산화탄소 흡착분해 특성

그림 9와 그림 10은 NiO-Fe-O와 $NiFe_2O_4$ 페라이트 분말시료에 대한 이산화탄소의 흡착분해의 곡선을 나타내고 있다. 그림 9에서 보는 바와 같이 NiO- Fe-O 페라이트 분말촉매의 경우 NiO 함량이 5wt%인 경우 CO_2-TPO 곡

선은 698℃에서 단일 CO_2-TPO 곡선을 나타냈으며, 단지 800℃ 근처에서 약한 곡선이 관찰되었다. 다음으로 NiO 10wt%인 경우 747℃에서 최고 곡선 값을 나타내었고, NiO 15wt%인 경우는 818℃에서 관찰되었다. 이와 같이 NiO의 함량이 증가함에 따라 이산화탄소 흡착에 의한 탄소로의 환원 온도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 XRD 스펙트럼과 함께 분석해 보면 얻어진 3개의 NiO-Fe-O 페라이트 시료는 스피넬구조의 회절 곡선 뿐 아니라 강한 Fe 특성 곡선이 존재하다. 이것은 CO_2-TPO 스펙트럼에서의 NiO-Fe-O 페라이트의 강한 환원곡선이 Fe^{2+}가 Fe^{3+}로의 환원에 기인하는 것으로 이산화탄소 분해에서도 그 특성이 그대로 나타나는 것으로 생각된다.

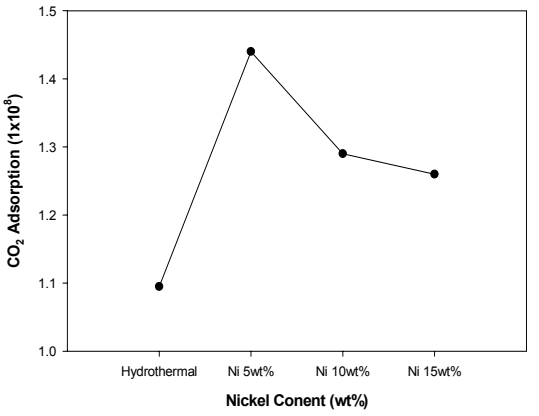
그러나, 그림 10에서 보는 바와 같이 주 곡선의 면적은 NiO의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. CO_2-TPO 곡선에서 후반부의 낮은 곡선(shoulder)은 그 정도가 ZnO-Fe-O 페라이트에 비해 낮아 주로 한 가지의 탄화물의 형태가 존재하는 것을 나타내고 있다. 따라서 ZnO-Fe-O 페라이트에 비해 탄화물은 크게 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이산화탄소 분해 곡선의 면적은 수열합성($NiFe_2O_4$) < Ni-Fe 15wt% < Ni-Fe 10wt% < Ni-Fe 5wt%의 순서로 증가하였다.

NiO의 함량이 5wt% 페라이트 분말이 CO_2를 분해하는데 있어서 가장 높은 활성을 나타내었는데 그것은 이산화탄소를 분해하는 활성이 대단히 높은 Fe와 $Fe_{1-x}O$를 포함하고 있기 때문이다. 이러한 결과를 통하여 이산화탄소의 분해는 Fe나 FeO의 산화에 의해 발생하며, 전이금속은 산화되지 않고 금속상태를 유지하면서 산화·환원 반응을 촉진시키는 역할을 한다고 생각된다.



[그림 9] 고상법과 수열합성법을 통해 제조된 시료의 CO_2-TPO 결과

[Fig. 9] CO_2-TPO results of samples prepared by solid state method and hydrothermal method



[그림 10] 고상법과 수열합성법을 통해 제조된 시료의 재산화 시 CO_2 소모량

[Fig. 10] CO_2 consumption at reoxidation of samples prepared by solid state method and hydrothermal method

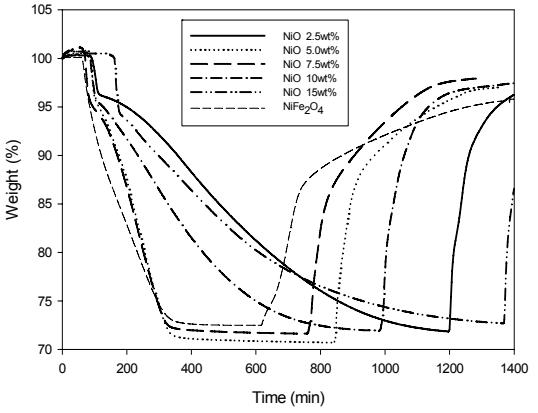
3.3 TGA를 이용한 CO_2 흡착분해 특성

수열합성법을 이용해 제조된 $NiFe_2O_4$ 페라이트분말과 같은 방법으로 제조된 산화철 분말에 첨가제를 NiO로 하여 전체 함량의 약 5, 10 그리고 15wt%가 되도록 혼합 소성하여 제조된 혼합상(NiO-Fe-O) 분말을 반응온도 500℃에서 TGA 열중량 분석을 수행한 결과를 그림 11에 나타내었다.

수소에 의한 NiO-Fe-O계 페라이트 분말의 환원되는 시간은 NiO 함량이 2.5wt%를 제외하고는 NiO의 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 이는 NiO의 함량이 증가함에 따라 반응속도가 낮아지는 것을 의미한다. NiO의 함량이 2.5wt%일 때는 NiO의 함량이 너무 작아 NiO의 첨가 특성이 잘 나타나지 않은 것으로 생각된다. 그러나, 이산화탄소에 의한 산화속도는 앞의 결과와 비슷하게 모든 곡선에서 거의 직선적으로 발생하는 것을 관찰하였다. 그림 11에서 보는 것과 같이 반응속도 즉 수소에 의한 Ni계 페라이트 분말의 환원속도는 다음과 같이 Ni-Fe 15wt% < Ni-Fe 2.5wt% < Ni-Fe 10wt% < Ni-Fe 5wt% = Ni-Fe 7.5wt% = $NiFe_2O_4$ 순으로 빠르게 나타났다. 특히 수열합성법으로 제조된 $NiFe_2O_4$ 페라이트 분말의 경우 가장 반응속도가 빠르게 나타났다. 이러한 이유는 페라이트 분말의 제법과 전이금속의 종류와 관련이 있는 것으로 생각된다.

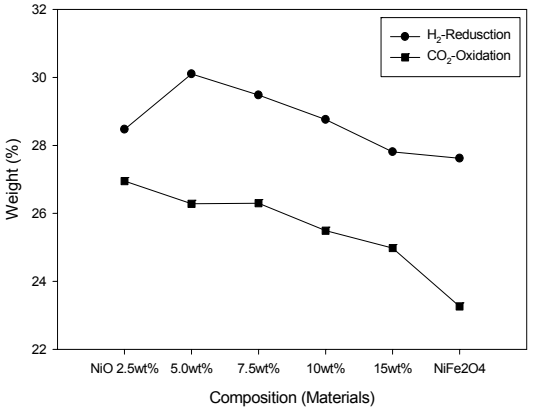
그림 12에서 보는 바와 같이 CO_2의 분해 효율이 가장 큰 시료 즉 NiO의 함량이 2.5wt%일 경우, 수소에 의한 흡착환원이 28.47wt% 발생하였고, CO_2에 의한 산화량은 26.95wt%로 가장 높게 나타냈다. 그림 11에서 반응 속도면에서는 다른 시료에 비해 낮게 나타났지만 CO_2의 분해

효율 면에서는 94.66%로 가장 우수한 산화·환원 특성을 나타내었다. 그림 12에서 보는 바와 같이 NiO의 함량이 상대적으로 증가할수록 산화·환원 특성이 저하되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 앞서 그림 11에서 보면 $NiFe_2O_4$ 페라이트가 가장 반응속도가 빠르게 나타나는 것이 관찰되었으나, 그림 12에서 보면 H_2 및 CO_2에 의한 산화·환원 특성은 가장 낮아 상반되는 결과가 관찰되었다.



[그림 11] NiO의 함량변화에 따라 수열합성법으로 제조된 $NiFe_2O_4$ 시료에 대한 500℃에서의 TGA 열중량 변화결과

[Fig. 11] TGA results of $NiFe_2O_4$ at 500℃ prepared by hydrothermal method with different weight % of NiO



[그림 12] NiO의 함량변화에 따라 수열합성법으로 제조된 $NiFe_2O_4$ 시료에 대한 500℃에서의 산화환원량 측정결과

[Fig. 12] Oxdiation-Reduction results of $NiFe_2O_4$ at 500℃ prepared by hydrothermal method with different weight % of NiO

결과적으로는 모든 전이금속 페라이트 시료에서 이산화탄소 공급 초기 동안에 급격한 무게 증가가 나타났다. CO_2가 산소 부족 Ni-ferrite의 특수 부분에 흡착되기 때문에 CO_2는 탄소로 빠르게 분해되므로 초기의 급격한 중량 증가 이후, 무게 증가는 점차 느려진다.

4. 결론

이상의 결과를 통해 낮은 온도에서도 CO_2가 유용한 탄소화합물로 전환시킬 수 있다는 가능성을 확인하였다.

CO_2를 분해하는 활성화제(촉매)는 각각 수열합성법과 고상법을 사용하였으며, 이를 통해 제법에 따른 특성을 고찰하였다. 또한 TPO/TPR과 TGA를 이용하여 측정방법에 따른 CO_2 분해 특성도 함께 고찰하였다.

활성화제 제법이나 측정방법에 따른 입자 특성 차이나 수소에 의한 환원특성 및 CO_2에 의한 산화 특성의 차이가 나타남을 확인하였다. 또한 NiO의 함량변화가 CO_2를 분해하는데 있어 미치는 영향도 고찰되었다. 연구결과 NiO의 함량이 작거나 고상법에 의해 제조된 활성화제가 수열합성에 의해 합성된 촉매보다 우수한 결과를 나타내었다.

향후 이러한 페라이트 분말에 대한 CO_2 분해효율을 개선할 수 있는 첨가제를 개발함으로서 그 활용도를 확대할 필요가 있다.

References

[1] "Energy Perspective 2009", IEA, 2009

[2] Y. Tamaura, et al., "Complete reduction of carbon dioxide to carbon using cation-excess magnetite", Nature, 346, 255-256, 1990.

[3] Y. Tamaura, et al., "CO_2 decomposition into C and convesion into CH_4 using the H_2-reduced magnetite", Energy Convers. Mgmt., 33, 573, 1992.

[4] T. Kodama, et al., "CO_2 decomposition to carbon with ferrite-derived metallic phase at 300℃", Carbon, 33, 10, 1443-1447, 1995.

[5] K. Akanuma, et al., "Carbon dioxide decomposition into carbon with the rhodium-bearing magnetite activated by H2-reduction", J. Material science, 28, 860-864, 1993.

[6] Y. Wada, et al., "CO_2-decomposition capacity of H2-reduced ferrites", Energy Convers. Mgmt., 36, 641-644, 1995.

[7] S. Y. Park, et al., "Characteristics of redox reaction

of the magnetite powder prepared by hydrothermal synthesis", Korea Chem. Eng. Res., 43, 6, 751-755, 2005.

남 성 찬(Sung Chan Nam) **[정회원]**

- 1989년 2월 : 인하대학교 화학공학과 (석사)
- 2001년 8월 : 인하대학교 화학공학과 (박사)
- 2006년 8월 ~ 2007년 7월 : University of British Columbia Visiting Scientist
- 1996년 4월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 책임연구원

<관심분야>
온실가스처리 및 화학공학

윤 여 일(Yeo Il Yoon) **[정회원]**

- 1999년 2월 : 고려대학교 화학공학과(석사)
- 2004년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (박사)
- 2003년 9월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 선임연구원

<관심분야>
CO_2 습식 건식 포집, 전환 촉매 (SCR, CO_2 화학전환)