

수열합성법과 고상법을 이용해 제조된 Zn-ferrite 분말의 이산화탄소 분해 특성

남성찬 · 박성열 · 윤여일 · 정순관[†]한국에너지기술연구원 온실가스센터
(2011년 8월 16일 접수, 2011년 9월 20일 심사, 2011년 9월 21일 채택)CO₂ Decomposition Characteristics of Zn-ferrite Powder Prepared by Hydrothermal and Solid State ReactionSung Chan Nam, Sung Youl Park, Yeo Il Yoon, and Soon Kwan Jeong[†]Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received August 16, 2011; Revised September 20, 2011; Accepted September 21, 2011)

본 연구에서는 연소 배기가스로부터 포집된 이산화탄소를 다시 일산화탄소 또는 탄소로 전환하여 산업에 다시 활용하고자 하는 탄소순환형 기술개발이 목적이다. 그러나 이산화탄소는 안정한 화합물로 쉽게 분해되지 않기 때문에 적합한 금속계 산화물(활성화제)이 필요하며, 가능한 낮은 온도에서 분해되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 Zn계 페라이트를 사용하여 CO₂를 500 °C의 온도에서 CO나 C로 전환할 수 있는 금속계 산화물을 수열합성과 고상법을 이용하여 제조하였다. 이산화탄소의 분해 특성을 실험하기 위해 TPR/TPO 장치와 TGA분석장비를 사용하였다. 수소에 의한 환원곡선 면적과 CO₂에 의한 흡착분해 곡선면적을 측정한 결과 ZnO가 5 wt% 포함되어 있는 Zn 페라이트가 가장 크게 나타났다. 또한 수소에 의한 흡착환원이 26.53 wt% 발생하였고, CO₂에 의한 산화량도 25.73 wt%로 가장 높게 나타났다. 이산화탄소의 흡착특성이 높지는 않았지만 분해효율이 96.98%로 우수한 산화·환원 특성을 나타내었다.

The objective of this study is the development of carbon recycle technology which converts CO₂ captured from flue gas to CO or carbon and reuse in industrial fields. Since CO₂ is very stable and difficult to decompose, metal oxide was used as an activation agent for the decomposition of CO₂ at low temperature. Metal oxides which convert CO₂ to CO or carbon at 500 °C were prepared using Zn-ferrite by the solid state reaction and hydrothermal synthesis. The behaviors of CO₂ decomposition were studied using temperature programmed reduction/oxidation (TPR/TPO) and thermogravimetric analyzer (TGA). Zn-ferrite containing 5 wt% ZnO showed the largest reduction and oxidation. Reduction by H₂ was 26.53 wt%, oxidation by CO₂ was 25.73 wt% and 96.98% of adsorbed CO₂ was decomposed to CO and carbon with excellent oxidation-reduction behaviors.

Keywords: carbon dioxide, decomposition, reduction, ferrite, zinc

1. 서 론

현재 대기 중의 이산화탄소 농도는 약 300 ppm으로 연간 1 ppm이 상의 비율로 증가하고 있다. 화석연료의 소비에 의해 발생하는 CO₂의 양은 연간 250억 톤(탄소기준 약 60억 톤)으로 이 탄소량은 대기·지상 사이의 탄소순환총량의 3%정도에 지나지 않지만 최근 몇 가지의 상황으로부터 대기 중의 이산화탄소 농도증가의 주범으로 알려져 있다[1]. 인류의 주된 에너지원은 화석연료이고 또한 화석자원의 대부분은 연료로서 사용되며 일부만이 산업원료로서 사용되고 있다. 화석연료가 CO₂로 변화할 때 발열(연소열)에 의존하므로 CO₂의 발생은 화석연료를 사용하는 한 필연적일 수밖에 없다. 이러한 이산화탄소의 회수 및 재 활용 방안의 일환으로 연소배기가스로부터 배출되는 CO₂를 금속계 산화물(활성화제)을 이용하여 직접 이산화탄소와 반응시켜 탄소를 석출

시키는 기술이다. 이를 위해 금속계 산화물을 환원제로 이용하여 산소결합물질로 변화시킨 후 이러한 산소결합물질이 CO₂의 산소를 취하고 탄소(C)를 석출시키는 신개념의 분해반응이다.

또한, 산소결합물질에 의해서 이산화탄소가 300~500 °C에서 직접 탄소까지 거의 100%의 효율로 분해할 수 있어 손쉽게 이산화탄소를 분해할 수 있으므로 경제적인 공정으로 평가되고 있다. 이산화탄소 환원에 의한 탄소화 메커니즘 측면에서 살펴보면, 현재까지 스피넬구조의 산화물이 주로 연구의 대상이 되어 왔는데 이는 wüstite 격자의 입방정위치의 철의 배열은 변하지 않고 탄소석출반응 중 산소만이 제거된 상태로 지속적으로 산화환원반응이 동반될 수 있으므로 연속적으로 이산화탄소를 환원시켜 탄소를 석출시킬 수 있는 장점이 있다 [2-5]. 전이금속은 이산화탄소와 친화성이 우수한 물질로 이미 알려져 있으며, 철이나 티타늄 산화물의 경우도 광촉매 및 NO_x, SO_x 분해용 담체로서 많이 사용되고 있어 이를 이산화탄소에 적용하였을 때 분해 효율을 크게 개선시킬 수 있을 것으로 생각되며, 기존 공정의 문제점

[†] 교신저자(e-mail: jeongs@kier.re.kr)

인 NO_x, SO_x에 의한 재료의 열화도 동시에 방지할 수 있어 시너지효과가 크리라 예상된다.

따라서 본 연구에서는 산업체에 발생하는 폐기물을 재이용한다는 측면에서 황산철을 이용하였으며, 첨가제로 전이금속류인 황산아연을 사용한 페라이트계 산화물을 수열합성과 고상법을 이용하여 합성하였다[6-8]. 그리고 이산화탄소 분해특성을 고찰하기 위해 TPR/TPO 장치와 TGA를 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 황산아연이 첨가제로서 사용되었을 때 이산화탄소 분해 특성에 어떠한 영향을 주는지 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 전이금속산화물의 제조방법

본 연구에서는 황산화제(촉매) 제조를 위해 수열합성법과 고상법 등 두 가지 방법을 사용하였다.

2.1.1. 습식수열합성법에 의한 분말합성

습식법에 의한 수열합성을 이용하여 전이금속산화물 페라이트 분말(ZnFe₂O₄)을 제조하였으며, 기조 소재가 되는 철과 아연성분은 Fe₂SO₄·7H₂O와 ZnSO₄·7H₂O (Junsei사)의 수용액을 사용하였다. 그리고 일정 알칼리도(R)를 맞추기 위한 조절제로서는 NaOH 수용액을 혼합하여 제조하였다. 실험에 사용된 물은 불순물을 제거한 초순수의 증류수를 사용하였다.

수용액의 알칼리도는 두 용액의 몰랄농도의 비율($R = (Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 7H_2O)/NaOH$)로 정의하였다. 우선 실험에 사용된 7가의 함수 황산철과 황산아연 그리고 수산화나트륨 등 세 가지의 수용액을 몰랄농도의 비로 정확히 측량한 후 반응기 안에 주입하였다. Bubbler를 통해 반응기 내부의 수용액으로 N₂를 주입시켜, 반응기 내부에 존재하는 산소를 모두 배출시킴으로서 Fe²⁺의 수용액이 Fe³⁺로 산화되는 것을 방지하였다. 두 수용액이 충분히 혼합되도록 impeller의 회전속도는 150 rpm으로 일정하게 조절하였다. 설정 온도까지 N₂ 가스를 purge 시키면서, 4 °C/min의 승온속도로 상승시켰다. 반응용액 내부에 설치한 열전대(thermocouple, T-type)와 지시계(indicator)를 통해 내부의 온도변화를 측정하였으며, 정확한 온도조절을 위해 heating vessel의 온도조절기도 함께 사용하였다. 설정 온도까지 도달한 후, N₂ 가스를 차단시키고 공기를 1 L/min의 유속으로 반응기 내부로 주입시킨 후 6 h 동안 숙성 반응시켰다. 생성된 침전물(primary particle)을 증류수와 microfilter (0.5 μm)를 이용하여 수 차례 세척 여과시켰다. 세척된 침전물은 진공 오븐을 통해 60 °C에서 12 h 동안 진공 건조시키고, 90~100 μm의 입도를 갖도록 분쇄·분급하였다. 분쇄·분급된 분말을 700 °C, Ar 분위기 하에서 2 h 동안 소성시켰다.

2.1.2. 고상법에 의한 분말합성

또 다른 방법으로 복합 전이금속산화물(mixed powder)을 제조하기 위한 방법으로 3가지가 제안되어 있다. 첫 번째가 촉매 제조방법의 precipitation method이며, 두 번째가 impregnation method이고, 세 번째가 단순한 혼합이다. 복합 전이금속산화물의 경우 단순한 혼합과 다른 복잡한 방법에서 탈황성능의 차이가 없었다고 밝히고 있어, 이산화탄소의 분해에도 큰 차이가 없을 것으로 생각되어 생산비용과 대량생산의 방법을 고려하여 단순한 혼합이 적합하다고 판단되어 선택

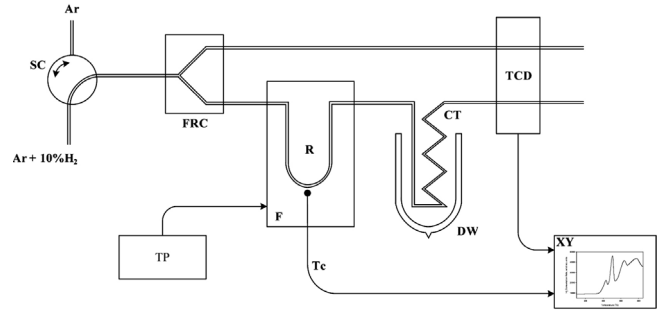


Figure 1. Diagram of the chromatographic apparatus used for TPR measurements. SC (gas sample inlet stop-cock); FRC (flow rate controller); R (reactor); F (furnace); CT (cold trap (-40 °C)); Dw (Dewar flask); TCD (thermal conductivity detector); Tc (thermocouple); TP (temperature programmer); XY (XY recorder).

하게 되었다.

복합 전이금속산화물(mixed powder)의 제조순서는 다음과 같다. ZnO (Junsei사) 분말을 비율(5, 10, 15 wt%)에 맞추어 골고루 혼합한 후, 볼밀에서 6 h 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 °C에서 4 h 동안 건조하였다. 건조가 끝난 후 관형 로(tubular furnace)에서 700 °C에서 4 h 동안 소성을 시켰으며, 마지막으로 분쇄·분급하여 90~106 μm의 입도를 지니도록 제조하였다[9].

2.1.3. 합성된 분말의 분석

X-선 회절분석 시편은 McCreery의 방법에 따라, 분말 시료를 유리 cavity holder에 지지시켜 제조하였다. 사용한 시료는 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 이때 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 40 kV, 100 mA로 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 합성된 분말의 형태(morphology) 변화와 입경을 주사전자현미경(FE-SEM, Scanning Electron Microscope, 20×~900000×, 200 V~30 kV)으로 관찰하였다. 미량의 시료를 카본 테이프에 도포한 후, Ion Coater로 Au Coating한 후 1만배와 3만배 배율로 시료를 관찰하였다. 사용기기는 LEO사의 Model 1530FE이며, 각 사진은 Image-Pro Plus를 이용하여 입경과 구형도를 분석하였다.

2.1.4. 이산화탄소 분해반응 실험방법

제조된 시료에 대한 흡착산화·환원(redox) 특성을 알아보기 위해 수소에 의한 산화물의 승온환원실험(temperature programmed reduction, H₂-TPR)과 CO₂에 의한 산소결합 산화물에 대한 승온산화실험(temperature programmed oxidation, CO₂-TPO)을 각각 수행하였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 측정실험장치는 U-type 미분반응기(석영관으로 된 flow-through reactor)가 장착된 Autochem 2910 (Micromeritics Inc.) 사용하였으며, 질량분석기(Balzers GSD 300T)를 이용하여 운반가스로서 H₂, CO₂ 가스 등을 이용하여 측정하였다. 합성된 시료분말을 측정하기 전에 분말에 잔존하고 있는 수분 등을 제거하기

위해 300 °C에서 24 h 진공($1 \cdot 10^{-4}$ Torr) 건조시켰다. 그런 다음 시료 촉매 0.1 g을 U-type 미분 반응기(직경 : 8 mm)에 충전하였고, 이때 열처리 시 흑색 남아 있는지 모르는 미 반응 생성물에 대해 완전한 열처리를 위해 500 °C 산소분위기 하에서 1 h 전처리 한 다음, 아르곤 가스분위기 하에서 상온까지 냉각시킨 후 1 h 동안 그대로 유지하였다. 이러한 전처리 과정을 통해 측정시료의 특성이 변하는 것을 방지하였다. 시료분말의 환원 특성 분석을 위해 H_2 -TPR 상온으로부터 10 °C/min의 승온 속도로 900 °C까지 선형적으로 승온시켰다. 반응 가스로서는 10% H_2/Ar 혼합가스(H_2 -TPR)를 30 cc/min의 유량으로 각각 U-type 미분반응기로 공급하였다. 또한 수소에 대한 환원(H_2 -TPR) 특성을 별도로 알아보기 위하여 위에서 언급한 동일한 승온 실험장치로서 열전도검출기(TCD)를 이용하여 분석하였다.

다음으로 900 °C까지 승온시키면서 환원된(H_2 -TPR) 촉매 시료분말을 아르곤 가스 분위기하에서 다시 50 °C까지 냉각 전 처리하였다. 이산화탄소에 의한 시료분말의 산화반응특성(CO_2 분해 특성)을 위한 TPO 측정은 99.9% CO_2 가스를 이용하여 앞서 수행한 방법과 동일하게 환원된 촉매 시료분말이 충전되어 있는 U-type 미분 반응기에 CO_2 가스를 30 cc/min의 유량으로 상온에서 10 °C/min의 승온속도로 900 °C까지 선형적으로 승온시켰다. 이로부터 이산화탄소의 carburization화 반응특성을 분석하였다.

또 다른 방법으로 페라이트 분말시료를 이용한 산화환원반응을 위해 TGA 열분석 장치(TGA2050, TA instruments)를 사용하여 실험을 수행하였다[9]. 시료 도가니에 약 10~15 mg 정도를 로딩시켰다. 다음으로 가스 유량계(flow meter)를 사용하여 100 cc/min의 유속으로 조절된 아르곤(Ar) 가스를 30~40 min간 충분히 purge시켜 마이크로 반응기(micro reactor) 내부의 가스(공기)를 모두 제거시킴으로써 2차 반응에 의한 부반응은 사전에 방지하였다.

다음으로 설정온도까지 가열램프를 이용하여 10 °C/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 100 cc/min의 유속으로 마이크로 반응기 내에 주입시켜 산화물 입자표면에서의 수소에 의한 흡착환원반응을 진행시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 수열합성과 고상법을 통해 제조된 Zn계 페라이트 분말을 이용하여 이산화탄소 분해반응 특성을 고찰하였다. 이를 위해 제조된 분말의 특성 분석과 TPR/TPO, TGA 장치를 이용한 산화환원 반응에 의한 분해메커니즘을 규명하였다.

3.1. Zn계 전이금속산화물에 대한 구조분석

Zn계 페라이트($ZnFe_2O_4$)는 Zn^{2+} 가 산소 4배위 자리에 위치하려는 성질이 강하기 때문에 정스피넬 구조를 갖고 있다. 그리고, 산소 4배위 자리에 비자성 이온인 Zn^{2+} 가 위치하기 때문에 산소 4배위 자리와 6배위 자리 사이의 상호작용은 없으며, 6배위 자리의 Fe^{3+} 사이에 초교환 상호작용을 한다. 그런데 6배위 자리의 Fe^{3+} 는 반강자성 배열을 하고 있으며, Neeldhs도는 9 K이다. 따라서 Zn^{2+} 페라이트는 상온에서 상자성(paramagnetism)을 나타낸다. 다시 말해 스피넬 페라이트는 4면체 A와 8면체 B사이의 site가 양이온에 의해 채워진 산소 이온들의 최밀 입방정계(close-packed cubic) 구조를 이루고 있다. 또한 $ZnFe_2O_4$ 페라이트는 $(Zn^{2+})_A(Fe^{3+})_2B(O_2)_4$ 의 양이온 분포를 가지고 있는 정스피

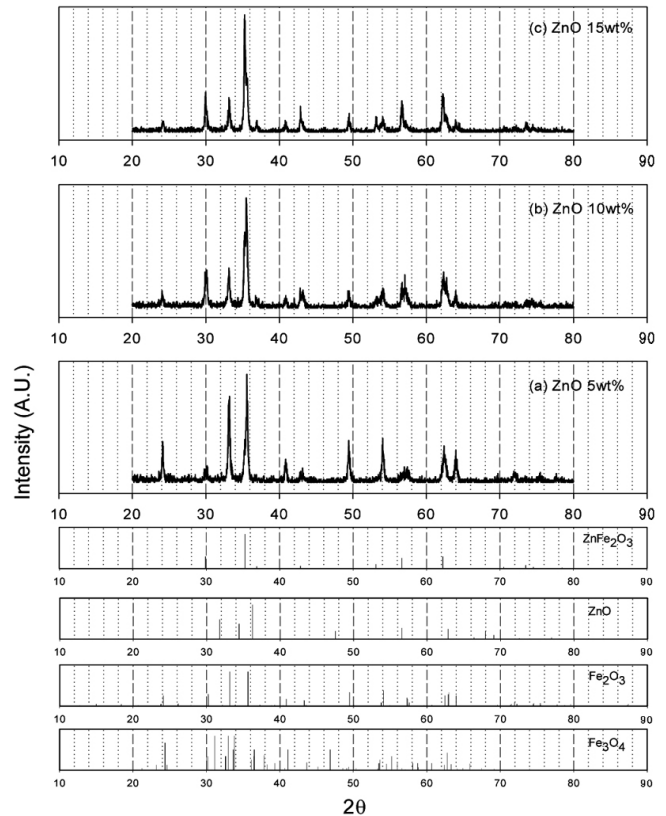


Figure 2. XRD analysis of ZnO-Fe-O synthesized with different ZnO compositions.

넬(normal spinel)에 속하며, 합성 방법에 따라서 Fe^{3+} 이온들은 역스피넬(inverse spinel) 구조를 형성하여 4면체를 차지할 뿐만 아니라 8면체 site도 차지한다[10,11].

Figure 2는 ZnO 분말의 양을 5~15 wt%까지 변화시켜 가면서 고상법으로 제조한 혼합분말(mixed powder)을 700 °C에서 하소하여(sintered powder) 합성한 분말에 대한 X-선 회절 분석결과이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 모든 하소된 분말들에서 Fe_2O_3 와 $ZnFe_2O_4$ 등 두 종류의 상(phase)이 동시에 관찰되었다. 이것은 ZnO 산화물이 $ZnFe_2O_4$ 페라이트를 형성하기 위해서 열처리하는 동안에 Fe_3O_4 의 일부와 함께 반응했다는 것을 나타낸다. $ZnFe_2O_4$ 페라이트 X-선 회절 피크는 Fe_3O_4 와 거의 중첩(overlap)되어 있어 구별하기 어려웠다. $ZnFe_2O_4$ 페라이트 상의 피크는 정확하게 분리하기가 곤란한 이유는 혼합 분말에서 ZnO 분말의 함량이 5 wt%로 적기 때문이다. 주요 회절 피크의 강도는 Figure 2에서 보는 바와 같이 $2\theta = 33 \sim 35$ 사이 나타났으며, 특히 α - Fe_2O_3 의 경우 (1 0 4)에서 그리고 $ZnFe_2O_4$ 의 경우에는 (3 1 1)에서 관찰되었다. 일반적으로 하소 시 Fe_3O_4 는 Fe_2O_3 페라이트로 산화된다. 따라서 이 때 ZnO를 첨가하면 Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 페라이트와 결합될 것으로 생각되며, 이러한 합성을 통해 하소 시 $ZnFe_2O_4$ 페라이트나 비양론적인 $ZnFe_2O_{4.8}$ 가 형성될 것으로 생각된다. 왜냐하면, Fe_2O_3 피크는 X-선 회절 분석결과 작거나 거의 나타나지 않았기 때문이다.

ZnO를 함유하고 있는 magnetite의 격자상수(lattice parameter) a_0 는 Figure 2의 X-선 회절분석을 통해 얻어진 결과를 바탕으로 ZnO의 함량이 5, 10, 15 wt%로 증가함에 따라 0.8350, 0.8364 그리고 0.8398로 증가하였다. 이것은 maghemite 구조에서 ZnO가 함께 산화된 것을 나타내는 것이다. 이것을 식으로 표현하면 다음과 같다.

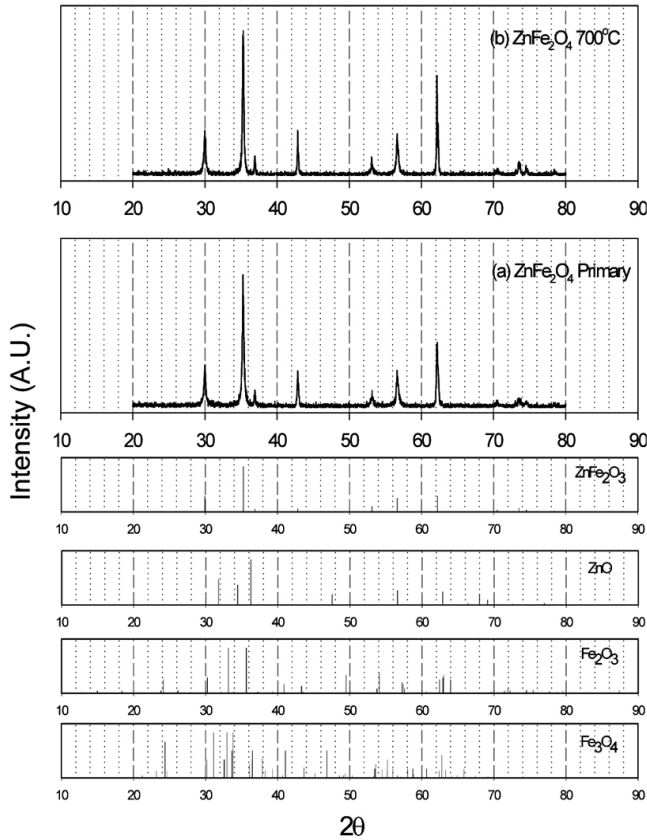
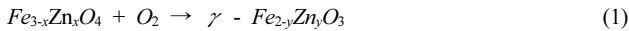


Figure 3. XRD analysis of ZnFe₂O₄ synthesized by hydrothermal synthesis.



일반적으로 격자상수(lattice parameter)는 ZnO의 함량이 증가함에 따라 조금씩 커지는 것으로 알려져 있다. 이러한 초기 증가는 Zn²⁺ 이온들에 의한 B sites의 자리를 차지하기 때문이다. 연속적인 감소는 Sepelak 등에 의하면 Fe³⁺[B]-O₂-Fe₃⁺[B] 결합의 변형에 때문에 ZnFe₂O₄ 격자가 기계적으로 유도된 수축 때문이라고 보고하고 있다[12]. 스피넬의 구조는 각각 Wyckoff position 8b와 16c에 존재하고 Fd3m 공간군의 4면체(A)와 8면체(B) site로 일반적인 구조는 AB₂O₄로 나타난다.

Figure 3은 습식수열합성을 통해 제조된 ZnFe₂O₄ 페라이트 분말에 대한 X-선 회절결과를 나타내고 있는데 앞 선 Figure 2의 결과와는 다른 단일상의 ZnFe₂O₄가 형성됨을 확인할 수 있었으며, 700 °C 하소 후에도 그대로 단일 상을 유지한 것으로 보아 Zn과 Fe의 몰비가 화학양론적으로 잘 일치됨을 확인하였다.

Magnetite 구조에서 Zn²⁺의 존재는 Fe₃O₄에서 γ-Fe₂O₃로의 전이가 일어나는 데에는 커다란 영향을 주지 않으나 앞의 실험결과로부터 hematite 형성 온도가 크게 감소하는 것으로 보아 Fe₂O₃ 형성에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

Figures 4와 5는 각각 혼합분말을 이용하여 고상반응으로 제조된 시료와 습식수열합성을 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.

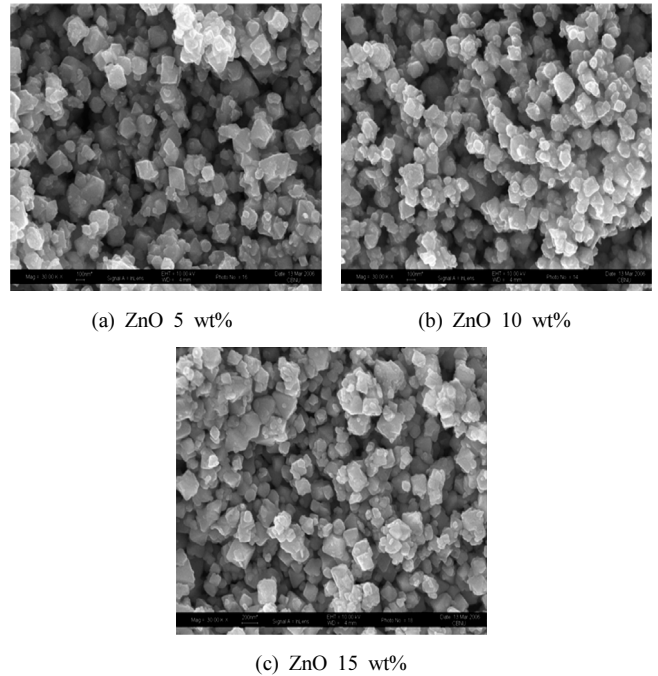


Figure 4. SEM image of ZnO-Fe-O synthesized with different ZnO compositions.

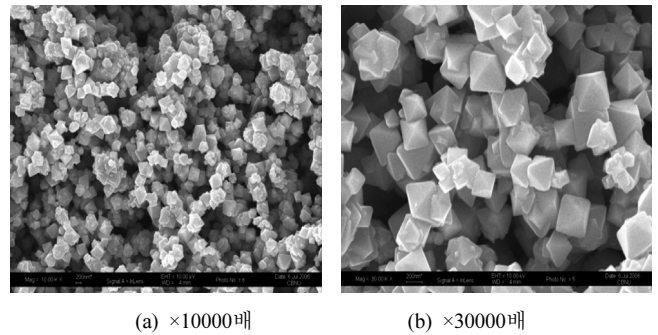


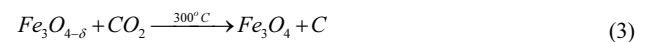
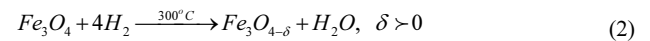
Figure 5. SEM image of ZnFe₂O₄ synthesized by hydrothermal synthesis.

3.2. Zn계 페라이트 분말을 이용한 CO₂ 분해 특성

3.2.1. 이산화탄소의 분해메커니즘

다음에는 이산화탄소 분해반응에 대해 가장 기본물질이 되는 magnetite을 중심으로 이론적 고찰을 하였다.

Magnetite의 환원활성, 이산화탄소 분해, magnetite의 비활성 및 재생 결과로부터, magnetite가 이산화탄소를 분해하는 전체 과정은 다음 식 (2)와 식 (3)의 두 과정으로 나눌 수 있다.

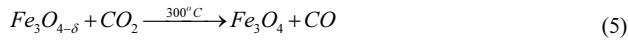


이산화탄소가 탄소로 분해되는 전체 과정인 식 (4)는 magnetite 촉매 상에서 이산화탄소가 수소와 반응하여 H₂O와 C 또는 CO를 생성하는

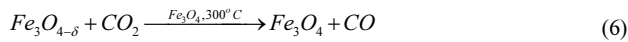
반응과 동일하지만, 이러한 두 단계의 magnetite의 환원-활성(식 (2))과 이산화탄소의 분해반응(식 (3))은 화학양론반응에 속한다.

그러므로 전체 반응과정인 식 (4)는 quasi-catalytic 반응에 속하며, 이산화탄소가 탄소로 분해되는 과정은 화학양론반응과 촉매반응과 밀접한 관련이 있다.

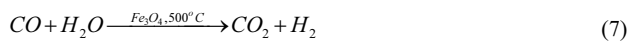
부가(subsidiary) 반응은 다음과 같다.



식 (2)와 식 (5)로부터 식 (6)을 얻을 수 있다.



Magnetite가 이산화탄소를 탄소로 분해하는 과정에서의 부가 반응은 Fe_3O_4 를 촉매로 하는 이산화탄소의 수소화(hydrogenation) 과정과 동일하다. 이것은 식 (6)과 같이 산업공정에서의 수성가스전환반응(water gas shift reaction)의 가역 과정으로 볼 수 있다. 그러나 부가 반응은 침적된 탄소를 생성한다.



수성가스전환반응에서 Fe_3O_4 가 우수한 촉매라는 것은 잘 알려져 있으며, 이것은 효과적으로 정반응과 부반응의 촉매역할을 한다. 그러므로 Fe_3O_4 에서 이산화탄소와 수소의 반응은 주로 CO와 H_2O 를 생성한다. 비록 Fe_3O_4 가 수성가스전환반응의 역반응에서도 활성이 있지만 우리는 그것을 두 단계로 나누어 수행하였다. 예를 들면, Fe_3O_4 가 H_2 에 의해 환원되어 활성화된 산소결핍 $Fe_3O_{4-\delta}$ ($\delta > 0$)로 되고 $Fe_3O_{4-\delta}$ 가 이산화탄소를 탄소로 분해한다. 즉, 이산화탄소는 효과적으로 탄소로 분해되며, 이산화탄소가 탄소로 효과적으로 침적되는 것은 수성가스전환반응의 역반응을 두 과정으로 나눈 결과이다. 그리고 반응 과정에서 이산화탄소의 전환은 100%까지 도달 가능하다. 이것은 아주 효율적인 공정으로 판명되었다.

3.2.2. TPR/TPO를 이용한 Zn 페라이트 분말의 환원특성

Figure 6에는 각각 Fe_2O_3 와 ZnO의 고상합성과 습식수열합성을 통해 제조된 ZnO-Fe-O와 $ZnFe_2O_4$ 페라이트 분말을 대상으로 반응가스에 대한 산화·환원 반응을 수행한 결과이다.

Figure 6에서 가는 선으로 나타낸 곡선은 ZnO의 함량을 5, 10 그리고 15 wt%로 변화시켜 가면서 Fe-O 상에 첨가되었을 때, 300 °C부터 900 °C까지 촉매환원과정(mmol- H_2 /g-cat.)에 대한 수소 환원의 강한 감소와 최고 환원온도의 이동을 관찰하였다. 이 변화는 Fe_2O_3 에서 스피넬 $ZnFe_2O_4$ 페라이트로의 결정구조의 변화에 기인한 격자 내 산소의 이동도(mobility) 감소를 보여준다. 이 산소 운동성 감소는 고체의 촉매영향에 의해 이동되었다. 그림에서 보는 바와 같이 산화철 및 $ZnFe_2O_4$ 페라이트 혼합 촉매의 세 개의 곡선은 Fe_2O_3 와 $ZnFe_2O_4$ 상 모두가 존재함을 보여준다. 만약 ZnO와 Fe_2O_3 와의 함량이 화학양론 비라면 즉 그림에서 보는 바와 같이 굵은 선으로 표시된 곡선으로 스피넬형태의 $ZnFe_2O_4$ 상만 형성되었을 경우 두 개의 곡선만이 관찰되었다. 여기서는 격자내의 산소가 가장 적은 이동도를 보인다. Figure 6을 보면, ZnO의 함량 증가에 따라 $ZnFe_2O_4$ 상에 ZnO 상이 형성됨을

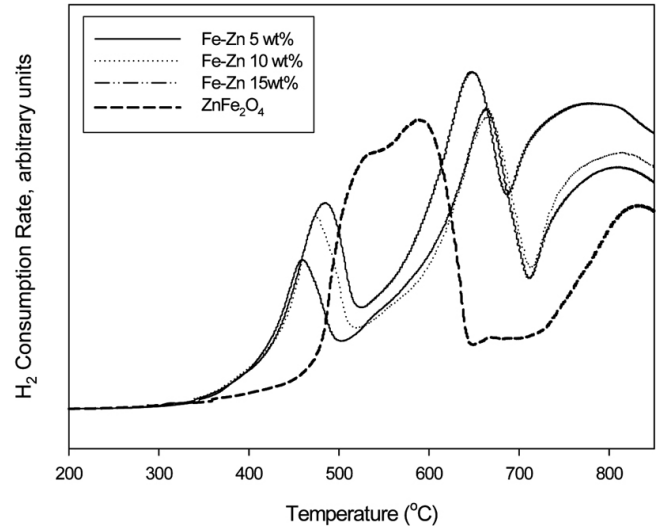


Figure 6. H_2 -TPR analysis of $ZnFe_2O_4$ synthesized by solid (mixed) and hydrothermal synthesis.

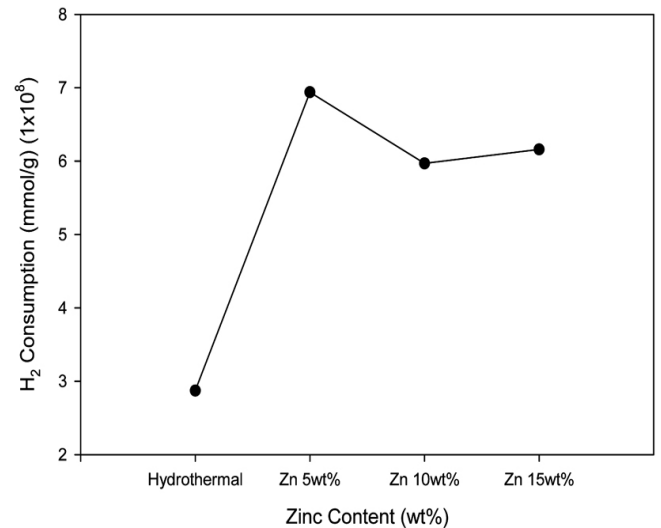


Figure 7. Amounts of consumed H_2 during reduction of ZnO-Fe-O and $ZnFe_2O_4$.

총 수소 소비의 약한 증가와 첫 번째 흡착 온도에서의 환원 곡선이 증가하는 것으로부터 알 수 있다. 최고 환원온도는 높은 온도 쪽으로 약간 이동하고 이것은 높은 ZnO 양과 잘 맞아 떨어진다. 수소 소모는 첫 번째 환원 곡선의 증가가 정량적으로 시료 분말 내의 ZnO 양 증가와 관련되어 있다. ZnO 상의 환원력이 실험조건에서 낮다면, 환원 곡선이 ZnO의 존재를 나타내는 것이라 할지라도, 첫 번째 환원 곡선은 존재하는 시료 분말 내의 ZnO 상에 직접 관련이 있다고 할 수 없다.

550 °C와 700 °C에서의 환원 곡선은 $ZnFe_2O_4$ 의 Fe라기보다는 조절(modified)된 Fe의 존재에 기인한 것으로 여겨진다. 그러나 여기서의 Fe는 ZnO- $ZnFe_2O_4$ 두 가지 혼합 상 촉매에서 ZnO의 양에 비례하여 형성된 +3가의 산화상태를 가진다. 이러한 결과들은 ZnO가 존재할 때, Fe_2O_3 와 $ZnFe_2O_4$ 상들의 격자 산소 반응성 변화가 매우 큰 것을 시사한다.

Figure 7의 수소에 의한 흡착곡선의 온도는 여러 시료에 대해서 거

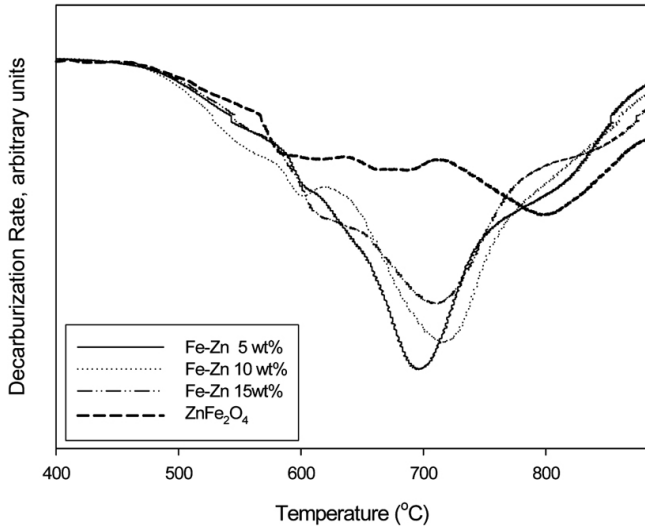


Figure 8. CO₂-TPO analysis of ZnO-Fe-O and ZnFe₂O₄.

의 동일하며, 초기 분해온도는 H₂-TPR에서 거의 400 °C에서 시작되었지만, 분해 곡선의 면적은 상당히 다르다. 수소에 의한 분말시료의 환원 곡선의 면적은 수열합성(ZnFe₂O₄) < Zn-Fe 10 wt% < Zn-Fe 15 wt% < Zn-Fe 5 wt%의 순서로 증가하였다.

3.2.3. TPR/TPO을 이용한 이산화탄소 흡착분해 특성

H₂-TPR 측정 후에 생성된 환원된 Zn계 페라이트 분말시료를 이용하여 이산화탄소와의 흡착분해 특성을 고찰하기 위해 CO₂-TPO 분석을 수행하였다.

반응하는 동안 형성된 촉매 표면의 탄화물(carbide)은 temperature programmed carburization (TPO) 실험에 의해 비교적 안정적으로 탄소로의 환원 및 탄소 침적(carbon deposit)이 이루어지는 것이 관찰되었다.

Figure 8에는 ZnO-Fe-O와 ZnFe₂O₄ 페라이트 분말시료에 대한 이산화탄소의 흡착분해 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnO-Fe-O 페라이트 분말촉매의 경우 CO₂-TPO 곡선은 695 °C에서 단일 CO₂-TPO 곡선을 나타냈으며, 단지 800 °C 근처에서 약한 곡선이 관찰되었다. ZnO로 치환된 촉매의 함량이 증가함에 따라 주 곡선은 높은 온도로 약간 이동하는 것을 발견했다. 그러나 Figure 9에서 보는 바와 같이 주 곡선의 면적은 ZnO의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

CO₂-TPO 곡선에서 낮은 곡선(shoulder)과 주 곡선은 탄화물의 2가지 형태의 존재를 나타내고 있다. 주 곡선의 탄화물은 크게 형성되었고 이것은 Zn계 페라이트 촉매 표면에서의 이산화탄소의 분해가 많이 이루어진 것을 짐작할 수 있게 한다.

철 산화물 또는 Zn 전이금속 페라이트의 경우 +2가와 +3가의 두 가지 형태(Fe²⁺ 또는 Zn²⁺와 Fe³⁺ 이온)로 존재 할 수 있다. 두 이온의 개수는 온도와 산소의 함량에 의해 달라지는데, Fe³⁺ 이온이 생기면 양전하수가 많아지므로 이를 상쇄시키기 위하여 Fe³⁺ 이온 2개당 Zn²⁺ 또는 Fe²⁺ 이온 공동이 1개 발생한다. 이러한 방법은 두개의 점결함(point defect)을 형성하는데 공격자점과 침입형 원자쌍으로 형성된 결함을 Frenkel 결함이라 부르고, Schottky 결함이 한 개의 점결함을 포함한다면 Frenkel 결함은 두 개의 점결함을 포함한다는 점에서 서로 구분된다. 이러한 점결함을 통해 효율적으로 이산화탄소가 탄소로 전환되는 것으로 생각된다.

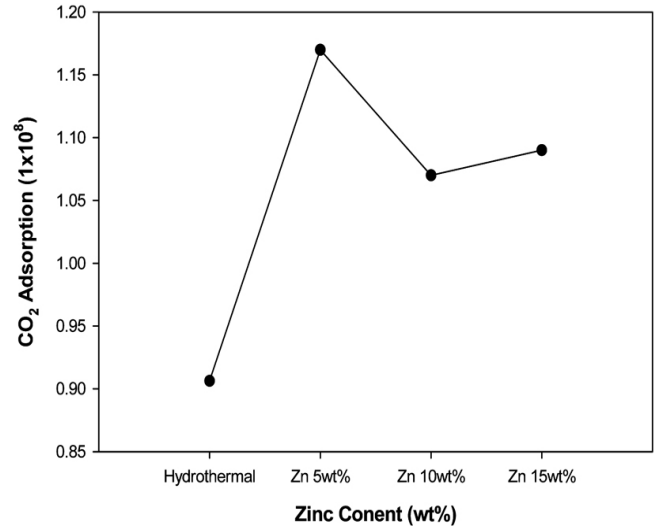


Figure 9. Amounts of consumed H₂ during re-oxidation of ZnO-Fe-O and ZnFe₂O₄.

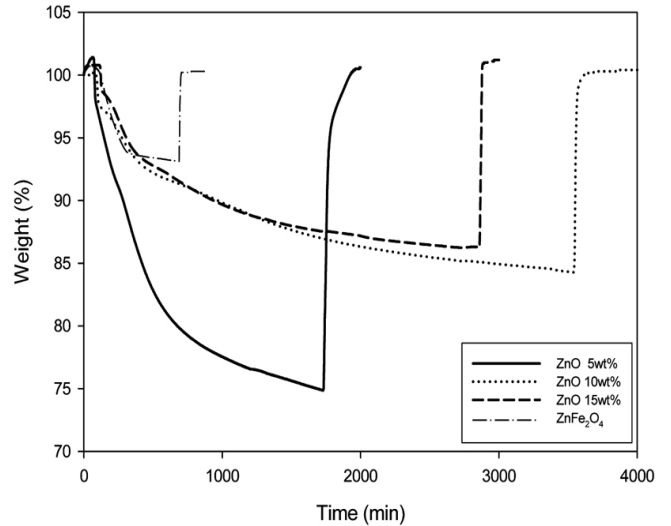


Figure 10. Thermogravimetric analysis of ZnO-Fe-O and ZnFe₂O₄ at 500 °C synthesized with different ZnO compositions.

Figure 9의 이산화탄소 흡착분해곡선의 온도는 여러 시료에 대해서 거의 동일하며, 초기 분해온도는 CO₂-TPO에서 거의 695 °C이지만, 분해 곡선의 면적은 상당히 다르다. 이산화탄소 분해 곡선의 면적은 수열합성(ZnFe₂O₄) < Zn-Fe 10 wt% < Zn-Fe 15 wt% < Zn-Fe 5 wt%의 순서로 증가하였다.

3.2.4. TGA를 이용한 환원 및 CO2 흡착분해 특성

습식수열합성법을 이용해 제조된 ZnFe₂O₄ 페라이트분말과 같은 방법으로 제조된 산화철 분말에 첨가제를 ZnO로 하여 전체 함량의 약 5, 10 그리고 15 wt%가 되도록 혼합 소성하여 제조된 혼합상(ZnO-Fe-O) 분말을 반응온도 500 °C에서 TGA 열중량 분석을 수행한 결과를 Figure 10에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 수소에 의한 ZnO-Fe-O계 페라이트 분말의 환원되는 시간이 ZnO의 함량이 증가함에 따라 큰 폭으로 증가하는

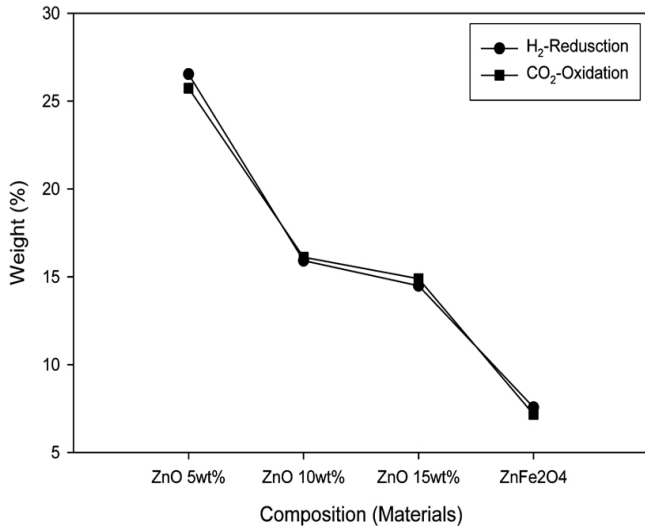


Figure 11. Amounts of oxidation and reduction at 500 °C of ZnO-Fe-O and ZnFe₂O₄ synthesized with different ZnO compositions.

것을 볼 수 있었으며, 이는 ZnO의 함량이 증가함에 따라 반응속도가 낮아지는 것을 의미한다. 그러나 이산화탄소에 의한 산화속도는 모든 곡선에서 거의 직선적으로 일어나는 것을 볼 수 있었다. 수소에 의한 시료의 환원속도는 반응가스의 농도가 낮아(5%-H₂ / 95%-Ar) 발생된 현상으로 생각되며, 반면 상대적으로 이산화탄소의 농도(99.9%)가 매우 높아 산소결합 시료의 산화속도가 매우 빠른 것으로 생각된다.

또한, 습식수열합성법을 이용하여 제조된 ZnFe₂O₄ 페라이트 분말의 경우 ZnO-Fe-O계 페라이트 시료에 비해 산화·환원 반응 시간이 매우 작게 나타났으나, 반응속도는 앞의 결과와 유사하였다.

Figure 11에서 보는 바와 같이 ZnO의 함량이 5 wt%일 경우 수소에 의한 흡착환원이 26.53 wt% 발생하였고, 이산화탄소에 의한 산화량도 25.73 wt%를 나타냈다. 이산화탄소의 흡착특성이 높지는 않았지만 분해효율이 96.98%로 우수한 산화·환원 특성을 나타내었다. 그러나 Figures 10와 11에서 보는 바와 같이 ZnO의 함량이 상대적으로 증가할수록 산화·환원 특성이 저하되는 것을 볼 수 있었고, 반응속도도 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 ZnO가 수소에 의한 환원 능력이 Fe₂O₃에 비해 느린 것도 하나의 원인으로 생각되며, 또한 수소와 반응할 수 있는 산소의 양이 상대적으로 작아 산화·환원량이 감소한 것으로 생각된다. 특히, Zn계 페라이트 시료의 경우 수소와 이산화탄소에 의한 산화·환원량이 거의 일치하는 것으로 보아서는 입자 하나 하나의 특성은 매우 우수한 것으로 생각된다. 이로부터 기존 고온 탈황제로서 많이 사용되는 이유가 여기 있는 것으로 생각된다[12-13].

또한, 습식수열합성법을 이용하여 제조된 ZnFe₂O₄ 페라이트 분말의 경우 산화·환원 반응량이 매우 작게 나타났으며, 이는 시료의 제법 과도 연관이 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

전체적으로 보면 이산화탄소 흡착분해곡선이 수소에 의한 흡착환원곡선에 비해 고온에서 나타나며, CO₂ 흡착분해곡선은 넓게 나타나

는 반면 H₂ 흡착환원곡선은 좁은 온도구간에서 관찰되었다. 즉, 수소 흡착환원은 특정한 온도에 도달한 후 짧은 시간 내에 진행되는 반면, 이산화탄소 흡착분해는 넓은 온도구간에 걸쳐 서서히 진행됨을 알 수 있는데, 이는 수소 흡착환원과정에서 대부분의 금속산화물들이 어느 정도 소결되어 입자크기가 증가함에 따른 영향으로 생각된다. 일반적으로 Zn²⁺ 흡착용량은 350 °C부터 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 특히 수소에 의한 환원곡선 면적과 이산화탄소에 의한 흡착분해 곡선 면적을 측정할 결과 ZnO가 5 wt% 포함되어 있는 Zn 페라이트가 가장 크게 나타났다. 합성된 분말을 사용하여 TGA 열중량 분석을 수행한 결과, TPR/TPO 실험결과와 마찬가지로 ZnO의 함량이 5 wt%일 경우 수소에 의한 흡착환원이 26.53 wt% 발생하였고, CO₂에 의한 산화량도 25.73 wt%를 가장 높게 나타냈다. 이산화탄소의 흡착특성이 높지는 않았지만 분해효율이 96.98%로 우수한 산화·환원 특성을 나타내었다. 이러한 이유로서 기존 탈황공정에서의 연구는 주로 전이금속 중 이온 복합촉매를 사용하는데 본 연구결과에서는 분해효율이 비교적 낮은 것으로 나타났다. 처리 대상가스가 같은 산성가스인 점을 고려한다면 이에 대한 연구가 더 필요한 상황이다. 향후 이에 대한 보완 연구가 계속적으로 수행될 것으로 판단되며, 따라서 이산화탄소 분해 효율이 개선된 활성화제(촉매)의 등장이 곧 실현될 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2008CCD27P 010000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Energy Technology Perspectives, IEA (2008).
2. Y. Tamaura and M. Tabata, *Nature*, **346**, 255 (1990).
3. Y. Tamaura and K. Nishizawa, *Energy Convers. Mgmt.*, **33**, 573 (1992).
4. T. Kodama, T. Sano, T. Yoshida, M. Tsuji, and Y. Tamaura, *Carbon*, **33**, 1443 (1995).
5. Y. Wada, T. Yoshida, M. Tsuji, and Y. Tamaura, *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 641 (1995).
6. S. Yu, T. Fujino, and M. Yoshimura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **256**, 420 (2003).
7. J. A. Toledo, M. A. Valenzuela, P. Bosch, and H. Armendariz, *Appl. Catal., A* **198**, 235 (2000).
8. J. H. Lee, C. K. Kim, S. Katoh, and R. Murakami, *J. Alloys Comp.*, **325**, 276 (2001).
9. S. Y. Park, M. P. Kang, Y. W. Rhee, and S. C. Nam, *Korea Chem. Eng. Res.*, **43**, 751 (2005).
10. J. A. Toledo, P. Bosch, M. A. Valenzuela, A. Montoya, and N. Nava, *J. Mol. Catal.*, **125**, 53 (1997).
11. K. Kamazawa, Y. Tsunoda, K. Odaka, and K. Kohn, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 1261 (1999).
12. V. Sepelak, U. Steinike, and D-Chr. Uecker, *Solid State Ionics*, **101**, 1343 (1997).
13. R. E. Ayala and D. W. Marsh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 55 (1991).