

Ba-페라이트 분말을 이용한 이산화탄소 분해 특성

남성찬¹, 박성열¹, 정순관¹, 윤여일^{1*}
¹한국에너지기술연구원 기후변화연구본부

CO₂ decomposition characteristics of Ba-ferrite powder

Sung Chan Nam¹, Sung Youl Park¹, Soon Kwan Jeong¹ and Yeo Il Yoon^{1*}

¹Division of Climate Change Research, Korea Institute of Energy Research

요약 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 바륨페라이트 분말을 사용하여 CO₂를 CO나 C로 전환하고자 하였다. 바륨페라이트는 산업계에서 사용되고 있는 고상법을 이용하여 제조된 분말과 수열합성을 이용해 제조된 분말을 사용하여 각각 이산화탄소 분해특성 연구를 수행하였다. 이산화탄소의 분해 특성을 관찰하기 위해 TPR/TPO와 TGA 장치를 사용하였다. TPR/TPO를 이용한 수소에 의한 환원곡선 면적과 CO₂에 의한 흡착분해 곡선면적을 측정할 결과 수열합성을 이용해 제조된 바륨페라이트 분말이 우수한 성능을 나타내었다. 그러나 TGA를 이용한 실험결과에서는 500℃에서 고상법에 의해 제조된 시료가 수소에 의한 흡착환원이 21.96wt% 발생하였고, CO₂에 의한 산화량도 21.24wt%로 가장 높게 나타났다. 그리고 이산화탄소의 분해 효율이 96.72wt%로 우수한 산화-환원 특성을 나타내었다.

Abstract The objective of this study is development of carbon recycle technology which convert carbon dioxide captured from flue gas to carbon monoxide or carbon and reuse in industrial fields. Since carbon dioxide is very stable and difficult to decompose, metal oxide was used as activation agent for the decomposition of carbon dioxide at low temperature. Metal oxides which convert CO₂ to CO or carbon were prepared using Ba-ferrite by solid and hydrothermal synthesis. TPR/TPO and TGA were used in this study. The results of TPR by H₂ and TPO by CO₂ showed that Ba-ferrite powders synthesized by hydrothermal method were better than those by solid method. TGA showed contrary results that reduction of Ba-ferrite powders synthesized using solid method by H₂ was 21.96 wt%, oxidation by CO₂ was 21.24 wt% and 96.72 wt% of CO₂ decomposition efficiency showing excellent oxidation-reduction characteristics at 500℃.

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

1. 서론

지구와 인간이 조화할 수 있는 차세대의 지구·인간 사회를 형성하기 위해서는 폐기물의 자원화·순환 재이용은 불가피하지만, 이 문제는 에너지 절약사회로의 전환과의 관계에 있어서 해결을 도모하는 것이 중요하다. 지구온난화의 원인이 되는 이산화탄소문제는 화석자원으로부터 에너지를 얻어야 하는 경우에 발생하는 폐기물의

문제이다. 이러한 것들을 얻기 위해서 이산화탄소의 자원화·순환 재이용은 에너지 절약사회의 형성과 모순되는 경우가 있고 혁신적인 사고방식을 갖고 있다하더라도 새로운 기술이 요구되고 있다. 이산화탄소는 탄화수소의 연소의 최종 산물로 (CO₂, g)=-394.38kJ·mol⁻¹의 열을 발생하며, 성질이 매우 안정적으로 다시 활성화하기가 쉽지 않다. CO₂ 활성화를 위한 대부분의 기술은 환원성 수소나 고온의 열을 필요로 하고 있고, 이를 통해 유기 화합

본 논문은 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원(2008CCD27P010000)으로 수행되었습니다.

*교신저자 : 윤여일(21yoon@kier.re.kr)

접수일 11월 09일 09일

수정일 (1차 11년 10월 05일, 2차 11년 10월 17일)

게재확정일 11년 11월 10일

물 혹은 고분자 화합물을 합성하는 기술로 알려져 있다 [1]. 그러나 1990년 Tamaura 등은 산소 결핍 자철석 $Fe_3O_{4.6}$ 를 이용하여 CO_2 를 용이하게 분해할 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 이산화탄소를 탄소로 전환하는데 있어 높은 활성과 선택성을 가지고 있다. 또한 CO_2 를 거의 100% 탄소로 전환하는 기술로 하나의 새로운 연구영역을 개척하였다고 볼 수 있다[2-6].

본 연구에서는 이산화탄소를 유용한 탄소화합물로 전환하는데 있어 활성화제(촉매)로서 바륨페라이트 분말을 사용하였다. 현재 바륨페라이트 분말의 경우 제품불량이 발생할 때 전량 시멘트 생산을 위해 킬른에서 혼화제로 활용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 폐기물을 재이용한다는 측면과 좀 더 고부가가치화한다는 관점에서 선택하였다. 이산화탄소 분해특성을 고찰하기 위해 TPR/TPO 장치와 TGA 분석장비를 이용하였다. 특히, TPR/TPO 장치는 금속계 산화물의 산화환원반응에 있어 상전이 온도를 확인하는데 사용하였으며, TGA의 경우 산화-환원에 대한 정량적 특성을 고찰하였다. 이러한 실험을 통해 바륨페라이트가 이산화탄소 분해특성에 어떠한 영향을 나타내는지 고찰하였다.

2. 실험장치와 방법

2.1 바륨페라이트 분말의 분석방법

본 연구에서는 산업체에서 고상법을 이용해 생산된 바륨페라이트 활성화제(TODA Co.)와 수열합성법을 이용해 제조된 Ba-ferrite 분말을 이용하여 CO_2 분해 특성을 연구하였다[7].

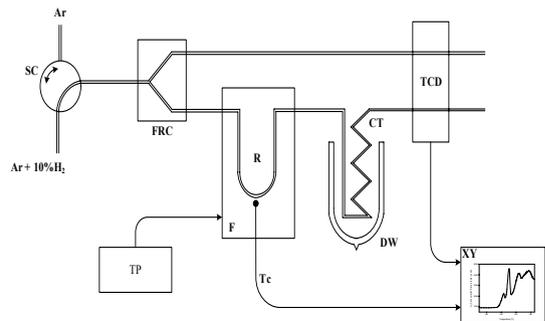
각 바륨페라이트 분말의 X-선 회절분석 시편은 McCreery의 방법에 따라, 분말 시료를 유리 cavity holder에 지지시켜 제조하였다. 사용한 시료는 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 그런데, 지나치게 분쇄하면 특정 형태를 갖는 입자들이 분말 응집체에서 분리되어 우선 배향할 가능성이 있기 때문에 분말이 holder에 지지될 정도로만 분쇄하였다. X-선 회절분석은 상온에서 Rigaku 회절분석기(D/MAX 2000)를 이용하여 관찰하였다. X-선은 line-focus Cu tube를 40kV, 100mA로 작동하여 얻었으며, 시료에 의하여 회절된 X-선은 슬릿, 흑연 monochrometer 등을 거쳐 counter에 검출되었다. 측정은 $0.02^\circ/\text{step}$ 로 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 범위에서 수행하였다.

각 반응조건에서 습식 수열 합성한 분말의 형태(morphology) 변화와 입경을 주사전자현미경(FE-SEM, Scanning Electron Microscope, $20\times \sim 900,000\times$, 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.

2.2 CO_2 분해반응 실험방법

제조된 시료에 대한 흡착산화환원(redox) 특성을 알아보기 위해 수소에 의한 산화물의 승온환원실험(temperature programmed reduction, H_2 -TPR)과 CO_2 에 의한 산소결합 산화물에 대한 승온산화실험(temperature programmed oxidation, CO_2 -TPO)을 각각 수행하였다. 그림 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 H_2, CO_2 가스 등을 이용하여 측정하였다.



[그림 1] TPR/TPO 장치

[Fig. 1] Diagram of the chromatographic apparatus used for TPR/TPO measurements

SC(gas sample inlet stop-cock); FRC(flow rate controller); R(reactor); F(furnace); CT(cold trap(-40 $^\circ$ C)); Dw(Dewar flask); TCD(thermal conductivity detector); Tc(thermocouple); TP(temperature programmer); XY(XY recorder)

합성된 시료분말을 측정하기 전에 분말은 잔존하고 있는 수분 등을 제거하기 위해 300 $^\circ$ C에서 24시간 진공($1 \cdot 10^{-4}$ Torr)건조시켰다. 그런 다음 시료 촉매 0.1g을 U-type 미분 반응기(직경 : 8 mm)에 충전하였고, 이때 열처리 시혹시 남아 있을지 모르는 미 반응 생성물에 대해 완전한 열처리를 위해 500 $^\circ$ C 산소분위기 하에서 1시간 전처리한 다음, 아르곤 가스분위기 하에서 상온까지 냉각시킨 후 1시간 동안 그대로 유지하였다. 이러한 전처리 과정을

통해 측정시료의 특성이 변하는 것을 방지하였다. 시료분말의 환원 특성 분석을 위해 H₂-TPR 상온으로부터 10°C/min의 승온 속도로 900°C까지 선형적으로 승온시켰다. 반응 가스로서는 10% H₂/Ar 혼합가스(H₂-TPR)를 30cc/min의 유량으로 각각 U-type 미분반응기로 공급하였다. 또한 수소에 대한 환원(H₂-TPR) 특성을 별도로 알아보기 위하여 위에서 언급한 동일한 승온 실험장치로서 열전도검출기(TCD)를 이용하여 분석하였다.

다음으로 900°C까지 승온시키면서 환원된(H₂-TPR) 촉매 시료분말을 아르곤 가스 분위기하에서 다시 50°C까지 냉각 전 처리하였다. 이산화탄소에 의한 시료분말의 산화 반응 특성(CO₂ 분해 특성)을 위한 TPO 측정은 99.9% CO₂ 가스를 이용하여 앞서 수행한 방법과 동일하게 환원된 촉매 시료분말이 충전되어 있는 U-type 미분 반응기에 CO₂ 가스를 30cc/min의 유량으로 상온에서 10°C/min의 승온속도로 900°C까지 선형적으로 승온시켰다. 이로부터 이산화탄소의 carburization화 반응 특성을 분석하였다.

또 다른 방법으로 페라이트 분말시료를 이용한 산화 환원반응을 위해 TGA 열분석 장치(TGA2050, TA instruments)를 사용하여 실험을 수행하였다[9]. 시료 도가니에 약 10~15mg 정도를 로딩시켰다. 다음으로 가스 유량계(flow meter)를 사용하여 100cc/min의 유속으로 조절된 아르곤(Ar) 가스를 30~40분간 충분히 purge시켜 마이크로 반응기(micro reactor) 내부의 가스(공기)를 모두 제거시킴으로서 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 H₂/Ar 가스를 100cc/min의 유속으로 마이크로 반응기 내에 주입시켜 산화물 입자 표면에서의 수소에 의한 흡착환원반응을 진행시켰다[8].

3. 결과 및 고찰

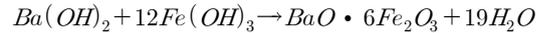
바륨페라이트 분말에 대한 결정구조를 분석하기 위해 XRD 와 FE-SEM를 사용하였으며, 이산화탄소 분해 특성을 관찰하기 위해 TPO/TPR과 TGA를 사용하여 각각 고찰하였다.

3.1 바륨페라이트 분말의 결정구조 분석

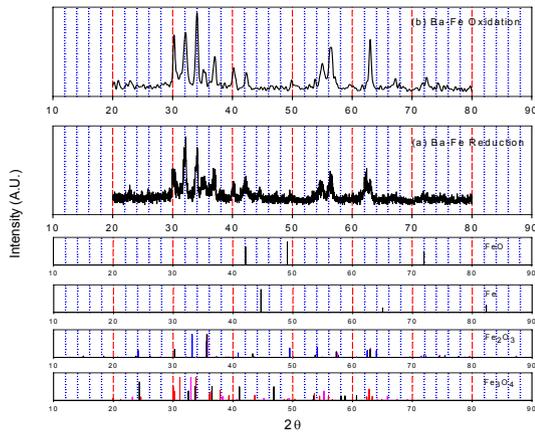
산업체에서 고상법에 의해 생산되는 바륨페라이트 분

말의 합성방법은 이미 많이 알려져 있어 여기에서는 수열합성법에 의한 결정구조 해석에 대해 설명하였다. 고상법의 경우도 유사한 반응메커니즘을 갖고 있다.

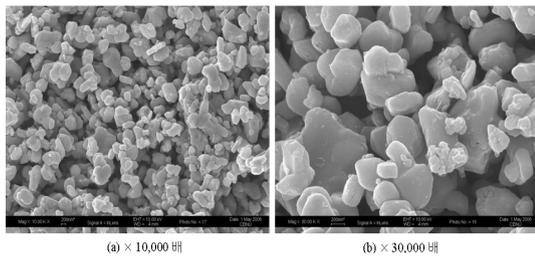
일반적인 습식수열합성법에서 BaFe₁₂O₁₉를 생성하는 반응은 다음의 식과 같은 화학반응식으로 표현된다.



그러나, barium과 ferric을 양론비로 주입하는 경우 Fe₂O₃ 단일상이 생성되며, 과량의 barium을 주입하여야 BaFe₁₂O₁₉가 생성되는 비양론적 화학 반응으로 알려져 있다. Barium nitrate와 ferric nitrate 그리고 KOH 수용액을 출발물질(precursor)로 사용할 경우, Fe(OH)₃ → Fe₂O₃ → BaFe₁₂O₁₉의 반응단계가 진행되고, 또한 초기단계에서는 핵생성과 입자 성장이 함께 이루어지지만 시간이 지남에 따라 grain growth가 우세해져 입자의 크기가 전반적으로 증가한다. 수열합성법을 통해 FeOOH-Ba(OH)₂를 출발물질로 하여 바륨페라이트를 합성할 경우, Fe₂O₃를 출발물질로 하였을 때의 반응성이 FeOOH보다 작다고 주장하였고, 결과적으로 Fe₂O₃ 입자 표면으로의 Ba²⁺ 이온의 느린 확산속도에 의한 탈수반응은 전체 반응시간을 길게 하고, Ostwald ripening이 우세해져 입자의 크기도 증가시키는 결과를 초래한다. 반면에 FeOOH-Ba(OH)₂가 출발물질일 경우, Fe₂O₃가 형성되지 않았으므로 Fe₂O₃ → BaFe₁₂O₁₉와 같이 직접적인 전환은 일어나지 않으며, 용해-재결정과정에서 Ostwald ripening에 의한 더 이상의 입자 성장이 이루어지지 않고 결정질만 향상된다고 하였으며, Fe₂O₃-Ba(OH)₂의 반응에서는 BaO·2Fe₂O₃가 주생성물이라고 하였으나, 본 연구 결과에서는 이러한 물질이 생성되지 않는 것으로 보아 1단계 가수분해 생성물로 Fe₂O₃가 거의 생성되지 않았고 FeOOH가 주로 생성되었음을 알 수 있었다[9]. 또한 Kiyama 등[10]도 Sada[11]와 유사한 실험을 통해 FeOOH가 Fe₂O₃로 전환되는 온도에서 Ba(OH)₂와 반응하여 바륨페라이트로 전환한다는 논문발표를 통해 이러한 사실을 뒷받침하고 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이 환원 후에도 입자의 조성이 바뀌지 않은 것으로 보아 상당히 안정적으로 상이 존재하는 것 같다. 그리고 그림 3의 FE-SEM 측정결과 입자는 예상한대로 육방정의 입자 형태를 가지고 있었다.



[그림 2] 수소에 의해 환원된 알칼리토류 금속산화물에 대한 X-선 회절분석 결과
 [Fig. 2] XRD analysis of alkali metal oxides reduced by H₂



[그림 3] 수소에 의해 환원된 BaFe₁₂O₁₉ 분말의 FE-SEM 형상
 [Fig. 3] FE-SEM images of BaFe₁₂O₁₉ powder reduced by H₂

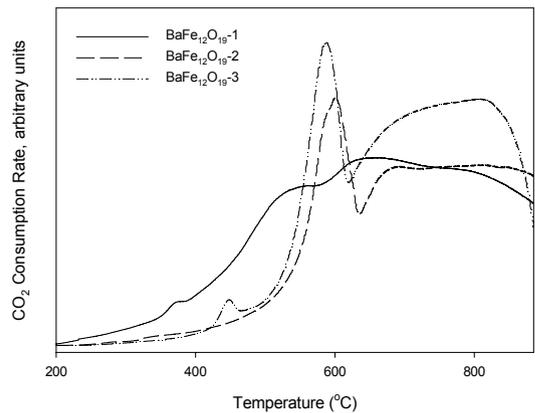
3.2 TPR을 이용한 바륨페라이트 분말의 환원 특성

수소가 없는 상태에서 금속을 이용한 이산화탄소 분해는 칼슘, 스트론튬 그리고 바륨 같은 알칼리토류 금속들(alkaline-earth metal)을 이용한 연구가 진행되어 왔다. 이들 알칼리토금속들은 높은 온도에서 금속 산화반응과 카바이드 생성반응과 연계하여 이산화탄소를 분해시킬 수 있다. 이러한 연구들은 금속과 이산화탄소가 가지고 있는 산소에 의해서 이산화탄소가 탄소로 분해되는 것을 보여 준다. 이들 연구들은 금속에 의한 이산화탄소의 탄소로의 분해에 관심이 있었다. 하지만, 금속 산화물에 의한 이산화탄소의 탄소로 분해되는 반응은 아직 많은 연구가 진행되지 않은 상태이다.

여기서는 습식수열합성과 고상반응법을 이용하여 제조된 BaFe₁₂O₁₉ 페라이트에 대한 산화-환원반응을 관찰하였다.

습식 수열방식 중 초임계수를 이용하여 합성한 초기 분말 BaFe₁₂O₁₉(BaFe-01로 표기)와 국내 산업체에서 자심코아 재료로 많이 사용 중인 BaFe₁₂O₁₉(BaFe-02~03로 표기)를 이용하였으며, 이것들은 주로 고온에서 고상방식으로 제조되는 것으로 알려져 있다. 이러한 육방정 페라이트 분말 시료를 이용하여 대상가스에 대한 산화환원 반응을 고찰하였다.

BaFe₁₂O₁₉ 페라이트 분말시료를 이용한 수소 흡착환원의 경우, 각각 그림 4에서 보는 바와 같이 강한 흡착환원 곡선이 1~2개가 관찰되었다. 반면 약한 곡선도 1~4개 정도 나타났다.



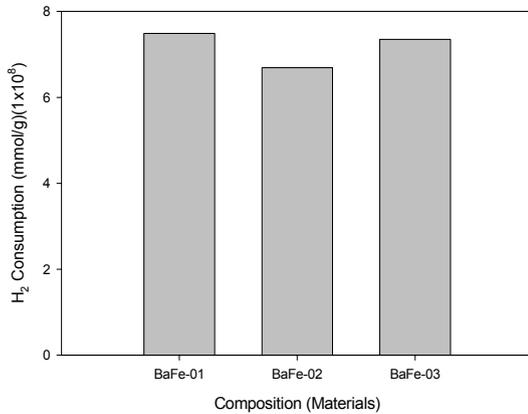
[그림 4] BaFe₁₂O₁₉ 시료의 H₂-TPR 측정결과
 [Fig. 4] H₂-TPR results of BaFe₁₂O₁₉

그리고 전반적으로 습식 수열합성법으로 제조된 페라이트 분말 시료가 고상법으로 제조된 시료에 비해 낮은 온도의 환원특성을 나타내었으며, 흡착환원곡선의 형태도 다른 시료에 비해 차이가 크게 나타나는 것이 관찰되었다. 이는 고상법으로 제조된 시료의 경우 입자의 하소 온도가 높아 결정성이 우수하여 수소에 의한 환원 특성이 수열합성법에 의해 제조된 시료보다 높은 것으로 예상된다. 각 육방정 바륨페라이트 분말시료에 대한 수소 흡착환원특성 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1] 온도변화에 따른 바륨페라이트의 환원특성
 [Table 1] Reduction characteristics of Ba ferrite under different temperatures

시료명	주 곡선(°C)	약한 곡선(°C)
BaFe-01	-	372, 553, 646, 788
BaFe-02	599	599~900
BaFe-03	647, 588	619~900

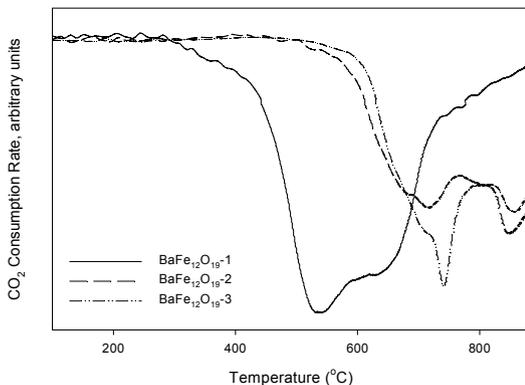
수소에 의한 흡착환원곡선의 온도 및 곡선의 형태는 각 시료에 대해서 거의 동일하고, 그림 5에서 보는 바와 같이 흡착환원곡선의 면적도 거의 유사하였다.



[그림 5] BaFe₁₂O₁₉ 시료의 환원 시 수소 소모량 결과
[Fig. 5] Amounts of H₂ consumption during reduction of BaFe₁₂O₁₉

3.3 TPO를 이용한 CO₂ 흡착분해 특성

그림 6은 BaFe₁₂O₁₉ 페라이트 분말시료에 대한 이산화탄소의 흡착분해의 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 BaFe₁₂O₁₉페라이트 분말시료의 CO₂ 흡착분해 곡선에서도 주 곡선은 앞의 H₂-TPR 환원곡선과 마찬가지로 수열합성법으로 제조된 BaFe-01이 가장 낮은 분해 온도를 나타내었다. BaFe-2와 BaFe-03와 같이 고상법으로 제조된 바륨페라이트 분말을 만드는 제법에 대해서는 정확하게 확인할 수는 없었지만, 이러한 차이는 바륨페라이트 분말의 제조방식의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다.



[그림 6] BaFe₁₂O₁₉ 시료의 CO₂-TPO 측정결과
[Fig. 6] CO₂-TPO results of BaFe₁₂O₁₉

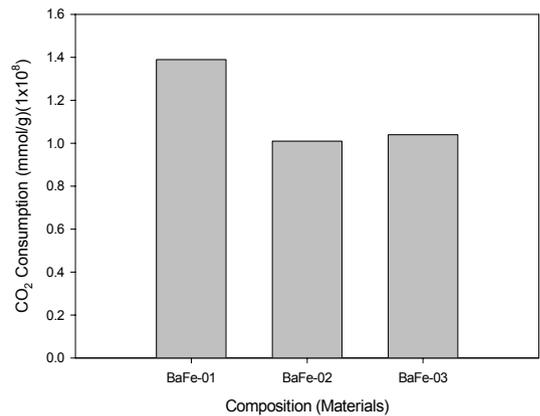
각 바륨페라이트 분말시료에 대한 이산화탄소 흡착분해특성 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2] 온도변화에 따른 CO₂ 흡착분해 특성

[Table 2] Decomposition characteristics of adsorbed CO₂ under different temperatures.

시료명	주 곡선(°C)	약한 곡선(°C)
BaFe-01	537	631
BaFe-02	715, 855	681
BaFe-03	741, 848	-

그림 7에서의 이산화탄소 흡착분해 곡선의 면적은 앞의 그림 5의 H₂-TPR 환원곡선에서 나타난 수소 흡착환원 면적과는 차이를 보이고 있는데 이는 입자의 결정성에 따른 산화-환원력과 관련이 있는 것으로 생각된다. 이산화탄소의 흡착분해곡선의 면적을 순서대로 나열하면 BaFe-02 < BaFe-03 < BaFe-01 순서로 증가하였다.



[그림 7] BaFe₁₂O₁₉ 시료의 재산화 시 이산화탄소 소모량 결과

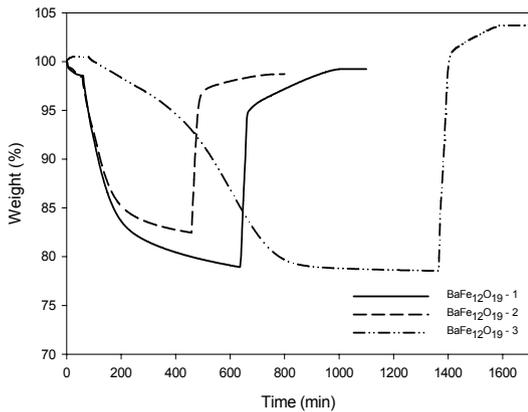
[Fig. 7] Amounts of CO₂ consumption during re-oxidation of BaFe₁₂O₁₉

특히, BaFe₁₂O₁₉ 페라이트 분말시료가 유사한 이산화탄소 흡착분해특성을 갖는다는 것으로 보아 육방정 페라이트에서는 조성보다도 결정구조가 이산화탄소 흡착분해 특성을 좌우하는 것으로 생각된다. 또한, 이것은 앞서 X-선 회절 분석을 통해 나타난 결과로부터 BaFe₁₂O₁₉ 페라이트는 결정구조 내에 Fe³⁺와 Fe⁴⁺가 공존하는 상태인 단일상임을 알 수 있다. 단일상의 경우 8면체(octahedral) site에 Fe⁴⁺가 4면체(tetrahedral) site에 Fe³⁺가 존재하게 되며, 결정구조 내에 산소 공공이 과잉으로 존재할 경우 Fe³⁺가 생성된다. 이러한 산소 공공의 역할에 기인하여

산화철이나 전이금속류와는 다른 산화환원 특성을 갖는 것으로 생각된다[7].

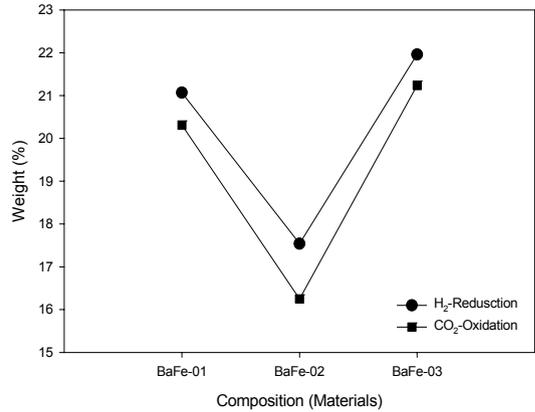
3.3 TGA를 이용한 CO₂ 흡착분해 특성

앞의 방법과 마찬가지로 습식수열합성법 중 고온 고압의 초임계수를 이용하여 제조된 육방정의 BaFe₁₂O₁₉ 분말(BaFe-01)과 주로 산업체에서 자심코아 소재로서 사용되고 있는 고상법으로 제조된 육방정 BaFe₁₂O₁₉ 분말(BaFe-02, BaFe-03)을 반응온도 500℃에서 TGA 열중량 분석을 수행한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 수소에 의한 BaFe-01과 BaFe-02 페라이트 분말의 환원되는 시간은 BaFe-03에 비해 상당히 빠른 시간에 환원되었으며, 이로부터 반응속도가 우수한 것으로 나타났다. 이것은 바륨페라이트 분말의 소성온도의 차이에 의한 것으로 생각되며, 따라서 BaFe-03 페라이트의 하소온도가 가장 높을 것으로 생각된다. 바륨페라이트 분말의 수소에 의한 흡착환원량을 살펴보면, 그림 9에서 보는 바와 같이 BaFe-03이 21.96wt%로 가장 높게 나타났다. 또한 그림 8에서 보는 바와 같이 이산화탄소의 분해 효율이 가장 큰 시료 즉 앞에서 설명한 수소에 의한 환원량이 가장 큰 BaFe-03 페라이트 분말시료가 CO₂에 의한 산화량도 21.24wt%로 가장 높게 나타났다. BaFe-03 페라이트 시료가 반응 속도 면에서는 다른 시료에 비해 낮게 나타났지만, 이산화탄소의 분해 효율 면에서는 96.72wt%로 가장 우수한 산화환원 특성을 나타내었다. 특히, 모든 시료에서 산화환원이 일정하게 유지된 것은 반복적인 실험에서도 우수한 내구성을 나타낼 확률이 높은 결과라고 생각된다.



[그림 8] BaFe₁₂O₁₉시료에 대한 500℃에서의 TGA 열중량 변화 결과

[Fig. 8] TGA results of BaFe₁₂O₁₉ at 500℃



[그림 9] BaFe₁₂O₁₉ 시료에 대한 500℃에서의 산화환원량 결과

[Fig. 9] Amounts of oxidation and reduction of BaFe₁₂O₁₉ at 500℃

앞의 TPO/TPR의 결과와 TGA를 이용한 실험결과와의 차이는 산화환원특성 실험 시 발생하는 물질이 다르기 때문일 것으로 생각된다.

이러한 이유는 TPO/TPR 장치의 경우 온도 상승에 따른 결과를 측정하였고, TGA 장치의 경우 설정온도를 고정하고 측정한 결과이다. 향후 이에 대한 연구를 지속적으로 수행하여 원인을 규명할 예정이다.

4. 결론

전체적으로 보면 이산화탄소 흡착분해곡선이 수소에 의한 흡착환원곡선에 비해 고온에서 나타나며, CO₂ 흡착분해곡선은 넓게 나타나는 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 바륨페라이트산화물들이 어느 정도 소결되어 입자크기가 증가함에 따른 영향으로 생각된다. 바륨페라이트 분말 수소 흡착환원곡선이 고온에서 나타남을 볼 수 있는데, 이는 바륨페라이트 분말의 금속산소 결합세기가 강하기 때문이다. 따라서, 바륨페라이트 분말이 CO₂ 흡착분해반응에 대한 촉매로 사용될 경우, 산화환원의 순환이 느림으로 인하여 이산화탄소 흡착분해반응에 대한 활성이 낮을 것으로 예상된다. 그러나, 완전한 CO₂ 흡착분해반응으로의 진행이 억제될 수 있으므로 부분 흡착분해반응 생성물로의 선택성은 바륨페라이트 분말에서 오히려 높아질 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 이것은 바륨페라이트 분

말이 완전한 CO₂ 분해반응보다는 선택적인 부분 흡착분해반응을 촉매로 널리 사용되고 있는 것과 잘 일치한다. 한편, 알칼리토류 금속이온(Ba²⁺)의 흡착용량은 온도와 동시에 증가하지는 않는다. 고온영역에 있어서는 화학반응흡착에 의해 공유결합성이 큰 전이 금속이온과 선택적으로 반응하는 것으로 생각된다. 본 연구를 통해 낮은 온도(500℃이하)에서도 CO₂를 유용한 탄소화합물로 전환할 수 있다는 가능성을 확인하였고, 이를 통해 향후 포집된 CO₂의 자원화가 가능하리라 판단된다. 이러한 페라이트 분말에 대한 이산화탄소 분해효율을 개선할 수 있는 첨가제를 지속적으로 개발함으로써 그 활용도를 확대할 필요가 있다.

References

- [1] K. Hashimoto, et al., "Advanced materials for global carbon dioxide recycling", *Material science and Engineering: A*, 304-306, 88-96, 2001.
- [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., "CO₂ decomposition into C and conversion into CH₄ using the H₂-reduced magnetite", *Energy Convers. Mgmt.*, 33, 573, 1992.
- [4] T. Kodama, et al., "CO₂ decomposition to carbon with ferrite-derived metallic phase at 300 °C", *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., "CO₂-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.
- [8] S. C. Nam, et al., "Characteristics of the barium ferrite produced by hydrothermal treatment", *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, 15, 2, 183-187, 2004.
- [9] S. Y. Seo, et al., "Influence of stoichiometry and reduction time in the barium hexaferrite synthesis by supercritical water crystallization method", *J. Korea Instit. Chem. Eng.*, 38, 1, 75-79, 2000.
- [10] M. Kiyama, "Conditions for the formation of compounds consisting of BaO and Fe₂O₃ from aqueous suspensions", *Bull. chem. soc. Japan*, 49, 7, 1855-1860, 1976.
- [11] E. Sada, et al., "Synthesis of barium ferrite ultrafine particles by a hydrothermal method" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1319-1323, 6, 1991.

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

박 성 열(Sung Youl Park)

[정회원]



- 2001년 2월 : 부산대학교 일반대학원 화학공학과 (석사)
- 2011년 2월 : 한국과학기술원 생명화학공학과 (박사)
- 2003년 3월 ~ 2006년 2월 : 한국연구소 책임연구원
- 2002년 6월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 선임연구원

<관심분야>

화학공학 및 공정제어

정 순 관(Soon Kwan Jeong)

[정회원]



- 1997년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2000년 8월 : 고려대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2005년 7월 ~ 2006년 6월 : Washington Univ. in St. Louis Post-Doc.
- 2002년 9월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 책임연구원

<관심분야>

온실가스저감, 촉매반응공학

윤 여 일(Yeo Il Yoon)

[정회원]



- 1999년 2월 : 고려대학교 화학공학
학과 (석사)
- 2004년 2월 : 고려대학교 화학공학
학과 (박사)
- 2003년 9월 ~ 현재 : 한국에너지
기술연구원 선임연구원

<관심분야>

CO₂ 습식 건식 포집, 전환 촉매 (SCR, CO₂ 화학전환)