

## Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>를 이용한 이산화탄소의 분해

양천모 · 조영구\* · 임병오

홍익대학교 공과대학 화학공학과  
삼척대학교 화학공학과\*

(2000년 2월 28일 접수 ; 2000년 3월 15일 채택)

### Decomposition of Carbon Dioxide using Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>

Chun-Mo Yang · Young-Koo Cho · Byung-O Rim

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University  
Dept. of Chemical Engineering, Sam-Chok National University\*  
(Received February 28, 2000 ; Accepted March 15, 2000)

Abstract : Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(0.003<X<0.08) was synthesized by air oxidation method for the decomposition of carbon dioxide. We investigated the characteristics of catalyst, the form of methane by gas chromatograph after decomposition of carbon dioxide and kinetic parameter. Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(0.003<X<0.08) was spinel type structure. The surface areas of catalysts(Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(0.003<X<0.08)) were 15~27 m<sup>2</sup>/g. The shape of Zn<sub>0.003</sub>Fe<sub>2.997</sub>O<sub>4</sub> was sphere. The optimum temperature for the decomposition of carbon dioxide into carbon was 350°C. Zn<sub>0.003</sub>Fe<sub>2.997</sub>O<sub>4</sub> showed the 85% decomposition rate of carbon dioxide and the degree of reduction by hydrogen(δ) of Zn<sub>0.003</sub>Fe<sub>2.997</sub>O<sub>4</sub> was 0.32. At 350°C, the reaction rate constant and activation energy of Zn<sub>0.003</sub>Fe<sub>2.997</sub>O<sub>4</sub> for the decomposition of carbon dioxide into carbon were: 3.10 psi<sup>-1</sup>·min and 0.98 kcal/mole respectively. After the carbon dioxide was decomposed, the carbon which was absorbed on the catalyst surface was reacted with hydrogen and it became methane.

## I. 서론

이산화탄소는 지구온실기체로서 지구온난화에 대한 기여율이 약 50% 이상 차지하고 있다. 산업혁명 이래 많은 화석연료의 과다사용으로 인해 대기중의 이산화탄소 농도는 크게 증대되어 지구의 기후 변화는 물론 생태계에까지 큰 영향을 미치고 있다고 알려져 있다. 특히, 20세기 이전까지 275 ppm이던 대기중의 이산화탄소의 농도는 최근에 350 ppm으로 증대되어 이산화탄소의 농도증가로 인한 전세계적인 우려가 확산되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이산화탄소의 저감연구는 크게 4가지 각도에서 시도되어 왔다. 그러한 예로서 에너지 절약 및 화석연료 이외의 대체 에너지원 활용에 의한 이산화탄소의 배출량 감소에 대한 연구, 다량 배출되는 고정원에서 이산화탄소 분리 및 회수에 대한 연구, 이산화탄소의 촉매 화학적 고정화에 의한 유용한 화학물질로의 전환에 대한 연구, 미생물에 의한 이산화탄소의 생물학적 고정화에 대한 연구 등이 제시되고 있다. 이 가운데 화학적 고정화 분야는 다량의 이산화탄소를 유

용한 화학제품으로 전환시킬 수 있기 때문에 가장 효과적인 방법으로 지적되고 있고, 많은 연구가 진행 중에 있다.<sup>3-11)</sup>

이에 본 연구에서는 이산화탄소의 분해<sup>6-9)</sup>를 위해서 공기산화법<sup>3-5)</sup> (air oxidation method)에 의해 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 촉매를 합성하고 이것을 촉매로 하여 이산화탄소의 분해와 촉매의 특성을 조사하였다. Zn(II)의 첨가량에 따른 이산화탄소의 분해율과 그에 따른 수소환원정도(δ, Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)와의 관계, 이산화탄소의 분해반응속도론, 이산화탄소 분해 후 촉매 표면의 탄소와 수소의 반응에 의한 메탄의 생성에 대해 연구하였다.

## II. 실험

### 2-1. Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 합성

촉매의 합성 시 사용한 시약은 황산제1철(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ducksan Co), 수산화나트륨(NaOH, Ducksan

Co), 황산아연( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , Junsei Chemical Co)으로 일급시약을 사용하였다.  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  촉매는 공기 산화법<sup>3-5)</sup>에 의해  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  55.6g을 1000ml의 증류수에 용해시키고, 여기에 0.15M- $ZnSO_4$  수용액을 각각 다른 비율로 첨가한 후, 잘 혼합한다. 여기에 다시 NaOH 20.0g을 1000ml의 증류수에 용해시킨 것과 혼합하였다. 이때 당량비(2NaOH/ $FeSO_4$ )는 1이다. 그 후 50°C의 항온조에서 air pump를 사용하여 20시간 동안 공기 산화시켰다. 생성된 침전물은 여과하고, 상온의 2차 증류수와 아세톤으로 세척하여  $SO_4^{2-}$  이온을 제거하고, 100°C의 진공건조기에서 건조하였다. 합성한 촉매의 화학적 조성을 규명하기 위해 원자흡광분석(Atomic Absorption Analysis, 한국베리안)을 하였다. 합성 촉매의 결정구조는 X-선 분말회절장치(Monochromator  $CuK\alpha$  radiation, 40KV, 30mA,  $2\theta$ :  $20^\circ \sim 80^\circ$ , MAC Science)로 분석하였다. 열화학적 성질은 약 20mg의 촉매를 사용하여 TGA (Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하였고, 시차주사열량법에 의해 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Rheometric Scientific Ltd)로 조사하였다. 합성촉매의 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C)으로 gold 코팅하여 관찰하였다. 수소로 3시간 동안 환원한 촉매( $Zn_xFe_{3-x}O_4, \delta > 0$ )에서 수소환원정도( $\delta$ )의 측정을 위해서 약 20mg을 취해서 열중량 분석법에 의해 TGA(thermogravimetric analysis, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하였다. 합성촉매의 비표면

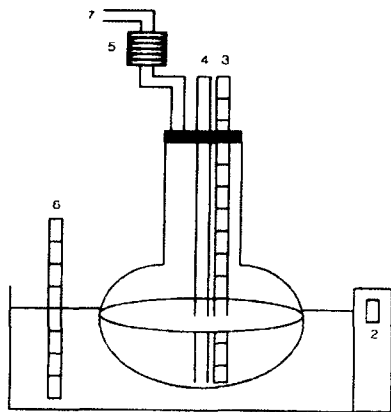


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for the synthesis of catalyst.

1. Water bath 2. Temperature controller
3. Thermometer 4. Air inlet 5. Condenser
6. Thermometer 7. Air outlet

적을 BET법에 의해 Surface Area Analyzer (Micromeritics Co, ASAP-2000)로 측정하였다. Fig. 1은 촉매합성장치를 나타낸 그림이다.

### 2-2 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 의 수소환원, 이산화탄소의 분해, 메탄의 생성

Fig. 2는  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 의 수소환원, 이산화탄소의 분해, 메탄의 생성 실험을 위한 모형을 나타낸 그림이다. 촉매의 수소환원은 100°C의 건조기에서 24시간 이상 건조된 촉매 3g을 스테인레스강으로 제작한 내경이 1.36cm, 길이가 7cm인 원통형 반응기에 충전시킨 후, 350°C의 전기로에서 수소를 100cc/min의 유속으로 3시간동안 흘려 수소환원시켰다. 촉매의 수소환원 상태를  $Zn_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ 로 표시한다. 수소환원상태의 진행여부는 Fig. 2의 응축기(water trap)에서 생기는 응축수의 유무로 확인하였다. 이산화탄소의 분해반응은 수소의 유입을 차단한 상태에서 20psi 정도의 이산화탄소를 반응기에 유입시킨 후 이산화탄소의 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 측정하였다. 메탄의 생성은 더 이상의 압력강하가 없다고 판단될 때 다시 수소를 유입시켜 발생가스를 포집한 후 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, Donam SYSTEMS INC)로 확인하였다.

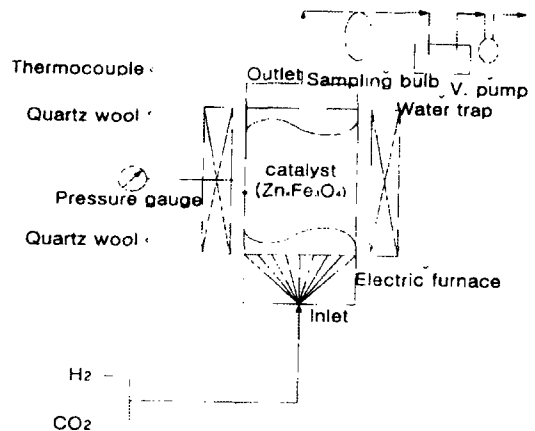
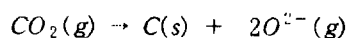


Fig. 2. Reaction apparatus for the reduction of catalyst, the decomposition of carbon dioxide and the methanation.

### 2-3. 이산화탄소의 분해반응속도론



위의 반응에 대한 반응속도론을 해석하기 위해 회분식 반응기에서 기체와 고체촉매 사이의 반응에 이용되는 다음의 미분방정식을 이용하여 비선형최소자승오차법으로 구하였다.

$$\frac{dp}{dt} = k (2P_0 - P)^\alpha \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{dp}{dt}\right) = \alpha \ln(2P_0 - P) + \ln k \quad (2)$$

(k': 반응속도상수, α: 반응차수)

### III. 결과 및 고찰

Table 1은 원자흡광분석에 의한 합성한 촉매의 화학적 조성이다.

Table 1. Chemical Compositions of Catalysts.

Catalyst	Chemical composition
C01	Zn <sub>0.003</sub> Fe <sub>2.997</sub> O <sub>4</sub>
C02	Zn <sub>0.030</sub> Fe <sub>2.970</sub> O <sub>4</sub>
C03	Zn <sub>0.080</sub> Fe <sub>2.920</sub> O <sub>4</sub>

Fig. 3은 X-선 회절분석결과이다. 모든 촉매에서 spinel type의 구조를 나타내었고, 그 밖에 다른 철 산화물에 해당하는 peak는 보이지 않았다. 이는 촉매의 합성 시 산화를 위한 산화 시간(20hr), 산화 시 온도(50℃) 및 당량비(R=2NaOH/FeSO<sub>4</sub>=1) 등 반응조건이 적절했다고 판단된다. Zn(II)에 해당하는 peak는 보이지 않았다. Zn(II)이 Fe(II)자리와 치환되어 X-선 회절분석으로는 Zn(II)의 peak의 정성이 불가능 할 것으로 판단된다. 그러나 Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 spinel type 제1peak(2θ=35.4°)의 intensity가 감소하는 경향을 나타내었다. 이산화탄소의 분해와 관련 지어 생각해 볼 때 이산화탄소의 실제 분해율이 다소 떨어진 것으로 판단되고, Zn(II)가 촉매의 결합구조 중에서 수소환원정도(δ in Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)에 영향을 미칠 것으로 예상된다. Fig. 4는 촉매의 열화학적 성질을 나타낸 그림이다. 모든 촉매에서 동일한 경향을 나타내었다. 100℃ 부근에 흡열peak가 없고, 중량변화가 없는 것으로 보아 충분히 건조된 촉매라고 판단된다. 150℃~270℃에서의 발열peak는 합성된 산

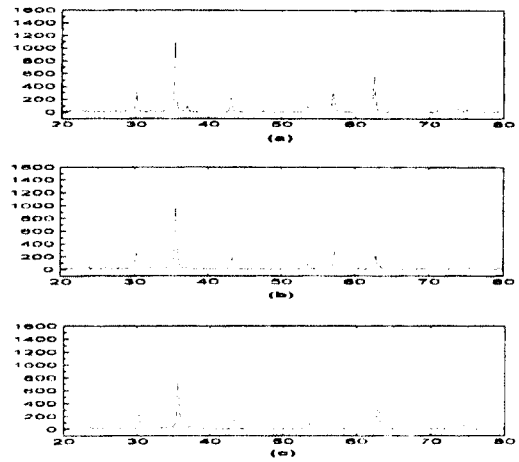
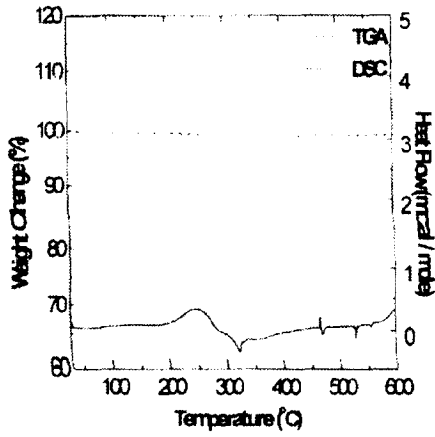


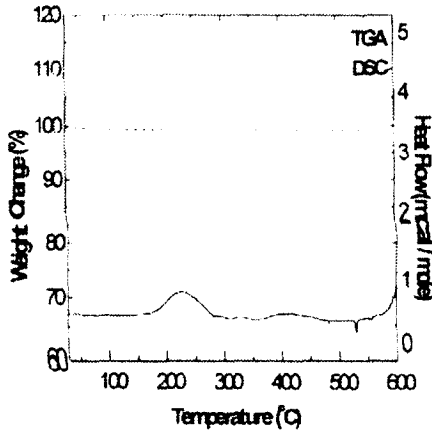
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the magnetite prepared for various Zn(II). (a) Z01 (b) Z02 (c) Z03

화물이 부분적으로 산화가 이루어져 격자에너지가 변하고, 중량변화가 없는 것으로 보아 미 산화된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 산화되어 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상전이가 되는 것으로 판단된다. 310℃~360℃에서의 흡열peak는 온도상승으로 인하여 산화물 격자 사이에서 산소이온의 확산을 촉진하기 때문에 spinel구조에서 내부 결합구조의 재배열로 인한 엔탈피의 변화와 흡착산소의 탈착에 의한 엔탈피의 변화로 판단된다. 그러므로, 촉매의 수소환원상태(Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)에서 δ값의 증가를 더한다고 판단되어 이산화탄소 분해반응의 최적 온도를 350℃로 정하였다. Fig. 5는 촉매에 대한 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조이다. Fig. 5에서 보듯이 Zn<sub>0.003</sub>Fe<sub>2.997</sub>O<sub>4</sub> 촉매는 구상의 입자모양을 가지고 있었으며, Zn<sub>0.03</sub>Fe<sub>2.97</sub>O<sub>4</sub> 촉매는 구상과 육면체의 입자모양이 관찰되었다. Zn<sub>0.08</sub>Fe<sub>2.92</sub>O<sub>4</sub> 촉매에서는 구상의 입자를 거의 볼 수 없었고, 육면체의 입자모양만이 관찰할 수 있었다. Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 입자의 모양이 구상에서 육면체로 변하고 있음을 확인하였다. 입자의 크기는 모든 촉매에서 약 0.1μm로 관찰되었다. 위의 관찰 결과를 볼 때 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>촉매는 구상입자이어서 이산화탄소의 우수한 분해율을 가진다는 것을 알았다. 그러나 입자의 크기와는 거의 무관하다고 판단된다.

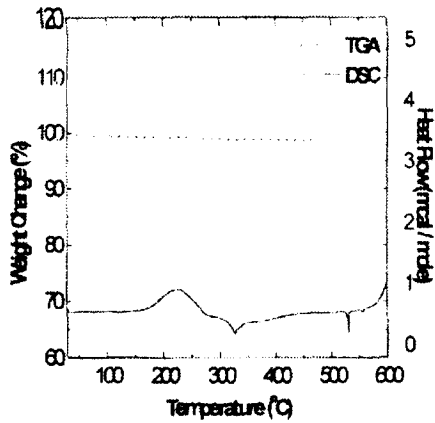
Table 2는 본 실험에 사용한 촉매의 비표면적 값이다. Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 spinel 구조의 Fe(II) 자리와 치환되는 Zn(II)의 원자반지름(Zn : 1.37 Å)이 Fe(II)의 원자반지름(Fe : 1.26 Å)보다 크기 때문이라고 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. TGA & DSC curves of the catalyst. (a) Z01 (b) Z02 (c) Z03

Fig. 5. SEM photographs of catalyst. (a) Z01 (b) Z02 (c) Z03

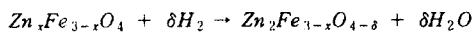
Fig. 6은 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 분해전 수소환원상태(Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub> (0.003 < x < 0.08, δ > 0))에서 δ값을 구하기 위해 각각의 촉매를 20 mg을 취해 열중량분

Table 2. Specific Surface Areas of The Catalysts.

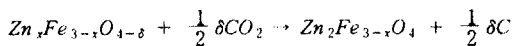
Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Z01	17.1891
Z02	20.8156
Z03	27.3331

석한 결과이다. Fig. 6에서 보듯이 120℃까지는 탈수반응에 의한 중량감소로 판단되고, 150℃~300℃에서 산화반응에 의한 중량증가로 판단된다. 300℃ 이상에서는 산화반응이 완결되어 더 이상의 중량변화가 없다고 판단된다. 촉매의 중량변화가 Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 점점 감소하고 있음을 알 수 있다. Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 중량변화가 감소하는 것은 수소환원정도(δ)가 점점 감소함을 의미한다. 분해율이 우수한 촉매(Z01)의 경우, 식 (2)을 이용해서 비선형최소자승오차법으로 온도에 따른 반응속도상수, 반응차수를 구하고, Arrhenius 식을 이용해서 활성화에너지를 구한 결과는 아래 Table 3과 같다.

Table 3에서 알 수 있듯이 다른 온도에 비해 이산화탄소의 최적분해온도인 350℃에서 반응속도상수가 3.10 psi<sup>1/2</sup>/min이고, 활성화에너지는 3.52 kcal/mole로 나타났다. 이는 이산화탄소가 분해되어 산소결합자리로의 산소이온의 이동도면에서 볼 때, 350℃에서 Z01촉매 내에서의 산소이온 이동도가 다른 촉매보다 빠르다고 판단된다. 즉, 이산화탄소의 분해반응속도는 산소이온의 이동도와 밀접한 관계가 있다는 보고가 있다.<sup>10)</sup> Fig. 7은 Z01촉매에 대해서 비선형최소자승오차법에 의해 나타낸 이산화탄소의 분해반응속도에 관한 결과이다. 합성한 촉매(Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)는 산화하면 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>로 환원하면 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>로 표현할 수 있다. 촉매를 수소분위기에서 환원하면 산소가 결합된 형태인 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>가 된다.



이산화탄소가 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>와 접촉하면 아래와 같이 분해된다.



이것은 불안정한 화합물인 Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>의 빈(vacancy) 산소자리(δ)에 이산화탄소의 산소(O<sup>2-</sup>)가 들어가 안정한 상태의 spinel구조를 이루는 것

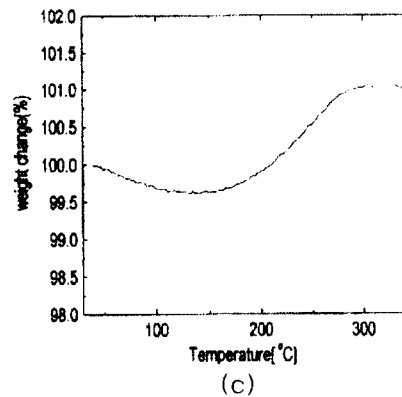
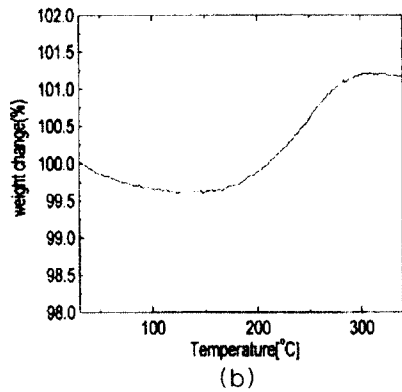
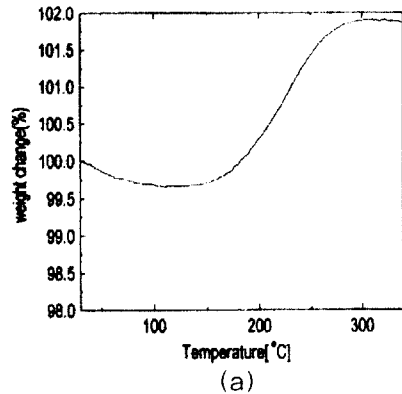


Fig. 6. TGA curves of deoxidized catalyst. (a) Z01 (b) Z02 (c) Z03

Table 3. Rate Constant and Order of The Reaction and Activation Energy.

Catalyst	Temperature(°C)	Reaction rate constant (psi <sup>1/2</sup> /min) / Reaction order	Activation energy
Z01	350	3.10 / 0.98	3.52 kcal/mole
	380	1.57 / 0.61	
	410	1.54 / 0.58	
	440	2.16 / 1.25	

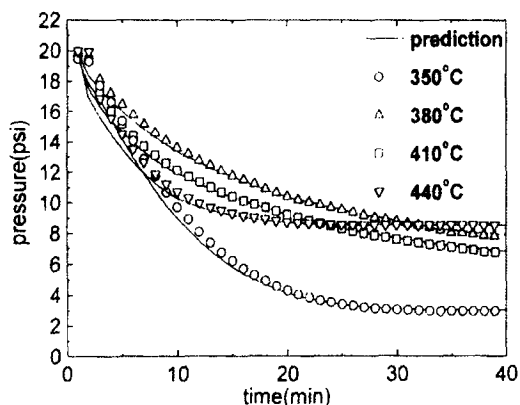


Fig. 7. Kinetic graphs of CO<sub>2</sub> decomposition over Z01 in respect to reaction temperature.

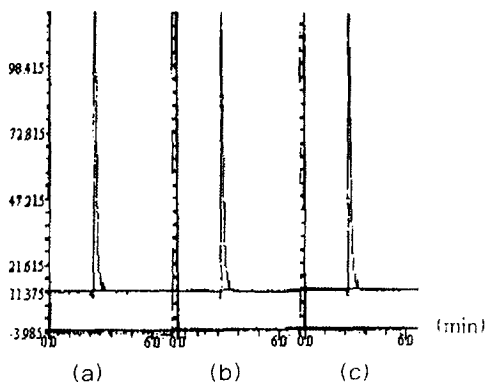


Fig. 8. Gas chromatographs of (a) standard methane(CH<sub>4</sub>) (b) Z01 (c) Z02

Table 4. Degree of Hydrogen Reduction( $\delta$ ) and The CO<sub>2</sub> Decomposed Rate(%) of The Catalysts.

Catalyst	$\delta$ in Zn <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	D.R.(%)
Z01	0.32	85
Z02	0.23	75
Z03	0.19	55

로 판단된다. Table 4는 수소로 환원된 촉매 (Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>( $\delta$ >0))를 열중량 분석 결과에서 구한  $\delta$ 값과 이산화탄소의 분해율과의 관계를 나타낸 것이다. Table 4에서 알 수 있듯이 이산화탄소의 분해율(Decomposed Rate(%))이 우수할수록  $\delta$ 값이 커지고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 분해된 이산화탄소의 탄소는 촉매표면에 흡착되어 있다. 표면의 탄소에 수소를 흘려주어 발생하는 가스

순도 99.995%의 표준 메탄(CH<sub>4</sub>)을 가스크로마토그래피로 측정된 결과를 나타낸 그림이다. relative retention time이 2.50 min에서 하나의 peak만이 나왔고, 이는 표준메탄(순도:99.995%)의 relative retention time과 같기 때문에 발생가스가 메탄임을 확인하였다.

#### IV. 결론

- Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(0.003<X<0.08)는 spinel type이며, 첨가물(Zn(II))의 양이 증가할수록 spinel type 제 1peak( $2\theta=35.4^\circ$ )의 intensity가 감소하였다.
- magnetite에 첨가물(Zn(II))의 양이 증가할수록 입자모양은 구형에서 육면체로 변화였고, 비표면적은 다소 증가하는 경향을 나타내었다.
- Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(0.003<X<0.08)는 첨가물(Zn(II))의 양에 관계없이 동일한 경향의 열화학적 성질을 나타내었고, 이산화탄소의 최적분해온도는 350℃이다.
- Zn<sub>0.003</sub>Fe<sub>2.997</sub>O<sub>4</sub> 촉매가 이산화탄소 분해율이 85%로 우수하였다. 우수한 분해율을 가지는 촉매일수록 spinel구조와 구상의 입자모양을 가진다.
- 이산화탄소의 분해율은 수소환원된 촉매 (Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(0.003<X<0.08))의 수소환원정도( $\delta$ )와 비례하였다.
- 350℃에서 이산화탄소의 분해율이 우수한 촉매 Z01은 이산화탄소의 분해반응 속도상수와 활성화 에너지가 3.10 psi<sup>1</sup>/min, 3.52 kcal/mole로 나타내었다.
- 이산화탄소 분해반응 후 모든 촉매에서 촉매표면에 흡착된 탄소가 수소와 반응하여 메탄(CH<sub>4</sub>)만을 생성하였다.

\* 본 연구는 1999학년도 삼척대학교 자체 학술연구비에 의하여 수행된 것입니다

#### 참고문헌

- 이규환, 화학공업과 기술, 13(4), (1995).
- 박상언, 장종산, 이규환, 화학공업과 기술, 12(1), (1994).
- Yutaka Tamaura, *J. inor. chem.*, 43, 671 (1981).
- Takashi Katsura, *Bulletin of the chemical society of japan*, 52(1), 96 (1979).
- Masao Kiyama, *Bulletin of the chemical society of*

- japan*, **47**(7), 1646 (1974).
6. Takashi Yoshida, *Journal of materials science*, **28**, 1220 (1993).
  7. Masamichi Tsuji, *Journal of materials science*, **29**, 6227(1994).
  8. H. Kato, *Journal of materials science*, **30**, 6350 (1995).
  9. Masahiro Tabata, *Journal of materials science*, **28**, 6753 (1993).
  10. Tutaka Tamaura, *Nature.*, **346**, 255(1990).
  11. C.M. Yang, Haster Degree Hongik univ., (1999).