

습식 합성법으로 제조한 3원계 페라이트의 CO_2 분해 특성 연구

안정률 · 배동식* · 김정식

서울시립대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원, 복합기능 세라믹스 연구부

(2000년 7월 3일 접수)

CO_2 Decomposition Properties of Ternary Ferrites Synthesized by the Wet Processing

Jung-Ryul Ahn, Dong-Sik Bae and Jung-Sik Kim

Dept. of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, 130-743, Korea

*Multifunctional Ceramic Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received July 3, 2000)

초 록

산소 결핍 페라이트 (oxygen deficient ferrites, ODF) $M\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_4$ 는 약 300°C 의 낮은 온도에서 온실가스 중 하나인 CO_2 를 C 와 O_2 로 분해시킨다. 본 연구에서는 CO_2 분해 촉매로서 3원계 초미세 페라이트 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 수열합성법과 공침법 등의 습식 합성법으로 각각 합성하여 이를 분말의 특성과 CO_2 분해 특성을 고찰하였다. 페라이트의 XRD 결과, 결정구조는 모두 전형적인 스파넬 구조로 동일하게 나타났다. BET 비표면적은 수열합성법으로 제조한 3원계 페라이트의 경우 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 공침법으로 제조한 페라이트보다 비교적 큰 값을 나타냈고 분말 입자크기 또한 약 10 nm 의 매우 미세한 분말을 얻을 수 있었다. 3원계 산소 결핍 페라이트의 CO_2 분해 효율은 공침법으로 합성한 것보다 수열합성법으로 합성한 것 이 더 우수하게 나타났으며, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 보다 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 우수한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Ultra-fine oxygen deficient ferrites can decompose CO_2 gas, which cause the greenhouse effect, into C and O_2 at a low temperature of about 300°C . In the present study, ultra-fine powders of ternary ferrites of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, as the potential catalysts of CO_2 decomposition, were prepared by wet processing of hydrothermal synthesis and coprecipitation method, and CO_2 decomposition abilities were investigated. XRD results of the synthesized ferrites showed a typical spinel structure of ferrite. BET surface area of the ternary ferrites prepared by a hydrothermal synthesis was above $110 \text{ m}^2/\text{g}$ and was larger than that prepared by coprecipitation method. The particle size was very small as about 10 nm . The CO_2 decomposition efficiency of oxygen deficient ternary ferrites prepared by a hydrothermal synthesis was better than that prepared by coprecipitation method. Also, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ showed better efficiency of CO_2 decomposition than that of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Key words : Oxygen deficient ferrites, Hydrothermal synthesis, Coprecipitation, CO_2 decomposition

1. 서 론

최근 몇 년 동안 대기중의 온실가스의 축적으로 인한 지구온난화 및 이상 기후 현상이 심각한 국제적 환경문제로 떠오르고 있다. 이러한 영향을 미치는 온실가스는 CO_2 , CH_4 , NO_x , Chlorofluorocarbons (CFCs : 프레온 가스) 등이 있지만 산업혁명 이후 급속도로 증가해온 화석연료의 사용으로 인한 CO_2 의 증가가 지구온난화의 가장 큰 원인이다. 우리나라 또한 에너지 소비가 급격히 증가함에 따라 CO_2 의 배출량이 연평균 약 10% 이상 늘어나고 있으며 90년대 들어 한국의 CO_2 배출량 증가율이 세계에서 가장 높은 것으로 보고되었다.¹⁾

화석연료의 연소배가스에 포함된 이산화탄소 배출량을 줄이기 위한 방법의 하나로서 촉매 물질을 이용하는 것으로 최근 스파넬 구조를 갖는 페라이트, $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [$M=2$ 가 전이 금속 원소 : Ni, Zn, Co, Mn 등]재료가 수소 환원 반응을 통해 산소 결핍 페라이트($M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$)로 되면 약 300°C 의 온도에서 CO_2 가스를 C 와 O_2 로 분해시키며 매우 극소량의 CO 를 형성한다고 보고하였다.²⁻⁵⁾ 즉, 수소 환원된 페라이트에 CO_2 가스가 접촉하게 되면 C 는 페라이트 표면에 흡착되고 O_2 는 페라이트 결정격자 안으로 결합을 함으로서 분해가 일어난다. 일반적으로 알려진 바에 의하면 CO_2 분해 효율은 2가 전이금속의 종류와 페라이트의 입자크기, 비표면적, 균일성 등에 크게 의존한다고 알려져 있으

며 주로 매우 미세하고 균일한 입자를 가진 페라이트가 CO₂ 분해 효율이 우수한 것으로 나타나고 있다.⁸⁾ 일반적으로, 트랜트 포머나 전파 흡수수재로 많이 사용되는 3원계 연성 페라이트는 대부분 고상 반응에 의한 합성법에 의해 제조되는데 고상 반응에 의한 합성법은 고온에서 상호 입자간 원자확산에 의해 결정입자가 매우 큰 다결정 화합물상이 형성되기 때문에 높은 CO₂ 분해 특성을 지니지 못한다. 한편, 공침법^{6,7)}, 수열합성법^{8,9)} 졸-겔법, 분무건조법 등의 습식 합성법에 의해 CO₂ 분해능력이 우수한 미세한 페라이트를 얻을 수 있다. 이중 수열합성법은 고온 고압의 물이 화학반응을 일으키는 것을 이용하여 합성하는 것으로 높은 온도와 압력에서 수열반응을 통해 잘 발달된 결정 입자를 얻을 수 있다. 이 과정에서 용해가 일어나고 핵생성과 성장을 통하여 침전물이 결정으로 성장한다. 따라서 균일한 입자 모양과 입도 분포를 지닌 미세한 결정질 분말을 얻을 수 있으며 입자간의 응집이 일어나지 않고 다른 열처리가 필요하지 않은 장점이 있다. 또한 공침법은 고상 반응법에 비해 순도가 높고, 합성된 분말의 조성이 균일하며 불균일한 결정립 성장이 일어나지 않아 소결 특성이 우수할 뿐 아니라 화학조성의 조절이 용이하다는 장점이 있다. 하지만 화학적 균질성을 부분적으로 상실하여 편석이 일어날 수 있다. Tsuji⁶⁾ 등은 공침법에 의해 50 nm 정도의 미세 페라이트 분말을 합성하였고 Komarneni⁸⁾ 등은 수열합성법에 의해 20 nm 이하의 초미세 Ni-페라이트와 Zn-페라이트를 합성하여 효과적인 CO₂ 분해 효율을 얻었다.

본 연구에서는 CO₂ 분해 효율이 높은 미세하고 균일한 페라이트 분말을 얻기 위해 수열합성법 및 공침법 등의 습식 합성법으로 3원계 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄와 Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄를 제조하여 분말의 특성을 분석하고 합성된 페라이트 분말을 수소 환원 반응을 통해 얻은 산소 결핍 페라이트에 대한 CO₂ 분해 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 수행된 실험과정을 개략적인 흐름도(flow diagram)로 나타내보면 Fig. 1과 같다. Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄의 출발원료로는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄의 출발원료로는 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 사용하여 수열합성법 및 공침법에 의해 각각의 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄와 Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x=0.3, 0.5, 0.7)를 제조하였다. 수열합성법에 의한 페라이트 분말의 제조에서는 중류수 150 ml에 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 각각 적정 몰비의 양으로 혼합하여 수용액을 제조한 후 이 혼합용액에 3 M NaOH 수용액을 사용하여 교반을 하면서 pH 9가 될 때까지 적정하고 stainless steel autoclave 반응기에 넣어 170°C (7.5 MPa)에서 5시간동안 수열 반응을 시켰다.

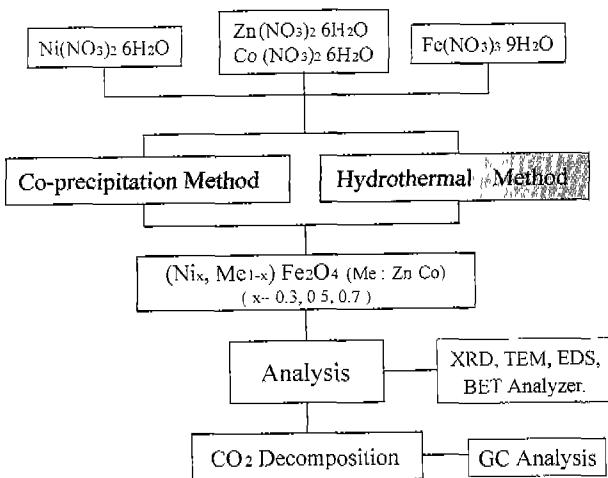


Fig. 1. Schematic diagram of experimental sequence.

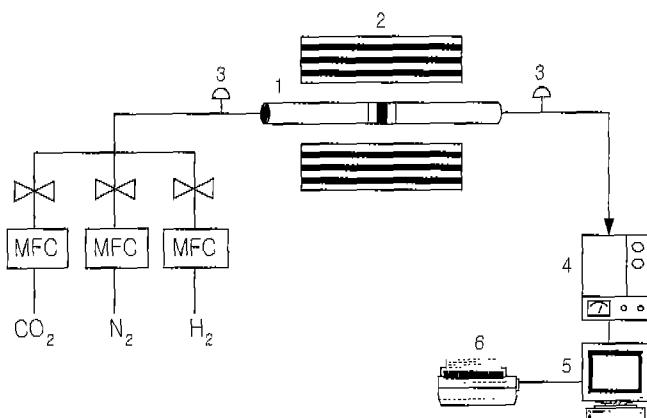
이 때 혼합 용액은 지속적으로 교반시켜 주었다. 수열 반응을 시킨 혼합 용액을 10000 rpm의 속도로 침전물을 원심 분리시키고, 분리된 침전물을 중류수와 에탄올로 세척한 후, 최종적으로 60°C 진공 건조기에서 24시간동안 건조하였다.

공침법에 의한 페라이트 분말 제조에서는 수열합성법과 동일한 조성의 수용액을 60°C로 유지시키고 60°C의 NaOH 수용액에 첨가하면서 pH 9가 될 때까지 적정하였다. 이 혼합 용액을 삼각 플라스틱에 넣어 60°C, N₂ 분위기에서 약 1시간동안 공침 반응을 시키고 수열합성법과 동일한 방법으로 세척, 건조하였다. 이렇게 얻어진 분말을 내부에 전류될 수 있는 H₂O나 OH기를 제거하기 위해 300°C, N₂ 분위기에서 1시간동안 열처리하여 각각의 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄와 Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x=0.3, 0.5, 0.7)분말을 얻었다. 수열합성법 및 공침법으로 얻은 분말은 EDS에 의해 조성분석을 하였고 XRD, TEM을 이용하여 결정구조 및 입자크기를 분석하였으며 BET 비표면적 분석을 하였다. CO₂ 분해율을 분석하기 위해 각각의 페라이트 분말을 300°C에서 H₂로 환원시켜 산소 결핍 페라이트를 만든 후, 300°C 반응용기에 넣고 CO₂ 가스를 통과 시켜 시간에 따라 배출되는 가스의 성분을 열전도 검출기(thermal conductivity detector)를 사용한 Gas Chromatography (Shimadzu model GC-8A)로 측정하였다. Fig. 2에 사용한 실험장치의 개략도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3원계 페라이트

수열합성법 및 공침법으로 제조한 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄와 Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄의 XRD 결과는 Fig. 3과 같다. XRD 결과에서 볼 수 있듯이 두 페라이트의 결정구조가 전형적인 스피넬 구조를 지닌 것을 확인할 수 있었으며 α-Fe₂O₃ 같은 제 2상의 피크는 관찰되지 않았다. 또한 XRD peak의 폭이



1. Reaction cell with ferrite powder 2. electric furnace
3. syringe 4. gas chromatography 5. computer 6. printer

Fig. 2. Schematic diagram for CO_2 decomposition reaction.

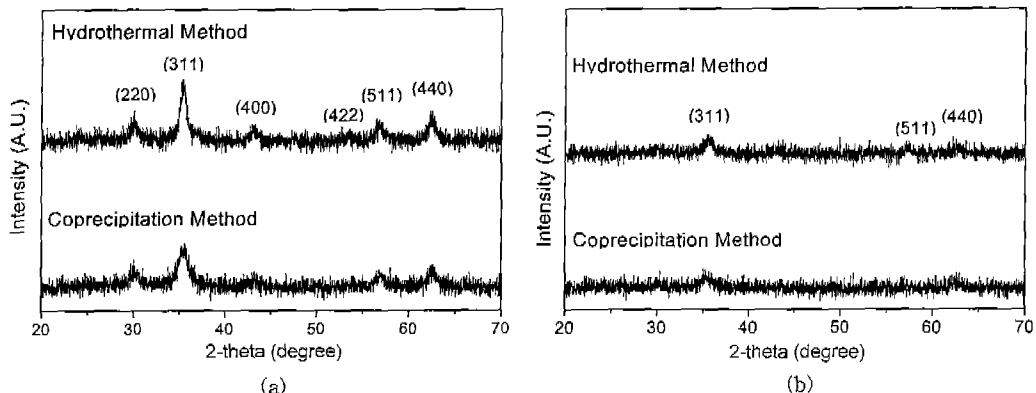


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ternary ferrites synthesized by a hydrothermal synthesis and coprecipitation method : (a) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Table 1. The Chemical Composition, BET Surface Area and Crystalline Size of Ternary Ferrites Prepared by Hydrothermal Synthesis and Coprecipitation Method

Sample		Chemical composition	BET Surface area (m^2/g)	Crystalline size (nm)
Method	x*			
Coprecipitation Method	0.3	$(\text{Ni}^{2+}_{0.29} \text{Zn}^{2+}_{0.74})\text{Fe}^{3+}_{1.91}\text{O}_4$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.31} \text{Co}^{2+}_{0.70})\text{Fe}^{3+}_{1.91}\text{O}_4$	79.1 139.3	10~15
	0.5	$(\text{Ni}^{2+}_{0.51} \text{Zn}^{2+}_{0.51})\text{Fe}^{3+}_{2.00}\text{O}_4$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.51} \text{Co}^{2+}_{0.51})\text{Fe}^{3+}_{1.98}\text{O}_4$	77.6 127.2	15~20
	0.7	$(\text{Ni}^{2+}_{0.72} \text{Zn}^{2+}_{0.32})\text{Fe}^{3+}_{1.95}\text{O}_4$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.69} \text{Co}^{2+}_{0.31})\text{Fe}^{3+}_{2.00}\text{O}_4$	89.5 144.9	10~15
Hydrothermal synthesis	0.3	$(\text{Ni}^{2+}_{0.31} \text{Zn}^{2+}_{0.75})\text{Fe}^{3+}_{1.91}\text{O}_4$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.33} \text{Co}^{2+}_{0.63})\text{Fe}^{3+}_{2.03}\text{O}_4$	121.8 144.8	5~10
	0.5	$(\text{Ni}^{2+}_{0.47} \text{Zn}^{2+}_{0.51})\text{Fe}^{3+}_{2.00}\text{O}_4$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.50} \text{Co}^{2+}_{0.46})\text{Fe}^{3+}_{1.91}\text{O}_4$	113.2 133.6	5~10
	0.7	$(\text{Ni}^{2+}_{0.66} \text{Zn}^{2+}_{0.32})\text{Fe}^{3+}_{2.02}\text{O}_4$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.68} \text{Co}^{2+}_{0.26})\text{Fe}^{3+}_{2.05}\text{O}_4$	127.5 145.2	5~10

* x is the mole fraction of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the initial solution prior to reaction.

매우 넓게 나타난 것으로 보아 결정 입자크기가 매우 미세 함을 알 수 있었다. 두 3원계 페라이트 중 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에 비해서 비교적 결정성이 좋은 페라이트를 얻을 수 있었고 수열합성법으로 합성한 페라이트가 결정성이 좋은 것을 알 수 있다. 수열합성법과 공침법으로 조성의 변화에 따라 합성한 각각의 페라이트의 화학적 조성과 BET 비표면적, 입자크기를 측정한 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 나타난 바와 같이 반응 후 얻어진 페라이트 분말의 조성비는 반응 전 혼합시킨 초기 몰수와 거의 동일한 조성을 지님을 EDS 분석 결과로서 알 수 있었다. 이 결과는 5 개의 분석결과를 평균하여 얻은 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 3원계를 이루는 두 양이온 금속의 조성에 따른 BET 비표면적은 Ni과 Zn, Ni과 Co가 같은 몰수로 합성된 페라이트가 비교적 낮게 나타났다. 또한 공침법으로 합성한 페라이트의 경우에는 수열합성법으로 제조한 페라이트에 비

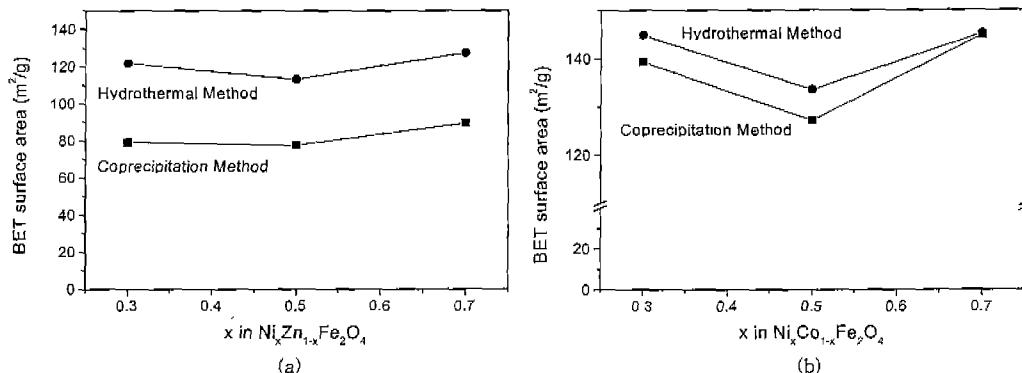


Fig. 4. BET surface areas of ternary ferrites synthesized by hydrothermal method and coprecipitation method with Ni contents (x) : (a) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (b) $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

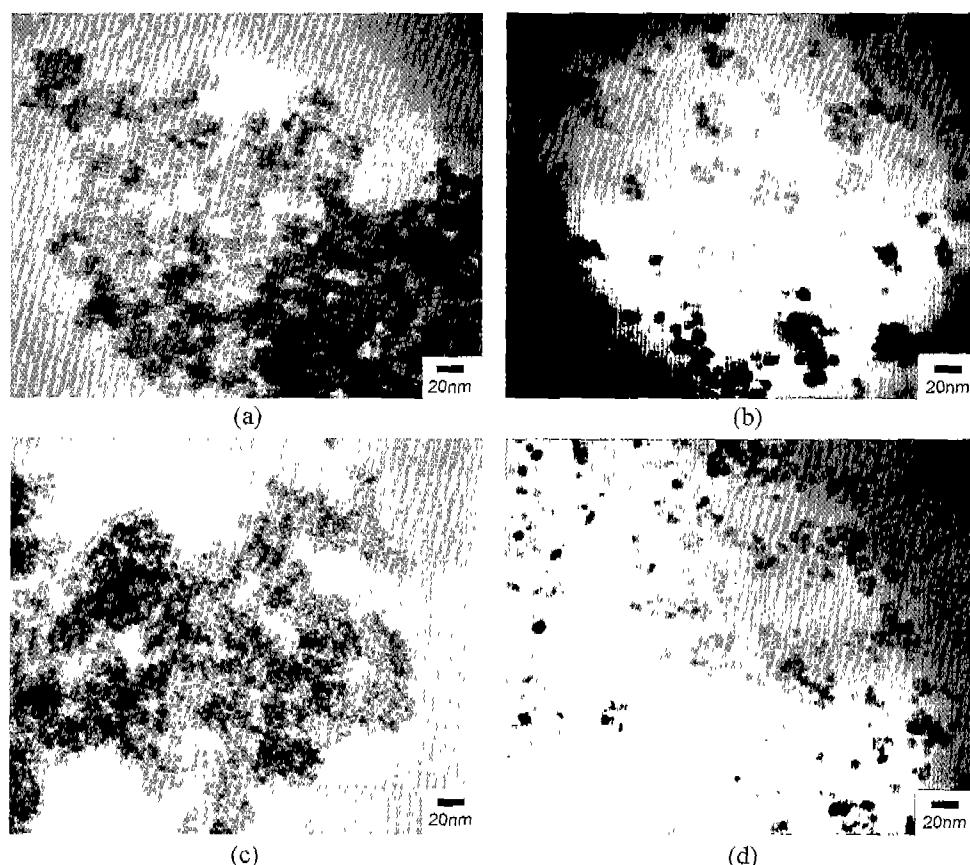


Fig. 5. Transmission electron micrographs of synthesized ternary ferrites : (a) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, by a coprecipitation method, (b) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, by a hydrothermal synthesis, (c) $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, by a coprecipitation method and (d) $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, by a hydrothermal synthesis.

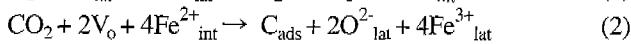
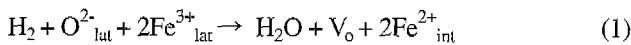
해 비교적 작은 BET 비표면적 값을 나타내고 있다. Fig. 5는 수열합성법과 공침법으로 합성한 각각의 페라이트 분말을 TEM을 이용하여 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 수열합성법으로 합성한 페라이트 입자는 잘 분산되어 있으며 10 nm 이하의 매우 미세하고 균일한 구형의 입자를 형성하고 있음을 관찰 할 수 있었다. 이에 반해 공침법으로 합성한 페라이트는 입자들이 뭉쳐 있고 입자의

형상 또한 균일하지는 않았지만 평균입자 크기는 15 nm 정도로 매우 작은 입자를 얻을 수 있었다.

3.2. CO_2 분해 반응

스피넬 구조를 갖는 페라이트는 산소 결핍형으로 되어도 스피넬 구조를 이루고 있지만, 결정격자내의 산소가 수소와 반응하여 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원된다. 이 과정에서 Fe 양이온

의 이온가 변화에 따른 이온반경의 증가와 척력의 증가에 의해 격자상수는 증가하게 되고, 산소 결핍 정도를 알려주는 δ 값 또한 증가한다. 환원된 산소 결핍 페라이트에 CO_2 가스를 주입하게 되면 CO_2 의 산소는 스피넬 결정격자 내의 산소 빈자리에 결합을 하게 되고 C는 페라이트 표면에 흡착된다. 즉, 아래와 같이 두 단계의 CO_2 가스분해 반응 과정이 일어난다.⁷⁾



여기서 $\text{O}^{2-}_{\text{lat}}$ 와 $\text{Fe}^{3+}_{\text{lat}}$ 는 스피넬 구조의 정상 위치에 있는 산소와 철 이온을, V_o 는 산소 공공, $\text{Fe}^{2+}_{\text{int}}$ 는 스피넬 구조의 2가 철 이온을 의미한다. 즉, 300°C에서 반응 (1)의 환원반응을 통해 페라이트는 산소 결핍 페라이트가 형성되고 여기에 CO_2 가 접촉하게 되면 반응 (2)에 의해 CO_2 는 C와 O_2 로 분해된다. 이와 같이 페라이트 분말이 CO_2 가스를 분해시킬 수 있으려면 산소 결핍 상태의 페라이트($M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$)가 되어야 하며, 300°C의 수소 환원 분위기에서 열처리시킴으로서 가능하다. 따라서 본 실험에서는 페라이트 1 g을 300°C에서 8% H_2 -92% N_2 혼합가스를 3시간동안 훌려주어 산소 결핍 페라이트를 제조하였다. 환원반응 시간이 길어지

면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 등의 제 2상이 형성되어 CO_2 분해 특성이 저하될 수도 있다.

Fig. 6은 수열합성법으로 합성한 후 수소 환원 반응을 통해 얻은 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 와 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 를 각각 300°C의 반응기에 넣고 10% CO_2 -90% N_2 의 혼합가스를 60 mL/min의 속도로 훌려보내 산소 결핍 페라이트의 반응시간에 따른 CO_2 분해율을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 수열합성법으로 합성한 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 는 약 7분 이내에 CO_2 를 C와 O_2 로 완전 분해하였으며, 이 후로는 CO_2 분해율이 점점 감소되어 약 10분 후에는 페라이트의 분해능력을 잃어버리는 것으로 나타났다. 이는 수소 환원 반응에 의해 생성된 산소 공공이 CO_2 의 산소와 반응하여 완전히 채워진 후에는 더 이상 CO_2 의 분해가 진행되지 않는 것이다. 하지만 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 는 CO_2 분해시간이 5분 정도 지난 후 서서히 감소하는 것을 보여 주고 있다. Fig. 7은 공침법으로 제조된 페라이트 분말 1 g을 위와 동일한 조건으로 실험하여 얻은 결과이다. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 의 경우에는 약 5분 동안 CO_2 를 C와 O_2 로 완전 분해 시켰으며, 이후로는 CO_2 분해율이 점점 감소되어 약 10분 후에는 페라이트의 분해 능력이 상실되었다. 반면 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 의 경우에는 분해 반응 시간이 더 짧았지만 분해율이 급격하게 변화하지는 않았다. 또한 Ni과 Zn, Co의 조성비에 따른 산

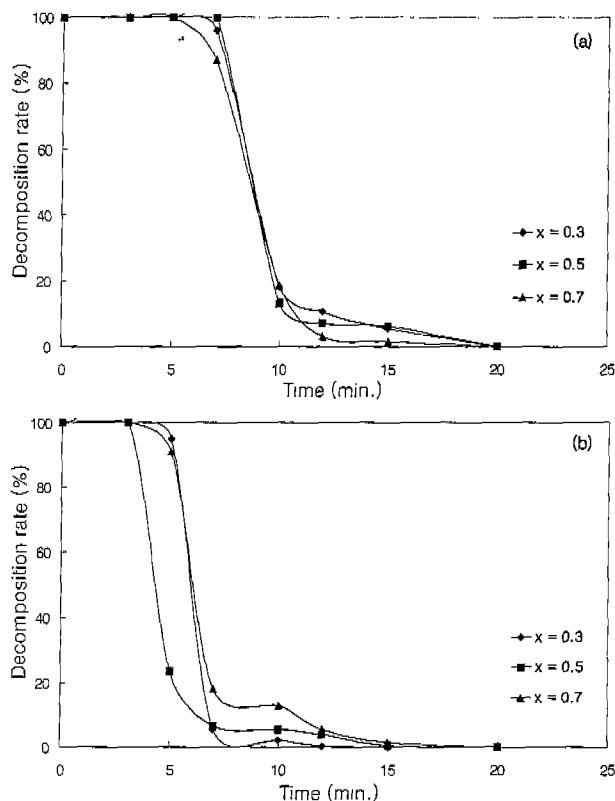


Fig. 6. The CO_2 decomposition rate of ternary ferrites synthesized by a hydrothermal synthesis with Ni contents (x) : (a) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$, (b) $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$.

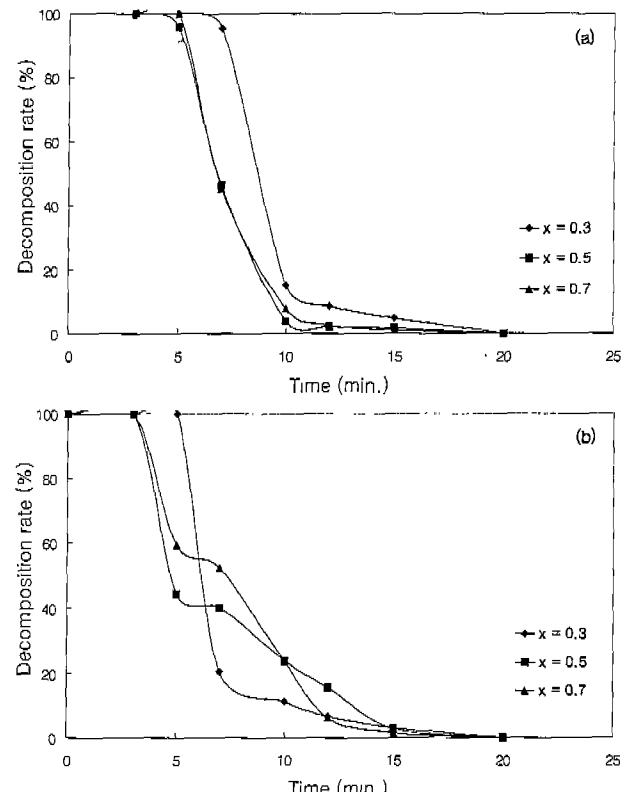


Fig. 7. The CO_2 decomposition rate of ternary ferrites synthesized by a coprecipitation method with Ni contents (x) : (a) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$, (b) $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$.

소 결핍 페라이트의 CO_2 분해율을 비교하여 볼 때, Zn과 Co의 함량이 많은 경우($x=0.3$)에 CO_2 분해 시간이 가장 길었고 다른 두 경우에는 거의 같은 결과를 얻었다. 합성방법에 따른 특성을 비교하면 수열합성법으로 합성한 3원계 페라이트가 비교적 우수한 분해 특성을 가진 것으로 나타났다.

이상의 결과로 보아 입자의 크기가 작고 비표면적이 큰 수열합성법으로 합성한 분말이 더 오랜 시간동안 CO_2 분해를 지속하였다. 또한, CO_2 분해효율을 결정하는 것은 페라이트의 산소 결핍 정도(δ)로, δ 값이 클수록 더 많은 양의 CO_2 가 분해되는 것이며, δ 값에 영향을 주는 것은 페라이트 내에 치환된 2가 양이온 금속이다. 양이온 금속은 산화·환원 반응에는 직접 참여하지는 않지만 반응을 촉진하는 역할을 한다. 그러므로 치환된 양이온 금속의 종류에 따라 CO_2 분해량, 즉 δ 값의 차이가 나타난다.^{3,4)} 본 실험에서 나타난 것처럼 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 가 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 보다 CO_2 분해율이 우수한 이유는 Zn 이온이 Co 이온보다 δ 값을 더 크게 해주는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 우수한 CO_2 분해 기능을 갖기 위한 페라이트 조건은 입자의 크기가 작아서 비표면적이 크고, 치환된 2가 양이온 금속에 의한 산소 결핍 정도(δ)가 커야 한다고 결론지을 수 있다.

4. 결 론

수열합성법과 공침법 등의 습식 합성법에 의해 CO_2 분해 특성을 지닌 초미세 3원계 페라이트($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)를 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수열합성법으로 합성한 초미세 3원계 페라이트의 입자 크기는 10 nm 이하로 매우 미세하였고, BET 비표면적은 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 큰 값을 나타냈다. 또한 공침법으로 합성한 페라이트 역시 미세한 입자를 얻을 수 있었지만 수열합성법으로 합성한 페라이트에 비해 규모하지 못하고 크기도 다소 커졌다.
2. 합성된 초미세 3원계 페라이트는 전형적인 스파넬 결정구조를 나타냈고 다른 상을 관찰되지 않은 것으로 보아 안정한 페라이트가 합성되었음을 알 수 있었고, 조성 분석을 통해 초기 반응 몰수와 거의 동일한 조성을 갖는 페라이트를 얻을 수 있었다.
3. 수열합성법과 공침법으로 합성하여 300°C 의 수소 분위

기에서 3시간동안 환원반응을 통해 얻은 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 의 CO_2 분해 시간은 약 10분 정도까지 유지되었고, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 에 비해 효율이 더 우수한 것으로 나타났다. 또한 수열합성법으로 합성한 3원계 페라이트가 공침법으로 제조한 페라이트에 비해 CO_2 분해 효과가 더 컸다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지관리공단의 1999년도 에너지기술학술진흥사업 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. 서형원, “기후변화에 대한 환경운동의 입장과 실천방향,” 환경과 공해, **32**, (1999).
2. T. Kodama, H. Kato, S. G. Chang, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, “Decomposition of CO_2 to Carbon by H_2 -reduced Ni(II)- and Co(II)-bearing Ferrites at 300°C ,” *J. Mater. Res.*, **9**, 462-465 (1994).
3. H. kato, T. Kodama, M. Tsuji, Y. Tamaura and S. G. Chang, “Decomposition of Carbon Dioxide by Hydrogen-reduced Ni(II)-bearing Ferrite,” *J. Mater. Sci.*, **29**, 5689-5694 (1994).
4. M. Tabata, Y. Nishida, T. Kodama, K. Mimori, T. Yoshida and Y. Tamaura, “ CO_2 Decomposition with Oxygen-deficient Mn(II) Ferrite,” *J. Mater. Sci.*, **28**, 971-974 (1993).
5. M. Tsuji, Y. Wada, T. Yamamoto, T. Sano and Y. Tamaura, “ CO_2 Decomposition by Metallic Phase on Oxygen-deficient Ni(II)-bearing Ferrite,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 156-158 (1996).
6. T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, “Synthesis and Characterization of Ultrafine Ni (II)-bearing Ferrites($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x=0.14-10$),” *J. Mater. Chem.*, **5**(9), 1413-1418 (1995).
7. M. Tsuji, T. Kodama, Y. Yoshida, Y. Kitayama and Y. Tamaura, “Preparation and CO_2 Methanation Activity of Ultrafine Ni(II) Ferrite Catalyst,” *J. Catalysis.*, **164**, 315-321 (1996).
8. S. Komarneni, M. Tsuji, Y. Wada and T. Yamamoto, “Nanophase Ferrites for CO_2 Greenhouse Gas Decomposition,” *J. Mater. Chem.*, **7**(12), 2339-2340 (1997).
9. A. Dias, R. L. Moreira and N. D. S. Mohalem, “Sintering studies of Hydrothermal NiZn Ferrites,” *J. Phys. Chem. Solids*, **58**(4), 543-549 (1997).