

## 다양한 조성의 Sr 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응 특성

신현창 · 최정철 · 정광덕\* · 최승철<sup>†</sup>

아주대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 나노-환경 연구센터

(2003년 1월 16일 접수; 2003년 2월 5일 승인)

## Decomposition of Carbon Dioxide Using Sr Ferrites with Various Compositions

Hyun Chang Shin, Jung Chul Choi, Kwang Deok Jung,\* and Seung Chul Choi<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

\*Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 16, 2003; Accepted February 5, 2003)

### 초 록

지구온난화의 주요원인인 CO<sub>2</sub>의 분해를 위해 다양한 조성의 Sr 페라이트를 이용하여 CO<sub>2</sub> 분해능을 비교하였다. Sr 페라이트를 800°C까지 환원시킨 결과, Sr 페라이트 내 Sr 함량이 감소할수록 높은 온도에서 환원반응이 시작되었지만, 온도가 증가함에 따라 그 환원반응성은 높아졌다. 환원된 Sr 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서는 Sr:Fe 조성비에 따라 C(나 C)의 생성량이 달라졌다. 이 반응에서 Sr 페라이트 내 Sr의 비율이 감소할수록 CO의 생성량은 증가하였으며, Sr의 비율이 증가할수록 페라이트 표면에 많은 양의 C가 흡착되었다. 따라서, CO<sub>2</sub> 분해 반응에 Sr 페라이트를 적용할 경우, 사용 조건에 따라 Sr:Fe의 조성비를 제어할 필요가 있다.

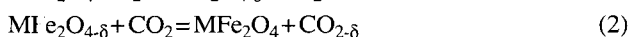
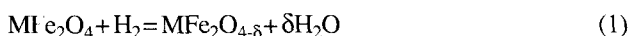
### ABSTRACT

Sr ferrites with various compositions were applied to the decomposition of CO<sub>2</sub> to mitigate the greenhouse effect. In the reduction reaction of Sr ferrites up to 800°C, starting temperature was lower with increasing of Sr content in Sr ferrite. However, the reactivity was higher with decreasing Sr content. In the CO<sub>2</sub> decomposition reaction with reduced Sr ferrites, the amount of CO and C were depended on the ratio of Sr and Fe in Sr ferrite. With increasing Sr content, larger amount of C were deposited on the surface of ferrite. Therefore, in order to apply Sr ferrites for the decomposition of CO<sub>2</sub>, it is necessary to control the ratio of Sr and Fe according to the conditions used.

*Key words : Sr Ferrite, Carbon dioxide decomposition, Carbon deposition*

### 1. 서 론

지구온난화의 주요 원인인 CO<sub>2</sub> 처리가 환경문제로 심각하게 대두되고 있으며, 이 문제를 해결하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-4)</sup> 그 중 최근에 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해가 활발히 연구되고 있다. 이 반응은 식(1)과 같이 페라이트를 H<sub>2</sub>와 같은 환원성 가스로 환원시킨 후, 환원된 페라이트를 식(2)와 같이 CO<sub>2</sub>와 반응시켜 환원된 페라이트는 산화되면서 CO<sub>2</sub>를 분해시키는 반응을 이용한 것이다.<sup>5)</sup>



페라이트의 산화-환원을 이용한 연구가 주목을 받는 이유는 CO<sub>2</sub> 분해는 물론 비교적 저온에서 H<sub>2</sub>O를 분해하여 H<sub>2</sub>를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문이다.<sup>6)</sup>

페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응은 Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 등의 2가 금속의 종류에 따라 산화-환원 거동이 달라지게 된다.<sup>7-13)</sup> 그러나, 지금까지 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 연구는 전이금속이 포함된 스피넬 구조를 갖는 페라이트에 대한 연구가 대부분이며, Sr과 같은 알칼리토류 금속이 포함된 페라이트의 CO<sub>2</sub> 분해는 많은 연구가 진행되지 않았다.<sup>14)</sup> 본 연구에서는 다양한 조성의 Sr 페라이트를 제조하여 페라이트 내 Sr 함량 변화에 따른 산화-환원 반응성을 관찰하였으며, 그에 따른 결정상의 변화를 연구하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 다양한 조성의 Sr 페라이트 분말 제조

Sr 페라이트는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SrCO<sub>3</sub> (First grade, Kanto Co.)

<sup>†</sup>Corresponding author : Seung Chul Choi

E-mail : scchoi@ajou.ac.kr

Tel : +82-31-219-2466 Fax : +82-31-219-1610

를 출발 원료로 하여 고상 반응법으로  $\text{SrFeO}_{3-x}$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  3 종류의 페라이트 분말을 제조하였다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SrCO}_3$ 를 각각의 페라이트 조성에 맞게 Sr:Fe 비가 1:1, 1:2, 1:12가 되도록 무게를 칭량하였으며, 지르코니아 불을 사용하여 16시간 동안 습식 불밀을 하였다. 혼합된 분말은  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 충분히 건조시킨 후,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 XRD (Hitachi, MPX3)를 이용하여 결정상을 관찰하였다.

## 2.2. $\text{CO}_2$ 분해를 위한 Sr 페라이트의 산화-환원 반응

3 종류의 Sr 페라이트를 환원시키기 위하여 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 사용하여 각각의 페라이트를 환원시켰다. 페라이트 분말을 quartz tube (1 in. O.D.)에 50 mg 장착하고, 내부를 진공펌프로 감압한 후, 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 60 ml/min으로 일정하게 주입시키면서 환원 분위기를 만들었다. 온도는 할로겐 램프 로를 이용하여 상온부터  $800^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열하였으며, 환원 반응 후 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 주입하면서 할로겐 램프 로의 문을 열어 상온까지 냉각시켰다. 이때, 환원반응 중 온도에 따른 무게변화를 TGA (Cahn 2000 Electrobalance)로 분석하였으며, 환원반응 후, 페라이트 분말의 결정상 변화를 XRD로 관찰하였다.

5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 에 의해 환원된 페라이트가 들어있는 quartz tube를 같은 방법으로  $\text{CO}_2$  분위기로 조절한 후,  $\text{CO}_2$ 를 60 ml/min으로 유지하였다. 상온부터  $800^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하면서  $\text{CO}_2$ 와 환원된 페라이트를 반응시켰으며, 이 때의 무게변화를 TGA로 관찰하였다. 또,  $\text{CO}_2$  분해 반응시 CO 농도변화를 Mass spectrometer (Balzers MSC 200 MS-Cube)로 관찰하였으며,  $\text{CO}_2$  분해 반응시 페라이트 표면에 생성되는 C의 생성량은 3%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 으로 산화시켜 발생하는  $\text{CO}_2$ 의 농도 변화로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Sr 페라이트의 환원 특성

고상반응법을 이용하여  $1000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 하소된 Sr 페라이트의 조성에 따른 결정상의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Sr:Fe=1:1의 비율로 제조된 Sr 페라이트에서는  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{4+}$ 가 공존하는 상태인  $\text{SrFeO}_{3-x}$ 의 단일상이 관찰되었다(Fig. 1(a)). 페로브스카이트 구조의 Sr 페라이트의 경우 octahedral site에  $\text{Fe}^{4+}$ 가 tetrahedral site에  $\text{Fe}^{3+}$ 가 존재하게 되며, 구조내 산소 공공이 과잉으로 존재할 경우  $\text{Fe}^{3+}$ 가 생성된다.<sup>15)</sup> Sr:Fe=1:2의 비율로 제조된 Sr 페라이트는  $\text{Fe}^{4+}$ 를 포함한  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ 가 주로 생성되었으나, 일부는  $\text{Fe}^{3+}$ 를 포함하고 있는  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 가 약간 생성되어 혼합상으로 존재하는 것이 관찰되었다(Fig. 1(b)). Sr:Fe=1:12의 비율로 제조된 Sr 페라이트는 미반응된 아주 작은 양의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 존재하고 있으나, 대부분 육방정 구조의

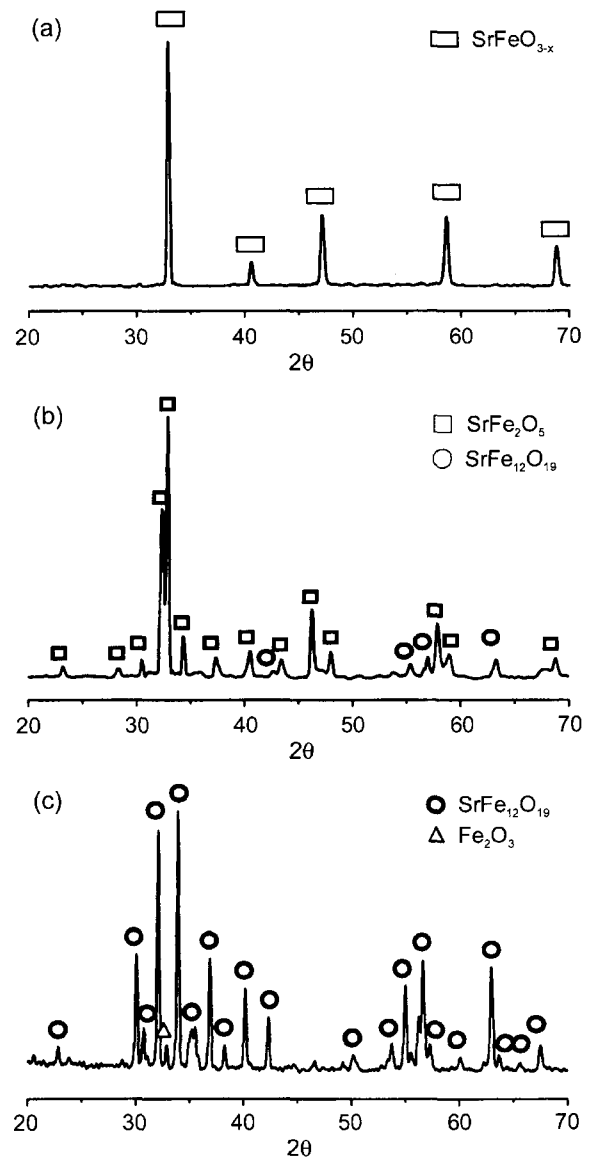
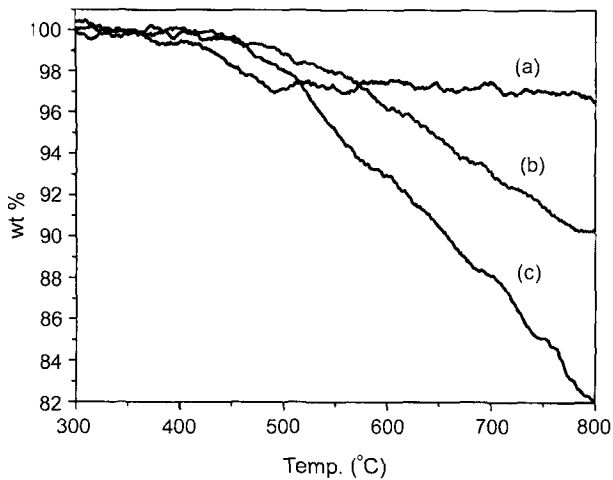


Fig. 1. XRD patterns of Sr ferrites calcined for 3 h at  $1000^\circ\text{C}$ : (a)  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , (b)  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ , and (c)  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 로 존재하였다. 이 결과로서 Sr 페라이트에서는 Sr:Fe의 비율에 따라 Fe가  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{4+}$ 로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 이용한 Sr 페라이트의 환원반응에서 온도에 따른 무게변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이 반응에서 환원반응이 먼저 일어나기 시작한 것은  $\text{SrFeO}_{3-x}$ 였지만,  $800^\circ\text{C}$ 까지의 환원 반응에서는 Sr의 함량이 적을수록 환원 반응성이 높아졌다.  $\text{SrFeO}_{3-x}$ 의 경우  $360^\circ\text{C}$ 부터 환원반응이 시작되지만,  $500^\circ\text{C}$  이상부터는 거의 반응이 일어나지 않아  $800^\circ\text{C}$ 까지 3 wt%의 무게만 감소하였다. 반면,  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ 와  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 는  $\text{SrFeO}_{3-x}$ 보다 높은 온도인  $430^\circ\text{C}$ 부터 환원반응이 시작하여  $800^\circ\text{C}$ 까지 꾸준히 진행되는 것



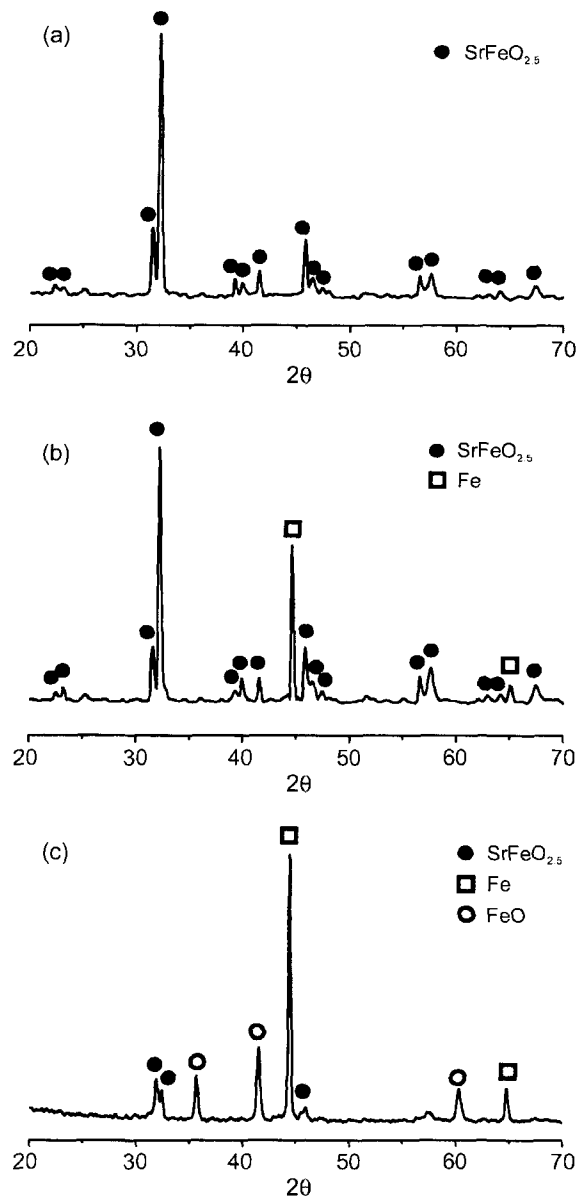
**Fig. 2.** TG curves of Sr ferrites for reduction up to 800°C under 5% H<sub>2</sub>/Ar mixed gas; (a) SrFeO<sub>3-x</sub>, (b) SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

을 알 수 있다. 800°C까지의 환원 반응을 통하여 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 10 wt%의 무게가 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>는 18 wt%의 무게가 감소하여 3종류의 Sr 페라이트 중 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>가 가장 많은 양의 산소를 방출하였다. 이 결과를 통하여 페라이트 내 Sr의 함량이 적을수록 환원 반응온도는 높아지지만, 800°C까지 환원반응은 더 많이 진행된다는 것을 알 수 있었다.

5% H<sub>2</sub>/Ar을 이용한 Sr 페라이트의 환원반응 후 XRD로 측정된 결정상의 변화는 Fig. 3과 같다. 페로브스카이트 구조의 SrFeO<sub>3-x</sub>는 3 wt%의 산소방출로 인하여 SrFeO<sub>2.5</sub>의 구조로 변화하였다. 이 변화를 통하여 SrFeO<sub>3-x</sub>의 환원반응은 Fe<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 환원되면서 결합하고 있던 산소가 일부 방출된 것임을 알 수 있었다. SrFeO<sub>3-x</sub> 보다 많은 양의 산소가 방출된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 SrFeO<sub>3-x</sub>와 같이 SrFeO<sub>2.5</sub>로 상변화가 일어난 것이 관찰되었다. 그러나, SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 SrFeO<sub>3-x</sub>보다 Fe 양이 많은 관계로 금속 상태까지 환원된 Fe가 관찰되고 있다. 가장 많은 양의 산소가 방출된 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 경우 대부분 Fe 상태로 존재하고 있으며, 약간의 FeO와 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 함께 존재하고 있는 것이 관찰되었다. 따라서, Sr을 포함한 환원된 페라이트의 안정한 상은 SrFeO<sub>2.5</sub>이며, 나머지 Fe 성분은 환원되는 정도에 따라 금속상태인 Fe나 FeO로 존재한다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 환원된 Sr 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 특성

5% H<sub>2</sub>/Ar으로 환원된 Sr 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응시 환원된 페라이트는 CO<sub>2</sub>로부터 산소를 빼앗아 산화되면서 무게가 증가하게 되는데, 이때 페라이트의 무게 증가를 Fig. 4에 나타내었다. 환원된 SrFeO<sub>3-x</sub>의 CO<sub>2</sub> 분해 반응은 300°C부터 시작하여, 700°C까지 매우 느리게 진행되다가 700°C 이후에 급격히 무게가 증가하는 것을 볼 수 있다. 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 350°C부터 CO<sub>2</sub> 분해 반응이



**Fig. 3.** XRD patterns of Sr ferrites reduced by 5% H<sub>2</sub>/Ar mixed gas at 800°C; (a) SrFeO<sub>3-x</sub>, (b) SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

시작되지만 반응이 천천히 진행되다가 400°C부터 580°C까지에서 급격히 무게가 증가하는 것을 보이고 있다. 특이한 현상은 SrFeO<sub>3-x</sub>와 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 모두 700°C 이상의 온도에서 뚜렷한 무게 증가가 나타나고 있으며, 이 무게는 환원 반응전 페라이트의 무게 보다 더 많이 증가한다는 것이다. 800°C까지의 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 환원된 SrFeO<sub>3-x</sub>는 산화 반응 전보다 18 wt%가 증가하였으며, 이 무게는 반응전 SrFeO<sub>3-x</sub> 무게보다 15 wt%가 더 증가한 것이다. 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 800°C까지 18 wt%의 무게가 증가하여 반응전 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 무게 보다 8 wt%가 더 증가하였다. 이러한 현상은 CO<sub>2</sub> 분해 반응시 발생된 C가 페라이트의 표면에

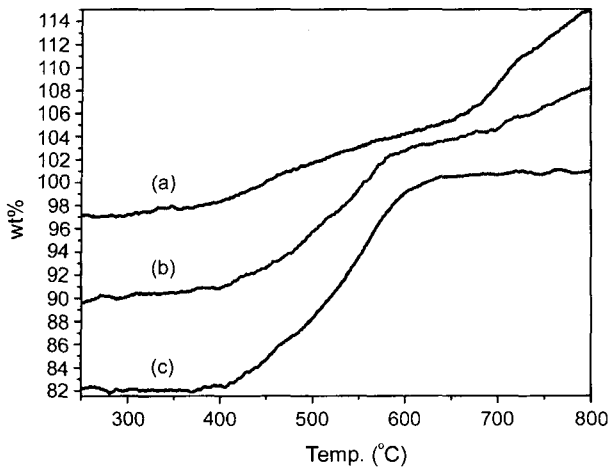


Fig. 4. TG curves of reduced Sr ferrites for CO<sub>2</sub> decomposition up to 800°C; (a) SrFeO<sub>3-x</sub>, (b) SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

흡착된 것이 원인이라 할 수 있다.

SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 CO<sub>2</sub> 분해 반응은 370°C부터 진행되어 3 종류의 Sr 페라이트 중 가장 늦게 반응이 시작되지만, 400°C부터 630°C까지 급격한 반응이 일어났다. 400°C 이상에서 환원된 SrFeO<sub>3-x</sub>는 CO<sub>2</sub> 분해 반응이 느리게 진행되는 반면, SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 CO<sub>2</sub> 분해 반응은 빠르게 진행되는 현상을 볼 수 있다. 이것은 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 환원된 양이 많아 환원된 SrFeO<sub>3-x</sub>에서는 존재하지 않는 Fe가 존재하기 때문이라 할 수 있다. 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서는 Fe가 다른 2가 금속보다 먼저 산화반응을 일으킨다.<sup>12)</sup> 그러므로, 금속 Fe가 존재하는 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에서 무게증가가 급격하게 진행되는 것이라 할 수 있다.

환원된 Sr 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응 동안 발생하는 CO 농도의 변화는 Fig. 5와 같다. 환원된 SrFeO<sub>3-x</sub>의 경우 CO가 거의 발생하지 않는 것이 관찰되고 있다. 반면, 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에서는 CO가 상당량 발생하였다. 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우, 무게가 급격히 증가하는 400°C부터 CO의 농도가 증가하다가 570°C에서 가장 활발히 발생되었다. CO의 농도는 무게 증가율이 떨어지는 570°C 이상부터 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 반응에서 주목할 것은 CO의 농도가 가장 활발히 증가하는 570°C의 무게가 이미 100 wt%를 넘은 상태(102 wt%)라는 것이다. 이것은 환원된 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해반응에서 다량의 CO가 생성되지만, C도 동시에 페라이트에 흡착된다는 것을 말해주는 것이다. SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 경우 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 보다 급격하게 CO가 증가하였으며, 무게 증가가 나타나지 않은 650°C 이상 부터는 CO가 생성되지 않는 것이 관찰되었다.

CO<sub>2</sub> 분해 반응 후, Sr 페라이트의 상변화는 Fig. 6과 같다. SrFeO<sub>2.5</sub>로 환원됐던 SrFeO<sub>3-x</sub>의 경우 CO<sub>2</sub> 분해 반응

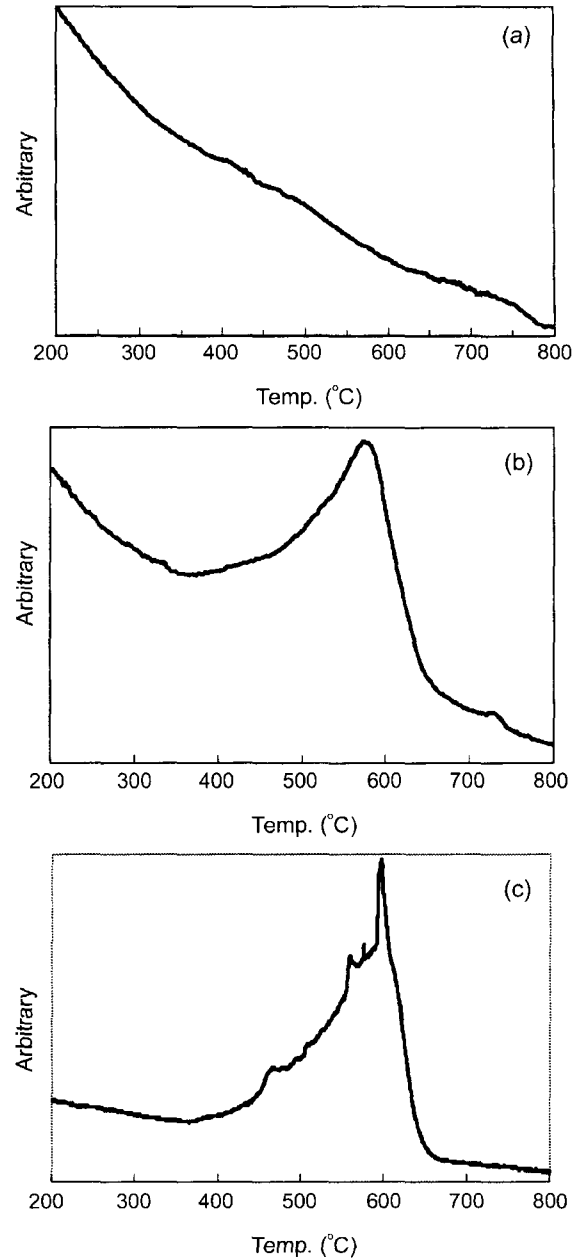


Fig. 5. Variations of CO concentration for CO<sub>2</sub> decomposition up to 800°C; (a) SrFeO<sub>3-x</sub>, (b) SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

후, 많은 양의 C이 페라이트의 표면을 덮고 있어, 그 영향으로 알 수 없는 결정구조가 관찰되었다. SrFeO<sub>2.5</sub>와 Fe로 환원되었던 SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 흡착된 C의 양이 SrFeO<sub>3-x</sub> 보다 적어 비교적 명확한 SrFeO<sub>3-x</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 혼합상이 관찰되었으나, 역시 약간의 알 수 없는 상이 함께 관찰되었다. SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 혼합상이 관찰된 것은 SrFeO<sub>2.5</sub>의 산화에 의해 SrFeO<sub>3-x</sub>가 Fe의 산화에 의해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 생성되었기 때문이라 할 수 있다. 환원반응에서 Fe와 FeO가 주요 결정상이었던 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 경우 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>만 관찰되었고, SrFeO<sub>2.5</sub>

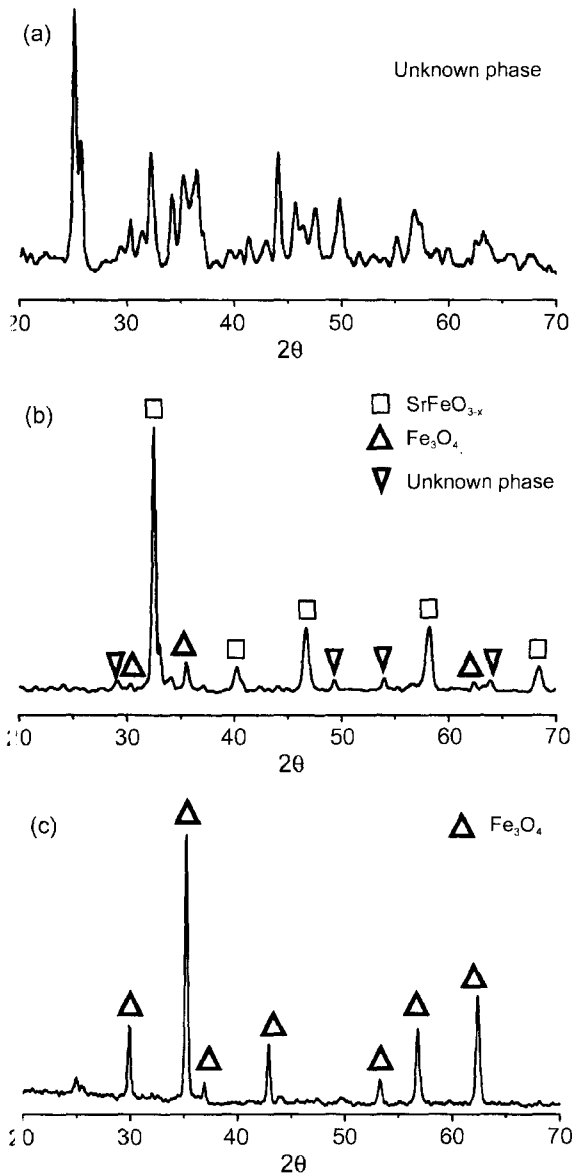


Fig. 6. XRD patterns of Sr ferrites after CO<sub>2</sub> decomposition at 800°C; (a) SrFeO<sub>3-x</sub>, (b) SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

의 양이 매우 적어 SrFeO<sub>3-x</sub>는 관찰되지 않았다. 이 결과를 통하여, CO<sub>2</sub> 분해 반응에서의 환원 물질 중 Fe나 FeO는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화가 일어나면서 CO<sub>2</sub>를 분해하는 반면, SrFeO<sub>2.5</sub>는 Fe<sup>3+</sup> 중 일부가 Fe<sup>4+</sup>로 산화가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. Sr 페라이트 내 Sr 함량에 따른 C의 생성량 변화

환원된 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해는 2가 양이온의 종류에 따라 CO나 C가 생성된다. 이 반응에서 CO는 가스로 방출되지만, C는 페라이트 표면에 흡착되어 무게 증가의 원인이 된다. Fig. 4에서 환원된 Sr 페라이트들이 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 산화-환원 반응 전의 페라이트보다 무

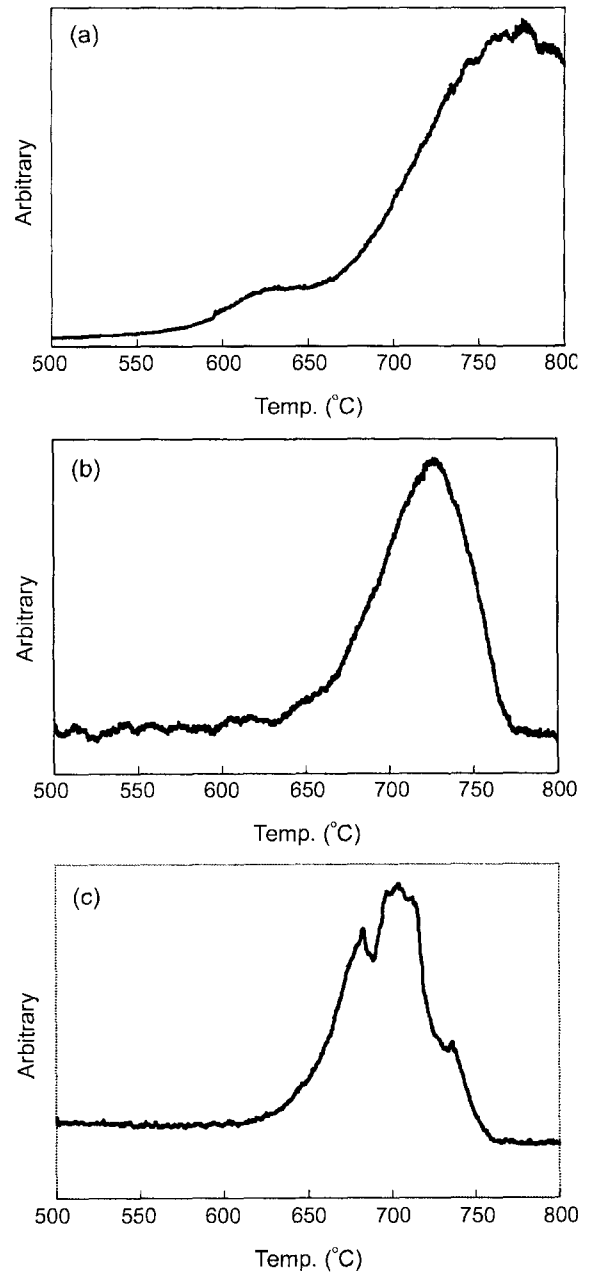


Fig. 7. Variations of CO<sub>2</sub> concentration while oxidizing of C deposited on Sr ferrite using 3% O<sub>2</sub>/Ar up to 800°C; (a) SrFeO<sub>3-x</sub>, (b) SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and (c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

게가 증가한 이유는 CO<sub>2</sub> 분해 반응 중 C가 페라이트 표면에 흡착되었기 때문이다. 환원된 Sr 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해반응 후, 페라이트에 흡착된 C의 상대량을 측정하기 위하여 3% O<sub>2</sub>/Ar을 이용하여 C를 산화시켰다. 이때 발생하는 CO<sub>2</sub>의 농도변화는 Fig. 7과 같다.

SrFeO<sub>3-x</sub>에서는 O<sub>2</sub>와 C가 570°C부터 반응을 일으켜 CO<sub>2</sub>를 발생시키고 있으며, 800°C까지 반응이 계속 일어나고 있어 상당량의 C가 흡착되어 있음을 알 수 있었다. 이와

같은 결과는 Fig. 4의 TGA 결과에서도 잘 알 수 있었다.  $\text{SrFeO}_{3-x}$ 는  $\text{CO}_2$  분해 반응 후 산화-환원 반응 전의 페라이트 무게보다 15 wt%가 더 증가한 것은 상당량의 C가 페라이트 표면에 흡착되어 있음을 시사하는 결과이다. 이와 같은 현상은 산화-환원 반응 전의 페라이트 무게 보다 8 wt%의 무게가 더 증가했던  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ 에서도 나타나고 있다. 그러나,  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ 에서는  $\text{O}_2$ 와 C가  $640^\circ\text{C}$ 부터 반응을 시작하여  $770^\circ\text{C}$ 에서 반응이 완료되면서 더 이상의  $\text{CO}_2$ 가 검출되지 않아,  $\text{SrFeO}_{3-x}$  보다는 C가 적게 흡착되었음을 알 수 있었다.  $\text{O}_2$ 와의 반응에서 비교적 적은 양의  $\text{CO}_2$ 가 발생한 것은  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 이다.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 경우, TGA 분석 결과 산화-환원 반응 전의 페라이트보다 약 2 wt% 정도밖에 무게가 증가하지 않아 상대적으로 적은 양의  $\text{CO}_2$ 가 발생하였다. 이와 같은 결과들을 통하여 Sr 페라이트내 Sr의 양이 증가할수록  $\text{CO}_2$  분해 반응에서 많은 양의 C가 페라이트 표면에 흡착된다는 것을 알 수 있었다.

$\text{CO}_2$ 의 분해를 통하여 생산되는 CO나 C는 다른 에너지 원으로 전환이 가능한 유용한 물질들이다. CO는 열역학적으로 매우 불안정하므로  $\text{H}_2$ 와 반응시킬 경우 메탄올 등 C1 화합물로 쉽게 전환된다. 그러나, CO는 인체에 대한 위험성이 높으므로 상황에 따라 CO의 발생을 억제하여야 할 경우도 있다. C의 경우 열역학적으로는 안정하지만 촉매를 이용한  $\text{CO}_2$  처리 반응에서는 촉매의 수명을 단축시키는 원인이 된다. 그러나, 페라이트를 이용한  $\text{CO}_2$  분해의 경우 페라이트 표면에 흡착된 C는 페라이트를  $\text{H}_2$ 로 재환원시킬 때  $\text{CH}_4$ 로 전환시킬 수 있다.

이와 같은 결과를 통하여  $\text{CO}_2$  분해시 Sr 페라이트를 이용하면 CO나 C의 생성량을 제어할 수 있기 때문에, Sr 페라이트는 사용 조건에 따라 Sr/Fe의 비율을 조절하여 반응공정을 선택할 수 있는 재료이다.

#### 4. 결 론

다양한 조성으로 제조된 Sr 페라이트의 Sr:Fe 조성비 변화에 따른  $\text{CO}_2$  분해 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sr 페라이트의 환원과  $\text{CO}_2$  분해 반응 시작 온도는 Sr의 함량이 증가할수록 낮았지만,  $800^\circ\text{C}$ 까지의 산화-환원반응에서는 Sr의 함량이 적을수록 그 반응성이 우수하게 나타났다.
2. 환원된 Sr 페라이트에서는 Sr:Fe 조성비에 따라  $\text{SrFeO}_{2.5}$ 와 Fe, FeO가 존재하였으며,  $\text{CO}_2$  분해반응에서  $\text{SrFeO}_{2.5}$ 는  $\text{SrFeO}_{3-x}$ 로 Fe와 FeO는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 산화되면서  $\text{CO}_2$ 를 분해하였다.
3. Sr 페라이트 내 Sr의 함량이 증가할수록 환원반응에서  $\text{SrFeO}_{2.5}$  상이 증가하고,  $\text{CO}_2$  분해 반응을 통하여 많은 양의 C가 페라이트 표면에 흡착되었다.

이와 같이 Sr 페라이트의 Sr:Fe 조성비에 따라  $\text{CO}_2$  분해 반응 특성이 달라지며, 또한 생성물인 CO나 C의 양도 변화되었다. 그러므로, 사용 조건에 따라 Sr:Fe의 비율을 조절한 Sr 페라이트를 선택하여  $\text{CO}_2$  분해 반응 공정을 진행시킬 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호; 1999-1-301-005-5)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. H. Teng, A. Yamasaki, and Y. Shindo, "The Fate of  $\text{CO}_2$  Hydrate Released in the Ocean," *Int. J. Energy Res.*, **23** 295-302 (1999).
2. Y. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, and K. Fujimoto, "Promoting Effect of Pt, Pd and Rh Noble Metals to the  $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$  Solid Solution Catalysts for the Reforming of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$ ," *Applied Catalysis A; General*, **165** [2] 335-47 (1997).
3. Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W. Fan, and J. Deng, "A Gel-oxalate Co-precipitation Process for Preparation of  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  Ultrafine Catalyst for Methanol Synthesis from  $\text{CO}_2+\text{H}_2$ : (II)Effect of Various Calcination Conditions," *Applied Catalysis A; General*, **177** [2] 177-84 (1999).
4. S. Fujita, M. Usui, H. Ito, and N. Takezawa, "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon monoxide at Atmospheric Pressure over  $\text{Cu/ZnO}$ ," *J. Catalysis*, **157** [2] 403-13 (1995).
5. Y. Tamaura and M. Tabata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation-excess Magnetite," *Nature*, **346** 255-56 (1990).
6. H. C. Shin, K. D. Jung, S. H. Han, and S. C. Choi, "Decomposition of  $\text{H}_2\text{O}$  with Ferrite Powders for Hydrogen Generation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [1] 90-5 (2000).
7. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon by Hydrogen-Reduced Ni(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **29** 5689-92 (1994).
8. T. Kodama, M. Tabata, K. Tominaga, T. Yoshida, and Y. Tamaura, "Decomposition of  $\text{CO}_2$  and CO into Carbon with Active W site Prepared from Zn(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28** 547-52 (1993).
9. M. Tabata, Y. Nishida, T. Kodama, K. Minori, T. Yoshida, and Y. Tamaura, " $\text{CO}_2$  Decomposition with Oxygen-deficient Mn(II) Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28** 971-74 (1993).
10. B. S. Lee, M. S. Kim, S. C. Choi, J. H. Oh, and J. C. Lee, "Preparation and Characterization of Ferrite Supported on Porous Ceramic Fiber Composites for  $\text{CO}_2$  Decomposition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [8] 801-06 (2002).
11. K. Akanuma, K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, K. Minori, T. Yoshida, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Carbon

- Dioxide Decomposition into Carbon with the Rhodium-bearing Magnetite Activated by H<sub>2</sub>-reduction," *J. Mater. Sci.*, **28** 860-64 (1993).
12. H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung, and S. H. Han, "Mechanism of M Ferrite (M=Cu and Ni) in the CO<sub>2</sub> Decomposition Reaction," *Chem. Mater.*, **13** [4] 1238-42 (2001).
  13. H. C. Shin, K. D. Jung, O. H. Joo, S. H. Han, J. W. Kim, and S. C. Choi, "Decomposition of CO<sub>2</sub> with Reduced Ferrite by CH<sub>4</sub>," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 657-62 (2002).
  14. H. C. Shin, C. Kim, J. C. Choi, M. Tsuji, and S. C. Choi, "CO<sub>2</sub> Gas Decomposition with Sr Ferrite," *Energy Eng. J.*, **8** [1] 137-42 (1999).
  15. C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, and S. H. Ji, "Structure and Magnetic Properties of Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>3-δ</sub> Compounds," *IEEE Tran. Magn.*, **30** [6] 4918-20 (1994).