Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 41, No. 5, pp. 410~416, 2004.

허니컴에 코팅한 마그네타이트의 미세구조 및 CO_2 분해특성

윤용운 · 김은배* · 이병하* · 고태경 · 오재희†
인하대학교 세라믹공학과
*명지대학교 무기재료공학과
(2004년 4월 14일 접수; 2004년 4월 28일 승인)

The Microstructure of Magnetite Coated on Honeycomb and Characteristics of CO_2 Decomposition

Yong-Woon Yun, Eun-Bae Kim,* Byung-Ha Lee,* Taegyung Ko, and Jae-Hee Oh†
Department of Ceramic Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea
*Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received April 14, 2004; Accepted April 28, 2004)

초 록

초음파 여기 페라이트 플레이팅(ultrasound-enhanced ferrite plating)법으로 복잡한 형상을 가진 코디어라이트 허니컴에 마그네타이트(Fe_3O_4)를 코팅하고, 제조 공정 조건의 변화가 마그네타이트 코팅 막의 형성과 미세구조에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 또한, 수소 환원과정을 통해 제조된 산소부족형 마그네타이트 막을 이용하여 코팅막의 형성조건이 CO_2 가스 분해 특성에 미치는 영향에 대해 검토하였다. pH 완충제(CH_3COONH_4)의 몰농도가 증가함에 따라 제조된 허니컴에 코팅된 마그네타이트 막의 평균 입자 크기는 약 200~250 nm로 증가하였다. 이들 코팅막을 300°C에서 2시간동안 수소 환원시켜 산소부족형 마그네타이트를 만든 후 CO_2 가스 중에서 온도를 올리면서 반응기 내부의 압력변화를 측정한 결과, 약 315~340°C를 시작으로 CO_2가 분해하면서 반응기 내부의 압력이 감소하였다. 350°C에서 수소 환원된 시편에서는 산소부족형 마그네타이트와 일부 α-Fe 상이 나타났다. 허니컴에 코팅된 마그네타이트의 수소 환원 및 CO_2 가스 분해 과정에서 생기는 중량 변화를 측정한 결과 수소 환원 과정에서 약 320~340°C에서부터 급격한 중량감소가 일어났고, CO_2 가스 분해 과정에서는 중량의 증가가 나타났다.

ABSTRACT

In this study, we fabricated magnetite coated on a cordierite honeycomb which has complex shape by ultrasound-enhanced ferrite plating. The effects of the plating condition on the formation of the magnetite and its microstructure were investigated. The magnetite coated on the honeycomb became an oxygen-deficient ferrite by H_2 gas reduction, then the effects of the molar concentrations of ammonium acetate for CO_2 gas decomposition have been studied. As the molar concentration of a pH buffer(CH_3COONH_4, 0.1946~0.3892 M) solution increased, the average particle size increased about 200~250 nm. The magnetite coated on the honeycomb was reduced by H_2 gas for 2 h at 300°C. The inner pressure change in the cell began to occur at 315~340°C. The H_2-Reduced magnetite coated on the honeycomb at 350°C contained an oxygen deficient magnetite and α-Fe phase. The thermogravimetric analysis with H_2 reduction and CO_2 decomposition were carried out with the magnetite coated on the honeycomb. A weight loss in process of H_2 reduction occurred between 320°C and 340°C, while a weight gain was observed during the CO_2 decomposition.

Key words : Ferrite plating, Oxygen-Deficient ferrite, CO_2 decomposition

1. 서 론

산업혁명 이후 인류는 거의 모든 산업분야에서 석탄, 석유와 같은 화석연료를 사용해 왔고, 무분별한 삼림벌채 등으로 인해 수목이 감소하였다. 그 결과 대기 중 이산화탄소의 농도는 계속 증가하였고, 이산화탄소 등은 지구복사에너지의 방출을 억제하여 지구 온난화 현상을 초래하였다. 지구의 온난화는 사막의 확대와 해수면의 상승을 초래할 뿐만 아니라 기후 변화로 인한 기상 재해와 엘리뇨 현상과도 무관하지 않다. 세계 각국은 기후변화협약 등을 통하여 지구 온난화의 주원인이 되는 이산화탄소의 배출량 감소를 위해 노력하고 있으며 우리나라도 화석에너지로부터 청정한 에너지로 전환하는 기술 등을 중점적으로 연구하고 있다.[1,2]

†Corresponding author : Jae-Hee Oh
E-mail : jaeheeoh@inha.ac.kr
Tel : +82-32-860-7524 Fax : +82-32-862-5546

최근, 산화물 자성체인 스피넬 페라이트의 수소 환원 과정을 통해 제조된 산소부족형 페라이트를 이용하여 CO_2 가스를 분해하는 연구가 진행되고 있다.[2-8] 이들 연구에 의하면, Fe_3O_4와 H_2 가스를 반응시킬 경우, 식 (1)과 같은 반응을 통하여 Fe_3O_4는 H_2 가스에 의해 환원되어 산소부족형 마그네타이트($Fe_3O_{4-\delta}$)를 형성한다. H_2 가스로 환원된 $Fe_3O_{4-\delta}$는 CO_2 가스와 반응하여 CO 가스나 C로 분해시키면서 화학양론적인 Fe_3O_4로 전환되고 비활성화된 상태가 된다(식 (2)). 여기서 C는 CO_2 가스가 분해되면서 나온 것으로 Fe_3O_4의 표면에 흡착되어 있는 상태이다. Fe_3O_4의 비활성 상태는 일시적인 것으로 수소 환원 과정을 통해 다시 활성화 될 수 있다. 식 (3)과 같이 식 (2)의 결과로 생성된 $Fe_3O_4 \cdot C$와 H_2 가스를 반응시키면 Fe_3O_4와 CH_4 가스가 생성된다. 따라서 Fe_3O_4는 연속적으로 CO_2 가스 분해반응에 사용될 수 있다. 수소 환원에 의해 Fe_3O_4의 일부가 α-Fe가 되면, 이는 CO_2 가스와 반응하여 Fe_3C와 Fe_3O_4를 생성한다(식 2'). 여기서 생성된 Fe_3C는 연속적인 CO_2 가스 분해반응을 방해한다고 보고[6]되어 있다.

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow Fe_3O_{4-\delta} + H_2O \quad (1)$$

$$Fe_3O_{4-\delta} + CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + C \quad (2)$$

$$\alpha\text{-}Fe + CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + Fe_3C \quad (2')$$

$$Fe_3O_4 \cdot C + H_2 \rightarrow Fe_3O_4 + CH_4 \quad (3)$$

페라이트 막을 제작하는 방법은 크게 물리적 방법(PVD)과 화학적 방법(CVD)이 있다. 기존의 방법으로 페라이트 막을 제작할 경우 수백 °C 이상의 막 성장온도를 필요로 하여 기판의 재질에 제한이 있었다.[9,10] 이러한 문제점을 해결한 방법이 페라이트 플레이팅(ferrite plating)법이다. 페라이트 플레이팅법은 100°C 이하의 저온에서 막을 제작할 수 있어 비내열성 물질(플라스틱, GaAs, 종이류 등)의 기판이 사용 가능하고, 피도금체의 형상에 관계없이 막을 형성시킬 수 있다. 이 방법들은 PVD 및 CVD에 비하여 복잡한 장치를 필요로 하지 않고 특히 경제적인 측면에서 제작비용을 낮게 할 수 있다는 장점이 있다.[11] C. Y. Oh,[12] M. Ujim,[13] M. Abe[14] 등은 초음파화학을 페라이트 도금법에 접목시킨 초음파 여기 페라이트 플레이팅법으로 Fe_3O_4-encapsulated microsphere와 유리기판상에 페라이트 박막을 제조하였다. 기보고된 연구[2-8]에서는 스피넬 페라이트 분말의 CO_2 가스 분해능 및 분해기구를 중점적으로 검토하였다. 페라이트를 가스 분해 산업에 응용하기 위해서는, 분말 이외에도 허니컴과 같은 복잡한 형상을 갖거나 표면적이 큰 지지체에 페라이트를 코팅하여 가스 분해능을 검토할 필요가 있다. 그러나 현재까지, 복잡한 형상을 가진 세라믹스 표면에 페라이트를 코팅하는 기술 및 코팅막의 가스분해능에 관한 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 복잡한 형상을 갖고 비표면적이 큰 코디어라이트 허니컴[15] 표면에 초음파 여기 페라이트 플레이팅(ultrasound-enhanced ferrite plating)법으로 마그네타이트를 균일하게 코팅하고, 제조 공정 조건의 변화에 따른 표면 미세구조의 변화를 관찰하였다.

또한 허니컴에 코팅된 마그네타이트의 CO_2 분해능을 규명하기 위하여 수소 환원 과정을 통해 산소부족형 마그네타이트 코팅막을 만들고, 이들 코팅막의 형성 조건과 CO_2 분해특성과의 상관관계에 대하여 중점적으로 검토하였다.

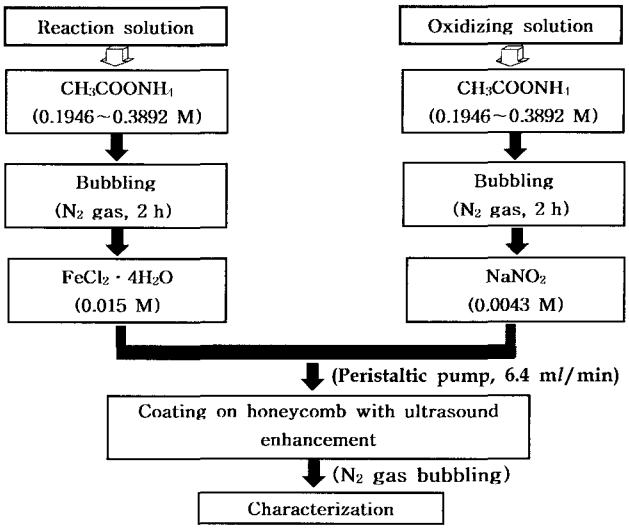

Fig. 1. Experimental procedure for preparing magnetite coated on honeycomb by ultrasound-enhanced ferrite plating.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

Fig. 1은 본 연구에서 수행한 공정도이며, Table 1은 시편 제조조건을 나타내었다. 반응조에 증류수를 넣고 pH 완충제로서 작용하는 암모늄아세테이트(CH_3COONH_4, 0.1946~0.3892 M)를 용해시킨 후, 2시간동안 질소가스를 충분히 불어주어 증류수에 남아있는 용존 산소를 제거하였다. 반응용액은 기 보고된 본저자의 논문[12]을 참조하여 염화제일철($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) 0.015 M, 산화용액은 산화제인 아질산나트륨($NaNO_2$) 0.0043 M로 일정하게 하였다. 이렇게 준비된 반응용액과 산화용액은 정량 주입 펌프(peristaltic pump)를 사용하여 일정속도(6.4 ml/min)로 반응조에 공급하면서 동시에 초음파(Sonics & Materials, VCX 750, 20 kHz, 750 W)를 조사하여 허니컴 표면에 페라이트 막을 코팅하였다. 코디어라이트 허니컴(300 cell/in^2, (주)동서세라컴)은 복잡한 형상을 가지고 있는 동시에 높은 비표면적을 가진 다공질 지지체로서 코팅전 유기물질과 불순물을 제거하기 위해 중성세제, 에탄올로 각각 세척하였고, 각 단계별로 증류수로 충분히 세척하여 코팅에 사용하였다.

Table 1. Condition for Ferrite Plating with Various Concentrations of CH_3COONH_4

Sample	Reaction solution		Oxidation solution		Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (mol/l)	CH_3COONH_4 (mol/l)	$NaNO_2$ (mol/l)	CH_3COONH_4 (mol/l)		
1 2 3 4	0.015	0.1946~0.3892 M	0.0043	0.1946~0.3892 M	60	80°C

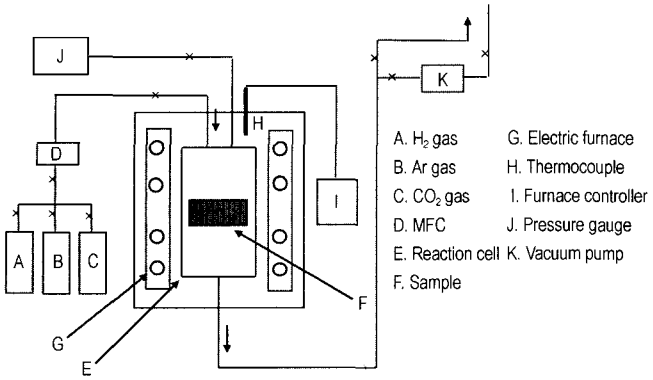

Fig. 2. Schematic diagram used for the preparation of H_2 reduced magnetite and for measurement of inner pressure of reaction cell.

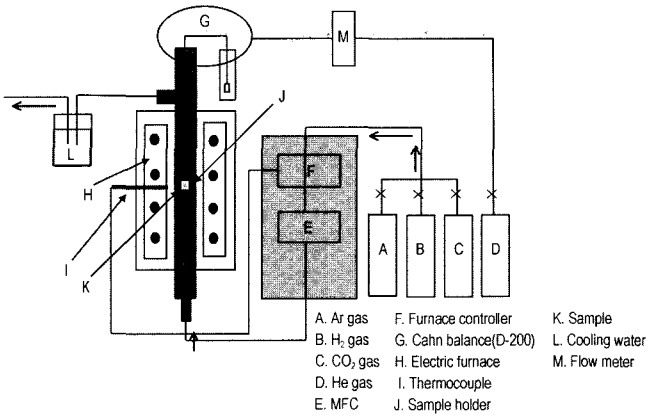

Fig. 3. Schematic diagram of Cahn Balance(D-200) for thermogravity analysis of H_2 reduction and CO_2 decomposition process.

반응조 내 용액의 부피를 일정하게 유지하기 위하여 정량 주입 펌프를 사용하여 배출시켰다. 반응이 완료된 시편은 상온에서 자연 건조하였다. 코팅된 마그네타이트의 미세구조와 입자의 형상은 주사 전자현미경으로 관찰하였고, 코팅된 입자의 크기는 image analysis를 하여 측정하였다.

2.2. 산소 부족형 페라이트 제조 및 특성 분석

코팅된 마그네타이트를 Fig. 2에 나타낸 장치도의 반응기 내에 장착하고 수소 가스를 일정속도(30 cc/min)로 흘려주면서 300°C에서 2시간동안 수소 환원시켜 산소 부족형 마그네타이트를 제조하였다. Ar 가스를 흘려주어 반응기 내부의 잔존 수소를 제거한 후 진공펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공으로 만든 다음, CO_2 가스를 반응기 내부에 42 psi 만큼 채워 넣고 350°C까지 온도를 올리면서 반응기 내부의 압력 변화를 압력 게이지를 통해 측정하였다. 또한, 수소 환원 온도의 변화가 CO_2 가스 분해능에 미치는 영향을 확인하기 위해 코팅된 마그네타이트는 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C로 각각 달리 수소 환원시킨 후, CO_2 분위기 중에서 350°C까지 온도를 올리면서 반응기 내부의 압력 변화를 측정하였다.

2.3. 중량 변화 분석

수소 환원 및 CO_2 가스 분해반응 과정에서 생기는 중량변화를 측정하기 위해 Fig. 3에 나타낸 장치도의 반응기내에 시편을 장착하고, 5°C/min의 승온속도로 400°C까지 올렸다. 온도를 올리는 동안 수소 가스를 일정속도(60 cc/min)로 흘려주면서 수소 환원 과정에서 생기는 중량변화를 Cahn balance(D-200)를 이용하여 측정하였다. 수소 환원 처리가 끝나면 수소 가스를 상온까지 흘려주면서 냉각시키고, 상온에서 Ar 가스를 흘려주어 잔존 수소를 제거한 후, 수소 환원 과정과 동일한 방법으로 CO_2 가스를 일정속도(60 cc/min)로 흘려주면서 400°C까지의 중량변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조조건의 변화가 마그네타이트 코팅막에 미치는 영향

반응용액과 산화용액에 첨가하는 pH 완충제(CH_3COONH_4)의 몰농도 변화가 코팅입자의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Table 1과 같은 조건으로 시편을 제조하였다. pH 완충제로 선택한 암모늄아세테이트(CH_3COONH_4)는 수용액 중에서 pH 값을 약 7로 일정하게 유지시키고, Fe^{2+} 이온과 착체를 형성하여 $Fe(OH)_2$로 침전되는 것을 방지하여 막질을 향상시킬 수 있다고 보고되어 있다.[9,12,16]

Fig. 4에는 허니컴 표면에 마그네타이트가 코팅되기 전과 코팅된 후의 사진을 나타내었다. 허니컴 단면 사진(Fig.

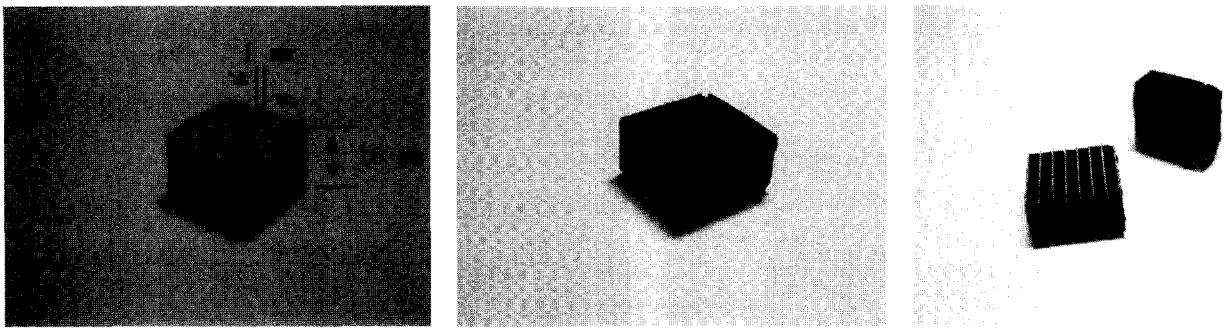

Fig. 4. Images of honeycomb (a) without magnetite coated on honeycomb, (b) with magnetite coated on honeycomb, and (c) is cross section of magnetite coated on honeycomb.

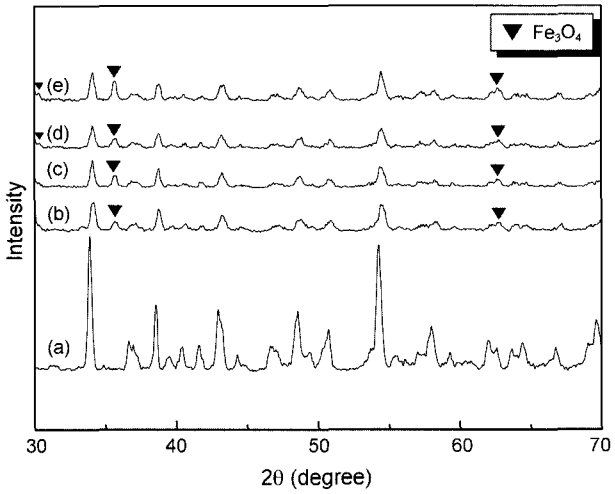

Fig. 5. XRD patterns of magnetite coated on honeycomb prepared with various concentrations of ammonium acetate. [$FeCl_2 \cdot 4H_2O$(0.015 M), $NaNO_2$(0.0043 M), 80°C, 60 min]; (a) honeycomb, (b) 0.1946 M, (c) 0.2529 M, (d) 0.3243 M, and (e) 0.3892 M.

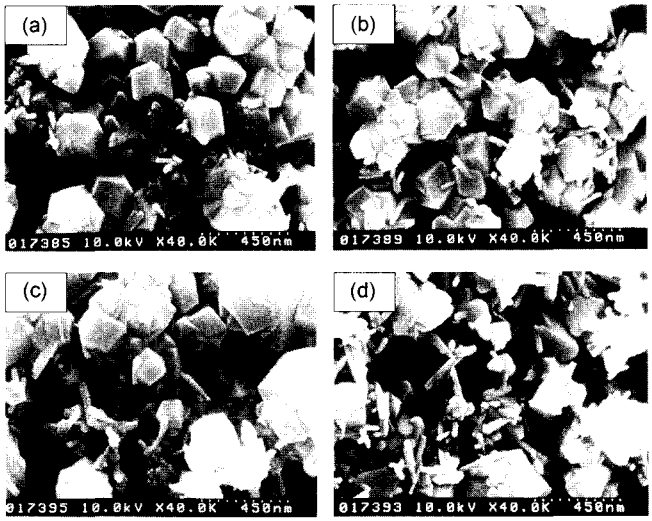

Fig. 6. SEM observations on the surfaces of magnetite coated on honeycomb prepared with various ammonium acetate. [$FeCl_2 \cdot 4H_2O$(0.015 M), $NaNO_2$(0.0043 M), 80°C, 60 min]; (a) 0.1946 M, (b) 0.2529 M, (c) 0.3243 M, and (d) 0.389 2M.

4(c))을 통해 1×10 mm 의 허니컴 cell 내부까지 마그네타이트가 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 이는 피도금체의 형상에 관계없이 코팅막을 형성할 수 있는 페라이트 플레이팅법의 장점으로 복잡한 구조를 가진 허니컴도 기판으로 사용할 수 있다는 가능성을 제시해준다.

Figs. 5와 6은 완충제 몰농도의 변화에 따라 제조된 마그네타이트 코팅막의 결정상 및 미세구조를 관찰한 결과이다. 완충제의 몰농도 변화와는 무관하게 코팅된 시편에서 마그네타이트 단일상을 얻을 수 있었고 코팅된 마그네타이트 입자의 형상은 입방체 모양의 각진 형태이었다. 완충제의 몰농도가 0.1946~0.3892 M로 증가함에 따라 평균 입자 크기는 0.1946 M일 때 약 206 nm, 0.2529 M일 때 약 214 nm, 0.3243 M일 때 234 nm, 0.3892 M일 때 약 256 nm로 증가하였으며 일부 침상의 입자들이 관찰되었다.

3.2. 코팅된 마그네타이트의 CO_2 가스 분해에 의한 반응기 내부 압력변화 특성

pH 완충제 CH_3COONH_4의 몰농도(0.1946~0.3892 M)의 변화에 따라 제조된 각 마그네타이트(Fe_3O_4) 코팅막을 수소환원시켜 산소부족형 마그네타이트($Fe_3O_{4-\delta}$)를 만든 후, CO_2 가스를 채워 넣고 온도를 올리면서, 반응기 내부의 CO_2 가스 압력변화 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 반응기 내부의 CO_2 가스 압력은 완충제의 몰농도에 무관하게 상온에서 300°C까지는 계속해서 상승하였고, 완충제가 0.3243 M일 경우 315°C, 0.3892 M일 때 340°C, 0.2529 M과 0.1946 M일 때 330°C를 시작으로 반응기 내부의 압력이 감소하였다. 0.3243 M에서 가장 많은 압력감소를 나타내었다. 이는 다른 시편들에 비해 0.3243 M에서 마그네타이트 코팅양의 증가로 수소 환원 과정에서 산소의 부족 정도(δ)가 증가하였고, 산소 부족형 마그네타이트($Fe_3O_{4-\delta}$)가 300°C

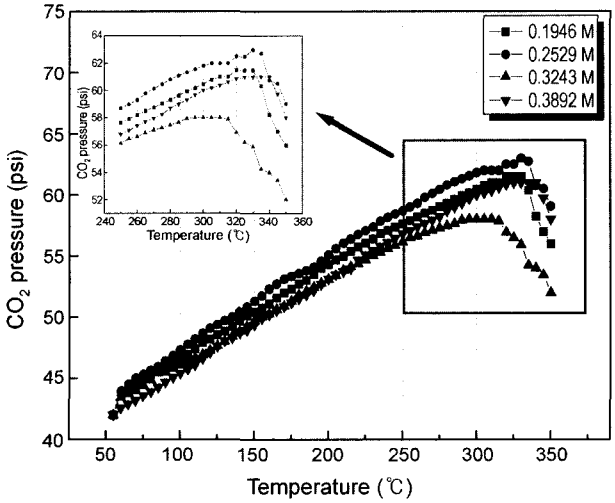

Fig. 7. The change of CO_2 pressure of magnetite coated on honeycomb with various concentrations of ammonium acetate. [after H_2 reduction for 2 h at 300°C].

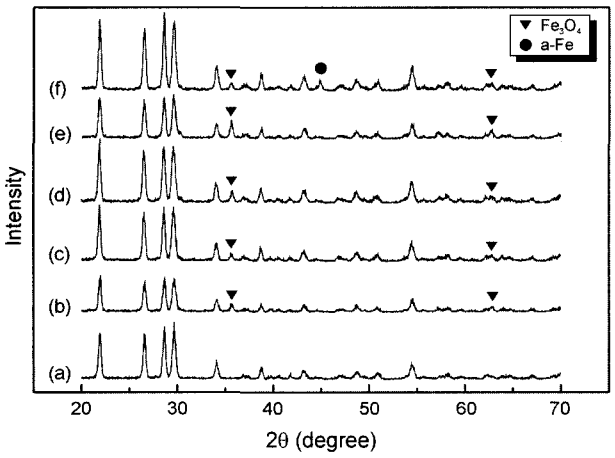

Fig. 8. XRD patterns of magnetite coated on honeycomb with various H_2 reduction temperatures for 2 h. [$FeCl_2$ $4H_2O$ (0.015 M), $NaNO_2$(0.0043 M), ammonium acetate (0.3243 M) 80°C, 60 min]; (a) honeycomb, (b) 250°C, (c) 275°C, (d) 300°C, (e) 325°C, and (f) 350°C.

에서부터 반응기 내부에 채워진 CO_2 가스를 분해시켜 반응기 내부의 압력이 감소된 것이라고 생각된다.[4] 또한, 완충제를 0.3243 M로 고정하여 허니컴에 코팅한 마그네타이트를 각각 다른 온도(250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C)에서 2시간동안 수소 환원시킨 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 350°C에서 수소 환원시킨 시편은 약 2θ=44.7°에서 α-Fe 상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 스피넬 구조의 마그네타이트를 수소 환원시키면 Fe^{2+} 이온과 결합한 산소가 떨어지면서 Fe_3O_4의 일부가 α-Fe로 전이가 일어나고 산소빈자리가 생성되어진다고 판단된다. 또한, 수소 환원 온도가 높아짐에 따라 많은 양의 α-Fe 상이 생성된다고 보고[5]되어, 수소 환원 온도가 350°C

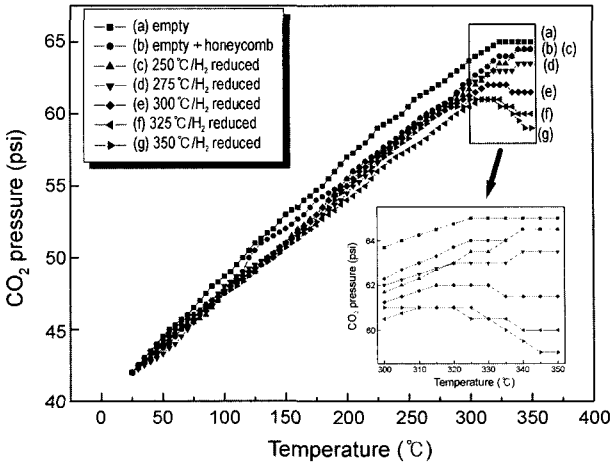

Fig. 9. The change of CO_2 pressure after H_2 reduction in various temperatures for 2 h. [$FeCl_2$ · $4H_2O$(0.015 M), $NaNO_2$(0.0043 M), ammonium acetate(0.3243 M), 80°C, 60 min].

보다 더 높은 온도에서는 더 많은 양의 α-Fe 상이 생성될 것으로 판단된다. 수소 환원에 의해 Fe_3O_4의 일부가 α-Fe로 되거나 원래 제조된 Fe_3O_4에 α-Fe와 $Fe_{1-x}O$가 혼재되어 있으면, CO_2 가스와 반응하여 Fe_3C와 Fe_3O_4를 생성한다(식 2'). CO_2 가스 분해반응 후 Fe_3O_4의 표면에 흡착된 C는 H_2 가스에 의해 CH_4 가스를 생성하고 원래의 Fe_3O_4로 돌아온다(식 3). 그러나 α-Fe와 CO_2 가스가 반응하여 생성된 Fe_3C는 H_2 가스와 반응하여 원래의 Fe_3O_4로 재생될 수 없다고 보고[6]되어 있다. 따라서 Fe_3C는 비활성화된 상태로 남아있게 된다. 수소 환원에 의한 α-Fe 상의 생성은 $Fe_3O_{4-\delta}$와 함께 CO_2 가스에 대한 분해능을 가지고 있으나 비활성화 상태인 Fe_3C를 생성시키므로 연속적인 CO_2 가스 분해능은 불가능하다. Fig. 9는 각각 다른 온도에서 수소 환원된 시편으로 반응기 내부 CO_2 가스 압력 변화를 측정한 결과이다. 시편이 없는 빈용기와 마그네타이트가 코팅되지 않은 허니컴으로 반응기 내부의 압력을 측정한 결과, 온도가 상승함에 따라 반응기 내부 압력이 증가하여 42~65 psi까지 계속해서 상승하였다. P=nRT/V에서 온도가 상승함에 따라 생기는 부피변화는 거의 없다고 가정할 때, 압력은 온도의 함수이므로 CO_2 가스와 반응을 하지 않은 빈용기와 마그네타이트가 코팅되지 않은 허니컴의 경우는 압력이 계속해서 상승하였다. 마찬가지로 250°C, 275°C에서 수소 환원된 시편도 같은 경향을 보였다. 이는 환원온도가 낮아 산소부족형 $Fe_3O_{4-\delta}$의 생성이 미흡함에 기인한다고 생각된다. 300°C, 325°C, 350°C에서 수소 환원된 시편들은 각각 320°C, 325°C, 330°C에서 반응기 내부의 압력감소가 일어났고 수소환원 온도가 300~350°C로 증가하면서 반응기 내부 압력감소는 61.5~59 psi로 감소하였다. 이는 300~350°C의 수소 환원 온도에서 제조된 산소부족형 $Fe_3O_{4-\delta}$ 시편들이 반응기 내부에

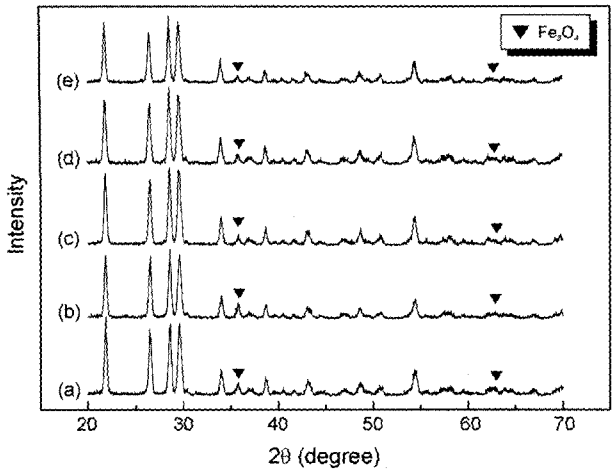

Fig. 10. XRD patterns of magnetite coated on honeycomb with various H_2 reduction temperatures after CO_2 decomposition. [$FeCl_2 \cdot 4H_2O$(0.015 M), $NaNO_2$(0.0043 M), ammonium acetate(0.3243 M) 80°C, 60 min]; (a) 250°C, (b) 275°C, (c) 300°C, (d) 325°C, and (e) 350°C.

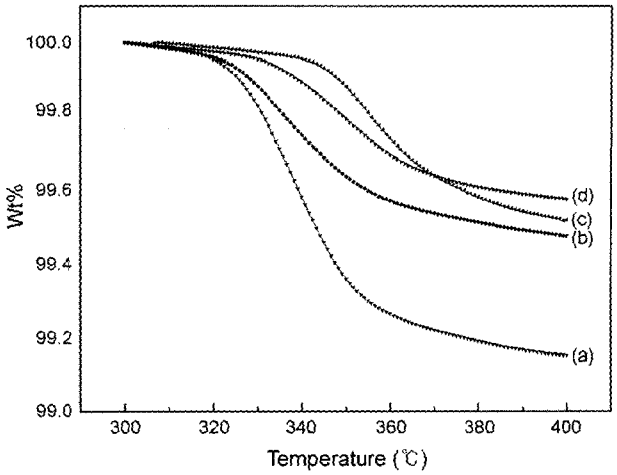

Fig. 11. Weight change of magnetite coated on honeycomb after H_2 reduction. [$FeCl_2 \cdot 4H_2O$(0.015 M), $NaNO_2$ (0.0043 M), 80°C, 60 min]; ammonium acetate (a) 0.1946 M, (b) 0.2529 M, (c) 0.3243 M, and (d) 0.3892 M.

채워진 CO_2 가스를 분해시켜 반응기 내부의 압력 감소가 생긴 것으로 판단된다.[6] 또한, 수소 환원 온도가 가장 높은 350°C에서는 산소부족형 $Fe_3O_{4-\delta}$의 CO_2 가스 분해 및 일부 생성된 α-Fe 상이 CO_2 가스를 분해하여 Fe_3C로 되면서 반응기 내부의 압력 감소가 일어난 것으로 생각된다. Fig. 10은 CO_2 가스 분해 반응이 끝난 후 수소 환원한 시편의 결정상을 분석한 XRD 결과이며 마그네타이트 단일상임을 알 수 있다. 300°C, 325°C, 350°C에서 수소 환원된 산소부족형 마그네타이트($Fe_3O_{4-\delta}$) 코팅막은 300°C에서부터 CO_2 가스를 분해 시키면서 산소 빈자리를 채워 원래의 마그네타이트(Fe_3O_4)상으로 돌아온 것으로 생각되지만 Fig. 10의 결과로서는 판단할 수 없었다. 또한, 350°C의 수소 환원 과정에서 생긴 α-Fe상이 사라진 것은 CO_2 가스와 반응하여 Fe_3C를 생성한 것으로 판단되어지나 Fig. 10의 XRD 결과에서는 확인할 수 없었다.

3.3. 코팅한 마그네타이트의 중량변화 특성

pH 완충제 CH_3COONH_4 몰농도 변화(0.1946~0.3892 M)에 따라 제조된 마그네타이트 코팅막을 상온에서부터 400°C까지 온도를 올려 수소 환원시키면서, 이 과정에서 생기는 중량변화를 Fig. 11에 나타내었다. 300°C부터 완충제의 몰농도가 변화함에 따라서 320°C, 330°C, 340°C 부근에서 급격한 중량감소가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 완충제의 몰농도가 감소함에 따라 전체 중량감소는 0.43~0.85 w%로 증가하였다. 이는 완충제의 몰농도가 감소함에 따라 코팅된 마그네타이트의 평균 입자 크기가 250~200 nm로 감소하여 수소 가스와의 접촉면적이 증가하며 접촉면적의 증가로 수소 가스와의 반응성이 커져 중량감소가 크게 일어난 것이라고 판단된다.[5,6] 완충제의 몰

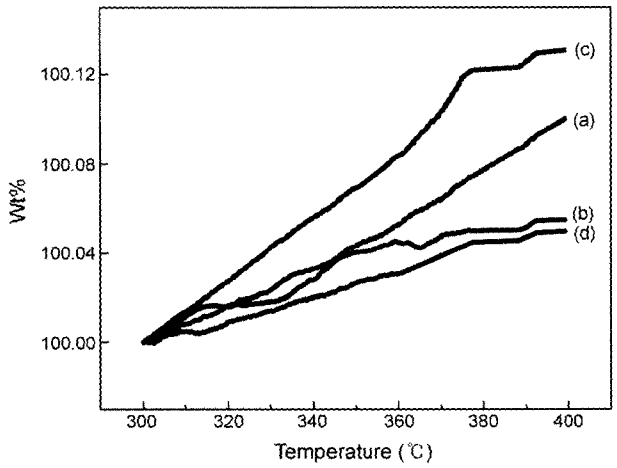

Fig. 12. Weight change of magnetite coated on honeycomb after CO_2 decomposition. [$FeCl_2 \cdot 4H_2O$(0.015 M), $NaNO_2$(0.0043 M), 80°C, 60 min]; ammonium acetate (a) 0.1946 M, (b) 0.2529 M, (c) 0.3243 M, and (d) 0.3892 M.

농도가 감소함에 따라 낮은 온도에서부터 중량감소가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 입자 크기가 작아질수록, 비표면적이 증가할수록 CO_2 가스의 분해효율이 높다는 기보고[6]에 따라, 완충제 몰농도가 감소하면 생성된 마그네타이트 코팅막의 입자크기가 작아지므로 CO_2 가스 분해 과정에서 중량 증가가 예상된다. 수소 환원된 산소부족형 마그네타이트($Fe_3O_{4-\delta}$)의 CO_2 분해 과정에서의 중량변화 측정결과를 Fig. 12에 나타내었다. 완충제의 몰농도에 관계없이 제조된 시편 모두 중량의 증가가 발생하였고, 완충제의 몰농도가 감소함에 따라 시편의 중량은 0.05~0.13 w% 로 증가하였다. 이것은 수소 환원 과정에서 예상했던 것과 같은 결과를 나타내었다. 마그네타이

트 코팅막의 평균 입자 크기가 250~200 nm로 감소함에 따라 비표면적이 증가하고 CO_2 가스와의 반응성이 증가하여 중량의 증가가 일어난 것으로 판단된다. 그러나 0.3243 M의 경우 수소 환원 과정에서의 가장 적은 중량 감소에 비해 CO_2 가스 분해 과정에서 가장 많은 중량의 증가를 나타낸 것은 아직 규명되지 않은 상태이다.

4. 결 론

1. 반응용액은 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$를 0.015 M, 산화용액은 $NaNO_2$를 0.0043 M로 일정하게 하고, pH 완충제(CH_3COONH_4)를 0.1946~0.3892 M로 변화시켜 복잡한 구조를 가진 코디어라이트 허니컴 표면에 마그네타이트(Fe_3O_4)를 80°C에서 코팅하였다.

2. pH 완충제의 몰농도가 증가함에 따라 평균 입자 크기는 약 200~250 nm로 증가하였으며, 코팅된 마그네타이트 입자들은 치밀해졌고, 각진 입방형상의 입자와 함께 침상의 입자들이 일부 관찰되었다.

3. CO_2 가스 분해 반응 결과를 바탕으로 허니컴에 코팅된 마그네타이트를 이용하여 CO_2 가스 분해 산업으로의 응용을 위해서는 첫째, 마그네타이트 코팅막의 수소 환원 과정에서 α-Fe 상의 생성을 제어해야 한다. 본 연구의 결과로부터 300~350°C 미만의 α-Fe 상이 생성되지 않는 온도에서 마그네타이트 코팅막을 수소 환원시키면 연속적인 CO_2 가스 분해가 가능하다고 판단된다. 둘째, pH 완충제 몰농도의 변화를 통해 코팅된 마그네타이트의 입자 크기를 제어하면 반응 가스와의 접촉면적을 증가시켜 CO_2 가스 분해 효율을 높일 수 있을 것이다. 셋째, 마그네타이트 코팅막 제조시 반응액이 계속해서 공급되면 점차적으로 코팅막이 증가하고 두꺼워질 수 있는 페라이트 플레이팅법의 장점을 이용한다면 CO_2 분해 효율을 향상시킬 수 있을 것이다. 따라서 pH 완충제 몰농도를 변화시키면서 α-Fe 상의 생성을 제어하면 영구적인 CO_2 가스 분해의 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 복잡한 형상의 지지체에 스피넬 페라이트를 코팅하여 코팅막을 이용한 CO_2 가스분해 산업으로의 활용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-1999-000-00192-0)지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. J. W. Park and S. M. Lee, "Technologies for Arresting Grobal Warming by CO_2," *Chem. Ind. and Tech.*, **11** [4] 218-24 (1993).
2. H. C. Shin, S. C. Choi, J. C. Lee, and J. H. Oh, "Carbon Dioxide Treatment and Environment Ceramics," *Ceramist*, **3** [5] 125-34 (2000).
3. H. C. Shin, C. Kim, J. C. Choi, M. Tsuji, and S. C. Choi, "CO_2 Gas Decomposition with Sr Ferrite," *Energy Eng. J.*, **8** [1] 137-42 (1999).
4. T. Kodama, T. Sano, T. Yoshida, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "CO_2 Decomposition to Carbon with Ferrite Derived Metallic Phase at 300°C," *J. Carbon*, **33** [10] 1443-47 (1995).
5. C.-L. Zhang, S. Li, L.-J. Wang, T.-H. Wu, and S.-Y. Peng, "Studies on the Decomposition of Carbon Dioxide into Carbon with Oxygen-Deficient Magnetite : I. Preparation, Characterization of Magnetite, and Its Activity of Decomposing Carbon Dioxide," *Mater. Chem. and Phys.*, **62** 44-51 (2000).
6. C.-L. Zhang, S. Li, L.-J. Wang, T.-H. Wu, and S.-Y. Peng, "Studies on the Decomposition of Carbon Dioxide into Carbon with Oxygen-Deficient Magnetite : II. The Effects of Properties of Magnetite on Activity of Decomposition CO_2 and Mechanism of the Reaction," *Mater. Chem. and Phys.*, **62** 52-61 (2000).
7. N. Hasegawa, T. Yoshida, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Integrated Carbon Recycling System for Mitigation of CO_2 Emissions Utilizing Degraded Thermal Energy," *Energy Convers Mgmt*, **37** 1333-38 (1996).
8. Y. Tamaura and M. Tahata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation-Excess Magnetite," *Nature*, **346** 255-56 (1990).
9. T. W. Ha and J. S. Lee, "Preparation of $Fe_{3-x}MnO_4$ Films by the Ferrite Plating and Its Magnetic Properties," *J. of the Kor. Mag. Soc.*, **6** [3] 145 (1996).
10. M. Abe and Y. Tamaura, "Ferrite Plating in Aqueous Solution : New Technique for Preparing Magnetic Thin Film," *J. Appl. Phys.*, **55** [6] 2614-16 (1984).
11. Y. Kitamoto, S. Kantake, F. Shirasaki, M. Abe, and M. Naoe, "Low-Temperature Fabrication of Co Ferrite Thin Films with High Coercivity for Perpendicular Recording Disks by Wet Process," *J. Mag. and Mag. Mater.*, **193** 97-100 (1999).
12. C.-Y. Oh, J.-H. Oh, and T. Y. Ko, "The Microstructure and Characteristics of Magnetite Thin Films Prepared by Ultrasound-Enhanced Ferrite Plating," *IEEE Trans. Mag.*, **38** [5] 3018-20 (2002).
13. M. Ojim, F. Shirasaki, Y. Kitamoto, and M. Abe, "Ultrasound Enhanced Ferrite Plating of Polymer Microspheres for Magnetic Cellular Segregation," *IEEE Trans. Mag.*, **35** [5] 4118-20 (1999).
14. M. Abe, T. Itoh, and Y. Tamaura, "Magnetic and Biomagnetic Films Obtained by Ferrite Plating in Aqueous Solution," *Thin Solid Films*, **216** 155-61 (1992).
15. H. K. Cho, "Preparation of Ceramic Honeycomb and Application," *Ceramist*, **3** [6] 45-9 (2000).
16. M. H. Kim, K. U. Jang, and M. Abe, "The Properties and Manufacturing of $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ Films by Spin-Spray Ferrite Method," *Trans. on EEM*, **11** [8] 652-57 (1998).