

## Carbon Dioxide Sorption Properties and Sintering Behavior of Lithium Zirconate Prepared by Solid-State Reaction

Sang-Kuk Woo,<sup>†</sup> Shiwoo Lee, and Ji-Haeng Yu

Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea  
(Received March 23, 2006; Accepted April 18, 2006)

### 고상반응에 의하여 제조된 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의 이산화탄소 흡수 및 소결 특성

우상국<sup>†</sup> · 이시우 · 유지행

한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터  
(2006년 3월 23일 접수; 2006년 4월 18일 승인)

#### ABSTRACT

We synthesized lithium zirconate using solid-state reaction and analyzed thermal properties (TG/DTA) of starting materials and the synthesized one. When  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  powder was exposed to  $\text{CO}_2$  environment at  $500^\circ\text{C}$ , 93% of the theoretical absorption weight was gained within 280 min with fairly high sorption rate. Almost all the absorbed  $\text{CO}_2$  was generated by heating the sample to  $800^\circ\text{C}$ . We also investigated densification behavior of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  under  $\text{CO}_2$  environment. By sintering  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  at  $760^\circ\text{C}$  using 2-step process, we obtained dense product, composed mainly of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ , with relative density of 92%.

**Key words:** Carbon dioxide separation,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , High temperature membrane, Sorption property, Sintering behavior

#### 1. 서 론

온난화가스 중의 대부분을 차지하고 있는 이산화탄소의 배출 관리는 국지적인 환경 문제를 벗어나 인류의 안전과 발전을 계속하는데 영향을 줄 수 있는 엄청난 국제적 이슈로 등장하였으며 특히 철강, 화학, 시멘트 등 에너지 다 소비산업 부문이 국가 경제의 주류를 이루고 있는 세계 9위의 온난화가스 배출 국가인 우리나라의 경우 매우 중요한 문제로 부각되고 있다.<sup>1)</sup> 그 중에서도 국내 온난화가스배출량의 약 25%를 차지하고 있는 발전소는 연소과정에서 발생되는 10% 이상의 대규모의 온실가스(이산화탄소)로 인해 이산화탄소의 저감기술 개발 및 상용화가 시급한 실정이다.

기체 혼합물의 막분리공정은 종래의 증류(distillation), 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 추출(extraction) 및 심냉(cryogenic) 공정등에 비해 에너지 소모가 적고 공정이 단순하여 용수 및 폐수처리, 해수의 담수화, 초순수 제조, 제약 및 식품공업 분야에서의 분리 및 정제 등의 액상 공정에서 뿐만 아니라 수소의 분리 및 회수 및 배기가스 중의  $\text{CO}_2$  분리 및 회수 공정에 이르기까지 다양하고 광범위하게 이용될 수 있다. 기존의  $\text{CO}_2$  분리, 회수용 분리막

소재는 PEI, EVA 등 고분자 분리막 소재가 사용되어져 왔으나,  $100^\circ\text{C}$  이하의 저온에서만 적용이 가능하므로,  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 의 고온  $\text{CO}_2$ 를 분리, 회수할 수 있는 소재와 적용 기술이 요구되고 있다.<sup>2,3)</sup>

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 는 주로 원자력 산업에서 삼중수소 방출저동, 고온에서의 열물리적, 화학적 기계적 특성 등이 우수하여 핵융합로 증식재용으로 연구가 진행되어 왔다.<sup>4)</sup> 그러나 최근들어 Nakagawa와 Ohashi에 의하여  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가 고온에서  $\text{CO}_2$ 의 흡수능력이 우수하여 배기 가스 등에 있는  $\text{CO}_2$ 를 흡수 방출하기가 용이한 것으로 보고되었다.<sup>5)</sup> 즉,  $450\sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $\text{CO}_2$ 와 접촉할 경우  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 와  $\text{CO}_2$ 가 반응하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{ZrO}_2$ 를 생성하고 표면에 축적되게 되며, 다시  $700^\circ\text{C}$  이상의 온도를 가할 경우 역반응을 일으켜 액상화합물로부터  $\text{CO}_2$ 가 방출되게 된다. 따라서  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의 우수한 흡수 방출 능력을 이용하여  $350^\circ\text{C}$  이상의 고온에서  $\text{CO}_2$ 의 분리가 용이한 무기분리막의 개발이 추진되고 있다.<sup>6,7)</sup>

고온 발전 설비의 일부로서 분리막을 이용하기 위해서는 단위부피 당 및 단위 질량당 최대한의 투과율을 갖도록 재료를 설계해야 하며, 결합에 의한 이산화탄소의 leak가 없도록 막의 성형 및 소결공정을 최적화해야 한다. 또한, 고온에서 장기간 조업에 따른 화학적 열화 및 기계적 열화가 일어나지 않도록 소재를 개발하고 알맞은 조업조건을 확립해야 한다.

본 실험에서는 흡수 방출 능력이 우수한  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 를 고

<sup>†</sup>Corresponding author : Sang-Kuk Woo  
E-mail : skwoo@kier.re.kr  
Tel : +82-42-860-3142 Fax : +82-42-860-3133

상반응에 의해 합성한 후 하소온도에 따른 결정상 및 CO<sub>2</sub>의 흡수 특성을 관찰하여 최적의 분말을 제조하였다. 또한 이렇게 선정된 분말을 이용하여 가스의 leak가 없는 치밀한 소결체를 제조하고자 CO<sub>2</sub> 분위기 하에서 소결 온도(700–900°C) 및 소결방법을 달리한 소결체를 제조하여 소결특성에 미치는 영향을 고찰 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말 및 소결체 제조

Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분말을 합성하는 방법으로는 고상반응법, 졸-겔법, 침전연소법 등이 있으나 본 연구에서는 고상반응법을 이용하여 분말을 제조하였다. 고상반응법은 상용화된 출발원료들로부터 다양한 조합에 의해 혼합한 후, 고온에서 반응시켜 원하는 상(phase)을 얻는 방법으로 여러 가지 출발 원료를 사용할 수 있으며, 열처리 온도별로 다양한 상을 얻을 수 있어 화학적 합성에 비해 비교적 간단하게 물질을 합성할 수 있다.

본 연구에서는 Li의 전구물질로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 금속산화물을 혼합하여 고온에서 하소시킴으로써 Li-M-O (M: Zr, Si, Fe, Ti 등)를 이용한 이산화탄소 분리막 소재를 제조하였다.

Li과 금속(M)의 몰비가 1:1이 되도록 칭량한 후, 지르코니아 볼을 이용하여 습식 볼밀을 48시간동안 시행한 후 건조하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 금속 산화물 분말이 균일하게 혼합하도록 하였다. 혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 넣고 각 분말 별로 500°C 이상의 온도에서 공기 중에서 하소(calcination)하여 소재 분말을 합성하였다.

본 실험에서는 이산화탄소 흡수 특성을 관찰한 분말을 이용하여 디스크 형태의 성형체를 제조하고, 소결 방법 및 온도를 달리하여 소결체를 제조하였다. 즉, 900°C에서 반응시켜 합성된 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분말을 300 Kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형한 후, 분위기 조절이 가능한 튜브로에 장착하고, 이산화탄소 가스를 200 cc/min 가량의 속도로 흘려 700–900°C 범위에서 1-step 및 2-step 소결을 하였다.

### 2.2. 특성분석

고상 반응에 의해 합성된 분말의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., Rint 2000 Ultima<sup>+</sup>, Japan)를 이용하였으며, 2θ = 10–80° 범위에서 회절 peak를 관찰하였다. 또한, 이산화탄소 가스의 흡수 및 탈착 반응을 in-situ로 관찰하기 위하여 질소 가스와 이산화탄소 가스를 흘려주면서 열중량 분석을 시행하였다. 이산화탄소의 흡수는 시료 질량의 증가로 나타나므로 0.1% 이하의 오차범위에서 효과적으로 관찰할 수 있었다.

공정 조건에 따른 소결체의 밀도는 디스크의 부피와 중량을 측정하여 계산하였으며, 주사전자현미경(SEM)을

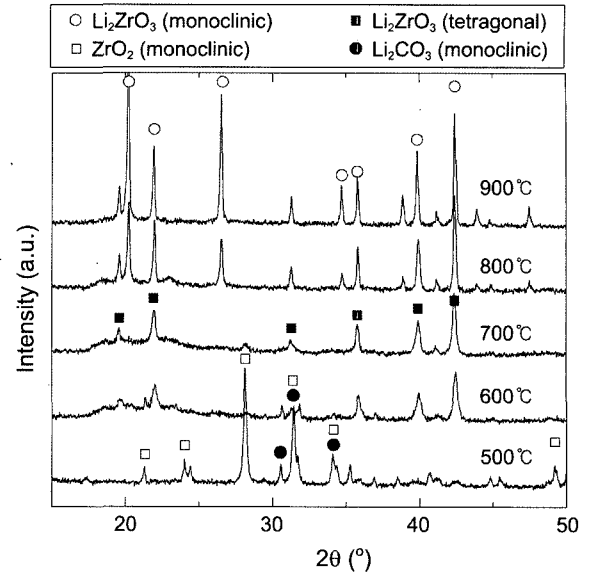


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the calcined product of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> heat treated at 500~900°C, respectively.

이용하여 미세구조를 관찰함으로써 소결 특성을 평가하였다. 또한 XRD를 이용하여 소결 온도 및 분위기에 따른 결정상의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고상 반응법에 의한 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 분말의 합성 및 이산화탄소 흡수 특성

#### 3.1.1. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 합성 및 CO<sub>2</sub> 흡수 특성

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 분말을 습식볼밀에 의해 혼합, 건조한 분말을 500~900°C의 온도에서 반응시킬 때, 온도에 따라 형성되는 결정상을 X선 회절법에 의해 분석한 결과 Fig. 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이, 500°C 이하의 온도에서는 두 물질이 서로 반응하지 않고, 각각 단사정(monoclinic)의 결정구조를 갖는 ZrO<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 출발물질 그대로 존재함을 보여준다. 반면에 600°C 이상의 온도로 반응온도를 증가시킬 때, 정방정(tetragonal) 결정구조의 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>가 생성됨을 알 수 있었다.

이러한 결과를 확인하기 위하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 혼합 분말을 TGA-DTA 분석을 행하였다. Fig. 2는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 혼합분말을 900°C까지 가열하면서 중량의 변화 및 표준시료와의 온도차이를 보여주고 있다. 시료의 중량 변화는 600°C 이상에서 빠른 속도로 일어나며 흡열반응에 의한 온도감소를 일으키고 있다. 이는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 ZrO<sub>2</sub>와 반응하여 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상을 형성하면서 CO<sub>2</sub>가 탈착됨으로 인한 무게감소와, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 용융 및 상전이로 인한 흡열반응에 기인하고 있는 것을 의미하고 있다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 용융점은 733°C로 알려져 있으며, 이 값은 Fig. 2에 나타난

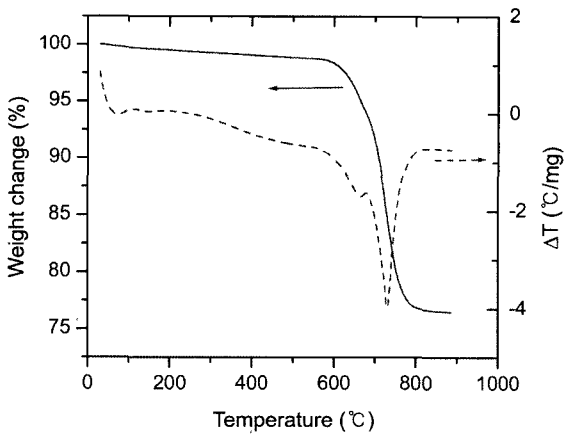


Fig. 2. TG/DTA curves of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  mixed powder.

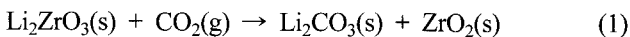
흡열 peak의 위치와 거의 일치함을 일수 있다. 고상반응에 의해 감소된 무게변화는 약 22%로서 이론적인 값(22.3%)과 근사치를 이루고 있다.

그러나 반응온도를  $700^\circ\text{C}$  이상으로 증가시키면, 정방정(tetragonal) 결정구조의  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가 단사정(monoclinic) 결정구조를 갖는 상으로 전이한다. 정방정과 단사정에 의한 peak의 위치는 거의 일치하나, 주 peak의 위치가  $2\theta = 42.6^\circ$  (정방정 {330} 결정면)로부터  $2\theta = 20.3^\circ$  (단사정 {110} 결정면)로 바뀌는 것으로부터 이러한 사실을 확인할 수 있다. 이러한 결과는  $\text{MgO}$ 가 첨가된  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 소량의  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와 함께 반응시킬 때,  $1300^\circ\text{C}$ 에서도 정방정 구조가 얻어진다는 Nair 등이 보고한 결과와 동일하다.<sup>5)</sup>  $700^\circ\text{C}$ 에서 합성된 정방정 상(phase)이  $900^\circ\text{C}$ 에서 합성된 소재보다 비교적 적은 결정입자를 보여  $\text{CO}_2$ 에 대한 흡수속도가 우수하다고 보고되고 있으나 지속적인 반응은  $900^\circ\text{C}$ 에서 합성된 소재가 우수한데 이것은  $700^\circ\text{C}$ 에서 합성된 소재의 경우 미반응 원료가 남아있기 때문인 것을 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서는  $900^\circ\text{C}$ 에서 합성된 단사정(monoclinic) 결정구조를 갖는 분말을 사용하여 흡수 및 분리특성을 조사하였다.

3.1.2.  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의  $\text{CO}_2$  흡수 특성

앞선 연구결과에 따라  $900^\circ\text{C}$ 에서 고상반응에 의해 합성한  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분말을 질소 분위기에서  $500^\circ\text{C}$ 까지 가열한 후,  $\text{CO}_2$  가스를 주입하였으며 이때  $\text{CO}_2$  흡수에 의한 중량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 관찰된 것과 같이  $\text{CO}_2$  흡수에 의한 중량변화는 약 28%로 이론적인 값(28.7%)에 거의 근접한 값을 얻을 수 있었다.

즉,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의  $\text{CO}_2$  흡수에 의한 중량증가는 아래와 같은 반응에 의해 이론적으로 계산할 수 있다.



또한  $\text{CO}_2$  흡수반응이 95%에 이르는데 소요되는 시간

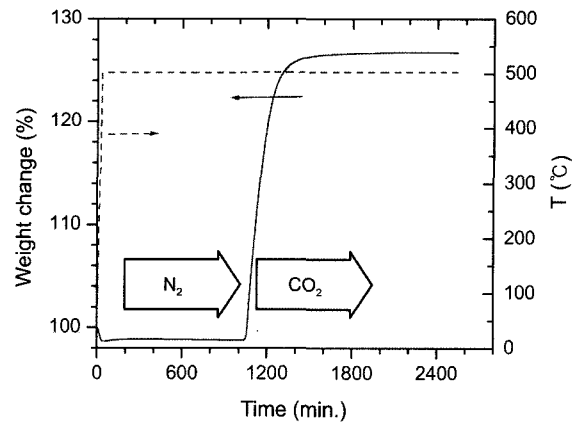


Fig. 3. Weight change curve of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  powder maintained at  $500^\circ\text{C}$  as functions of flowing gas species ( $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$ ) and duration time.

은 약 280분으로, Lin 교수 등<sup>6)</sup>에 의해 보고된 값(500분)보다 매우 빠른 반응속도를 나타내었다. 이러한 반응속도를 결정하는 요인으로는 입자의 크기, 일차입자의 응집, 첨가물에 의한 액상의 형성 등을 들 수 있다. 본 실험에서 Lin 교수 등에 의해 보고된 값보다 매우 빠른 반응속도를 나타낸 것은 실험에 사용된 분말의 입자크기가 작아서 반응이 빠르게 일어난 것으로 보인다. 그러나,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 과  $\text{CO}_2$ 의 반응에 의한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  형성 메커니즘이나, 역반응에 의한 산화물 생성 메커니즘은 아직 명확하게 증명되어 있지 않다.

이 후  $800^\circ\text{C}$ 로 온도를 승온한 후  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 로부터  $\text{CO}_2$  탈착반응에 의한 중량감소를 시간에 따라 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 사실은  $\text{CO}_2$  분위기에서  $800^\circ\text{C}$ 로 온도를 증가시킬 때,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  생성과  $\text{CO}_2$  탈착에 의한 중량감소가 약 26%가량 나타나 대부분  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 로 다시 반응된 것을 알 수 있었다.

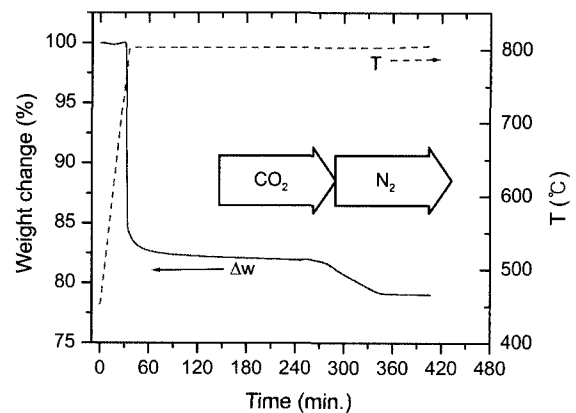


Fig. 4. Weight change curve of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  powder maintained at  $800^\circ\text{C}$  as functions of flowing gas species ( $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$ ) and duration time.

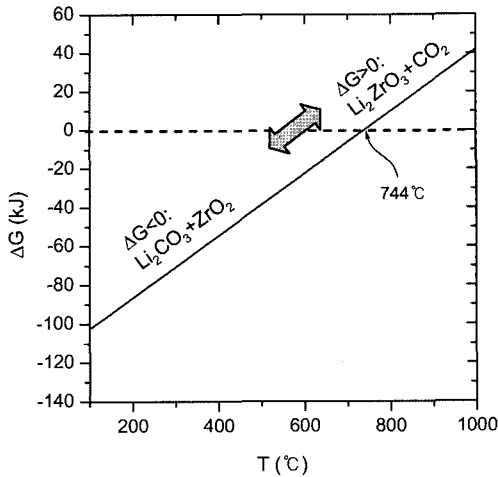


Fig. 5. Gibbs free energy of  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$  system as a function of temperature.

Table 1. Enthalpy of Formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) and Entropy of Formation ( $\Delta S_f^\circ$ ) of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$

	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrO}_2$
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	-1760.2	-393.5	-1215.9	-1100.6
$\Delta S_f^\circ$ (J/mol K)	88	213.7	90.4	50.4

이와 같은 이유는 열역학적 고찰을 통하여 알 수 있다. 즉, 식 (1)에서 Gibbs 자유에너지가 (-)의 값을 가질 때 반응은 좀더 낮은 에너지 방향, 즉 정반응으로 이루어지므로  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  보다는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 열역학적으로 안정한 반면에, 그 반대의 경우에는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 더 안정하게 된다. Fig. 5는 Table 1의 열역학 데이터를 근거로 하여 Gibbs 자유에너지를 계산하여 그린 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 744°C를 기점으로 Gibbs 자유에너지의 부호가 (-)에서 (+)로 바뀐다. 이를 통하여, 744°C 이상의 온도에서는  $\text{CO}_2$  분위기에서  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상이 안정하다는 것을 알 수 있었으며, Fig. 5에서  $\text{CO}_2$ 가 탈착되기 시작하는 온도가 약 780°C로서 이러한 열역학적 예측과 일치하는 결과를 보여주고 있다.

### 3.2. $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 를 이용한 분리막 소재의 제조 및 특성

선택도가 높은 고온 이산화탄소 분리막 소재로서 사용하기 위해서는 치밀한 미세구조를 유지해야 한다. 본 실험에서는 이를 위하여 저온소결을 통해 상대밀도 90% 이상의 분리막 소결체를 얻기 위하여 온도 프로그램을 조절함으로써 소결에 미치는 영향을 살펴보았다.

본 실험에서는 고상반응에 의해 900°C에서 반응시킨  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분말을 300 kgf/cm<sup>2</sup>의 press 압력으로 일축가압 성형한 성형체를 튜브형 로에 장착하고, 소결 분위기를  $\text{CO}_2$ 로 유지시킨 후 열처리하였다. 이때 열처리 조건을 달리

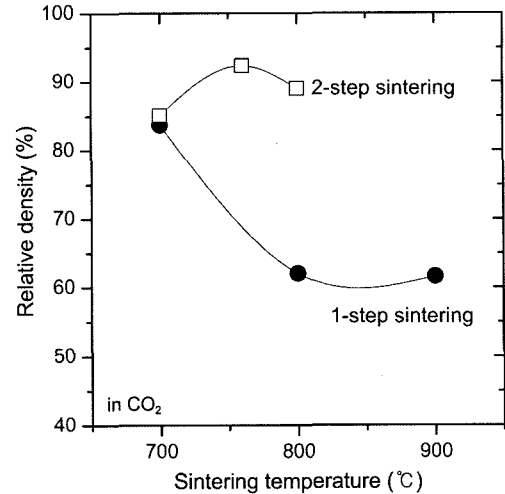


Fig. 6. Relative densities of the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  product sintered under  $\text{CO}_2$  environment as functions of temperature and step number.

하여 소결을 행하였는데, 먼저 각각 700, 800, 900°C의 온도에서 3시간동안 1-step 소결을 한 후 그 결과를 토대로 700, 760, 800°C의 온도로 2-step 소결을 행하였다. 2-step 소결은 550°C에서 3시간동안 유지하면서 충분히  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 생성시키고 나서, 700–800°C의 소결온도를 유지하는 것이다. 이 때의 승온 속도는 +3°C/min으로 유지하였으며, 초기 냉각속도도 -3°C/min로 조절하였다.

$\text{CO}_2$  분위기에서 소결된 소결체의 밀도를 측정한 결과는 Fig. 6과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 1-step 소결을 하였을 경우 700°C의 비교적 저온에서 소결한 디스크의 밀도가 약 84%로 가장 높게 측정되었으며 그 이상의 온도로 소결하였을 경우에는 오히려 소결밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 살펴보고자 이들의 상분석과 미세구조를 관찰하였다. Fig. 7은  $\text{CO}_2$  분위기에서 700, 800, 900°C에서 소결한 디스크형 분리막의 결정상을 XRD를 이용하여 분석한 결과로서, 출발원료인  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (monoclinic)의 X선 회절 스펙트럼과 비교하였다. 700°C 소결체는 승온 과정에서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 생성되었고, 이때 석출된  $\text{ZrO}_2$ 에 의한 XRD peak이 관찰되었다. 반면에, 800°C 이상의 온도에서 소결한 소결체는 출발분말과 같이  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 에 의한 peak만이 관찰되었다. 다만 소결체의 경우에는 peak의 intensity를 비교해 볼 때, tetragonal 상이 다량 존재하는 것으로 판단된다.  $\text{CO}_2$  분위기에서도 800°C 이상의 소결온도가  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  산화물을 생성하는 이유는 이미 Fig. 5를 통해 고찰한 바 있듯이, 744°C 이상의 온도에서는 Gibbs 자유에너지의 변화에 의해  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상이  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 보다 열역학적으로 안정하기 때문이다.

이들의 미세구조 사진은 Fig. 8과 같다. 이 사진에서 볼 수 있듯이 700°C 소결체는 두 가지 상이 혼재하여 비교

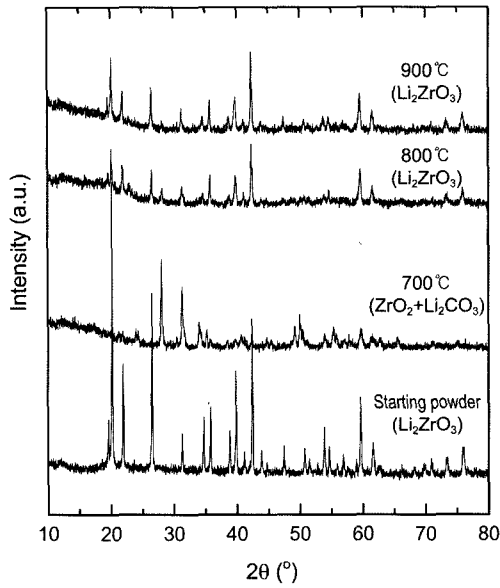


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the starting powder,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and the products sintered by 1-step process under  $\text{CO}_2$  environment at 700, 800, and 900°C, respectively.

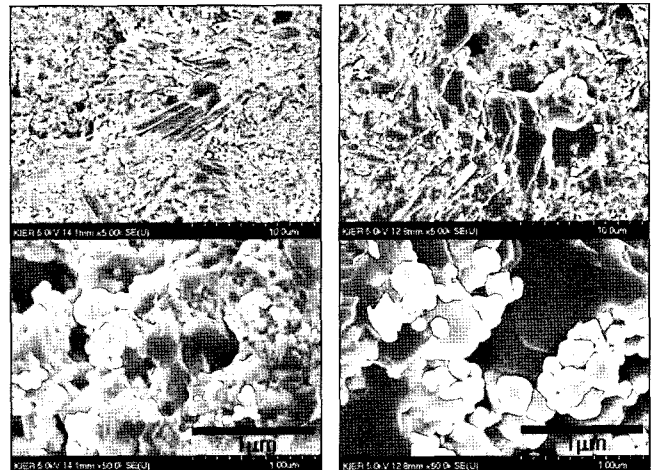


Fig. 9. SEM images of the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  products sintered by 2-step process under  $\text{CO}_2$  environment at 700 and 760°C, respectively.

포함하고 있었다. 이러한 결과의 원인은 Fig. 7의 XRD 상 분석 결과에서 알 수 있듯이 700°C 소결체에 존재하는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상의 존재에 있다. 즉,  $\text{CO}_2$  분위기에서 승온할 경우  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  산화물의 입자 표면으로부터  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 형성하게 되며, 이렇게 형성된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 용점을 낮추어서 시편의 소결성이 향상된 것이다. 그러나 온도가 더 이상 올라가면  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상은 열역학적으로 안정하지 않으므로 앞선 상분석 결과와 같이  $\text{ZrO}_2$ 와 반응하여  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 를 생성하게 되어 기공이 많아져 밀도가 저하되는 결과를 가져왔다.

$\text{CO}_2$  분위기 하에서  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의 1-step 소결시  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상이 생성되어 700°C의 낮은 온도에서 밀도가 향상되는 효과를 가져온 사실에 따라 소결온도를 두 단계로 프로그램하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상의 생성을 조절하여 소결밀도의 향상을 꾀하고자 하였다.

2-step 소결에 의한  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  소결체의 밀도는 Fig. 6의 결과에서 볼 수 있듯이 1-step 소결시에 비하여 현저히 향상된 특성을 보였다. 특히 760°C에서 소결된 시편은 약 92%의 밀도를 보였으며, 주사 전자현미경 사진 Fig. 9로부터 볼 수 있듯이 폐기공이 존재하고는 있지만 비교적 치밀한 미세구조를 발견할 수 있었다.

이와 같이 2-step 소결조건에 의해 760°C로 소결한 시편의 소결밀도가 향상된 것을 확인하기 위하여 XRD를 이용하여 결정상을 분석한 결과 Fig. 10과 같다. 2-step 소결조건에 의해 700°C에서 소결한 시편은 앞서 1-step 소결 시편과 비슷하게  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{ZrO}_2$  상을 확인할 수 있었다. 그러나 760°C 소결 시편의 경우에는 표면에는  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  산화물층이 검출되었으나, 내부에는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  상이 검출되었다. 이는 2-step 소결시 많은 양의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 가 생성될 수가 있으며, 760°C로 온도가 올라 갈 경우 표면

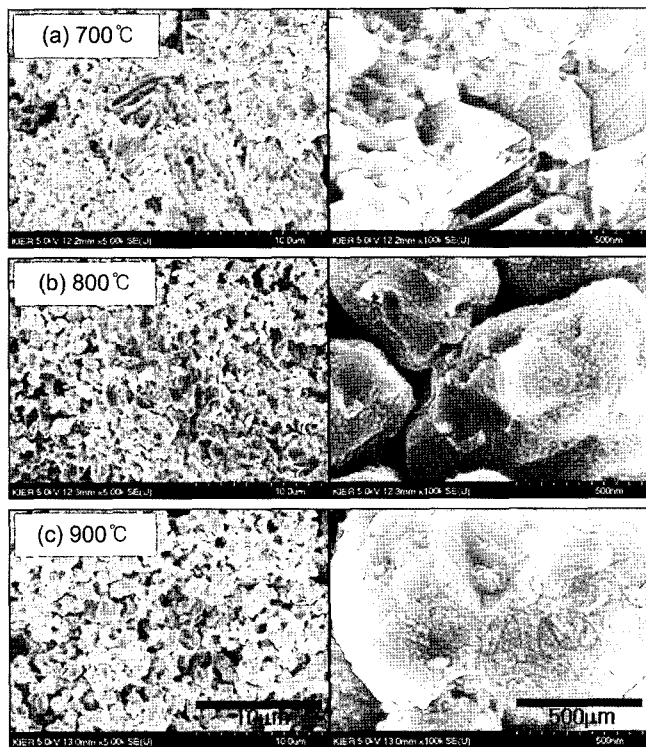
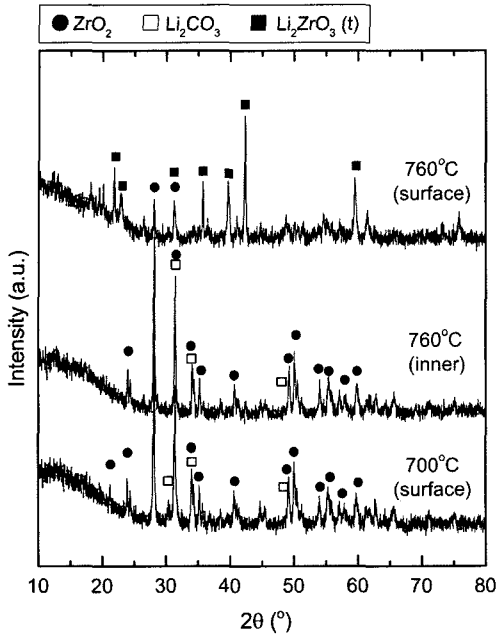


Fig. 8. SEM images of the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  products sintered by 1-step process under  $\text{CO}_2$  environment at 700, 800, and 900°C, respectively.

적 치밀한 구조를 이루고 있는데 반해, 800°C 이상의 온도에서 소결된 시편들은 많은 기공들 (기공율 약 40%)을



**Fig. 10.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  products sintered by 2-step process under  $\text{CO}_2$  environment at 700 and 760°C, respectively. For comparison, the pattern measured at inner part of the product sintered at 760°C is presented.

으로부터  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의 생성( $\text{CO}_2$ 의 탈착)이 시작되어 내부까지 충분히 진행되지 못하였기 때문에 Fig. 9와 같이 폐기공이 존재하고는 있지만 비교적 치밀한 미세구조를 이루게 된 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

350°C 이상의 고온영역에서 이산화탄소 분리에 사용 가능한  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 의 합성, 흡수-탈착 특성 및 소결특성을 관찰함으로써 고온 이산화탄소 분리막으로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

1.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 금속산화물을 혼합하여 700°C 이상의 온도로 하소할 경우 정방정(tetragonal) 결정구조의

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가 생성되었다.

2. 900°C에서 고상반응에 의해 합성한  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분말을 질소 분위기에서 500°C까지 가열한 후,  $\text{CO}_2$  흡수에 의한 중량 변화를 관찰한 결과, 약 280분의 시간에 약 28%의 중량변화로 거의 이론적인 값에 근접한 값을 얻었다.

3. 2-step 소결에 의해 제조된  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  소결체의 밀도는 1-step 소결시에 비하여 현저히 향상된 특성을 보였으며 특히 760°C에서 소결된 시편은 약 92%의 비교적 높은 밀도를 나타내었다.

#### Acknowledgment

이 논문은 산업자원부 지원 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. D. Shekhawat, D. R. Luebke, and H. W. Pennline, "A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes," DOE/NETL-2003/1200 (2003).
2. R. Bredesen, K. Jordal, and O. Bolland, "High Temperature Membranes in Power Generation with  $\text{CO}_2$  Capture," *Chem. Eng. & Proc.*, **43** 1129-58 (2004).
3. E. J. Granite and T. O'Brien, "Review of Novel Methods for Carbon Dioxide Separation from Flue and Fuel Gases," *Fuel Proc. Tech.*, in press.
4. J.-Y. Park and C.-H. Jung etc., "Synthesis of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  Powder by a Precipitation-Combustion Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** 451-57 (1998).
5. K. Nakagawa and T. Ohashi, "A Reversible Change between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate," *Electrochemistry*, **67** 618 (1999).
6. J. Ida and Y. S. Lin, "Mechanism of High-Temperature  $\text{CO}_2$  Sorption on Lithium Zirconate," *Environ. Sci. Technol.*, **37** 1999-2004 (2003).
7. B. N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S.-I. Nakao, and K. Nakagawa, "Processing fo Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** 68-74 (2004).