

CO₂ 분해시 LiMn₂O₄의 상변화

권태환[†] · 양천모* · 박영구** · 조영구*** · 임병오

홍익대학교 공과대학 화학공학과
*한국과학기술연구원 나노환경연구센터
**삼척대학교 환경공학과
***삼척대학교 화학공학과

(2003년 1월 10일 접수 ; 2003년 2월 20일 채택)

Phase Transitions of LiMn₂O₄ on CO₂ Decomposition

Tae-Hwan Kwoen[†] · Chun-Mo Yang* · Young-Goo Park** ·
Young-Koo Cho*** · Byung-O Rim

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

**Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul, 136-791, Korea*

***Department of Environmental Engineering, Samcheok National University,
KangWon 245-711, Korea*

****Department of Chemical Engineering, Samcheok National University,
KangWon 245-711, Korea*

[†]e-mail : ycm@kist.re.kr

(Received January 10, 2003 ; Accepted February 20, 2003)

Abstract: LiMn₂O₄ catalyst for CO₂ decomposition was synthesized by oxidation method for 30 min at 600°C in an electric furnace under air condition using manganese(II) nitrate (Mn(NO₃)₂ · 6H₂O), Lithium nitrate (LiNO₃) and Urea (CO(NH₂)₂). The synthesized catalyst was reduced by H₂ at various temperatures for 3 hr. The reduction degree of the reduced catalysts were measured using the TGA. And then CO₂ decomposition rate was measured using the reduced catalysts. Phase-transitions of the catalysts were observed after CO₂ decomposition reaction at an optimal decomposition temperature. As the result of X-ray powder diffraction analysis, the synthesized catalyst was confirmed that the catalyst has the spinel structure, and also confirmed that when it was reduced by H₂, the phase of LiMn₂O₄ catalyst was transformed into Li₂MnO₃ and Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ'} of tetragonal spinel phase. After CO₂ decomposition reaction, it was confirmed that the peak of LiMn₂O₄ of spinel phase. The optimal reduction temperature of the catalyst with H₂ was confirmed to be 450°C (maximum weight-increasing ratio 9.47%) in the case of LiMn₂O₄ through the TGA analysis. Decomposition rate(%) using the LiMn₂O₄ catalyst showed the 67%. The crystal structure of the synthesized LiMn₂O₄ observed with a scanning electron microscope(SEM) shows cubic form. After reduction, LiMn₂O₄ catalyst became condensed each other to form interface. It was confirmed that after CO₂ decomposition, crystal

structure of LiMn_2O_4 catalyst showed that its particle grew up more than that of reduction. Phase-transition by reduction and CO_2 decomposition ; Li_2MnO_3 and $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta'}$ of tetragonal spinel phase at the first time of reduction and LiMn_2O_4 of spinel phase at the first time of CO_2 decomposition appear like the same as the above contents. Phase-transition at 2~5 time ; Li_2MnO_3 and $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta'}$ of tetragonal spinel phase by reduction and LiMn_2O_4 of spinel phase after CO_2 decomposition appear like the same as the first time case. The result of the TGA analysis by catalyst reduction ; The first time, weight of reduced catalyst increased by 9.47%, for 2~5 times, weight of reduced catalyst increased by average 2.3% But, in any time, there is little difference in the decomposition ratio of CO_2 . That is to say, at the first time, it showed 67% in CO_2 decomposition rate and after 5 times reaction of CO_2 decomposition, it showed 67% nearly the same as the first time.

Keywords: LiMn_2O_4 , phase transition, hydrogen reduction, carbon dioxide decomposition.

1. 서 론

인류는 산업혁명을 겪으면서 기계산업, 공업 산업이 큰 발전을 하였고, 석유화학이 발달하면서 예전에 얻지 못하던 많은 물질들을 얻게 되었다. 산업활동을 위하여 필수적인 에너지는 생활의 향상과 경제발전에 의하여 계속적으로 그 사용량이 증가하고 있고, 이들 에너지 공급으로 인하여 인류는 자원고갈과 환경오염이라는 문제를 안고 있다. 특히, 환경오염은 인류를 포함한 지구 전 생태계를 위협하는 수위에 이르러 세계 각 국은 환경보존에 큰 관심을 갖고, 이의 해결방안과 대책수립에 큰 관심을 가져 온 지 오래된 일이다. 많은 에너지의 소비로 인하여 발생하는 환경오염은 주로 화석연료의 사용에 의해 발생하는 대기 오염원인 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 분진, 탄화수소 및 일산화탄소(CO) 등이며, 이들 대기 오염원에 대한 대책들은 이미 상당부분 실용화되어 상당한 효과를 나타내고 있다. 그러나 근래에 세계적으로 거론되고 있는 지구환경문제를 해결하기 위하여 이미 1987년 몬트리올 의정서에 의한 CFCs(chlorofluorocarbons)의 사용규제에 이어 CO_2 에 대한 배출규제를 위한 국제모임이 활발히 진행되고 있어 CO_2 의 배출과 직접적인 관계가 있는 에너지 분야에서의 큰 변화가 예상되고 있고, 2002년에는 유럽에서 CO_2 배출 거래소가 개설되기도 하였다[1]. 이에 본 연구에서는 CO_2 의 분해를 위해 촉매로서 LiMn_2O_4 를

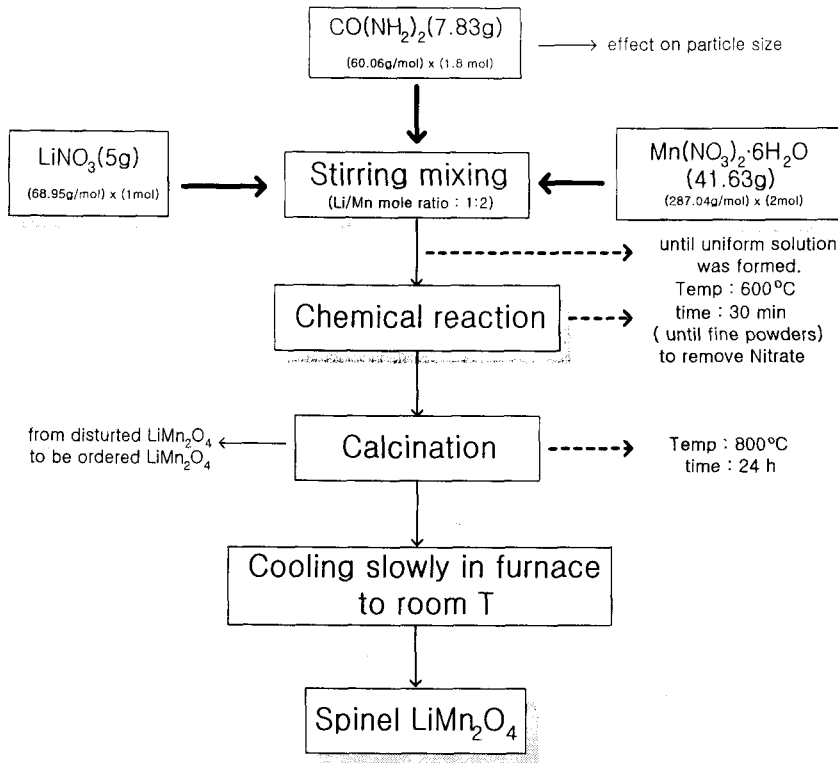
이용하여 CO_2 분해시 촉매의 반복사용과 상전이에 대하여 조사하였다. LiMn_2O_4 촉매를 합성하기 위해 manganese(II) nitrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 lithium nitrate (LiNO_3) 및 urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)를 출발물질로 이용하여 산화법으로 LiMn_2O_4 를 합성하였다. H_2 를 이용한 환원은 촉매에 대한 온도조건을 변수로 하여 3시간동안 반응기 내에서 환원하였고, CO_2 의 분해율을 조사하였다. 각각의 상태에서 촉매의 상전이를 조사하였다. 그리고 촉매의 CO_2 분해반응에 대한 촉매의 반복사용과 상전이를 조사하기 위해 최적의 온도조건에서 1~5회까지의 H_2 를 이용한 촉매의 환원과 CO_2 분해반응을 실시 후 LiMn_2O_4 의 상전이를 결정구조 분석을 통해 각각 조사하였다.

2. 실험

2.1. 산화법에 의한 LiMn_2O_4 의 합성

Fig. 1은 산화법에 의해 합성된 LiMn_2O_4 의 합성공정도를 나타낸 그림이다. CO_2 의 분해를 위한 LiMn_2O_4 촉매를 합성[2,3]하기 위한 출발물질은 manganese(II) nitrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical Co., INC)와 lithium nitrate (LiNO_3 , Kanto Chemical Co., INC) 및 urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Oriental Chemical CO., Ltd)로 일급시약을 사용하였다.

우선 Li : Mn의 몰비를 1:2로 하기 위하여

Fig. 1. Flow chart for the preparation of LiMn₂O₄

LiNO₃ 5 g과 Mn(NO₃)₂·6H₂O 41.63 g을 취하고, urea는 (Li/Mn) : urea = 1 : 0.6의 몰비가 되게 하여 교반기에서 30분 이상 교반시켜 충분히 혼합하였다. 그 후 도가니에 옮겨 넣고 이것을 공기 중의 600°C의 전기로에서 30분 동안 가열산화반응하였다. 이때 urea와 nitrate(NO₃)가 격렬히 반응하여 fine powder가 생성되었다. Fine powder는 800°C의 공기분위기의 furnace에서 24시간 동안 열처리하여 스피넬상 LiMn₂O₄를 합성하였다. 얻어진 스피넬 구조의 LiMn₂O₄는 공냉으로 서서히 냉각시켰다. 전기로에서 합성된 생성물질은 일정한 크기가 아니므로 크기를 일정하게 하기 위해 이를 100 mesh의 크기로 체 가름한 다음, 105°C에서 24시간 이상 보관하여 CO₂ 분해용 촉매로 사용하였다.

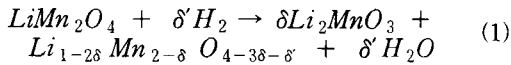
2.2. 수소를 이용한 LiMn₂O₄의 환원

촉매를 환원하기 위해 사용된 H₂는 순도가 99.999%인 것을 사용하였다. 합성된 촉매

LiMn₂O₄를 H₂로 환원하기 전에 105°C의 진공건조기에서 24시간 이상 충분히 건조하여 촉매 표면에 흡착되어 있는 수분을 완전히 제거하였다.

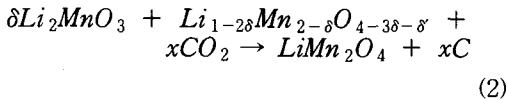
H₂를 이용한 촉매의 환원과 CO₂ 분해에 사용된 반응기는 높이 7.30 cm, 외경 2.00 cm, 내경 1.36 cm인 원통형 스테인레스강으로 제작된 것을 사용하였다. 촉매 2.5 g을 적층할 때 H₂의 고른 분배를 위해서 알루미늄과 촉매를 반응기 내에 교대로 10층 적층시켜 원활하고 고른 H₂의 흐름을 유발시켰다. 이렇게 반응기내에 촉매를 적층한 후에 반응기 내부에 존재하는 공기를 제거하기 위해 진공펌프를 이용하여 반응기 내부의 압력을 1~2 psig로 유지시켰다. 그런 다음 H₂를 100 cc/min의 유속으로, 250, 300, 350, 400, 450, 500°C의 온도변화를 주어 3시간 동안 LiMn₂O₄를 환원시켰다[4].

H₂를 이용한 촉매의 환원 반응메커니즘은 식 (1)에 나타낸 것과 같다.



2.3. CO₂의 분해

H₂를 이용하여 환원된 LiMn₂O₄를 CO₂ 분해를 위한 촉매로 사용하였다. 촉매에 대한 CO₂ 분해 반응메커니즘은 식(2)와 같다.



촉매의 환원 후 CO₂ 분해에 따른 반응기 내부의 압력강하를 측정하기 전에 환원시 반응기 내부에 잔류해 있는 H₂가스를 펌프를 이용해 제거하고, N₂ gas로 purging시켰다. 이렇게 유지된 반응기에 CO₂를 일정시간 동안에 반응기 내부의 압력이 40 psig정도가 될 때까지 주입하였다. 이때 CO₂ 분해는 촉매를 환원할 때와 동일하게 250, 300, 350, 400, 450, 500℃의 온도에서 행하여지고, CO₂ 분해율은 CO₂ 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 1분을 단위로 하여 약 60분 동안 측정함으로써 조사하였다 [7,8].

2.4. CO₂ 반복분해 반응에 대한 LiMn₂O₄의 상전이

1회~5회의 CO₂ 반복분해 반응 후, 촉매의 상전이와 H₂를 이용한 촉매의 환원정도 및 CO₂ 분해율을 알아보기 위해서 LiMn₂O₄ 촉매를 환원과 CO₂ 분해반응을 반복하여 5회 실시하였다. H₂를 이용한 촉매의 환원조건은 LiMn₂O₄의 경우, 환원온도 450℃에서 환원시간은 3시간으로 하여 100 cc/min의 유속으로 촉매를 환원하였다.

CO₂ 분해반응은 반응기 내부의 CO₂ 압력을 40 psig로 하여 시작하였고, CO₂ 분해율은 CO₂ 분해반응에 대한 반응기 내부의 압력강하를 1분 단위로 하여 약 60분 동안 측정하여 조사하였다. 촉매에 대한 CO₂ 분해 반응을 5회 반복하였다. 2회 이상의 H₂를 이용한 환원과 CO₂ 분해하기 전에 펌프를 사용하여 잔존하는 H₂와 CO₂를 제거하기 위해 반응기 내부의 압력을 0~2 psig로 유지하였고, 반복적인 실험에서 각 CO₂ 분해시에는 각 회 사이에 3시간 이상 공냉으로 반응기와 반응기 내부에 있는 촉매를 충분히 냉

각한 후 CO₂ 분해반응을 실시하였다. 2회 이상의 H₂를 이용하여 환원 할 때에는 CO₂ 분해 후의 잔존하는 탄소(C)를 완전히 제거하고, 다시 H₂를 이용하여 촉매를 환원하였다. 이때 H₂를 이용한 반복환원에 대한 촉매의 상전이를 알아보기 위해서 각 1회, 2회, 3회, 4회, 5회의 촉매의 환원 후 촉매를 취하여 X-선 분말 회절 분석을 행하였고, JCPDS cards와 비교하여 촉매의 결정구조를 조사하였다. 그리고 CO₂ 반복분해 반응 후의 상전이를 알아보기 위해서 1회, 3회, 5회의 CO₂ 분해 후 X-선 분말 회절 분석을 행하였고, JCPDS cards와 비교하여 촉매의 결정구조를 조사하였다. 또한 H₂를 이용한 촉매환원정도를 알아보기 위해 열중량 분석을 하여 1회~5회 환원 후 촉매의 환원정도를 구하였고, 또한 각각의 촉매를 이용하여 1회~5회까지의 CO₂ 분해율을 구하였다. 촉매명과 촉매의 환원온도와의 관계를 Table 1에 나타내었고, 촉매명과 CO₂ 분해온도와의 관계를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Name of Catalysts and Catalyst Reduction Temperature

Catalyst name	Catalyst reduction temperature (°C)
LH250	250
LH300	300
LH350	350
LH400	400
LH450	450
LH500	500

Table 2. Name of Catalysts Name and Their CO₂ Decomposition Temperature

Catalysts name	CO ₂ decomposition temperature(°C)
LHC250	250
LHC300	300
LHC350	350
LHC400	400
LHC450	450
LHC500	500

2.5. LiMn₂O₄의 물성조사

2.5.1. X-선 분말 회절 분석

합성된 LiMn₂O₄의 결정구조와 H₂로 환원 한 후와 CO₂ 분해 후에 나타나는 LiMn₂O₄의 각각의 결정구조 변화 그리고 촉매의 반복환원과 CO₂ 반복분해 반응 후 촉매의 상전이를 분석하기 위해서 X-선 분말회절장치(Monochromator CuK α radiation, 30 kV, 20 mA, 2 θ : 10° ~ 80°, MAC Science, Japan)를 사용하였다. 각 상태의 상의 분석은 JCPDS cards와 비교하였다.

2.5.2. 미세구조 관찰

합성된 LiMn₂O₄의 미세구조, H₂로 환원한 후와 그리고 CO₂ 분해 후 LiMn₂O₄의 각각의 미세구조의 변화를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co., S-2500C)을 사용해 $\times 100K$ 의 배율로 관찰하였다.

2.5.3. 열화학적 분석

합성된 LiMn₂O₄의 열화학적 분석과 H₂를 이용한 환원 후 그리고 촉매의 반복사용 실험에서 H₂를 이용한 환원 후에서의 LiMn₂O₄에 대한 각각의 열화학적 성질을 열중량 분석기(Thermogravimetric analysis, Rheometric Scientific Ltd)로 조사하였다. TGA 측정시 약 10~20 mg의 촉매를 백금셀에 담아 30~990°C의 온도범위에서 10 °C/min의 승온속도로 분석하였다. 이때 H₂로 환원된 촉매와 CO₂를 분해 후의 촉매는 공기 중에 노출되면 대기중의 산소와 반응의 위험성 때문에 분해반응 후 얼음물에 충분히 냉각하여 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiMn₂O₄와 Fe₃O₄의 합성 및 혼합

3.1.1 결정구조 관찰

Fig. 2는 산화법으로 합성된 LiMn₂O₄ 촉매의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 분말 회절 분석 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 산화법에 의해 합성된 LiMn₂O₄는 18.6°에서 (111)면에 해당하는 가장 강한 회절강

도 값의 제 1 피크가 관찰되었고, 36°에서 (311)면에 해당하는 제 2 피크, 43.8°에서 (400)면의 제 3 피크, 58.05°에서 (440)면의 제 4 피크가 관찰되었으며, 37.77°, 48°, 67.08°, 75.3°, 76.54° 등에서 그 밖의 피크들이 관찰되었다. 이 결과는 JCPDS cards(#35-0782)와 비교해 볼 때 스피켈상의 LiMn₂O₄임을 확인할 수 있었고, 그밖에 다른 결정에 해당하는 피크는 발견되지 않았다. 그러므로 이 결정구조 분석결과로 볼 때, 앞서 합성방법에서 제시한 합성 몰비(Li/Mn의 몰비가 1/2), 600°C의 열처리 온도, 800°C의 하소 온도조건과 건조 등의 합성조건이 적절했다고 판단된다.

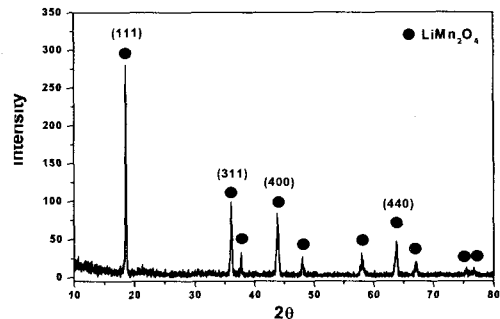


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of LiMn₂O₄.

3.1.2. 미세구조 관찰

Fig. 3은 산화법으로 합성된 LiMn₂O₄ 촉매의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 3에서 보듯이 입자는 250~280 nm 크기의 cubic 모양의 각진 입자모양을 나타내고 있고, 입자들이 다소 용착되어 있는 것은 합성과정에서 800°C의 높은 온도에서 소성하였기 때문에 나타나는 현상으로 판단되어진다.

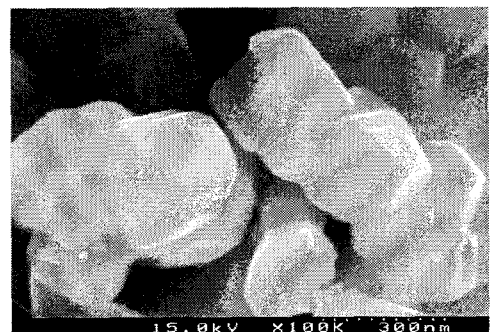
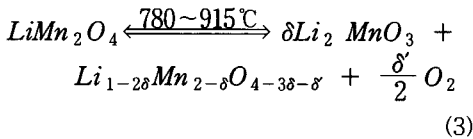


Fig. 3. SEM photograph of LiMn₂O₄.

3.1.3. 열화학적 분석

Fig. 4는 산화법으로 합성된 LiMn_2O_4 촉매의 열화학적 성질을 나타낸 그림이다. 합성된 LiMn_2O_4 를 30°C 에서 990°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 열화학적 분석(TGA)을 실시한 결과 850°C 까지 분해로 인한 상전이 없이 안정하였으나 850°C 이상의 온도에서는 약 1.5%의 중량감소를 나타내었다. 이는 LiMn_2O_4 에서 단순가열처리만으로 탈산소반응에 의해 다른 물질로 상전이 되어 나타나는 현상으로 판단된다. 문헌에 의하면[5,6], 스피넬상 LiMn_2O_4 는 공기중에서 단순한 가열처리만으로도 $780^\circ\text{C} \sim 915^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 Mn과 결합된 산소 일부가 떨어지면서 아래 식(3)과 같이 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다.



식(3)에 나타낸 것과 같이 LiMn_2O_4 는 $780 \sim 915^\circ\text{C}$ 사이에서 분해되어 tetragonal spinel phase인 $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta}$ 와 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{MnO})$ 의 혼합물 형태로 변한다는 것을 알 수 있다.

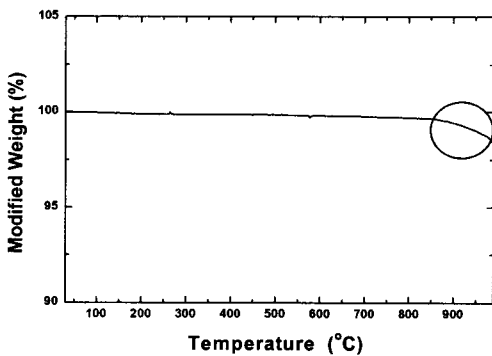


Fig. 4. TGA curve of LiMn_2O_4 .

3.2. 수소에 의한 혼합촉매의 환원

3.2.1. 결정구조 분석

Fig. 5는 산화법에 의해 합성된 LiMn_2O_4 를 $250, 300, 350, 400, 450, 500^\circ\text{C}$ 에서 각각 H_2 로

환원한 후 결정구조 변화를 나타낸 그림이다. 250°C 의 경우, 온도조건이 맞지 않기 때문에 수소를 이용한 LiMn_2O_4 의 환원이 이루어지지 않아 초기 합성된 LiMn_2O_4 의 결정구조를 유지하고 있으며, 나머지 온도에서 동일한 결과를 나타내었는데 즉 LiMn_2O_4 는 수소로 환원되었을 때 Li_2MnO_3 와 스피넬상인 산소결합구조의 $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta}$ 로 상전이 하였다. Li_2MnO_3 는 X-선 분말 회절 분석을 통해서 확인할 수 있고, $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta}$ 은 스피넬상인 LiMn_2O_4 3개의 주 피크에서 왼쪽으로 다소 shift된 $2\theta = 18.5^\circ, 35^\circ, 43^\circ$ 부근에서 확인할 수 있었다. 이는 LiMn_2O_4 와 H_2 가 서로 반응하여 LiMn_2O_4 의 Mn과 결합되어 있는 산소가 일부 떨어지면서 수소와 반응을 하고, 이로 인해 LiMn_2O_4 가 약간의 구조적인 변화를 일으켜 Li_2MnO_3 와 주축들이 스피넬상인 LiMn_2O_4 에서 약간 왼쪽으로 shift된 $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta}$ 로 상전이하는 것으로 판단된다. 또한 450°C 에서는 피크의 강도가 가장 크게 나타난 것으로 보아 촉매의 환원이 다른 온도에 비해 잘 이루어 졌을 것으로 판단된다. H_2 분위기에서는 공기분위기보다 상전이 온도인 900°C 부근보다 낮아 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 상전이가 일어나는 것으로 판단되고, 문헌[5,6]상의 Li_2MnO_3 와 LiMn_2O_4 에서 수소에 의해 망간에 결합되어 있는 산소가 일부 떨어지면서 스피넬상인 $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-\delta}$ 가 생성되는 것으로 판단된다.

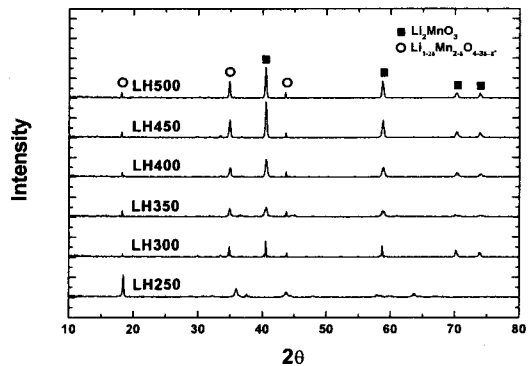


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of reduced catalyst by hydrogen at various temperatures.

3.2.2. 미세구조 관찰

Fig. 6은 450℃에서 환원된 촉매의(LH450) 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 환원 전 cubic의 각진 모양을 가진 알갱이가 감소하였다. 입자 알갱이가 서로 융착되어 모서리 부분이 둥근 모양으로 변하고, 공극과 기공을 형성하였으며 necking 현상이 부분적으로 관찰되었다. 입자의 크기가 약 120~300 nm인 것을 확인할 수 있었다. 이는 H₂로 환원된 LiMn₂O₄가 분해하여 Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ'}로 변하여 구조적으로 결합되고 입자크기가 합성시보다 작아지고 necking 현상에 의해 공극과 기공을 형성하는 것으로 판단된다.

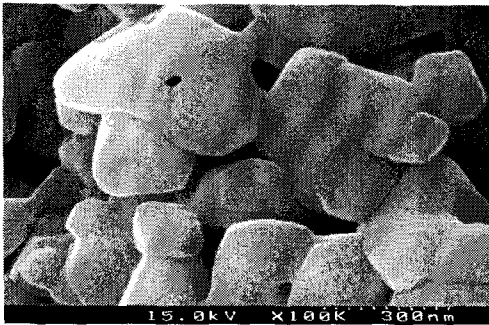


Fig. 6. SEM photograph of reduced catalyst by hydrogen at 450℃.

3.2.3. 열중량 분석

Fig. 7은 각각의 온도에서 환원된 촉매(LH250~LH500)들의 수소환원정도를 조사하기 위해 열중량 분석한 그림이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 450℃에서 무게 증가량이 9.47%로 가장 우수하였다. 이 때 촉매의 환원정도(δ')도 1.07으로 가장 높게 나타났다. 그러므로 CO₂의 최적 분해 온도를 450℃로 정하였다. 나머지 온도에서는 250℃의 경우 1.48%, 300℃의 경우 7.46%, 350℃의 경우 8.33%, 400℃의 경우 9.21%, 500℃의 경우 3.26%의 중량 증가를 나타내었다.

이는 환원 후 LiMn₂O₄의 결정구조 분석 결과, 450℃에서 Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ'}의 피크 강도가 가장 커서 촉매의 환원이 잘 일어난다고 판단했던 사실을 뒷받침하였다. 800℃이후에서는 환원 전 LiMn₂O₄의 열화학적 경향과 동일하였다. 200℃~800℃ 사이에서 나타나는 중량의 증가는 촉매의 환원에 의해 생성된 산소부족형 구조인 Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ'}가 산화반응에 의해 환원시 생성되었던 산소 빈자리(δ')에 산소를 받아들여 중량의 증가가 일어난 것으로 판단된다. 상온에서부터 200℃ 사이에서는 탈수 반응에 의한 중량 감소를 나타내었다. 그리고 수소에 의해 환원된 촉매의 열중량 분석에서 나타나는 중량의 증가로 환원정도(δ')를 구할 수 있는데, Table 3은 촉매의 환원온도와 환원정도(δ')를 나타낸 표이다.

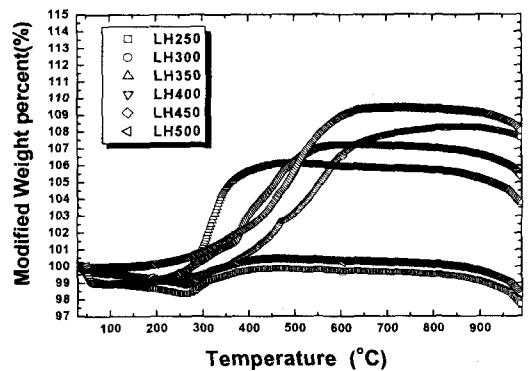


Fig. 7. TGA curves of reduced catalysts by hydrogen at various temperatures.

3.3. CO₂ 분해 후 촉매의 물성

3.3.1. 결정구조 분석

Fig. 8은 온도변화에 따른 CO₂ 분해한 후 결정구조의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 8에서 보듯이 350℃ 이상의 온도에서 H₂로 환원한 촉

Table 3. Reduction Temperature and Reduction Degree(δ') of Catalyst

Reduction temperature(℃) of catalyst	250	300	350	400	450	500
Reduction degree of catalyst(δ')	0.17	0.84	0.94	1.04	1.07	0.37

매를 CO₂ 분해 반응 후 결정구조 변화는 환원 시 생성된 일부 미반응 산소부족형 Li₂MnO₃와 2θ=18.6°, 36.0°, 43.8° 부근에서 주 피크를 가진 스피넬상인 LiMn₂O₄로 상전이 하는 것을 확인하였다. Tetragonal spinel phase인 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ}와 산소부족형 Li₂MnO₃에 CO₂가 접촉되면서 분해되어 산소와 반응하면서 환원시 사라진 초기 합성 상태의 스피넬상의 LiMn₂O₄가 다시 생성되고, Li₂MnO₃은 환원 때와 동일하게 존재하였다. 이는 CO₂ 분해반응과의 속도 차이 때문에 미처 참여하지 못한 미반응 상인 Li₂MnO₃는 환원 때와 동일하게 존재하였을 거라 판단된다. 또한 36.0° 부근에서는 온도가 상승함에 따라 약간 왼쪽으로 이동(shift)됨을 확인하였다. Li₂MnO₃는 CO₂ 분해반응시, 촉매의 환원반응과 CO₂ 분해반응에 다시 참여할 것으로 판단되고 LiMn₂O₄ 촉매를 이용한 반복사용에 따른 CO₂ 분해율과 경향을 같이 할 것으로 판단된다. 즉, CO₂ 분해반응에 참여하는 물질은 산소부족형 결정구조와 스피넬상의 구조를 가지고 가역적으로 상변화하는 것으로 판단된다.

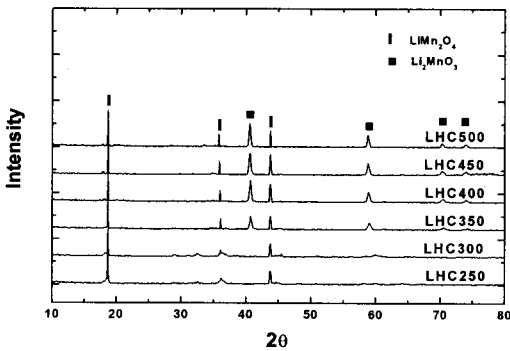


Fig. 8. X-ray powder diffraction patterns of catalysts after CO₂ decomposition at various temperatures.

3.3.2. 미세구조 관찰

Fig. 9는 450°C에서 CO₂ 분해 후 촉매(LHC450)의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 환원 후보다 입자가 더 성장하여 환원시 형성되었던 공극과 기공을 막고 표면도 평활하지 않았으며 얇은 막 층으로 된 상태를 관찰하였다. 또한 모서리 부분도 환원 때보다 더 둥근 모양으로 변한 것을 확인하였다.

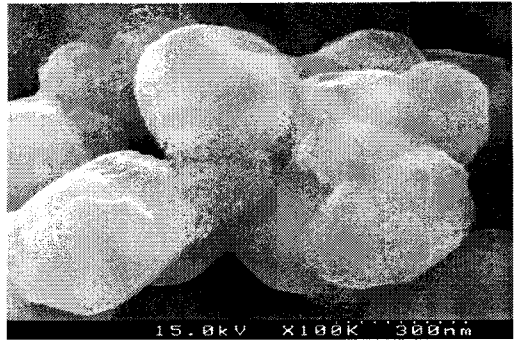


Fig. 9. SEM photograph of catalyst after CO₂ decomposition at 450°C.

3.4. CO₂ 반복분해 반응에 따른 LiMn₂O₄의 상전이

Fig. 10은 450°C에서 1회~5회 반복환원된 LiMn₂O₄의 결정구조 분석결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 LiMn₂O₄는 수소로 환원되었을 때 Li₂MnO₃와 LiMn₂O₄ 3개의 주 피크인 2θ=18.6°, 36.0°, 43.8° 에서 다소 왼쪽으로 shift된 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ}에 해당하는 피크를 확인하였다. 이는 LiMn₂O₄의 망간에 결합되어 있는 산소가 일부 떨어지면서 수소와 반응을 하고 이로 인해 LiMn₂O₄가 구조적인 변화를 일으켜 Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ}로 상전이하는 것으로 판단된다.

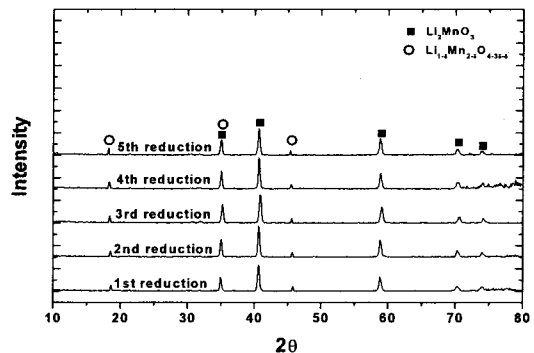


Fig. 10. X-ray powder diffraction patterns of catalyst with reduction cycling.

Fig. 11은 450°C에서 1회~5회까지의 CO₂ 반복분해 반응 후 LiMn₂O₄의 각각 상전이를 조사하기 위해 결정구조 분석을 한 그림이다. 환원

시 생성된 Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase의 Li_{1-2δ}Mn_{2-δ}O_{4-3δ-δ'}의 결정구조에 CO₂의 산소와 반응하여 초기 합성된 스피넬상의 LiMn₂O₄로 가역적으로 상전이하고, CO₂ 분해반응에 미처 반응하지 못한 산소부족형 Li₂MnO₃가 일부 확인되었다. 이는 1~5회 때의 CO₂ 분해율과 경향을 같이 할 것으로 판단되고, 또한 결정구조에 변화가 1회 CO₂ 분해 이후 동일한 스피넬상의 결정구조를 유지하고, CO₂ 분해반응에서 반복사용이 가능한 우수한 촉매로서 가능성이 있다고 판단된다.

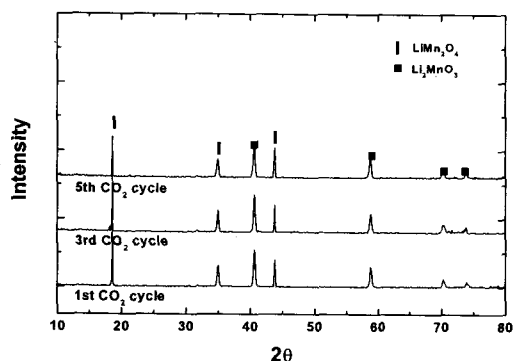


Fig. 11. X-ray powder diffraction patterns of catalyst with decomposition cycling.

3.4.1. H₂를 이용한 LiMn₂O₄의 반복환원에 따른 열중량 분석

Fig. 12는 LiMn₂O₄의 1~5회의 반복환원에 따른 열중량 분석 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 12에서 알 수 있듯이 1회 촉매 환원 때의 산화

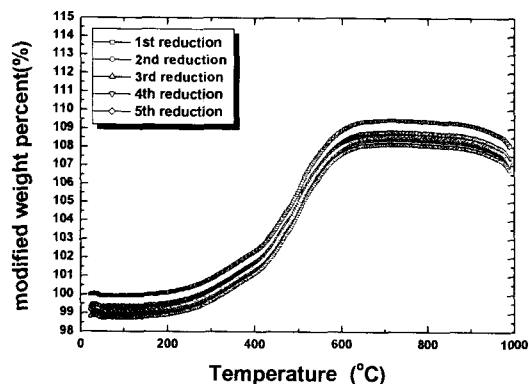


Fig. 12. TGA curves of catalysts with reduction number.

반응에 의한 중량증가가 9.47%의 중량 증가를 보인 반면, 2회~5회까지의 반복환원된 촉매의 산화반응에 의한 중량증가는 9.31%~9.46% 정도로 관찰되었다. H₂를 이용한 환원 정도는 반복 환원 회수에 관계없이 거의 일정한 정도를 나타낸다고 판단된다.

3.4.2. CO₂ 분해반응에 대한 LiMn₂O₄의 반복 사용에 따른 CO₂ 분해율

Fig. 13은 환원정도가 가장 우수한 온도인 450°C에서 CO₂ 분해반응에 대한 LiMn₂O₄ 촉매의 반복사용 실험을 한 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 13에서 알 수 있듯이 초기 분해시 67%의 CO₂의 분해율을 보였다. 5회까지 CO₂ 분해 반응 후에도 1회 때와 동일하게 67%의 CO₂의 분해율을 나타내었다. 이는 위의 열중량 분석 결과와 경향을 같이 하는 것으로 확인 할 수 있

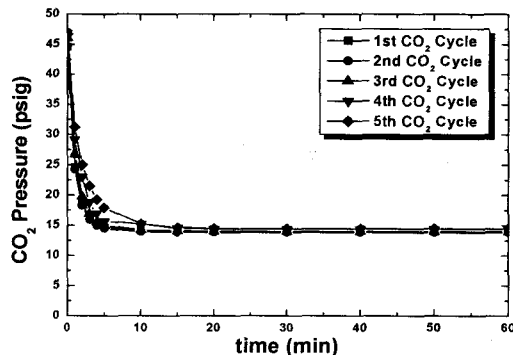


Fig. 13. Decomposition profiles of CO₂ using LiMn₂O₄ with cycling.

다. 또한 CO₂의 분해반응 완료시간도 10분으로 거의 동일하였다. 그러므로 CO₂ 분해반응 속도면에서도 반복 분해반응에 관계없이 동일하고 LiMn₂O₄ 촉매의 경우 CO₂의 분해반응을 위한 우수한 반복사용 능력을 가진 가역적인 촉매라고 판단된다. 이는 CO₂ 분해반응속도 때문에 참여하지 못한 Li₂MnO₃가 CO₂ 분해반응에 관여하여 CO₂ 분해율의 저하 없이 가역적인 CO₂ 분해반응을 일으킨다고 판단된다. Table 4는 LiMn₂O₄를 이용한 CO₂의 분해율을 반복회수와 환원정도에 따라 비교한 표이다.

Table 4. The Relation between Reduction Degree (δ') and Decomposition Rate of Carbon Dioxide

No. of cycles	1	2	3	4	5
Reduction degree (δ')	1.07	1.04	1.05	1.04	1.06
Decomposition rate of carbon dioxide(%)	67	66.8	66.9	66.8	67

4. 결 론

CO₂의 분해를 위해 촉매로서 LiMn₂O₄를 이용하여 CO₂ 분해시 촉매의 반복사용과 상전에 대하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화법에 의해 합성된 촉매는 스피넬상 LiMn₂O₄이고, 그 외 다른 결정들에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다.
2. 산화법에 의해 합성된 LiMn₂O₄ 촉매의 미세 구조는 cubic 모양의 각진 모양을 나타내었다. 환원 후 입자 알갱이가 서로 융착되어 공극과 기공을 형성하고, necking 현상을 관찰하였다. 또한 입자 알갱이가 120~300 nm 크기로 합성 때보다는 작은 입자 알갱이를 가지고 있었다.
3. LiMn₂O₄를 CO₂ 분해용 촉매로 사용하고, 온도변수에 대하여 환원정도의 측정을 위해 열중량 분석을 이용하여 환원정도의 측정 결과, 온도가 250C, 300C, 350C, 400C, 450, 500°C로 증가할수록 환원정도는 각각 0.17, 0.84, 0.94, 1.04, 1.07, 0.37을 나타내었다. 즉 1.07로 450°C에서 가장 우수한 환원정도를 나타내었다.
4. LiMn₂O₄는 수소로 환원되었을 때 Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase인 산소가 부족한 결정구조의 Li_{1-2 δ} Mn_{2- δ} O_{4-3 δ - δ'} 로 상전이하였다.
5. 환원된 LiMn₂O₄ 촉매의 결정구조는 Li₂MnO₃와 LiMn₂O₄ 3개의 주 피크인 $2\theta=18.6^\circ$,

36.0° , 43.8° 부근에서 다소 왼쪽으로 shift된 $2\theta=18.5^\circ$, 35.0° , 43.0° 에서 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2 δ} Mn_{2- δ} O_{4-3 δ - δ'} 로 상전이하였고, CO₂를 분해한 후, 다시 3개의 주피크를 가진 스피넬상인 LiMn₂O₄로 상전이 하였다.

6. 최적분해 온도의 범위내인 450°C에서 LiMn₂O₄를 이용한 CO₂의 분해율을 5회 반복 측정된 결과 매회 거의 동일한 CO₂ 분해율인 67%를 나타내었다. CO₂ 반복분해반응 완료 시간도 반복회수에 관계없이 약 10분으로 동일하였다. 또한 450°C의 최적온도에서 1~5회 LiMn₂O₄의 반복환원 후 결정구조 분석 결과, Li₂MnO₃와 tetragonal spinel phase인 Li_{1-2 δ} Mn_{2- δ} O_{4-3 δ - δ'} 로 상전이 하였고, CO₂ 분해반응 후 스피넬상인 LiMn₂O₄로 상전이하여 LiMn₂O₄를 촉매로 이용한 CO₂ 반복분해 반응은 가역적인 반응임을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2002학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 박진원, 이승무, "이산화탄소에 의한 지구온난화와 대책기술의 연구동향", *공업화학과학기술*, **11**, 218 (1993).
2. W. Yang, G. Zhang, J. Xie, L. Yang, and Q. Liu, *J. Power Sources*, **81-82**, 412 (1999).
3. S. Bach, M. Henry, N. Baffier, and J. Livage, *J. Solid State Chemistry*, **88**, 325 (1990).
4. K. Akanuma, *J. Materials Science*, **28**, 860 (1993).
5. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, and J. B. Bates, *J. Power Sources*, **68**, 153 (1996).

6. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees, and D. R. Vissers. " The Thermal Stability of Lithium-Manganese-Oxide Spinel Phases", *Materials Research Bulletin*, **31**, 133 (1996).
7. M. Tabata, H. Kato, T. Kodama, T. Yoshida, M. Tsusi, and Y. Tamaura, *J. Materials Science*, **29**, 999 (1994).
8. M. Tsuji, Y. Wada, T. Yamamoto, T. Sano, and Y. Tamaura, *J. Materials Science*, **15**, 156 (1996).