

## 스피넬상 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성과 수소환원에 의한 활성화

이동석 · 류대선 · 임병오 · 이풍현\*

홍익대학교 공과대학 화학공학과, \*홍익대학교 과학기술대학 세라믹공학과  
(2000년 2월 27일 접수)

### Synthesis of Spinel Phase $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ and its Activation by Hydrogen Reduction

Dong-Suek Lee, Dae-Sun Ryu, Byung-O Rim and Poong-Hun Lee\*

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

\*Dept. of Ceramic Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-800, Korea

(Received February 27, 2000)

#### 초 록

마이크론 이하의 순수 스피넬상  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  촉매는 졸-겔법에 의해서  $480^\circ\text{C}$ . 12시간동안 합성하였다. 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 다양한 온도에서 수소환원되었고 수소환원된 촉매의 물성은 XRD, TGA, SEM을 이용하여 측정하였다.  $350^\circ\text{C}$ 에서 환원된 촉매를 이용해서 이산화탄소 분해율이 측정되었다.

#### ABSTRACT

Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  catalyst with submicron and single phase particles was synthesized at  $480^\circ\text{C}$  for 12 hr in air by a sol-gel method. The spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  was deoxidized by hydrogen at various temperatures. Effects of physicochemical properties of the catalyst reduced by hydrogen were examined with X-ray diffractometer, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope. The decomposition rate of carbon dioxide was measured using the catalyst deoxidized at  $350^\circ\text{C}$ .

**Key words :** Sol-Gel method,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Hydrogen reduction, Carbon dioxide

#### 1. 서 론

지구의 환경문제 중에서 지구온난화와 그로 인한 악영향이 최근에 주목받고 있으며, 신속한 대응책이 필요하다. 지구온난화 문제는 화석연료의 사용에 따른 이산화탄소, 메탄, 이산화질소등의 온실효과를 나타내는 가스의 대기 중 농도가 증가하거나, 대기의 온도가 짧은 기간 중 급격히 상승하는 현상이다. 이로 인해 기후의 변화, 해면의 상승, 강우량의 변화, 생태계의 구조변화 등을 일으켜 인간과 생물의 생활환경, 농업과 임업 등에 악영향을 미치는 사태가 우려되고 있다.

온난화에 영향을 미치는 가스는 메탄, 이산화탄소, 질소, 푸론 4종류이다. 단위농도 증가가 기온상승에 미치는 영향력은,  $\text{CO}_2$  기준에  $\text{CH}_4$ 가 25배,  $\text{N}_2\text{O}$ 가 250배, 푸론-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ )이 17500배, 푸론-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )가 20000배로 추정되고 있다. 푸론은 온실효과가 크고 대기 중 농도상승속도도 빠르지만, 2000년까지는 사용이 중단될 가능성이 높다. 온실효과 가스중에서  $\text{CO}_2$ 는 다른 가스에 비하여 그 농도가 대단히 높고 화석연료를 사용하는 한 대량 배출됨으로 미래의 지구온난화에 있어서 가장 큰 문제이다. 온실효과 가스의 지구온난화에 대한 기여도에서  $\text{CO}_2$ 는 1980년대에 약 55%정

도로 추정되었다. 온난가스인  $\text{CO}_2$ 를 대상으로 한 연구는 분리, 회수, 처분 및 재활용에 관한 것에서부터 발생을 억제하는 프로세스기술에 관한 것까지 폭 넓게 이루어지고 있다.<sup>1)</sup>

이에 본 연구에서는 이산화탄소 분해용 촉매의 합성<sup>2-6)</sup>을 위해 출발물질로 망간아세테이트( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 수산화리튬( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 킬레이팅제(chelating agent)로써 구연산을 사용하여 졸-겔법으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성한 다음 수소( $\text{H}_2$ )에 의해 환원시키고, 이산화탄소 최적분해반응온도인  $350^\circ\text{C}$ 에서의 수소환원정도( $\delta$  in  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ )와 이산화탄소의 분해율에 대해서 연구하였다.<sup>8,9)</sup>

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성

졸-겔법에 의해 촉매를 합성하기 위한 출발물질로 망간아세테이트 ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 수산화리튬( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )을 일급시약으로 사용하였다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성은 수산화리튬과 망간아세테이트의 몰비( $r=\text{Li}/\text{Mn}$ )를 0.5로 하여 용존 산소를 추출시킨 상온의 증류수에 용해시켜 0.8 M- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 0.4 M- $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 되게 하였고, 이 두 용액을 격렬히 교반시키면서 혼합하였다. 그리고 겔을 형

정시키기 위해서 구연산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O)을 킬레이팅제로 적당량 사용하였다. 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 이용해 pH를 7~8 정도로 유지하면서 혼합용액을 계속 교반하였다.

준비된 혼합용액을 회전건조증발기(rotating evaporator)를 이용해 진공상태로 75~85°C를 유지하면서 5시간 가량 증발시켰다. 이렇게 얻어진 점성의 액체를 건조기를 이용해 150°C에서 12시간동안 건조시키고, 이것을 100 mesh의 크기로 분쇄하여 공기 중에서 12시간동안 480°C로 열처리하여 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성하였다. Fig. 1은 촉매 합성에 대한 공정을 나타낸 그림이다.

2.2. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 특성조사 및 반응기

합성한 촉매와 수소환원온도에 따른 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 분말회절장치(Monochromator CuK $\alpha$  radiation, 40 kv, 30 mA, 2  $\theta$ : 20°~80°, MAC Science, Japan)를 사용하여 분석하였다. 합성한 촉매의 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C)을 이용해 관찰하였다. 열화학적 성질을 조사하기 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific Ltd)을 사용하였고, 온도범위는 30~1000°C로 측정하였다. 수소환원온도에 따른 수소환원정도를 알기 위해 수소환원된 촉매를 TGA를 이용해 열중량 분석하였다. 온도제어가 가능한 원통형 전기로를 사용하였으며, 합성한 촉매의 수소환원과 이산화탄소의 분해를 위해 높이 7.30 cm, 외경 2.00 cm, 내경 1.36 cm인 스테인레스강 반응기를 사용하였다. 반응에 사용된 수소와 이산화탄소의 순도는 99.999%인 고순도를 사용하였다. Fig. 2는 촉매의 수소환원과 이산화탄소의 분해를 위한 반응기를 나타낸 그림이다.

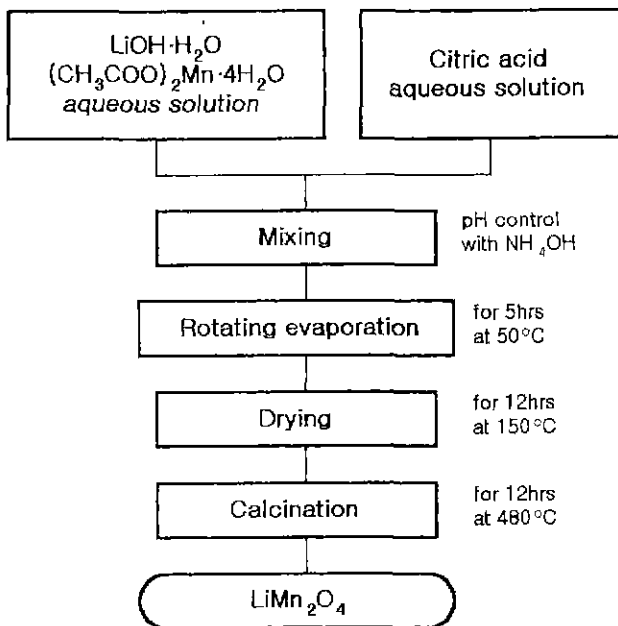
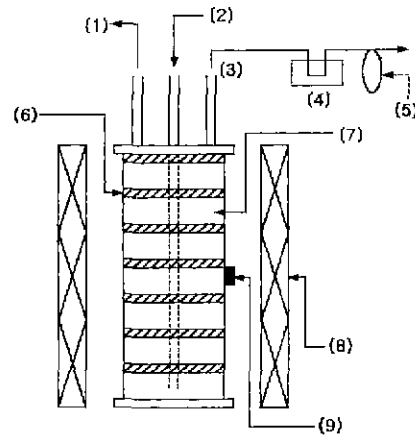


Fig. 1. Flow chart for preparation of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



- 1. Pressure gauge
- 2. Inlet(H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)
- 3. Outlet
- 4. Water trap
- 5. Vacuum pump
- 6. Alumina wool
- 7. Catalyst(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)
- 8. Electric furnace
- 9. Thermocouple

Fig. 2. The reaction apparatus for the hydrogen reduction of catalyst and the decomposition of carbon dioxide.

2.3. 수소환원에 의한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4.8</sub>

합성한 촉매 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 수소환원하기 전에 100 mesh의 크기로 분쇄한 후 100°C의 진공건조기에서 충분히 건조하였다. 건조된 촉매를 반응기에 주입 할 때 수소의 고른 분배를 위해서 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 알루미늄나올을 촉매층 사이사이에 넣었다. 이렇게 반응기내에 촉매를 적층한 후에 반응기 내부의 공기를 빼내기 위해서 진공펌프를 이용해 반응기 내부의 압력을 1~2 psi로 유지시킨다. 그런 다음 inlet을 통해서 수소를 100 cc/min의 유속으로 각각의 수소환원 온도(325°C, 350°C, 375°C)에서 3시간동안 흘려 촉매를 수소환원시킨다. 이 수소환원반응의 진행여부는 수소와 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>중 환원에 의해 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 분리되는 산소가 반응하여 Fig. 2의 응축기에서 생기는 응축수에 의해서 확인할 수 있다. 이와 같은 방법을 통해서 수소환원상태의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4.8</sub>를 만들었다. 반응이 완결된 후에는 공기와의 접촉을 피하기 위해서 inlet, outlet 밸브를 닫는다.

2.4. 이산화탄소의 분해

이산화탄소의 분해율을 측정하기전 수소환원시 반응기 내부에 잔류해있는 수소가스를 진공펌프를 이용해 제거하고 Fig. 2에 나타낸것과 같이 반응기에 연결된 밸브를 닫아서 공기와의 접촉을 차단, 유지시켰다. 압력이 1~2 psi로 유지되어 차단된 반응기의 inlet밸브를 열어 이산화탄소를 일정시간 동안에 반응기 내부의 압력이 20 psi정도가 될 때까지 주입하였다. 이때 이산화탄소분해는 수소환원분석 결과 최적반응온도인 350°C에서 행하여지고, 이산화탄소 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 1분단위로 측정하였다.

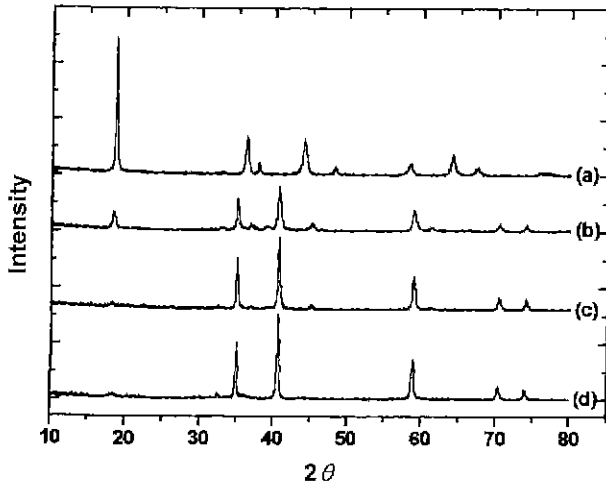


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$  reduced by hydrogen at various temperatures. (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b)  $325^\circ\text{C}$  (c)  $350^\circ\text{C}$  (d)  $375^\circ\text{C}$ .

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 줄-겔법에 의한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 결정구조

Fig. 3은 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 각각의 온도에서 수소를 이

용해 환원한 촉매의 결정구조 분석결과를 나타낸 그림이다. (a)는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 결정구조 분석결과이다. 그림에서 보듯이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 스피넬 상의 결정구조를 나타낸 JCPDS card (#35-0782)와 일치하였다. (b)(c)(d)는 각각  $325^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $375^\circ\text{C}$ 에서 수소로 환원한 촉매의 결정구조 분석결과이다. 이는 환원온도가 증가할수록 스피넬 상의 제1 peak인  $18.6^\circ$  부근의 peak의 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었고,  $36.84^\circ$ ,  $40.68^\circ$ ,  $58.92^\circ$ ,  $70.44^\circ$ ,  $74.12^\circ$  부근의 peak로 MnO를 확인할 수 있었으며, 이는 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 수소에 의한 분해에 의한 것으로 판단된다.<sup>7)</sup>  $38.89^\circ$  부근의 약간의 peak는  $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_2$ 의 peak로 판단되고,  $45.08^\circ$ ,  $61.51^\circ$  부근의 peak는 분해가 되기 전의 중간상태인  $\text{LiMnO}_2$ 의 peak라고 판단된다. 즉, 스피넬 구조의 제1 peak가 약간 존재하고, 그 밖에 다른 물질의 존재를 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 줄-겔법에 의한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 미세구조

Fig. 4는 줄-겔법에 의해  $480^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 촉매( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )와 각각의 온도( $325^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $375^\circ\text{C}$ )에서 수소환원한 촉매( $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ )의 주사전자현미경 사진이다. (a)는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 미세구조로서 입자모양은 불균일한 구형의 모양을 나타내고 있고, 작은 입자들도 관찰되지만 대부분의 입자들이

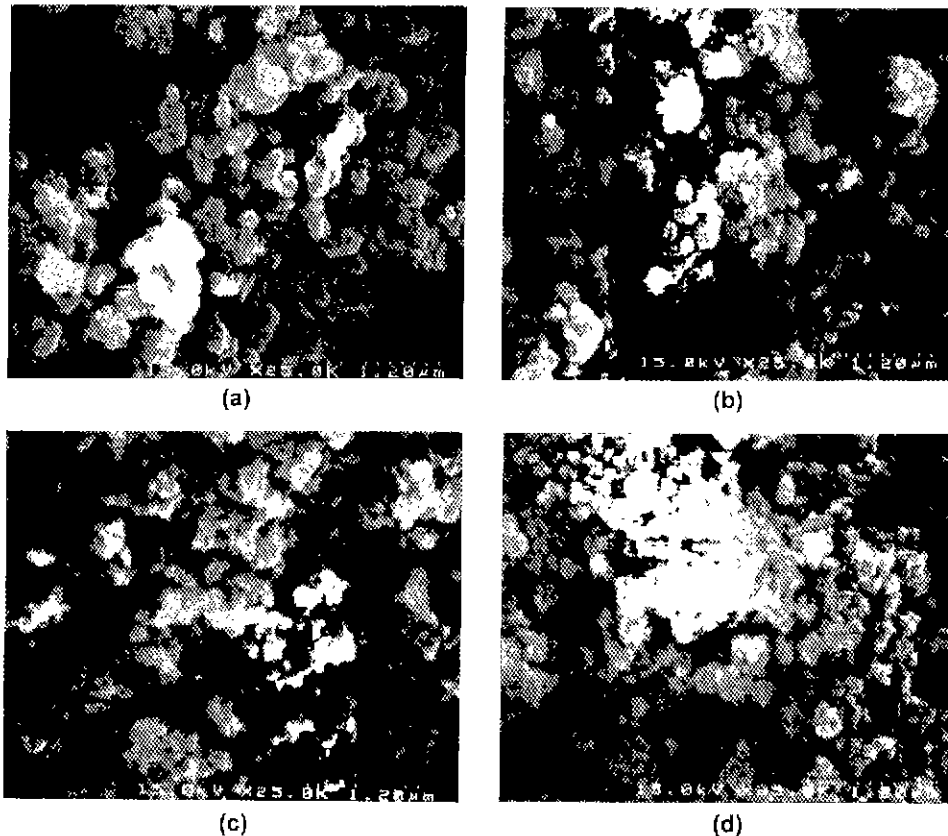


Fig. 4. SEM photographs of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$  reduced by hydrogen at various temperatures. (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b)  $325^\circ\text{C}$  (c)  $350^\circ\text{C}$  (d)  $375^\circ\text{C}$ .

480°C라는 비교적 높은 온도에서 열처리하였기 때문에 응집되어있는 것을 확인할 수 있다. (b)는 325°C에서 수소환원한  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 미세구조를 나타낸 것으로서, (a)와 마찬가지로 입자들이 응집되어 있지만 크기면에서 볼 때 작아진 것을 확인할 수 있다. (c)는 350°C에서 수소환원한 입자의 모양으로, 입자의 크기 면에서는 (b)보다는 크지만 (a)보다 작다는 것을 확인할 수 있고 역시 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. (d)는 375°C에서 수소환원한 것으로서 입자의 모양은 구형에 가깝고 크기에 있어서는 (a)보다는 작지만 (b)와 (c)에 비해 커진 것을 확인할 수 있다. 그러므로 수소환원온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 더 커지는 경향을 나타내었다.

### 3.3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 열화학적 분석과 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 열중량 분석

Fig. 5는 줄-겔법에 의한 촉매와 각각의 온도(325°C, 350°C, 375°C)에서 수소환원한 촉매의 TGA곡선을 나타낸 그림이다. (a)는 수소환원 전의 촉매에 대한 TGA곡선을 나타낸 것으로서 800°C 부근까지는 중량의 변화가 거의 없으나 800°C를 넘어서면서 중량이 감소하기 시작해 900~1000°C 사이에서 급격한 중량의 변화를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 촉매가 이 온도에서 분해 및 Li의 휘발에 의한 상변화를 일으키기 때문인 것으로 판단되어진다. (b)는 325°C에서 수소환원시킨 촉매의 TGA곡선으로서 온도가 올라감

에 따라 중량이 증가하여 200~500°C 사이에서 급격하게 중량이 증가하는 것을 확인할 수가 있다. 이는 산소결핍의 비양론적인 구조( $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ )가 온도가 올라감에 따라 산소가 흡착되어 중량이 증가되는 것으로 판단되어진다. (c)와 (d)도 (b)와 같은 경향을 나타내고 있으며, 같은 조건에서 분석한 결과 중량이 가장 많이 증가하는 것은 (c)로 나타나며 이로 볼 때 350°C가 이산화탄소 분해를 위한 최적 수소환원온도로 판단되어진다.

### 3.4. 수소환원된 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$ 의 이산화탄소 분해율

Fig. 6은 최적반응온도인 350°C에서 수소환원된 촉매의 이산화탄소 분해율을 반응기의 내부압력감소로 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보듯이 이산화탄소의 분해율은 처음 10분 동안 20 psi에서 4 psi까지 80%의 압력감소를 나타냈고, 60분까지는 완만하게 압력강하를 나타내고 있다. 이는 TGA곡선에서 알 수 있듯이 최적온도인 350°C에서 수소환원정도인  $\delta$  값이 크게 나타났기 때문에 다른 온도에 비해 이 온도에서 비교적 우수한 이산화탄소 분해율을 나타내는 것이라고 판단되어진다.

## 4. 결 론

1. 합성한 촉매( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )는 X-ray분석을 통한 결과, 다른 불순상의 peak는 관찰되지 않았고 스피넬상의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 임이

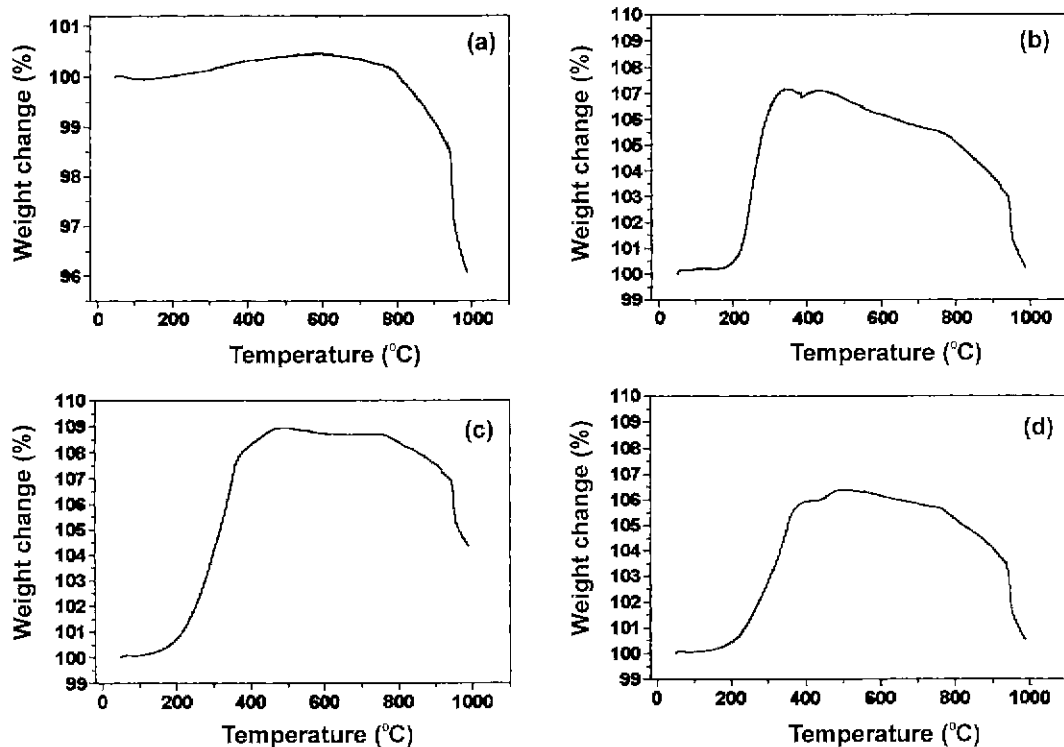


Fig. 5. TGA curves of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.8}$  reduced by hydrogen at various temperatures.

(a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b) 325°C (c) 350°C (d) 375°C.

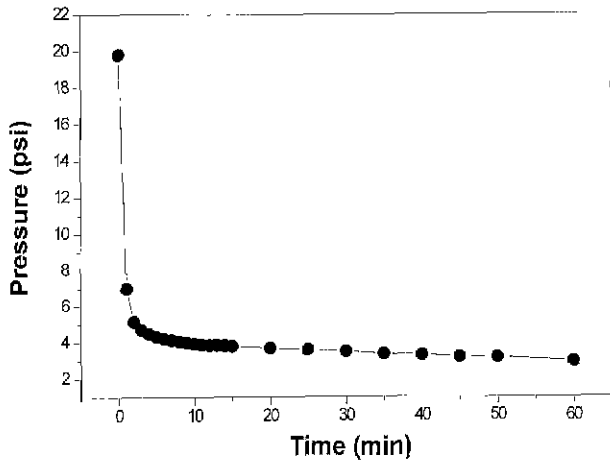


Fig. 6. Decomposition profiles of carbon dioxide as a function of time with  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.\delta}$  at  $350^\circ\text{C}$ .

확인되었다.

2. 졸-겔법에 의해 합성한 촉매( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )의 입자모양은 구형을 나타냈고, 수소환원시킨 촉매( $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.\delta}$ ) 또한 구형을 나타내었다. 그리고 수소환원온도가 올라감에 따라 입자의 크기가 커지는 경향이 관찰되었으나 합성촉매 크기보다는 수축하였다.

3. 다른 수소환원온도( $325^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $375^\circ\text{C}$ )에서 수소로 환원하여 수소환원정도를 측정해 본 결과  $350^\circ\text{C}$ 에서 가장 큰 수소환원정도( $\delta$  in  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.\delta}$ )를 나타내어 이산화탄소의 최적 분해반응온도를  $350^\circ\text{C}$ 로 정하였다.

4. 합성한 촉매( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )의 이산화탄소 분해율은 TGA곡선에서 알 수 있듯이 각각의 수소 환원정도( $\delta$ )면에서 비교해 볼 때  $350^\circ\text{C}$ 에서 80%정도의 우수한 분해율을 보였다.

## 감사의 글

본 연구는 1999학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 박진원, 梶内俊夫, 進藤勇治, 이승무, "이산화탄소에 의한 지구온난화와 대책기술의 연구 동향," 화학공업과 기술, **11**(4), 2-8 (1993).
2. P. Barboux and J. M. Tarascon, "The Use of Acetate as Precursors for the Low-Temperature Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  Intercalation Compounds," *J. Solid State Chemistry*, **94**, 185-196 (1991).
3. L. Feng and Y. Chang, "Electrochemical Behaviour of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as Positive Electrode in Rechargeable Lithium Cells," *J. Power Sources*, **63**, 149-152 (1996).
4. S. Bach and J. Farcy, "An Electrochemical Investigation of Li Intercalation in the Sol-gel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Oxide," *Solid State Ionics*, **110**, 193-198 (1998).
5. C. Tsang and A. Manthiram, "A new Route for the Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode," *Solid State Ionics*, **89**, 305-312 (1996).
6. K. Akanuma, "Carbon Dioxide Decomposition into Carbon with the Rhodium-Bearing Magnetite Activated by  $\text{H}_2$ -reduction," *J. materials science*, **28**, 860-864 (1993).
7. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry," **3**, 805 (1976).
8. 양천모, 임병오, "CO<sub>2</sub> 분해용 촉매 CuO-magnetite 및 ZnO-magnetite 합성," 한국유화학회지, **15**(2), 67-75 (1998).
9. 류대선, "스피넬상 마그네타이트의 수소환원에 의한 활성화," 요업학회지, 게재예정, (2000)