

스피넬상 Fe_3O_4 를 이용한 CO_2 분해에서 LiMn_2O_4 첨가효과

양천모 · 박영구* · 조영구** · 임병오

홍익대학교 공과대학 화학공학과

*삼척대학교 환경공학과

**삼척대학교 화학공학과

(2001년 5월 7일 접수 ; 2001년 6월 25일 채택)

Effects of LiMn_2O_4 Addition on CO_2 Decomposition Using Spinel Phase Fe_3O_4

Chun-Mo Yang · Young-Goo Park* · Young-Koo Cho** · Byung-O Rim

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

**Dept. of Environmental Engineering, Samchok National University,
253 Gyodong, Samchok, Kangwon-do 245-711, Korea*

***Dept. of Chemical Engineering, Samchok National University,
253 Gyodong, Samchok, Kangwon-do 245-711, Korea*

(Received May 7, 2001 ; Accepted June 25, 2001)

Abstract: The spinel Fe_3O_4 powders were synthesized using 0.2 M- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 M- NaOH by oxidation in air and the spinel LiMn_2O_4 powders were synthesized at 480 °C for 12 h in air by a sol-gel method using manganese acetate and lithium hydroxide as starting materials. The synthesized LiMn_2O_4 powders were mixed at portion of 5, 10, 15 and 20 wt% of Fe_3O_4 powders using a ball-mill. The mixed catalysts were dried at room temperature for 24 hrs. The mixed catalysts were reduced by hydrogen gas at 350 °C for 2 h. The carbon dioxide decomposition rates of the mixed catalysts were 90 % in all the mixed catalysts but the decomposition rate of carbon dioxide was increased with adding LiMn_2O_4 powders to Fe_3O_4 powders.

Keywords : LiMn_2O_4 , sol-gel method, magnetite, precipitation method, CO_2 .

1. 서론

CO₂는 지구온실기체로서 지구온난화에 미치는 영향이 55 % 이상을 차지하고 있다. 지구온난화방지를 위해 1992년 브라질에서 열린 유엔 환경개발 회의에서 세계 154개국은 공동으로 기후변화에 대처하기 위해 온실가스 배출감축을 골자로 하는 기후변화협약을 채택했다. 이어 1997년 기후변화협약 제3차 당사국 총회에서는 선진국의 온실가스 감축을 주 내용으로 하는 교토의정서가 채택되었다. 2000년 11월 네덜란드 헤이그에서 열린 기후변화협약 6차 당사국 총회에서는 교토의정서가 구속력을 갖춘 국제협약으로 발효될 수 있도록 하기 위한 논의가 진행되었지만 미국과 같은 선진국의 수동적인 자세 때문에 실패로 돌아갔다[1].

우리 나라는 1996년 12월 OECD에 가입함에 따라 선진국들로부터 온실가스 규제에 대한 압력이 높아지고 있다. 그러나 우리나라의 CO₂ 배출량 증가율은 세계에서 가장 높은 수준이며, 1인당 CO₂ 배출량은 2000년대 초에는 일본 수준, 2020년에는 미국수준에 도달할 것으로 전망되어지고 있다. 현재 우리나라는 개발도상국으로 분류되어 온실가스 의무 감축을 하지 않아도 되지만, 앞으로 선진국들의 압력에 의해 의무 감축국으로 분류될 것이 예상된다. 따라서 온실가스 규제로 인한 영향을 최소화하기 위하여 국내 대비책을 철저히 강구해야 할 것이다[2].

본 연구에서는 CO₂ 분해용 촉매 Fe₃O₄와 LiMn₂O₄를 각각 합성하고, CO₂ 분해에서 Fe₃O₄에 대한 LiMn₂O₄의 첨가량을 5, 10, 15, 20 wt%로 달리하여 혼합 후 수소를 이용하여 350 °C에서 2시간동안 환원시켰다. 이 환원된 혼합 촉매를 이용하여 Fe₃O₄에 대한 LiMn₂O₄의 첨가량에 따른 CO₂ 분해율에 미치는 영향을 조사하였다. 혼합촉매, 수소로 환원한 촉매와 CO₂ 분해후의 촉매에 대하여 결정구조 확인, 미세구조 관찰 및 열화학적 성질조사를 위해 각각 XRD 분석, SEM 관찰, TGA 분석을 하였다.

2. 실험

2.1. Fe₃O₄와 LiMn₂O₄의 합성 및 혼합

Fe₃O₄와 LiMn₂O₄는 기존에 보고[3-6]된 방법에 의해 합성하였다. 합성된 Fe₃O₄와 LiMn₂O₄

를 일정 중량비율(Fe₃O₄ : LiMn₂O₄ = 95 : 5, 90 : 10, 85 : 15, 80 : 20)로 하여 10 g을 취했으며 혼합을 위한 용매로 ethyl acetate 30 ml와 12시간 동안 불빌로 혼합하여 24시간 이상 상온에서 건조 후 혼합촉매(Fe₃O₄+LiMn₂O₄)를 준비하였다. Table 1은 혼합촉매의 조성을 나타낸 것이다.

Table 1. The Compositions of Mixed Catalysts for CO₂ Decomposition

Catalyst No.	Compositions (wt%)
FL1	95-Fe ₃ O ₄ + 5-LiMn ₂ O ₄
FL2	90-Fe ₃ O ₄ + 10-LiMn ₂ O ₄
FL3	85-Fe ₃ O ₄ + 15-LiMn ₂ O ₄
FL4	80-Fe ₃ O ₄ + 20-LiMn ₂ O ₄

2.2. 반응기 및 분석기기

온도조절이 가능한 원통형 전기로를 사용하였으며, 혼합촉매의 수소환원과 CO₂ 분해를 위해 스테인레스강으로 제작한 높이 7.30 cm, 외경 2.00 cm, 내경 1.36 cm인 원통형 반응기를 사용하였다. 수소와 CO₂의 순도는 99.999 %인 것을 사용하였다. Fig. 1은 수소환원 장치 및 CO₂ 분해장치에 대한 조립도형도를 나타낸 그림이다.

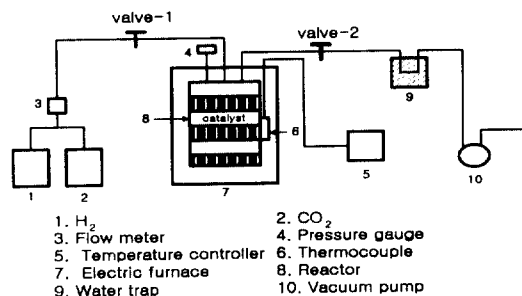


Fig. 1. Apparatus for hydrogen reduction of catalysts and decomposition of CO₂.

혼합한 촉매, 수소로 환원한 촉매 및 CO₂ 분해 후의 촉매의 결정구조의 분석, 미세구조의 관찰, 열화학적 성질과 수소환원정도(δ), 비표면적 측정을 위해 각각 X-선 분말회절 분석

(Monochromator Cu K α radiation, 40 KV, 30mA, 2 θ : 10° ~ 80°, MAC Science), 주사전자현미경 관찰(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C), TG-DTA 분석(TG-DTA 2000, Rheometric Scientific Ltd) 및 BET법에 의해 비표면적 분석(Micromeritics Co, ASAP-2000)을 측정하였다.

2.3. 혼합촉매의 수소환원 및 CO₂의 분해

촉매의 수소환원은 전보[6]에 기술한 방법에 의해 진행하였고, 촉매의 수소환원 후 CO₂의 분해율을 측정하기 위해 기존의 보고[7-9]에서와 같이 Fig. 1의 valve-1과 valve-2를 열어 진공 펌프로 반응기 내의 압력을 1~2 psi로 해주어 수소환원 시 반응기 내에 남아있는 미반응 수소를 제거한 후 valve-2를 닫고 CO₂를 20 psi로 채운 후 valve-1을 닫았다. CO₂의 분해에 의한 더 이상의 압력변화가 없다고 판단될 때까지 반응기 내부의 압력강하를 분단위로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합촉매의 합성

Fig. 2는 Table 1과 같이 혼합한 촉매의 X-선 분말회절도이다. 그림에서 보는 것과 같이 30.1, 35.4, 57.0, 62.5°와 spinel상 magnetite (#11-0692)를 비교한 결과 서로 일치하였으며, 18.6, 36.1, 43.9°의 값은 spinel상 lithium manganese oxide(LiMn₂O₄)의 JCPDS cards (#35-0782)와 일치하였다. 그리고 Fe₃O₄에 대한 LiMn₂O₄의 첨가량이 증가할수록 LiMn₂O₄의 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있었고 spinel상의 결정구조를 가지고 있었다. Fig. 3은 혼합촉매(FL4)의 미세구조를 보여주는 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 혼합촉매는 구상의 입자모양으로 이루어졌으며, 입자들이 다소 응집되어 있는 것을 확인하였다. 미세구조에서는 Fe₃O₄와 LiMn₂O₄의 구별이 불가능할 것으로 판단되어진다. Fig. 4는 혼합한 촉매를 TGA 분석한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 혼합한 촉매는 본 CO₂의 분해를 위한 최적분해 온도인 350 °C에서 무게변화가 없었으며, 상온에서 800 °C까지 또한 무게변화가 없고, 800 °C 이후에서 무게감소가 있었다. 이는 spinel상

Fe₃O₄와 LiMn₂O₄는 열적으로 안정하기 때문에 800 °C까지는 무게 변화가 없다가 800 °C 이후에서의 무게감소는 LiMn₂O₄가 식(1)에 나타낸 것과 같이 분해되어서 생긴 무게감소라 판단되어진다. LiMn₂O₄의 첨가량이 증가할수록 Fig. 4에서의 800 °C 부근의 온도에서 무게감소폭이 커지는 것을 확인할 수 있었다.

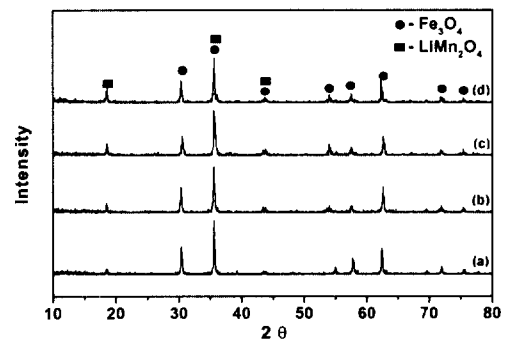
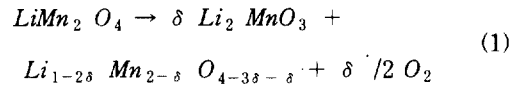


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of mixed catalysts;

(a) FL1 (b) FL2 (c) FL3 (d) FL4.

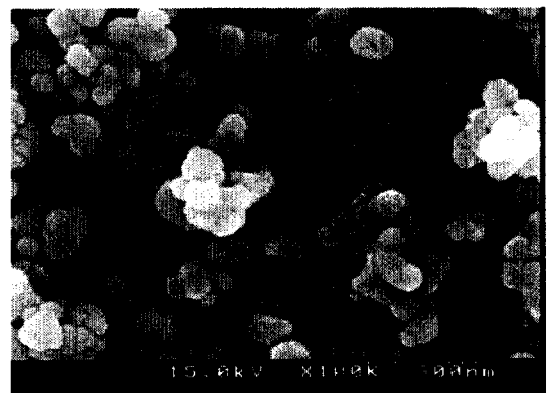


Fig. 3. SEM photographs of the mixed catalyst(FL4).

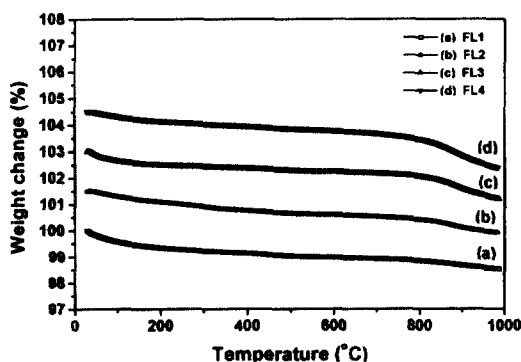


Fig. 4. TGA curves of mixed catalysts.

3.2 혼합촉매의 수소환원

Fig. 5는 혼합촉매를 350 °C에서 2시간 동안 수소로 환원한 촉매의 X-선 분말회절도이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 30.1, 35.4, 57.0, 62.5, 44.7, 18.6, 34.9, 40.5, 58.7 °에서 피크가 나타났고, 분석결과 30.1 °, 35.4 °, 57.0 °, 62.5 °의 피크는 magnetite의 JCPDS cards (#11-0629)와 일치하였으며, 44.7 °의 peak는 α-Fe의 JCPDS cards(#06-0629)와 일치하였다. 18.6, 35.4 °의 peak는 lithium manganese oxide의 JCPDS cards(#35-0782)와 일치하였으며, 34.9, 40.5, 58.7 °의 피크는 Li₂O₂(#09-0355), MnO(#07-0230)와 일치하였다. 따라서 혼합촉매를 수소로 환원하면 Fe₃O₄는 α-Fe로 환원이 진행되며, LiMn₂O₄는 Li₂O₂와 MnO로 상전이 하는 것으로 판단되어진다.

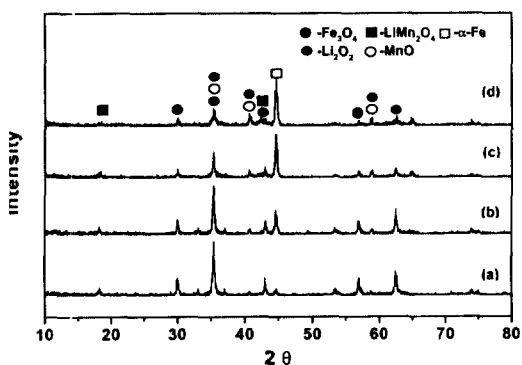


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of mixed catalysts after hydrogen reduction at 350 °C for 2 h; (a) FL1 (b) FL2 (c) FL3 (d) FL4.

Fig. 6은 혼합촉매(FL4)를 350 °C에서 2시간 동안 수소로 환원한 촉매의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 구상과 침상의 입자모양을 나타내었다. 혼합촉매보다 수소환원후의 촉매에서 입자의 간극이 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 혼합촉매를 350 °C에서 2시간 동안 수소로 환원한 촉매를 10 mg 정도 취해 열중량 분석한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 모든 촉매에서 동일한 경향을 나타내었다. 상온에서 120 °C까지 1 %미만의 무게감소가 있었으며, 120 °C에서 360 °C까지 7 %정도의 무게증가가 있었다. 360 °C에서 800 °C까지는 무게변화가 없었으며, 800 °C부터 1000 °C까지 무게감소가 있었다. 이는

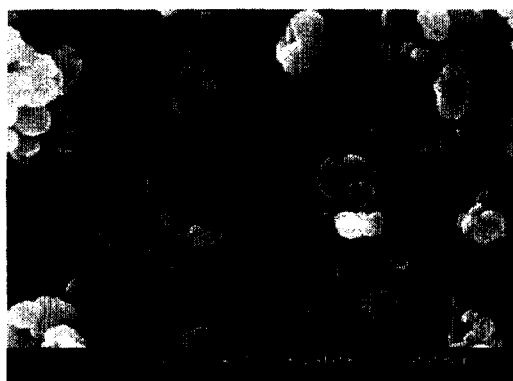


Fig. 6. SEM photograph of the mixed catalyst what after hydrogen reduction at 350 °C for 2 h.

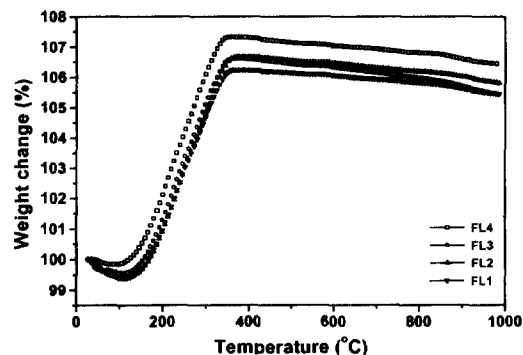


Fig. 7. TGA curves of mixed catalysts after hydrogen reduction at 350 °C for 2 h.

상온에서 120 °C까지 약간의 무게감소는 탈습반응에 의한 무게감소인 것으로 판단되며, 120 °C

에서 360 °C까지 무게증가는 수소환원된 촉매와 주위의 공기와의 온도증가에 따른 산화반응에 의해 무게가 증가한 것으로 판단되고 수소환원 반응이 모든 촉매에서 LF4에서 우수하였다고 판단된다. 이는 Fig. 10의 CO₂의 분해율과 밀접한 관련이 있으며 LiMn₂O₄의 첨가량이 증가할수록 수소환원반응이 우수하다고 판단된다. 800 °C부터 1000 °C까지 무게감소는 LiMn₂O₄에 의한 상변화로 인해 무게가 감소한 것으로 판단되어진다.

3.3. CO₂의 분해

Fig. 8은 혼합촉매를 350 °C에서 CO₂ 분해한 후의 X-선 분말회절도이다. 그림에서 보는 것과 같이 Fe₃O₄, α-Fe, LiMn₂O₄가 존재하였다. 즉, CO₂ 분해 후 초기 합성한 Fe₃O₄와 LiMn₂O₄의 결정구조를 유지하였으며 일부 α-Fe가 존재하는 것으로 볼 때 이 혼합촉매를 이용한 CO₂ 분해를 위한 재이용이 가능할 것으로 사료된다. Fig. 9는 혼합촉매를 350 °C에서 CO₂ 분해한 후의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 수소환원한 촉매보다 입자의 간극이 다소 작아지면서 초기 혼합한 촉매의 미세구조로 되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 10은 혼합촉매를 350 °C에서 CO₂ 분해율을 시간과 반응기 내부의 압력강하로 나타낸 그림이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 모든 혼합촉매에서 CO₂ 분해에 의한 압력감소율이 90 %로 거의 일정하였다.

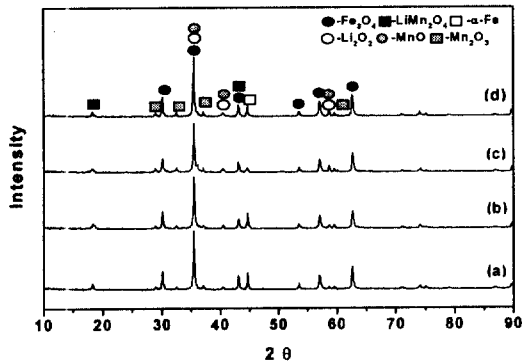


Fig. 8. XRD curves of mixed catalysts after CO₂ decomposition.

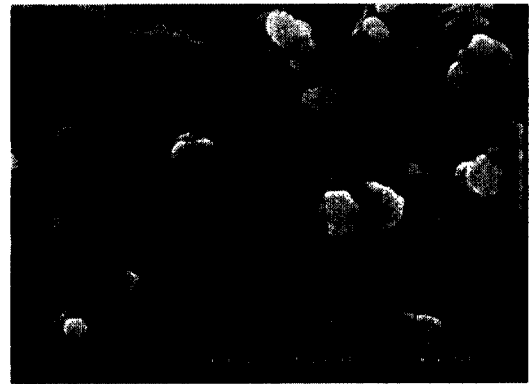


Fig. 9. SEM photograph of the mixed catalyst (FL4) after CO₂ decomposition.

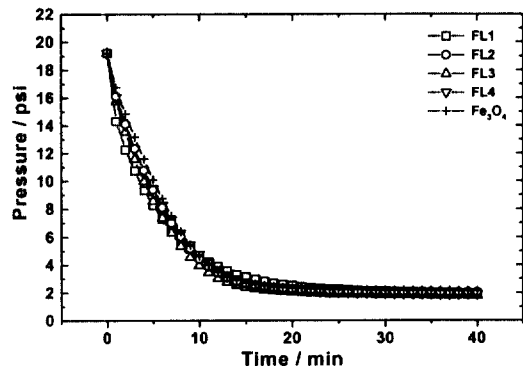


Fig. 10. Decomposition graphs of carbon dioxide as a function of time for various mixed catalysts at 350 °C.

4. 결론

1. 일정한 무게비율로 혼합한 촉매들은 spinel 상 Fe₃O₄와 LiMn₂O₄의 혼합물로 이루어져 있었으며 다른 불순 상들은 존재하지 않았다.
2. 혼합촉매의 미세구조는 30 nm의 입자크기와 구상의 입자모양을 확인하였다.
3. 수소로 환원한 혼합촉매는 Fe₃O₄와 LiMn₂O₄, α-Fe, Li₂O₂ 그리고 MnO로 존재하였다.
4. Fe₃O₄에 대한 LiMn₂O₄의 첨가량이 증가할수록 수소환원반응이 양호하였다.
5. 350 °C에서 혼합촉매의 CO₂ 분해율은 90 %로 Fe₃O₄에 대한 LiMn₂O₄의 첨가량에 관계없이 모든 혼합촉매에서 거의 일정하였다.

감사의 글

본 연구는 2001학년도 삼척대학교 자체학술연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박진원, 梶内俊夫, 進藤勇治, 이승무, *화학공업과 기술*, **11**, 2 (1993).
2. 이규환, *화학공업과 기술*, **13**, 336 (1995).
3. 이동석, 류대선, 임병오, 이풍헌, *J. Kor. Ceramic Soc.*, **37**, 564 (2000).
4. 류대선, 이동석, 이풍헌, 김순태, *J. Kor. Ceramic Soc.*, **37**, 559 (2000).
5. T. Katsura, "The Formation of Oxidized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_4$ Solid Solution by the Aqueous Suspension", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **52**, 96 (1979).
6. 양천모, 김순태, 임병오, *한국유화학회지*, **17**, 49 (2000).
7. 양천모, 조영구, 임병오, *한국유화학회지*, **17**, 55 (2000).
8. 양천모, 박영구, 김승호, 임병오, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 614 (2000).
9. C. M. Yang, "A Study on the Methanation and Decomposition of Carbon Dioxide using $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ ", M. S. Dissertation Hongik Univ., Seoul, Korea (1999).