

망간산화물의 합성과 수소환원에 의한 활성화

양천모 · 김순태* · 임병오

홍익대학교 공과대학 화학공학과
홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과*
(2000년 2월 28일 접수 ; 2000년 3월 30일 채택)

Synthesis of Spinel Phase Manganese Oxide and Its Activation by Hydrogen Reduction

Chun-Mo Yang · Soon-Tae Kim · Byung-O Rim

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University
Dept. of Chemical System Engineering, Hong-Ik University*
(Received February 28, 2000 ; Accepted March 30, 2000)

Abstract : For decompose carbon dioxide, manganese oxide was synthesized with 0.25M-MnSO₄ · nH₂O and 0.5M-NaOH by coprecipitation. We made magnetite deoxidized manganese oxide by hydrogen reduction for 1hour at 330°C. We investigated characteristics of catalyst, hydrogen reduction degree and decomposition rate of carbon dioxide. The structure of the hausmannite certified spinel type. The specific surface area of synthesized hausmannite and deoxidized hausmannite were 22.36m²/g, 33.56m²/g respectively. The decomposition rate of CO₂ of deoxidized hausmannite was 57%.

1. 서 론

지구환경문제 중 지구 온난화, 산성비, 오존층 파괴, 사막화 및 열대림 감소 등 지구 전체에 영향을 미치는 문제들이 심각한 수준으로 부각되어 지고 있다. 이중 산성비와 오존층파괴 문제는 원인을 제공하는 오염물질의 배출을 억제시키려는 대책들이 제시되었으며 상당부분은 실용화되어 효과를 나타내고 있는바 점진적인 해결이 전망된다. 지구온난화는 지구가 태양으로부터 받는 복사에너지 중에서 일부는 지표면에 흡수되고 나머지는 재 반사된다. 이 에너지는 대기 중에 포함되어 있는 지구온난화 가스(Greenhouse Gases)에 흡수되어 대기 온도를 상승시켜 기후 및 강우량의 변화를 일으키고 생태계의 평형에 변화를 일으켜 인간과 생물의 환경 등에 악영향을 미치는 사태가 일어나고 있다. 온난화에 영향을 미치는 가스는 이산화탄소, 메탄, 이산화질소, 푸론 4종류이다. 이산화탄소(CO₂)를 기준으로 하여 지구 평균 기온 상승에 미치는 영향력은 이산화질소(NO₂)가 250배, 푸론-11(CCl₃F)이 17500배, 푸론-12(CCl₂F₂)가 20000배로 추정되고 있다. 푸론은 온실효과가 크지만 몬트리올 협약에 의해 2000년까지 모두 폐기될 가능성이 높다. 이산화탄소

(CO₂)는 지구 온난화를 일으키는 대표적인 온실 가스로 최근 1백년간 대기중 농도가 2배 증가했으며 지구 평균온도도 0.5°C 상승했다. 또한 현재의 생활기반인 화석연료를 사용하는 한 대량 배출됨으로써 미래의 지구온난화에 있어서 제일 큰 문제이다. 이산화탄소(CO₂)의 고정화하는 방법에는 전기 화학적 방법, 광 화학적 방법, 생물학적 방법, 촉매 화학적 방법 등이 있다.¹⁻⁵⁾

이에 본 연구에서는 접촉환원법에 의하여 이산화탄소(CO₂)를 분해하기 위해 스피넬상 망간산화물(Mn₃O₄, hausmannite)를 촉매로 이용하였다.⁶⁻⁹⁾ 먼저 hausmannite(Mn₃O₄)촉매를 합성하여 반응기에 충전시킨 후 최적온도인 330°C의 수소분위기에서 환원시켜 수소환원 상태인 산소결함구조(Mn₃O_{4-x})의 촉매로 만든 후 이산화탄소의 분해반응을 실시하였다.

2. 실험

2-1. Mn₃O₄의 합성

합성촉매의 제조 시 사용한 시약은 황산망간

($MnSO_4 \cdot nH_2O$, Duksan Pharmaceutical Co.), 수산화나트륨($NaOH$, Duksan Pharmaceutical Co.)으로 일급시약을 사용하였다. hausmannite(Mn_3O_4) 촉매는 $0.25M-MnSO_4 \cdot nH_2O$ 와 $0.5M-NaOH$ 를 교반하여 $50^\circ C$ 의 항온조에서 20시간 동안 공기 산화시켰다. pH가 7정도에서 생성되는 침전물을 여과하고 상온의 2차 증류수와 아세톤으로 충분히 세척하여 SO_4^{2-} 이온을 제거하고 $100^\circ C$ 의 진공건조기에서 24시간 이상 건조하였다. 충분히 건조된 촉매는 100mesh로 체거름한 후 $100^\circ C$ 의 진공건조기에서 보관하였다. Fig. 1은 촉매합성장치를 나타낸 그림이다.

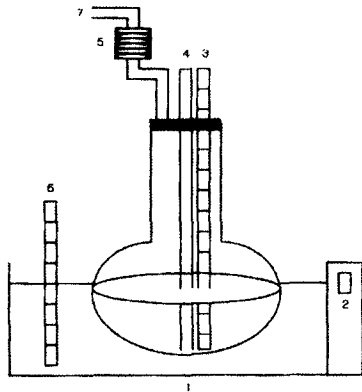


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for the synthesis of catalyst.

1. Water bath 2. Temperature controller
3. Thermometer 4. Air inlet 5. Condenser
6. Thermometer 7. Air outlet

2-2. 반응기 및 분석기기

전기로는 온도조절이 가능한 원통형 전기로를 사용하였으며, 합성한 촉매의 수소환원반응과 이산화탄소의 분해반응을 위해 스테인레스강으로 제작한 내경이 1.36cm이고, 길이가 7cm인 반응기를 사용하였다. 본 실험에 사용한 수소와 이산화탄소의 순도는 99.999%인 것을 사용하였다. Fig. 2는 촉매의 수소환원 장치와 이산화탄소의 분해장치 및 메탄의 합성장치의 조립모형도를 나타낸 그림이다. 합성한 촉매(Mn_3O_4)와 수소환원된 촉매($Mn_3O_{4.4}$) 및 이산화탄소 분해 후의 촉매의 확인과 결정구조의 분석을 위해 X-선 분말회절장치(Monochromator $CuK\alpha$ radiation, 40KV, 30mA, $2\theta: 10^\circ \sim 80^\circ$, MAC Science, 일본)를 사용하여 분석하였다. 합성한 촉매(Mn_3O_4), 수소환원된 촉매($Mn_3O_{4.4}$)의 미세

구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C)으로 gold 코팅하여 관찰하였다. 합성한 촉매(Mn_3O_4), 수소환원된 촉매($Mn_3O_{4.4}$)의 열화학적 성질과 수소환원정도를 조사하기 위해 각각의 상태에서의 촉매를 20mg 취해 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, Rhemetric Scientific Ltd)을 사용하였고, 온도범위는 $50 \sim 600^\circ C$, $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 측정하였다. 합성한 촉매(Mn_3O_4), 수소환원된 촉매($Mn_3O_{4.4}$) 비표면적을 BET법에 의해 surface area analyzer (Micromeritics Co, ASAP-2000)로 측정하였다.

2-3. Mn_3O_4 의 수소환원

합성한 촉매(Mn_3O_4)를 반응기에 넣은 후 Fig. 2 반응기의 valve-1, valve-2를 열어 수소속도 $100cc/min$ 의 유속으로 최적 반응온도인 $330^\circ C$ 에서 각각 1시간 동안 흘려서 합성한 Mn_3O_4 를 환원시켰다. 수소환원반응의 진행여부는 용촉기(water trap)에 생기는 용촉수의 유무로 확인하였다. 위와 같은 방법으로 산소결함 hausmannite($Mn_3O_{4.4}$)를 만들었다. 그 후 공기와 접촉을 막기 위해 valve-1과 valve-2를 차단한 후 수소의 유입을 막는다.

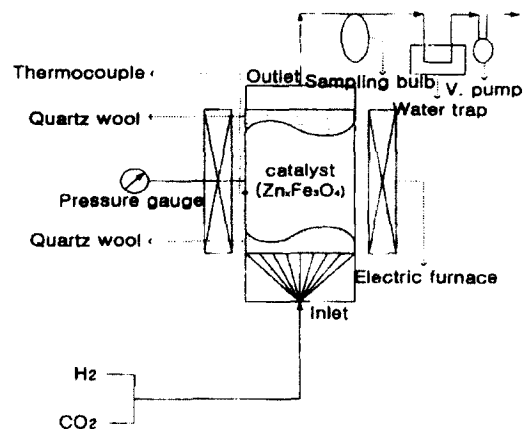


Fig. 2. Reaction apparatus for the reduction of catalyst, the decomposition of carbon dioxide and the methanation.

2-4. 이산화탄소의 분해

$330^\circ C$ 에서 이산화탄소의 분해율을 측정하기 위해 valve-1과 valve-2를 열어 진공펌프로 반응기 내의 압력을 $1 \sim 2psi$ 로 해주어 반응기 내에 남아있

는 미반응 수소를 제거한 후 valve-2를 닫고 이산화탄소(CO₂)를 20psi 정도로 채운 후 valve-1을 차단했다. 더 이상 압력변화가 없다고 판단될 때까지 이산화탄소 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 1분 단위로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Mn₃O₄의 결정구조

Fig. 3(a)(b)는 합성한 촉매(Mn₃O₄)와 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-x})의 X-선 회절결과를 나타낸 그림이다. 합성한 촉매의 분석결과 정방형인 spinel type의 hausmannite였으며 주 peak의 실측치 2θ = 36.1°, 32.3°, 59.8°, 28.9°, 18°로 JCPDS card의 hausmannite와 일치하였다. Mn₃O_{4-x}는 합성한 촉매를 330°C에서 2시간 동안 수소(H₂)환원시킨 촉매로서 XRD분석결과 hausmannite의 주 피크의 강도가 줄어들었지만 구조상의 변화는 없었다. 이로 미루어보아 촉매(Mn₃O₄)는 수소환원 후에도 spinel type을 유지하는 것을 알 수 있었다.

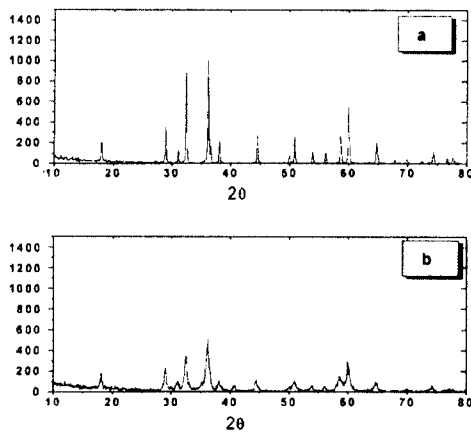


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of the catalysts. (a) hausmannite(Mn₃O₄) (b) deoxidized hausmannite(Mn₃O_{4-x})

3-2. Mn₃O₄의 미세구조

Fig. 4(a)(b)는 합성한 촉매(Mn₃O₄)와 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-x})에 대한 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조를 나타낸 그림이다. 합성한 촉매(Mn₃O₄)의 입자는 일정한 크기의 구상모양이었으

Fig. 4. SEM photograph of catalysts. (a) hausmannite(Mn₃O₄) (b) deoxidized hausmannite(Mn₃O_{4-x})

며, 입자의 크기는 약 60~70nm 정도로 나타났다. 합성한 촉매를 330°C에서 1시간 동안 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-x})는 합성한 촉매(Mn₃O₄)와 같이 구상모양을 하고 있고 입자의 크기도 60~70nm 정도로 동일하게 관찰되었다.

3-3. Mn₃O₄의 열역학적 분석과 열중량 분석

Fig. 5(a)(b)는 합성한 촉매(Mn₃O₄)와 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-x})의 열화학적 분석과 열중량 분석을 나타낸 그림이다. 합성한 촉매(Mn₃O₄)는 상온에서 300°C까지 촉매의 흡착수분 및 결정수가 제거되어 약간의 무게 감소가 일어났고 600°C 부근에서 910°C까지 무게가 증가한 후 910°C부터 무게가 급격하게 감소하였다. 이는 910°C부터 Mn₃O₄의 분해가 일어난다고 판단된다. 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-x})

는 330°C에서 산화반응에 의해 산소결합 망간이 330°C에서 산소가 흡착되어 무게증가가 일어났고 이는 수소환원 후 산소의 흡착온도가 상온이나 낮은 온도에서 이루어지지 않으므로 이와 같은 무게증가의 결과가 나왔다고 판단된다. 600°C부근에서 산소흡착이 완료된다고 보여지며, 600°C와 910°C에서 무게증가가 일어난다. 이는 600°C이상의 온도에서는 합성한 촉매(Mn₃O₄)와 동일한 열화학적 성질을 갖는다고 판단된다.

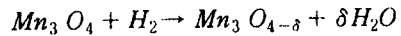
3-4. Mn₃O₄의 비표면적

합성한 촉매(Mn₃O₄)와 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-δ})의 비표면적 측정결과 합성촉매(Mn₃O₄)의 비표면적은 33.56m²/g으로 나타났으며, 330°C에서 1시간동안 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-δ})의 비표면적은 22.36m²/g으로 나타났다. 이는 합성한 촉매(Mn₃O₄)와 330°C에서 1시간 동안 수소환원된 촉매

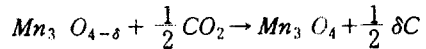
(Mn₃O_{4-δ})의 비표면적의 감소는 330°C에서 열처리에 의한 부피 감소현상에 의한 것으로 판단된다.

3-5. 이산화탄소의 분해율

합성한 hausmannite(Mn₃O₄)를 수소(H₂)로 환원시키면 Mn₃O_{4-δ}로 나타낼 수 있다. hausmannite를 수소분위기에서 환원하면 산소결합 hausmannite(Mn₃O_{4-δ})가 된다. 합성한 hausmannite가 수소로 환원되는 반응은 다음과 같다.



이산화탄소가 산소결합 hausmannite(Mn₃O_{4-δ})와 반응하면 다음과 같이 분해가 일어난다.



이는 불안정한 산소결합 hausmannite(Mn₃O_{4-δ})의 산소 vacancy(V_O)에 이산화탄소의 산소(O²⁻)가 들어가 완전한 정방형 spinel 구조를 이루는 것으로 판단된다. 분해된 이산화탄소의 탄소는 촉매 표면에 흡착되어 반응기에서 제거 시 대기 중의 산소와 반응하여 강한 불꽃을 내는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 반응최적온도인 330°C에서 산소결합 hausmannite(Mn₃O_{4-δ})를 CO₂와 반응시킨 것이다. 이때 이산화탄소 분해율은 반응기의 내부압력감소로 나타낸 그림이다. Fig. 6에서 보는 것과 같이 이산화탄소의 분해율은 330°C에서 1시간동안 수소환원된 촉매(Mn₃O_{4-δ})는 10분 동안 20psi에서 8.69psi까지 57%의 압력감소를 보였다.

4. 결론

1. Mn₃O₄는 정방형의 spinel type의 hausmannite의 결정구조를 나타냈으며, 합성한 촉매를 수소환원 최적온도인 330°C에서 수소로 환원시킨 결과 기존의 spinel type의 hausmannite의 결정구조에서 강도(intensity)만이 줄어들 뿐 구조상의 변화는 없었다.
2. 합성한 촉매(Mn₃O₄)는 일정한 크기의 구상모양이었으며, 수소환원된 촉매 또한 구상의 입자모양을 나타내었으며 60~70nm의 입자크기를 나타내었다.
3. 열화학적 분석 결과 Mn₃O₄는 상온에서 300°C

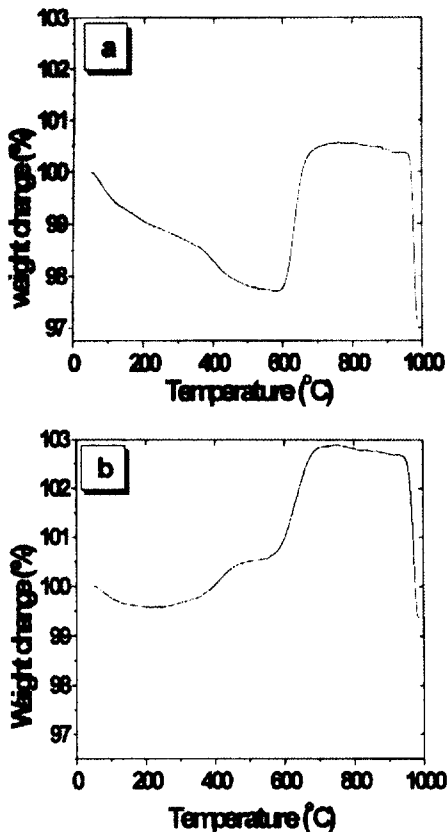


Fig. 5. The TGA curve of the catalysts.
 (a) hausmannite(Mn₃O₄) (b) deoxidized hausmannite(Mn₃O_{4-δ})

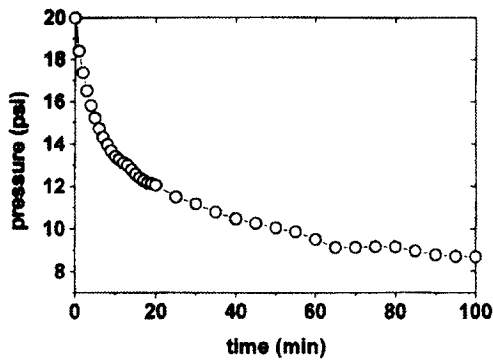


Fig. 6. The decomposition curve of CO_2 using Mn_2O_3 deoxidized by hydrogen at 330°C for 1hr.

까지 흡착수분의 제거에 의해 무게가 감소 하였으며 600°C , 900°C 온도에서 상변화가 일어난다. 330°C 에서 수소환원된 촉매 (Mn_2O_3)는 330°C 온도에서 수소환원에 의한 촉매의 산소빈자리에 산소가 흡착되기 시작하여 600°C 의 온도에서 산소흡착이 완료되며 600°C 이상의 온도에서는 합성한 촉매 Mn_2O_3 와 같은 열화학적 성질을 나타내었다.

- 수소환원된 촉매(Mn_2O_3)는 최적반응온도인 330°C 에서 57%의 CO_2 분해율을 나타내었다.

※ 본 연구는 1999학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- 한국정밀화학진흥회, 5월, (1995).
- 박진원, 이승무, 화학공업과 기술, vol. 11(4), (1993).
- 박상언, 장종산, 이규환, 화학공업과 기술, vol. 12(1) (1994).
- 이상영, 이재성, "이산화탄소의 화학적 재활용", 산업과학기술연구소, (1993).
- 이규환, 화학공학과 기술, vol. 13(4), (1995).
- Wang Weimin, *Applied Catalysis A: General* 133, 81 (1995).
- Shuyuan Zhang, *Nanostructured Materials*, 8, 719 (1997).
- S. Frisch, *Materials Research Bulletin*, 33, 1185 (1998).
- Weimin Wang, *Applied Catalysis A: General* 131, 189 (1995).
- C.M. Yang, Hongik univ., (1999).