

스피넬상 LiMn_2O_4 를 이용한 CO_2 분해의 최적조건

이동석[†] · 임병오 · 양천희* · 이풍현**

홍익대학교 공과대학 화학공학과

*한밭대학교 화학공학과

**홍익대학교 과학기술대학 세라믹공학과

(2001년 5월 15일 접수; 2001년 10월 8일 승인)

The Optimum of CO_2 Decomposition using Spinel Phase LiMn_2O_4

Dong-Suek Lee[†], Byung-O Rim, Chun-Hoe Yang* and Poong-Hun Lee**

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

*Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Chungnam 305-719, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-701, Korea

(Received May 15, 2001; Accepted October 8, 2001)

초 록

이산화탄소 분해를 위한 촉매 LiMn_2O_4 는 졸-겔법에 의해서 망간아세테이트와 수산화리튬을 출발물질로 사용하여 150°C 의 공기분위기에서 12시간 동안의 건조과정과 480°C 에서 12시간 동안의 열처리과정을 통해서 합성하였다. 합성한 촉매를 수소환원시키기 위해서 다른 온도에서 수소(H_2)로 3시간동안 환원하였고, 이 수소에 의해 환원된 촉매를 이용해 300°C , 325°C , 350°C , 375°C , 400°C 에서 이산화탄소(CO_2) 분해율을 조사하였다. 실험결과 수소환원과 이산화탄소 분해의 온도최적조건은 350°C 임을 알 수 있었다. 합성촉매를 포함해 수소에 의한 환원과 이산화탄소분해 후 촉매에 대하여 XRD 분석, SEM 관찰, TGA 분석을 하였다.

ABSTRACT

The spinel LiMn_2O_4 catalysts for CO_2 decomposition were synthesized by a sol-gel method using manganese acetate and lithium hydroxide as starting materials through drying at 150°C for 12 hrs under oxygen atmosphere followed by heat treatment at 480°C for 12 hrs. The synthesized LiMn_2O_4 were reduced by hydrogen for 3 hrs at various temperatures and the decomposition rate of carbon dioxide was investigated at 300, 325, 350, 375 and 400°C using the LiMn_2O_4 reduced by hydrogen gases. As a result of experiment, the optimum temperature of hydrogen reduction and CO_2 decomposition was shown 350°C . The physicochemical properties of the spinel LiMn_2O_4 , the reduced LiMn_2O_4 and the LiMn_2O_4 after CO_2 decomposition were examined with XRD, SEM and TGA.

Key words : LiMn_2O_4 , Sol-gel method, Hydrogen reduction, CO_2 decomposition

1. 서 론

현대의 급속한 산업발달로 인하여 지구환경문제가 심각하게 대두되고 있는데, 그 중에서 이산화탄소를 비롯한 여러 온실가스에 의한 지구온난화 문제가 최근에 주목을 받고 있다.

지구온난화는 화석연료의 대량연소시 발생하는 이산화탄소(CO_2)와 메탄(CH_4), 이산화질소(N_2O), 염화불화탄소(CFCs) 등의 가스가 대기중 농도가 증가하여 지면으로부터 반사되는 적외선을 흡수, 열 방사함으로써 온실효과를 일으켜 지구기온이 상승하는 현상이다. 이와 같은 지구온난화는 기후의 변화, 해면의 상승, 강우량의 변화, 생태계의 파괴 등을 일으켜 인간과 생물의 생활환경에 악영향을 미치는 사태가

우려되고 있다. 이들 온실가스중에서 CO_2 는 다른 가스에 비하여 그 농도가 대단히 높고, 현재의 생활기반인 화석연료를 사용하는 한 대량 배출됨으로 지구온난화문제에 있어서 가장 큰 문제이다. 이런 지구온난화를 다룬 국제적인 움직임으로 1992년 6월 브라질에서 개최된 UN 환경개발회의에서 “기후변화협약”이 체결되었다. 기후변화협약은 전 지구적 환경오염을 유발시키는 지구온난화의 폐해를 막기 위하여 그 원인인 온실가스의 배출을 억제하여 기후의 안정성을 확보하기 위한 국가간의 협약으로 1994년 3월에 발효되었다. 그러나 온실가스 배출감축 의무가 제대로 준수되지 않는 등 협약이 사문화 될 가능성이 있어 1997년 12월 교토에서 열린 총회에서 부속의정서인 “교토의정서”를 채택해 법적 구속력을 강화하였다. 이 기후변화협약에 대해 각 나라들은 다양한 대책을 가지고 있고 우리 나라도 1998년 4

[†]Corresponding author : ycm@kist.re.kr

월에 범정부대책기구를 구성하여 대응해 나가고 있다. 그리고 최근에 세계 1백 80개국 대표들이 참석한 가운데 네덜란드 헤이그에서 열린 지구온난화 방지를 위한 유엔 기후회의가 각국의 이해관계, 특히 미국과 유럽연합(EU)간의 견해 차이로 결국은 협상점을 찾지 못하고 2001년 5월 독일의 본에서 있을 다음회의를 기약하며 막을 내렸다.^{1,2)}

이에 본 연구에서는 이산화탄소(CO₂) 분해용 촉매를 합성하기 위해서 망간아세테이트와 수산화리튬을 출발물질로 이용하여 졸-겔법에 의해 기존의 전지의 양극재료³⁾로 이용된 LiMn₂O₄를 합성하였고, 이 합성된 촉매를 수소(H₂)로 환원시킨 후⁴⁻⁸⁾ 이 환원된 촉매를 이용해 이산화탄소를 분해반응의 최적조건에 대해 조사하였다. 또한 합성한 LiMn₂O₄, 수소환원한 LiMn₂O₄, 이산화탄소 분해후의 LiMn₂O₄의 결정구조, 미세구조 그리고 열화학적 분석을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. LiMn₂O₄의 합성과 수소(H₂)에 의한 환원

LiMn₂O₄의 합성은 Fig. 1의 공정도에 나타난 것과 같이 수산화리튬(LiOH·H₂O, Yakuri Pure Chemicals Co., Japan)과 망간아세테이트((CH₃COO)₂Mn·4H₂O, Junsei Chemical Co., Japan)의 두 용액을 0.5의 몰비($r=Li/Mn$)로 만들어 격렬히 교반시키면서 혼합하였다. 그리고 킬레이팅제로 구연산(C₆H₈O₇·H₂O)을 사용하였고, 3M-NH₄OH를 천천히 첨가시켜 pH를 7로 유지하면서 혼합용액을 계속 교반하였다. 이렇게 얻어진 혼합용액을 75~85°C의 회전건조 증발기(rotating evaporator)를 이용해 5시간동안 증발시켰고, 이 점성의 액체를 진공건조기를 이용해 150°C에서 건조시

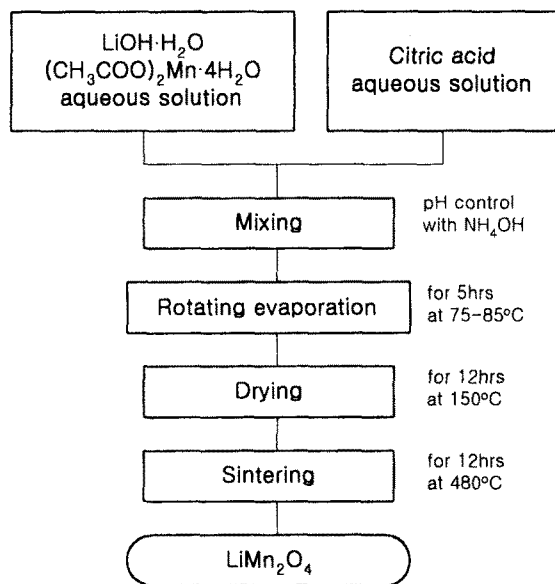


Fig. 1. Flow chart for preparation of LiMn₂O₄.

키고, 이것을 100 mesh sieve로 체가름하여 전기로에서 480°C로 열처리를 하여 LiMn₂O₄ 분말을 합성하였다.

환원에 사용된 수소는 순도가 99.999%인 고순도를 사용하였고, 합성한 촉매 LiMn₂O₄를 수소로 환원하기 전에 100 mesh sieve로 체가름한 후 100°C의 진공건조기에서 충분히 건조하여 촉매 표면의 수분을 모두 제거하였다. 수소에 의한 환원과 이산화탄소 분해에 사용된 반응기는 높이 7.30 cm, 외경 2.00 cm, 내경 1.36 cm인 원통형 스테인레스강으로 제작된 것을 사용하였다. 건조된 촉매 2.5 g을 적층할 때 수소의 흐름이 고른 분포가 되기 위해서 알루미늄과 촉매를 반응기에 교대로 적층시켜 원활하고 고른 수소의 흐름을 유발시켰다. 이렇게 반응기내에 촉매를 적층한 후에 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해서 진공펌프를 이용해 반응기 내부의 압력을 1~2 psi로 유지시켰다. 그런 다음 valve1을 통해서 수소를 100 ml/min의 유속으로 다양한 온도에서 3시간동안 흘려 촉매를 충분히 환원시켰다.

2.2. 이산화탄소(CO₂)의 분해

수소에 의해 환원된 촉매를 이용해 기존에 보고된 방법¹⁰⁻¹³⁾에 의해 이산화탄소 분해반응을 실시하였다. 이산화탄소의 분해는 수소에 의한 환원온도와 같이 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C의 온도에서 행하여지고, 이산화탄소 분해율은 이산화탄소 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 1분을 단위로 하여 약 40분 동안 측정함으로써 구하였다.

2.3. 물성조사

합성한 LiMn₂O₄, 수소에 의해 환원된 LiMn₂O_{4,8} 그리고 이산화탄소분해 후의 LiMn₂O₄등에 나타나는 결정구조, 미세구조 그리고 열화학적 성질을 조사하기 위해 X-선 분말 회절 장치(Monochromator CuK α radiation, 40 Kv, 30 mA, 2 θ : 10°~80°, MAC Science, Japan), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C), TGA (Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하였고, TGA 분석 시 30~1000°C의 온도에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiMn₂O₄의 합성

합성한 촉매가 원하는 스피넬상 LiMn₂O₄로 합성되었는지 확인하기 위하여 X-선 분말 회절 분석, 미세구조 관찰, 열화학적 분석을 하였다.

Fig. 2는 합성한 촉매의 X-선 분말 회절 분석을 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 것과 같이 합성한 촉매는 18.6°에서 가장 강한 회절강도 값의 제 1 peak가 관찰되었고, 36°에서 제 2 peak, 43.8°에서 제 3 peak, 37.77°에서 제 4 peak가 관찰되었으며, 그 밖의 peak들도 관찰되었다. 이 결

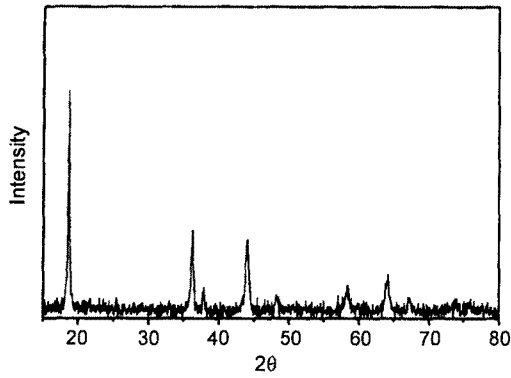


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of LiMn_2O_4 .

과는 JCPDS(#35-0782)와 비교해 볼 때 스피넬상 LiMn_2O_4 임을 확인할 수 있었고, 그 밖에 다른 불순한 피크는 발견되지 않았다. 그러므로 이 결정구조 분석결과로 볼 때, 합성 몰비($r=\text{Li}/\text{Mn}=0.5$)와 열처리 온도(480°C) 등의 합성조건이 적절하여 스피넬상 LiMn_2O_4 가 합성되었다고 판단된다.

Fig. 3은 합성한 촉매의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 입자는 불균일한 구상의 모양을 나타내고 있고, 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 볼 수 있다. 입자들이 응집되어 있는 것은 480°C 의 열처리로 인한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 합성한 촉매의 TGA 분석결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 상온에서 800°C 부근까지는 중량의 변화가 거의 나타나지 않고, 본 이산화탄소의 분해를 위한 온도범위에서의 열중량 변화는 없는 것으로 판단된다.

3.2. 수소(H_2)에 의한 LiMn_2O_4 의 환원

합성한 촉매를 수소(H_2)로 환원하였을 때 나타나는 변화를 조사하기 위해 X선 분말 회절 분석, 미세구조 관찰, 열화학적 분석을 하였다.

Fig. 5는 합성한 촉매를 300°C , 325°C , 350°C , 375°C ,



Fig. 3. SEM photograph of LiMn_2O_4 .

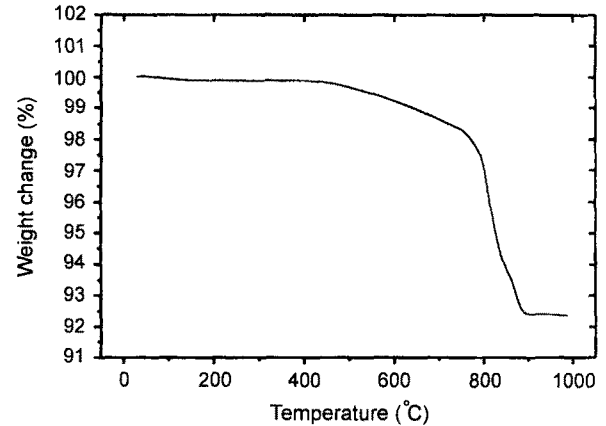


Fig. 4. TGA curve of LiMn_2O_4 .

400°C 에서 수소(H_2)로 환원한 촉매의 X선 분말 회절 분석을 나타낸 그림이다. (a)는 300°C 에서 수소로 환원한 촉매의 결정구조이다. 그림에서 보듯이 Li_2O_2 와 MnO 의 peak를 관찰할 수 있고, 18° 부근에서 peak가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이것으로 일부 미반응한 LiMn_2O_4 가 존재하고 있음을 알 수 있다. (b)는 325°C 에서 수소로 환원한 촉매의 결정구조로 Li_2O_2 와 MnO 의 peak를 관찰할 수 있고, LiMn_2O_4 의 peak도 관찰할 수 있다. (c)(d)(e)는 350°C , 375°C , 400°C 에서 수소로 환원한 촉매의 결정구조로 (a)와 (b)에서 관찰한 것과 동일한 경향을 나타내고 있다. 따라서 촉매 LiMn_2O_4 는 수소에 의해 환원되면 온도의 변화에 큰 차이 없이 Li_2O_2 와 MnO 로 변한다는 것을 확인할 수 있고, 미반응의 LiMn_2O_4 peak의 회절강도가 다르게 나타나는 것으로 보아서 온도에 따라 환원정도에 약간 차이가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 350°C 에서 수소로 환원한 촉매를 공기 중에서 480°C 로 열처리한 것(LH350)의 X선 분말 회절 분석을 나타낸 그림이다. 이것은 Fig. 8의 결과와 같이 수소로 환원한

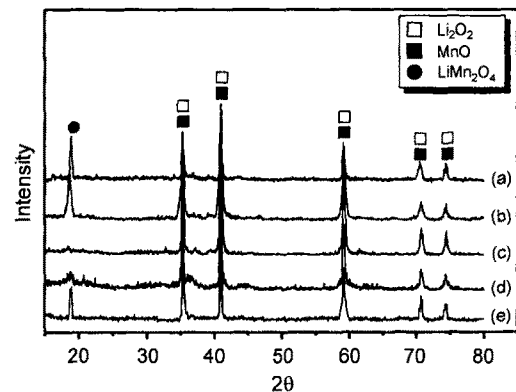


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of LiMn_2O_4 after hydrogen reduction at various temperatures. (a) 300°C , (b) 325°C , (c) 350°C , (d) 375°C and (e) 400°C .

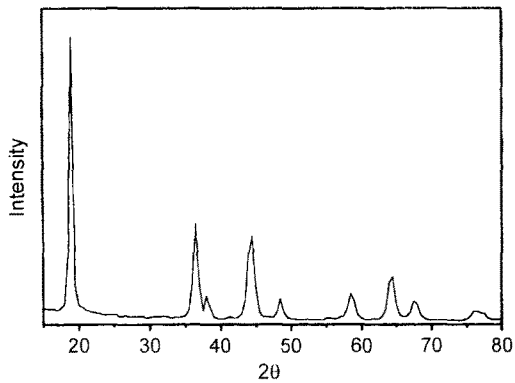


Fig. 6. X-ray powder diffraction pattern of the reduced catalyst after firing process in air atmosphere.

촉매가 공기 중에서 가열되면 합성촉매인 LiMn_2O_4 로 되돌아가는지를 알아보기 위한 것으로 그림에서 보듯이 18.6° , 36° , 43° , 58° 에서 주 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있고, 그 밖의 peak들도 관찰할 수 있다. 이는 JCPDS(#35-0782)와 비교해볼 때 스피넬상 LiMn_2O_4 임을 확인할 수 있다. 그러므로 수소에 의한 환원에 의해서 생성된 Li_2O_2 와 MnO 는 가열되면 결정구조상 다시 스피넬 LiMn_2O_4 로 상전이 되는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 합성한 촉매를 300°C , 350°C , 400°C 에서 수소 (H_2)로 환원한 촉매의 미세구조를 나타낸 그림이다. (a)는 300°C 에서 수소로 환원한 촉매의 미세구조이다. 그림에서 보듯이 응집되어 있기는 하지만 Fig. 4와 비교해 볼 때 응집되어 있던 큰 입자가 조금 작아지면서 입자들 사이의 간극이 커지는 것을 확인할 수 있다. (b)와 (c)는 350°C , 400°C 에서 수소로 환원한 촉매의 미세구조로써 비슷한 입자모양을 나타내고 있다.

Fig. 8은 합성한 촉매를 300°C , 325°C , 350°C , 375°C , 400°C 에서 수소로 환원한 촉매의 TGA 분석결과를 나타낸 그림이다. (c)에서는 9%, (d)는 6%, (e)에서는 5.5%의 중량의 증가를 보이다가 LiMn_2O_4 의 TGA 경향을 보이고 있는 것을 관찰할 수 있다. 모든 촉매에 대하여 동일한 경향을 나타내고 있지만, 그 중량의 증가면에서 볼 때 Fig. 8(c)가

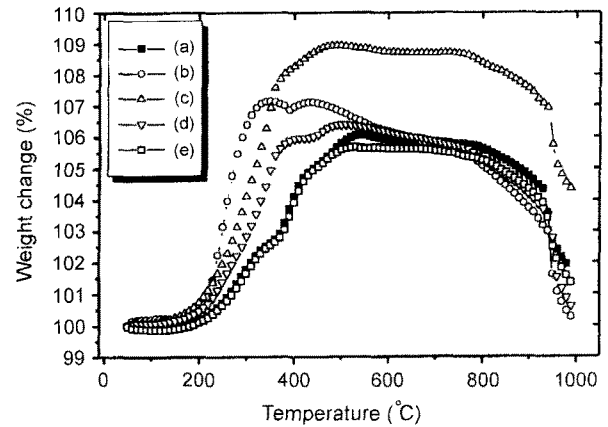


Fig. 8. TGA curves of LiMn_2O_4 after hydrogen reduction at various temperatures. (a) 300°C , (b) 325°C , (c) 350°C , (d) 375°C and (e) 400°C .

상대적으로 가장 우수하게 나타내고 있으며, 이 결과로 볼 때 이산화탄소의 분해에 영향을 미치는 인자, 즉 촉매의 결정구조, 촉매의 수소환원시간, 촉매의 수소환원온도등 여러 가지가 있지만 수소환원온도면에서는 350°C 가 가장 우수한 환원정도를 나타내는 최적환원온도라고 판단되어진다. (a)는 300°C 에서 수소로 환원한 촉매의 TGA 분석결과이다. 그림에서 보듯이 상온에서부터 200°C 사이에서는 중량의 변화가 없고, 200°C ~ 500°C 사이에서는 6%정도 중량이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 온도를 계속 상승시키면 500°C ~ 800°C 사이에서는 중량의 변화가 없고 800°C ~ 900°C 사이에서 급격한 중량의 감소를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 여기에서 200°C ~ 500°C 사이에서 나타나는 중량의 증가는 환원에 의해 생성된 Li_2O_2 와 MnO 이 가열되면서 LiMn_2O_4 의 결정구조로 되돌아가기 위해 산소를 받아들여 중량이 증가하는 것으로 판단되고, 이는 Fig. 7의 수소에 의해 환원된 촉매가 공기 중에서 열처리되면 다시 스피넬상 LiMn_2O_4 로 상전이 된다는 XRD 결과로도 확인할 수 있다.

따라서 500°C 부근에서 LiMn_2O_4 로 되는 구조적 변화가 완료되어 그 이후의 온도에서는 LiMn_2O_4 의 TGA 곡선과 같은 경향을 나타내고 있음을 Fig. 4와 비교하면 관찰할 수

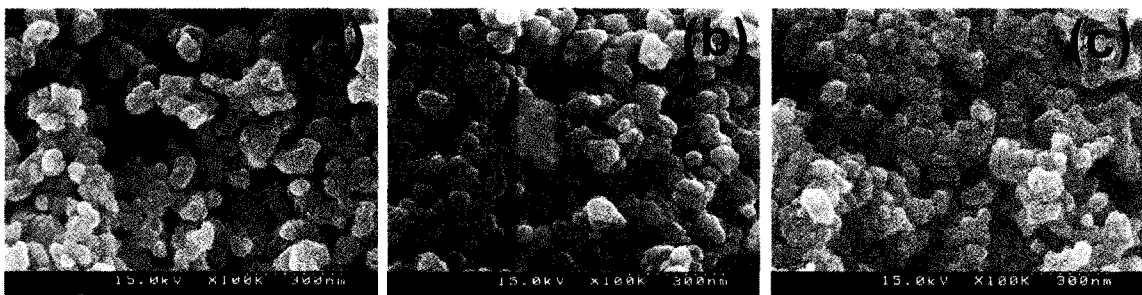


Fig. 7. SEM photographs of LiMn_2O_4 after hydrogen reduction at various temperatures. (a) 300°C , (b) 350°C and (c) 400°C .

있다. 그러므로 LiMn_2O_4 가 환원에 의해 Li_2O_2 와 MnO 로 되고, 이것들이 다시 가열되면 LiMn_2O_4 로 되는 것이 가역 반응인 것으로 판단된다. (b), (d), (e)는 325, 375, 400°C에서 수소로 환원한 촉매의 TGA 분석결과를 나타낸 그림이다. 400°C 이상의 온도에서는 LiMn_2O_4 의 TGA 경향을 보이고 있는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 이산화탄소(CO_2) 분해

수소에 의해 환원된 촉매가 이산화탄소 분해를 거치면서 나타나는 변화를 X-선 분말 회절 분석, 미세구조 관찰, 열화학적 분석을 통해 조사하였다.

Fig. 9는 수소에 의해 환원된 촉매로 325°C, 350°C, 375°C의 온도에서 이산화탄소를 분해한 이후의 XRD 결과이다. 그림에서 보듯이 (a)는 이산화탄소를 분해하면 Li_2O_2 와 MnO 는 존재하지만 새롭게 Mn_2O_3 peak가 36.22°의 제 1 peak를 비롯하여 28.99°, 32.68°, 59.65°에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 환원에 의해 생성된 Li_2O_2 와 MnO 에 CO_2 가 접촉 분해되면서 산소를 공급하여 Mn_2O_3 와 Li_2O_2 로 변하고 일부 반응하지 못한 MnO 는 그대로 남아있는 것으로 판단된다. (b)는 350°C에서 이산화탄소를 분해한 이후의 X-선 분말 회절 분석을 나타낸 그림이다. 그림에서

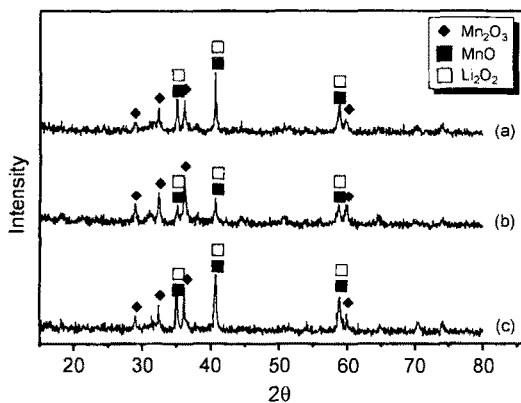


Fig. 9. X-ray powder diffraction pattern of LiMn_2O_4 after carbon dioxide decomposition at various temperatures. (a) 325°C, (b) 350°C and (c) 375°C.

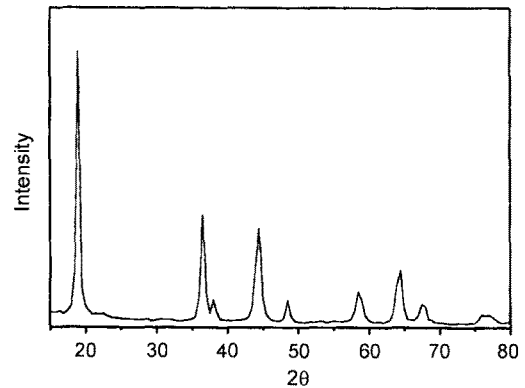


Fig. 10. X-ray powder diffraction patterns of the catalyst after carbon dioxide decomposition.

보듯이 Li_2O_2 와 MnO 가 존재하고 새롭게 Mn_2O_3 가 생성한 것을 확인할 수 있다. (c)는 375°C에서 이산화탄소를 분해한 이후의 X-선 분말 회절 분석을 나타낸 그림으로 (a), (b)와 동일한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 10은 350°C에서 이산화탄소를 분해한 후의 촉매를 공기 중에서 480°C로 열처리한 것(LHC350)의 XRD 결과이다. 그림에서 보듯이 18.6°, 36°, 43°, 58°에서 주 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있고, 그 밖의 peak들도 관찰할 수 있다. 이는 JCPDS(#35-0782)와 비교해볼 때 스피넬상 LiMn_2O_4 임을 확인할 수 있다. 그러므로 이산화탄소 분해에 의해서 생성된 Li_2O_2 와 Mn_2O_3 는 가열되면 결정구조상 다시 스피넬 LiMn_2O_4 로 상전이 되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 11은 수소에 의해 환원된 촉매로 300°C, 350°C, 400°C의 온도에서 이산화탄소를 분해한 이후의 미세구조를 나타낸 그림이다. (a)는 300°C에서 이산화탄소를 분해한 이후의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 Fig. 8과 비교해볼 때 환원 후 입자들 사이의 간극이 크고 작은 입자들이 이산화탄소를 분해한 후에 다시 응집하여 큰 입자로 되는 것을 관찰할 수 있다. (b)와 (c)는 350°C와 400°C에서 이산화탄소를 분해한 이후의 미세구조를 나타낸 그림으로 (a)와 동일한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 12는 수소에 의해 환원된 촉매로 300°C, 325°C, 350

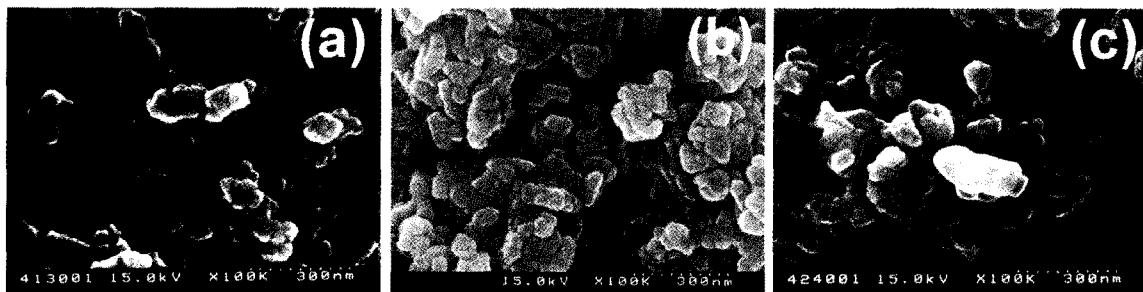


Fig. 11. SEM photographs of LiMn_2O_4 after carbon dioxide decomposition at various temperatures. (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C.

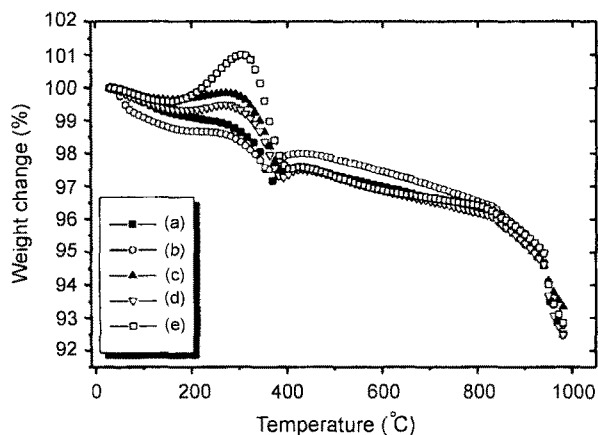


Fig. 12. TGA curves of LiMn_2O_4 after carbon dioxide decomposition at various temperatures. (a) 300°C , (b) 325°C , (c) 350°C , (d) 375°C and (e) 400°C .

$^\circ\text{C}$, 375°C , 400°C 에서 이산화탄소를 분해한 이후의 TGA 분석한 결과이다. (a)에서 보듯이 상온에서부터 350°C 사이에서 중량이 감소하는 것을 확인할 수 있고, 온도를 계속 상승시키면 800°C ~ 900°C 사이에서 급격한 중량의 감소를 나타내고 상온에서 350°C 사이에서 나타나는 중량의 감소는 이산화탄소 분해로 인해 촉매표면에 붙어있던 탄소가 연소하면서 나타나는 것으로 판단되고, 350°C 이상의 온도에서는 LiMn_2O_4 의 TGA와 같은 경향을 나타내는 것으로 판단되며, 이는 Fig. 10의 이산화탄소를 분해한 후의 촉매가 공기 중에서 열처리되면 다시 스피넬상 LiMn_2O_4 로 상전이 된다는 XRD 결과로도 확인할 수 있다. (b)~(e)는 325°C , 350°C , 375°C , 400°C 에서 이산화탄소를 분해한 촉매의 TGA 분석결과로 (a)와 동일한 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

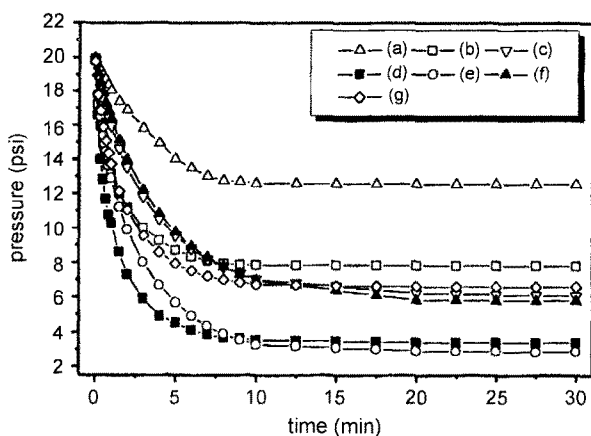


Fig. 13. Decomposition graph of carbon dioxide as a function of time with catalysts at various temperatures. (a) 250°C , (b) 275°C , (c) 300°C , (d) 325°C , (e) 350°C , (f) 375°C and (g) 400°C .

3.4. 이산화탄소(CO_2) 분해율

Fig. 13은 300°C , 325°C , 350°C , 375°C , 400°C 에서 이산화탄소 분해율을 얻기 위해 측정된 반응기 내부의 압력감소를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 250°C 에서 측정된 압력감소는 7분 동안에 13 psi로 35%의 분해율을 나타냈고, 325°C 에서는 10분 동안에 반응이 완성되어 3.38 psi로 83.10%의 분해율을 나타냈으며, 350°C 에서는 10분 동안에 2.87 psi까지 압력이 감소되어 85.65%의 분해율을 기록하였다. 또한 375°C 와 400°C 에서는 70.95%와 66.95%의 이산화탄소 분해율을 나타냈다. 이와 같이 측정된 결과를 비교해볼 때 이 온도(350°C)가 가장 큰 이산화탄소 분해율을 갖는 최적온도라고 판단된다.

4. 결 론

1. 합성한 촉매는 스피넬상 LiMn_2O_4 이고, 그 외의 다른 불순상의 피크는 관찰되지 않았다.
2. 수소에 의해 환원되면 촉매 LiMn_2O_4 는 Li_2O_2 와 MnO 로, 이산화탄소를 분해하면 Li_2O_2 와 Mn_2O_3 로 상전이하였다.
3. 졸-겔법에 의해 합성한 촉매 LiMn_2O_4 는 입자의 모양이 불균일한 구형을 나타내고 있었고, 수소로 환원을 하면 응집되었던 입자덩어리 사이의 간극이 커지는 경향을 확인할 수 있었다.
4. 수소로 환원한 촉매와 이산화탄소를 분해한 촉매를 공기 중에서 열처리하면 다시 스피넬상 LiMn_2O_4 로 상전이 하는 것을 확인할 수 있었다.
5. 이산화탄소 분해율은 350°C 에서 85.65%로 가장 우수하게 측정되어 이산화탄소 분해반응의 최적온도임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2000학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 임태수, "기후변화협약과 석유화학산업의 대응," 3월 (1999).
2. 박진원, 梶内俊夫, 進藤勇治, 이승무, "이산화탄소에 의한 지구온난화와 대책기술의 연구 동향," 화학공업과 기술, 11(4), 2-8(1993).
3. Y. Xia, N. Kumada and M. Yoshio, "Enhancing the Elevated Temperature Performance of $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cells by Reducing LiMn_2O_4 Surface Area," *J. of Power Sources*, 90, 135-138 (2000).
4. D-S. Lee, D-S. Ryu, B-O. Rim and P-H. Lee, "Synthesis of Spinel Phase LiMn_2O_4 and its Activation by Hydrogen Reduction," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, 37(6), 564-568 (2000).
5. C-M. Yang, S-T. Kim and B-O. Rim, "Synthesis of Spinel

- Phase Manganese Oxide and Its Activation by Hydrogen Reduction," *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(1), 49-53 (2000).
6. D-S. Ryu, D-S. Lee, P-H. Lee and S-T. Kim, "Activation of Spinel Phase Magnetite by Hydrogen Reduction," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **37**(6), 559-563 (2000).
 7. C-M. Yang, D-S. Ryu and B-O. Rim, "Studies on the Hydrogen Reduction and Synthesis of Fe_3O_4 for Carbon Dioxide Decomposition," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **6**(1), 2177-2180 (2000).
 8. D-S. Ryu, D-S. Lee, P-H. Lee and S-T. Kim, "Activation of Spinel Phase Magnetite by Hydrogen Reduction," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **37**(6), 559-563 (2000).
 9. C-M. Yang, Y-K. Cho and B-O. Rim, "Decomposition of Carbon Dioxide using $Zn_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$," *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(1), 55-61 (2000).
 10. C-M. Yang, Y-G. Park, S-H. Kim and B-O. Rim, "Decomposition of Carbon Dioxide Using $Cu_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 614-619 (2000).
 11. C. M. Yang, "A Study on the Methanation and Decomposition of Carbon Dioxide using $Cu_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ and $Zn_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$," Hongik Univ. (1999).
 12. H. Kato, "Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon by Hydrogen-reduced Ni (II)-bearing Ferrite," *J. of Mat. Sci.*, **29**, 5689-5692 (1994).
 13. M. Tabata, "CO₂ Decomposition with Mangano-wustite," *J. of Mat. Sci.*, **29**, 999-1003 (1994).