

## MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M=Ni 및 Cu) 혼합 금속 산화물의 환원-산화 특성

류재춘\*, 김영호<sup>†</sup>, 박주식\*\*, 황갑진\*\*, 김종원\*\*

\*충남대학교 정밀공업화학과, 대전광역시 유성구 궁동 220

\*\*한국에너지기술연구원, 대전광역시 유성구 장동 71-2

## Redox Characteristics of MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M=Ni and Cu) Mixed Metal Oxides

Jae-Chun Ryu\*, Young-Ho Kim<sup>†</sup>\*, Chu-Sik Park\*\*, Gab-Jin Hwang\*\* and Jong-Won Kim\*\*

\*Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea

### ABSTRACT

MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(M=Ni and Cu) mixed metal oxides were prepared using sol-gel method in order to investigate the applicability to the 2-step thermo-chemical water splitting process and their redox behaviors were studied by temperature programmed reaction(TPR) from room temperature to 900°C under 5% H<sub>2</sub>/Ar for the reduction and H<sub>2</sub>O/Ar for the oxidation, respectively. From the results, peaks of the reduction and the oxidation on temperature were shifted with the change of crystalline phases due to the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. The intensities of the peaks were also increased with the increase of contents of NiO or CuO that could be considered as active species. In addition, based on the observation of SEM images before and after the redox test, it seemed that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> added prevented high temperature sintering of active metal components such as Ni (or Cu) on the surface and played a role of dispersing the active species homogeneously in solid solution of mixed oxides.

**주요기술용어** : H<sub>2</sub> production (수소 제조), Water-splitting (물 분해), Redox reaction (산화환원 반응), Mixed metal oxides (혼합 금속 산화물)

---

<sup>†</sup> Corresponding author : yh\_kim@cnu.ac.kr

### 1. 서 론

수소 에너지는 21세기 대규모 에너지의 수요에 대처할 수 있고 청정하며 지속가능한 에너지의 하나로서 크게 주목되고 있다. 또한 수소 제조 기술들 중에 금속 산화물의 산화-환원을 이용한 2 단계 열화학적 물 분해 수소 제조 기술은 다른 기술과 비교하여 많은 장점이 있기 때문에 최근에 큰 관심이 집중되고 있다. 이와 관련된 연구는 주로  $M_3O_4/MO$ ( $M=Fe, Mn$  및  $Co$ ) 금속 산화물 같은 산화-환원 쌍을 이용한 기술과 혼합 금속 산화물인  $M_xFe_{3-x}O_4$ ( $M=Mn, Co, Ni$  및  $Cu$ )를 이용하는 기술들이 연구되어 오고 있으며, 실용화를 위해 아직도 해결해야 될 많은 문제점들이 남아 있다<sup>1-6)</sup>.

2 단계 열화학 사이클의 실용화를 위하여 핵심적으로 개발되어야 하는 금속 산화물은 다음과 같은 특성을 필요로 한다. 첫째로 고온에서(2000℃ 이상) 금속 산화물의 열적 환원이 이루어질 경우 활성 종들의 상당량이 기화(vaporization)되며, 이로 인해 대규모 생산을 위한 장치 설계 및 설치의 복잡성을 초래하게 된다. 따라서 1000℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 열적 환원이 이루어질 수 있는 활성 종을 선별할 필요성이 있다. 두 번째는 고온에서의 환원-산화 사이클 반응에서 활성 종들 사이의 열적 소결(sintering)에 따른 심각한 활성 저하(deactivation)의 문제가 존재한다<sup>7-9)</sup>. 이를 해결하기 위한 한 방법으로서 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 갖는  $Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, CeO_2, YSZ$  등과 같은 금속 산화물들과 활성 금속 산화물과의 균일한 혼합을 제시할 수 있을 것이다. 그러나 다 성분계 금속 산화물들의 경우 각 성분들 사이의 복잡한 상호 작용이 공존할 뿐만 아니라 다양한 결정면들이 존재한다. 또한 이로 인해 산화-환원 특성이 매우 복잡하여 효과적인 연구가 이루어지지 어려운 단점이 있다. 최근에 Kodama 등은  $ZrO_2$  에 지지된  $M_xFe_{3-x}O_4$ ( $M=Mn$  및  $Co$ )를 이용한 2 단계 열화학적 물 분해 수소 제조에 대한 연구결과를 보고 한 바 있다<sup>10)</sup>. 그러나 아직까지 2 단계 열화학적 수소 제조 사이클의 반복 수행에 따른 열적 및 기계적 내구성 확보를

위한 연구가 요구되는 실정이다.

본 연구는 2 단계 열화적 물 분해 수소 제조시 활성 종으로 고려되는 성분과 지지체 성분들을 졸-겔 법에 의해 혼합하여 혼합 금속 산화물들을 제조하고자 하였다. 이때 활성 종을 위한 성분으로는  $NiO$  또는  $CuO$  산화물을 사용하였고 지지체로는  $Al_2O_3-ZrO_2$  산화물들을 사용하였다. 제조된  $MO/Al_2O_3-ZrO_2$ ( $M=Ni$  및  $Cu$ ) 혼합 금속 산화물들은 TPR(temperature programmed reaction) 기법을 이용하여  $H_2$  환원 및  $H_2O$  산화 반응 특성을 관찰하였으며, 물성 분석 결과와 연결하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 혼합 금속 산화물의 제조

#### 2.1.1. 재료 및 시약

본 실험에서는 균일한 혼합 금속 산화물의 제조를 위하여 졸-겔 법을 사용하였다. 지지체로 사용된  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 의 경우, 출발 물질로서 각각 aluminum isopropoxide(99%, Jusei)와 zirconium isopropoxide(98%, Aldrich)를 사용하였다. 활성 종으로 고려되는  $NiO$  및  $CuO$ 의 출발 물질로는 nickel nitrate hexahydrate(97%, Junsei) 및 copper nitrate trihydrate(99%, Junsei)를 각각 사용하였다. 그리고 각 성분들의 균일한 혼합을 위하여 98% 이상의 시판용 특급 시약인 2-propanol을 용매로 사용하였다. 졸-겔 반응을 위한 촉매로서 28% 암모니아수를 사용하였다. 가수분해 및 세척에 사용된 물은 2차 정제 처리된 탈 이온수를 사용하였다.

#### 2.1.2. 제조 방법

본 실험에서의 혼합 금속 산화물의 제조방법을 설명하면 다음과 같다. 반응기에 aluminum isopropoxide 와 2-propanol 을 1:20의 몰 비율로 혼합하여 80℃ 온도에서 1시간 동안의 용해과정을 거친다. 그 다음 dropping funnel을 통하여 미

리 준비된 zirconium isoproxide 의 2-propanol 용액을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>=1의 계산된 몰 비로 천천히 주입하고 기계식 교반기에 의해 30분 동안 혼합하였다. 이에 더하여 nickel nitrate hexahydrate (또는 copper nitrate trihydrate)를 2-propanol에 용해시킨 용액의 계산된 양을 반응기로 천천히 투입한 다음 1 시간 동안 혼합하였다. 이 혼합 용액으로 졸-겔 반응의 촉매로서 암모니아수 (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O=0.03)를 첨가한 탈 이온수를 Al:H<sub>2</sub>O = 1:110이 되도록 dropping funnel을 통해 천천히 투입하며 반응을 시작하였다. 이 후 500rpm의 교반 속도와 80℃의 반응 온도에서 3시간 동안 반응시켰다. 탈 이온수를 투입한 이후 가수분해 반응이 격렬히 진행되어 유색의 침전물이 생성되었으며, 생성된 침전물은 12 시간 동안 숙성과정을 거쳤다. 생성된 침전물은 감압 여과 장치에 의해 용매와 분리된 다음 탈 이온수에 의하여 반복 세척되었다. 세척된 침전물은 상압건조기에서 110℃로 24 시간 동안 건조되었고 공기분위기하에서 10℃/min의 승온율로 900℃의 온도에서 3 시간 동안 열처리 과정을 거쳐 균일한 MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M=Ni 및 Cu) 혼합 금속 산화물을 제조하였다.

## 2.2. TPR 실험

제조된 혼합 금속 산화물의 산화-환원 특성을 알아보기 위한 실험장치로는 고정층 연속 흐름식 반응기를 이용하였으며, 환원기체로는 Ar에 희석된 5% H<sub>2</sub>를 사용하였고 산화기체로는 Ar을 운반기체로 한 수증기를 사용하여 TPR 실험을 수행하여 보았다.

Fig. 1에는 실험에 사용된 장치의 모식도를 나타내었다. 실험 과정을 간략히 설명하면 6 mm의 석영관을 반응기로 사용하였으며 반응기 중앙에 석영 필터를 장착하여 시료를 고정하였다. 실험에 사용된 기체의 유량은 유량조절장치(mass flow controller)를 통하여 정량적으로 조절되었고 reference 기체로는 Ar(99.999%)을 사용하였다. 시료의 양은 30 mg으로 하였고 각 기체의 유속은

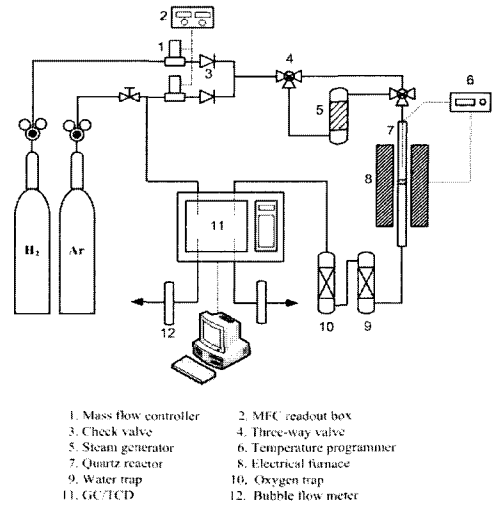


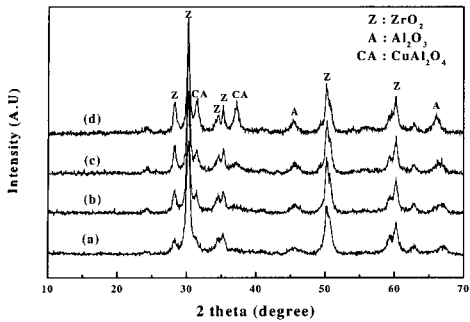
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPR/TPO

35 ml/min로서 일정하게 유지하였으며, 승온 속도는 5℃/min로 하여 900℃까지 선형적 가열되었다. 실험은 우선 H<sub>2</sub>/Ar 기체에 의한 환원 반응을 먼저 수행한 후 Ar을 흘려준 상태에서 상온까지 냉각되며 다시 동일 조건하에서 수증기에 의한 산화반응이 진행되도록 하였다. 각 산화-환원 단계에서의 수소 농도 변화는 열전도도 검출기에 의해 실시간으로 수집되었다.

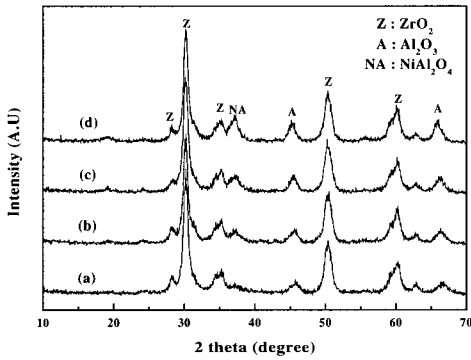
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 혼합 금속 산화물의 물성 분석

NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 및 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 혼합 금속 산화물 시료들의 NiO 및 CuO 함량에 따르는 X-선 회절 패턴 변화를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2의 (A)에서 보는 바와 같이 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 경우 CuO 함량이 증가함에 따라 2θ = 31.3 및 37.1에서의 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 회절 피크가 증가함을 관찰되었다. 또한 Fig. 2의 (B)에서 보는 바와 같이 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 경우 NiO 함량의 증가에 따라 2θ = 37.1에서의 회절 피크가 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 NiO 보다 안정한 결정 형



(A) CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

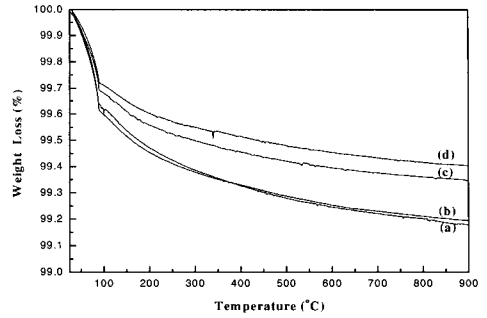


(B) NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

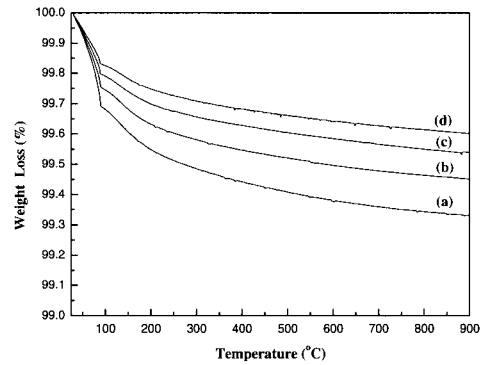
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CuO and NiO content of prepared mixed oxides;(a)3wt% (b)7wt% (c)10wt% (d)15wt% CuO and NiO.

태인 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 회절 피크이며 NiO의 함량이 증가함에 따라 형성된 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 량이 증가한다는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 및 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 NiO 및 CuO 함량에 따르는 시료들의 열중량 분석결과를 나타낸 것이다. 각 시료들은 이미 900°C에서 하소된 상태이며, 분석은 10°C/min의 승온 속도로 질소 분위기하에서 상온에서부터 900°C까지 수행되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 100°C부근에서의 1차 중량 감소가 보이는데 이것은 흡착 수분들의 탈수에 기인한 것으로 사료된다. 그리고 그 이상의 온도에서는 각 시료들



(A) CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>



(B) NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Fig. 3. The variations of TGA curves with CuO and NiO content of prepared mixed oxides ; (a) 3wt% (b)7wt% (c)10wt% (d)15wt% CuO and NiO.

이 모두 비슷한 2차 중량 감소 경향을 보였으며 NiO 및 CuO 함량(<15wt%)이 높을수록 최종 잔여 중량이 높음을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 2의 X-선 회절 분석 결과에서 고찰한 바와 같이 NiO 및 CuO 함량이 높을수록 보다 안정한 형태의 결정이 형성 되고 이로 인해 열적 안정성이 향상된 것으로 판단된다.

### 3.2. Ni 및 Cu 금속 산화물의 열역학적 고찰

Fig. 4와 5에는 Ni 및 Cu 금속 산화물의 열적

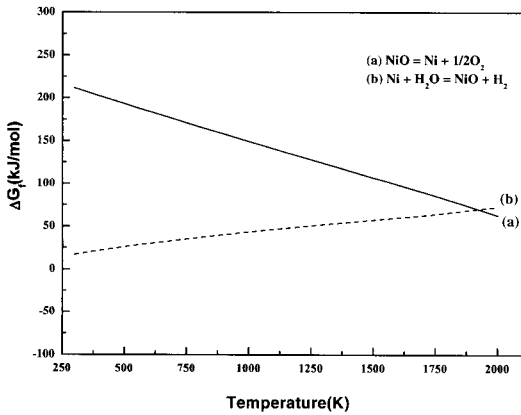


Fig. 4. The variations of Gibbs free energies for thermal reduction and water decomposition of nickel oxide as a function of temperature.

환원 및 물 분해 반응의 온도변화에 따른 Gibbs 자유에너지 변화에 대한 계산 결과를 각각 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 NiO(II)에서 Ni로의 열적 환원은 열역학적으로 매우 어려우며 약 2800K 이상에서 가능함을 알 수 있다. 그러나 NiO는 부정비 화합물로서 과량의 산소 분위기하에서 NiO<sub>1+x</sub>를 형성하기 쉬우며 NiO<sub>1+x</sub> ↔ NiO ↔ NiO<sub>1-x</sub> 상태를 거치면서 낮은 온도에서의 산화-환원 단계를 거칠 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>11-12)</sup>.

한편, Fig. 5에서 보는 바와 같이 Cu 금속 산화물의 경우 Cu<sub>2</sub>O → Cu로의 열적 환원은 약 2850 K 이상에서 가능하나 CuO → Cu 및 CuO → Cu<sub>2</sub>O의 열적환원은 비교적 낮은 온도인 약 1800 K와 1400 K 이상에서 가능함을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 4 및 5에서 보는 바와 같이 물에 의한 산화 반응은 Ni 과 Cu의 경우 모두 열역학적으로 매우 어려운 반응인 것으로 나타났다.

### 3.3. TPR 실험에 의한 산화-환원특성

Fig. 6 와 7 은 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 NiO 함량에 따르는 수소 환원 및 H<sub>2</sub>O에 의한 산화 반응 결과를 각각 나타낸 것이다.

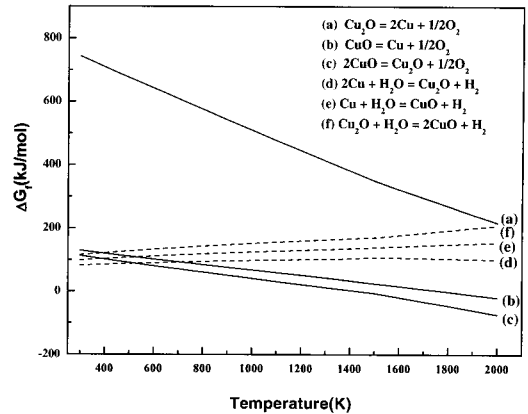


Fig. 5. The variations of Gibbs free energies for thermal reduction and water decomposition of copper oxide as a function of temperature.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 순수 NiO의 환원 피크는 약 350°C 및 600°C 부근에서의 환원피크를 나타낸다. 이것은 앞서 3.2 절에서 설명한 바와 같이 NiO<sub>1+x</sub> ↔ NiO ↔ NiO<sub>1-x</sub> 과정에 기인한 것으로 사료된다. 반면, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 환원 피크는 400-600°C

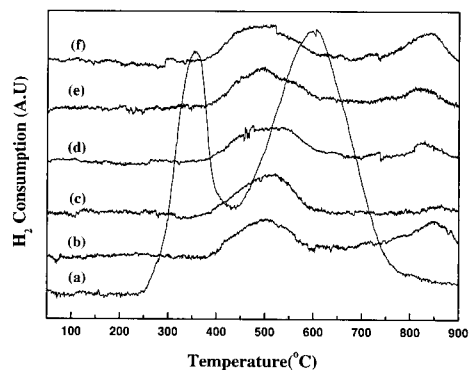


Fig. 6. Temperature programmed H<sub>2</sub> reduction profiles with NiO content of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides ; (a)NiO (b)NiO (15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)NiO 3 wt% (d)NiO 7 wt% (e)NiO 10 wt% (f)NiO 15 wt%(heating rate = 5°C/min, sample weight = 30 mg, gas flow rate = 35 ml/min, reducing gas = 5% H<sub>2</sub>/Ar, reference gas=Ar).

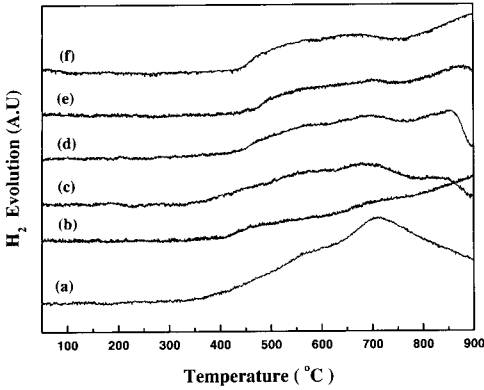


Fig. 7. Temperature programmed H<sub>2</sub>O oxidation profiles with NiO content of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides ; (a) NiO (b)NiO (15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)NiO 3 wt% (d)NiO 7 wt% (e)NiO 10 wt% (f)NiO 15 wt%(heating rate = 5°C/min, sample weight = 30 mg, gas flow rate = 35 ml/min, oxidation gas = H<sub>2</sub>O/Ar, reference gas = Ar).

에서의 피크와 800-860°C에서의 피크로 구성된다. 이는 Fig. 2의 X-선 회절 분석 결과와 순수 NiO의 환원피크의 특성을 고려할 때 전자는 NiO의 환원피크이며 후자는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 생성된 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원피크일 것으로 판단된다. 그리고 NiO 함량이 증가함에 따라 피크의 세기는 증가하며 환원피크 위치가 약간씩 고온 영역으로 이동함을 알 수 있었다.

한편, 산화기체로 H<sub>2</sub>O/Ar를 사용하여 얻은 Fig. 7에서의 결과는 450-750°C범위의 넓은 영역의 피크와 800°C이상에서의 피크가 관찰되는데, Fig. 6의 결과를 토대로 고찰할 때 전자의 피크는 NiO의 산화피크이고 후자는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화 피크인 것으로 고려된다. 특히 NiO 함량이 높을수록 환원시의 경우와 마찬가지로 산화 피크의 위치가 고온 영역으로 이동하는 현상을 관찰할 수 있을 뿐만 아니라 900°C이상에서도 물 분해에 의한 산화반응이 계속되고 있음을 관찰할 수 있는데, 이것은 생성된 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 함량의 증가에 기인한 결과로 사료된다.

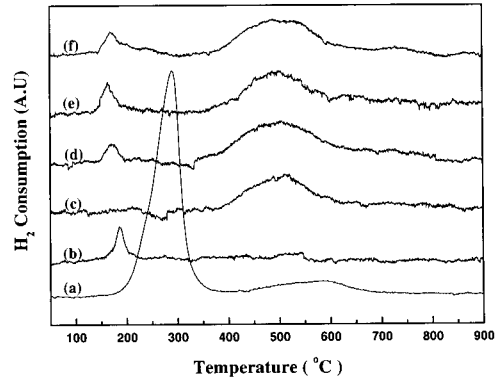


Fig. 8. Temperature programmed H<sub>2</sub> reduction profiles with CuO content of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides ; (a)CuO (b)CuO (15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)CuO 3 wt% (d)CuO 7 wt% (e)CuO 10 wt% (f)CuO 15 wt%(heating rate = 5°C/min, sample weight = 30 mg, gas flow rate = 35 ml/min, reducing gas = 5% H<sub>2</sub>/Ar, reference gas = Ar).

또한 Fig. 7의 순수 (a) NiO, (b) NiO(15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 (f) NiO(15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료들의 산화 피크를 비교해 볼 때 피크형태상의 차이를 관찰할 수 있다. 이는 첨가된 ZrO<sub>2</sub>가 단순히 지지체로서의 역할만을 수행하는 것이 아니라 물에 의한 산화 반응에 관여하고 있다는 것을 의미한다.

Fig. 8와 Fig. 9에는 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 CuO 함량에 따르는 수소 환원 및 H<sub>2</sub>O에 의한 산화 반응 결과를 각각 나타냈다.

Fig. 8의 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료의 수소에 의한 환원 반응 결과에서 보는 바와 같이 일반적으로 순수한 CuO의 TPR 결과에서는 CuO→Cu<sub>2</sub>O의 환원과정에 의해 250-350°C 부근에서의 1 단계로 이루어진 피크가 관찰되었다<sup>11)</sup>. 반면 (b) CuO(15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>시료의 경우는 이보다 좀 낮은 온도 영역인 150-200°C에서의 피크가 관찰되었다. 또한 주목할 만한 점은 ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 (c)-(f)시료의 경우 CuO 함량이 가장 작은 (c)의 경우를 제외하고는 150-200°C에서의 피크와 350-600°C에서의 넓은 피크로 구성되는 2 단계의

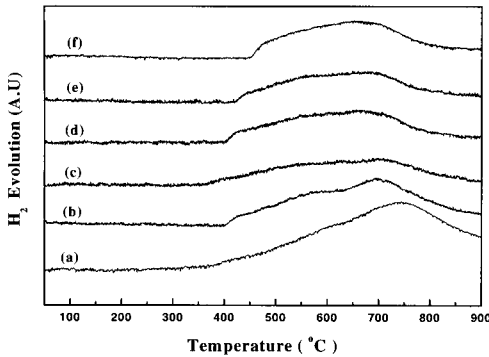


Fig. 9. Temperature programmed H<sub>2</sub>O oxidation profiles with CuO content of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides ; (a)CuO (b)CuO (15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)CuO 3 wt% (d)CuO 7 wt% (e)CuO 10 wt% and (f)CuO 15wt%(heating rate=5 °C/min, sample weight = 30mg, gas flow rate = 35ml/min, oxidation gas = H<sub>2</sub>O/Ar, reference gas = Ar).

환원피크가 관찰되었다. 상기의 결과들은 활성종인 CuO 의 지지체 표면에서의 존재 상태에 기인된 것으로 보인다. 즉, 줄-겔 법에 의해 제조된 CuO 산화물은 지지체로 사용된 산화물들의 표면에서 monomeric, polymeric 및 bulk 의 3가지 형태로 존재할 수 있으며 그 존재 상태에 따라 환원 온도의 변화가 생기는 것으로 알려져 있다<sup>13-14)</sup>.

한편 산화기체로 H<sub>2</sub>O/Ar 를 사용하여 얻은 Fig. 9의 H<sub>2</sub>O에 의한 산화 반응 결과에서 보는 바와 같이 모든 시료들이 약 400-800°C에 이르는 넓은 산화피크를 보이며 ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 (c)-(f)에서 CuO 함량이 높을수록 산화피크가 고온 영역으로 조금씩 이동하며 피크세기는 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 9 에서 (a) CuO, CuO(15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 (f) CuO(15wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 시료들의 산화피크를 비교해 보면 형태상의 차이를 보이는데, 이는 Fig. 7의 NiO 의 경우와 같이 지지체로서 첨가된 ZrO<sub>2</sub>가 산화반응에 관여하기 때문일 것으로 사료된다. 따라서 상기의 결과를 종합해 볼 때 지지체로서 첨가된 ZrO<sub>2</sub>는 고온에서의 열적 안정성을 가지는 지지체로서의 역할 뿐만 아니라 NiO 및 CuO의 물에 의한 산화

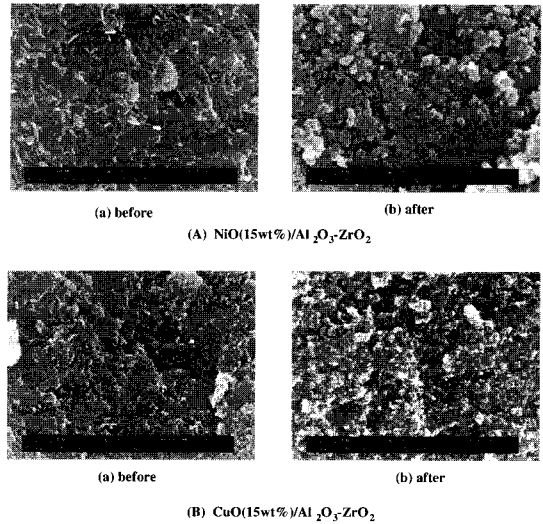


Fig. 10. Scanning electron micrographs of MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M=Ni and Cu) mixed oxide powders before and after redox test.

반응에 관여하는 것으로 판단되는데, 향후 정확한 반응 메커니즘의 규명을 위하여 보다 자세한 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

Fig. 10에는 상기의 환원-산화 반응 후의 시료들의 표면 변화를 시차 주사 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타냈다. 순수한 NiO 및 CuO 산화물의 경우 잘 알려진 바와 같이 900°C의 반응에 의해 소결되어 멍치는 현상이 육안으로도 확인되었다. 반면, 본 연구에서 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>를 지지체로 사용한 혼합 산화물들은 멍침 현상이 관찰되지 않았으며 Fig. 10의 주사 전자 현미경 사진 결과에서 보는 바와 같이 반응 전후의 소결 현상은 크게 관찰되지 않았다. 이 결과로서 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 산화물이 활성종인 NiO 및 CuO의 고온 소결을 방지하는데 큰 역할을 하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구는 NiO 및 CuO의 함량을 변화시키며 MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(M=Ni 및 Cu) 혼합 금속 산화물들을 제조하였으며 제조된 산화물들의 물성과

TPR 기법을 이용하여 환원-산화(각각 5% H<sub>2</sub>/Ar 과 H<sub>2</sub>O/Ar)반응 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) X-선 회절 분석 결과 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 의 경우 NiO의 함량이 높은 수록 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성량이 증가하였으며, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 경우 CuO의 함량이 높은 수록 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성량이 증가함을 알 수 있었다.
- 2) 열 중량 분석 결과 제조된 MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M=Ni 및 Cu) 혼합 금속 산화물들은 NiO 및 CuO 함량이 높을수록(<15wt%) 최종 잔여 중량이 증가하는 것으로 나타났는데, 이것은 열적으로 안정한 결정이 형성되었기 때문인 것으로 판단되었다.
- 3) TPR 기법을 통한 H<sub>2</sub> 환원 및 H<sub>2</sub>O 산화 반응 결과, NiO 및 CuO 함량에 따른 환원-산화 피크는 NiO 및 CuO의 결정 상태 및 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 성분의 유무에 따라 변화하는 것으로 나타났다. 여기서 첨가된 ZrO<sub>2</sub>는 지지체로서의 역할 뿐만 아니라 환원-산화 반응에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.
- 4) 환원-산화 사이클 반응의 전과 후 전자현미경을 이용하여 표면 변화를 관찰한 결과, 고온 반응에 따른 소결 현상은 크게 관찰되지 않았다. 따라서 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 산화물이 활성 종들의 고온 소결을 억제하는데 큰 역할을 하는 것으로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발 프론티어 사업의 일환으로 수행된 연구결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) T. Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperature, Solar Energy, Vol. 19, 1977,

pp. 467-475.

- 2) A. Weidenkaff , A. Reller , A. Wokaun and A. Steinfeld, "Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle", Thermochem. Acta, Vol. 359, 2000, pp. 69-75.
- 3) K. Ehrensberger , A. Frei , P. Kuhn , H. Oswald and P. Hug, "Comparative experimental investigations of the water splitting reaction with iron oxide Fe1-yO and iron manganese oxides (Fe1-xMnx)1-yO", Solid State Ionics, Vol. 78, 1995, pp. 151-160.
- 4) C. S. Park, I. T. Seo, J. M. Kim, S. H. Lee and G. J. Hwang, "Study on the Hydrogen Production using the Metal Oxide(Cu-Ferrite)", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 201-207.
- 5) T. Tamaura , A. Steinfeld , P. Kuhn and K. Ehrensberger, "Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle", Energy, Vol. 20, No. 4, 1995, pp. 325-330.
- 6) A. Steinfeld , S. Sanders and R. Ralumbo, "Design aspects of solar thermochemical engineering-a case study, two-step water splitting cycle using the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO redox system. Solar Energy, Vol. 65, No. 1, 1999, pp.43-53.
- 7) M. Lundberg, "Model calculations on some feasible two-step water splitting processes. Int. J. Hydrogen Energy, Vol.18(5), 1993, pp. 369-376.
- 8) E. Bilgen , M. Ducarroi , M. Foex, F. Sibieude and F. Trombe, "Use of solar energy for direct and two-step water decomposition cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 2, 1977, pp. 251-257.



- 9) R. Palumbo , J. Lede , O. Boutin, E. Ricart , A. Steinfeld , S. Moller, A. Weidenkaff , E. Fletcher, J. Bielicki, "The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process. I. The scientific framework for the process. Chem. Eng. Sci., Vol. 53, No. 14, 1998, pp. 2503-2517.
- 10) T. Kodama, "High temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels", Progress in Energy and Combustion Science, Vol 29, 2003, pp. 567-597.
- 11) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, "New Solid Acids and Bases-Their Catalytic Properties", Elsevier, Yokyo, 1989
- 12) Y. H. Kim, "Redox property of metal oxides and their behavior in catalytic oxidation", Seoul national university, 1992, pp. 73-76.
- 13) M. Del Arco, A. Caballero, P. Malet and V. Rives, "Effect of consecutive and alternative oxidation and reduction treatments on the interaction between titania (anatase and rutile) and copper.", J. Catal., 113, 1988, pp. 120-128.
- 14) H. W Chen, J. M. White and J. G Ekerdt, "Electronic effect of supports on copper catalysts.", J. Catal., Vol. 99, 1986, pp. 293-303