

백금담지 활성탄소 촉매의 요오드화수소 분해 특성 연구

박정은*, 김정민*, 강경수**, 김창희**, 김영호*, 박주식**†, 배기광**

*충남대학교 대학원, **한국에너지기술연구원 열화학수소연구단

A Study on the HI Decomposition by Carbon-Supported Platinum Catalyst

J.-E. Park*, J.-M. Kim*, K.-S. Kang**, C.-H. Kim**, Y.-H. Kim*, C.-S. Park**†, K.-K. Bae**

*Department of Chemical Engineering and Chemistry,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The present work explores the effect of carbon-supported platinum catalyst on the HI decomposition using gas adsorption analyzer, thermogravimetry, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, and gas chromatography. For this purpose, three types of activated carbon (C), Pt/C-1 wt.%, and Pt/C-5 wt.% were prepared. The HI gas conversion is crucially influenced by the amount of Pt on the carbon support. The more the amount of Pt was, the higher results in the HI gas conversion. For three types of catalysts, HI conversion increased with increasing the decomposition temperature but with decreasing the space velocity. The increase of HI conversion with temperature was more pronounced in activated carbon than that in Pt/C. From EDX result, it was found that the activated carbon comprised higher amount of iodine than the Pt/C after the decomposition reaction. This implies that the HI conversion is closely related to the amount of Iodine.

KEY WORDS : HI(요오드화수소), decomposition(분해), conversion(전환), activated carbon (활성탄소), Pt/C(백금담지탄소)

1. 서론

최근 환경보존, 에너지사용 그리고 경제발전에 관한 트라이레마가 논의되면서, 청정에너지인 수

소의 필요성이 한층 더 강하게 대두되고, 이에 따라 수소의 환경 친화적인 생산 방법이 갈구되면서 등장한 것이 원자력 수소이다.

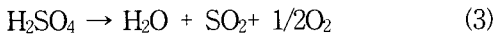
1960년대 Funk¹⁾에 의해 최초로 제안된 열화학 적 수소 제조방법은 새로운 에너지담체인 수소를 생산하는 기술의 하나로 원자력에서 생기는 열에

† Corresponding author : cspark@kier.re.kr

너지 혹은 태양 집광에 의한 고온 열에너지를 이용한다. 특히 원자력 중에서 고온의 열을 가장 손쉽게 얻을 수 있는 방법인 원자력 고온가스로 (High Temperature Gas-cooled Reactor : HTGR)의 냉각제인 He 가스의 약 1273 K의 열을 이용한 물 분해 수소 생산 시스템 중 열화학적 수소제조 IS 공정이 주목받고 있다²⁻⁶⁾.

IS 공정은 General Atomic (GA)에 의해 제안되었고, 현재 Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)에서 더욱더 많은 연구가 진행되었으며, 그 실증실험 및 폐 사이클 실험을 시연한 바 있다⁷⁾.

IS 공정은 아래와와 같은 3단계 화학반응식으로 구성되었다.



반응식 (1)은 SO₂가스를 흡수하는 발열반응으로 293~373 K에서 자연적으로 진행되는 분해 반응이며, 반응식 (2)은 요오드화수소 (HI) 분해반응으로 573~773 K에서 흡열반응으로 진행된다. 반응식 (3)은 황산 분해반응으로 약 1023 K에서 흡열반응으로 진행된다¹⁻⁴⁾.

3단계의 반응 중 HI 분해반응은 IS 공정에서 뿐만 아니라 다른 열화학적 물 분해 공정인 Mg-I^{8,9)}, Ca-I¹⁰⁾ 공정에서도 중요한 분해반응이다. 전체공정의 공정 재료적 관점과 열효율 측면에서 700 K 이하의 분해온도가 요구되어지나, 700 K이하의 온도에서는 반응속도가 매우 느리게 진행된다⁸⁾.

그러므로 반응속도를 증가하기위해 촉매사용이 요구되어진다. Mg-I 공정에서 Y. Shindo 등⁸⁾ 이 HI 분해반응을 위하여 Pt/ γ -alumina를 사용하였다. 또한 Y. Oosawa 등⁹⁾은 활성탄소 (C)와 활성탄소에 백금을 1 wt.% 담지 한 Pt/C를 사용하여 HI 분해연구를 하였다. 하지만 이때 사용된 HI 가스는 HI 용액을 증발하여 사용하였다. 일반적으로 HI는 물과 1:5의 공비조성을 갖는다. 따라서 HI 용

액을 증발하여 사용할시 순수 HI 가스만의 분해를 고려할 수 없고 물의 영향이 수반될 수 있다.

본 연구에서는 순수 HI 분해반응에 대한 촉매의 영향을 파악하기 위하여 순수 HI 가스를 사용하였으며, 분해 촉매로는 활성탄소와 백금의 함량을 다르게 담지 한 Pt/C를 사용하였다. 촉매를 이용한 HI 분해반응은 촉매종류, 분해온도, 그리고 공간속도변화에 따른 영향을 살펴보았다.

HI 분해 연구 시 발생하는 수소 분석을 위하여 gas chromatography를 이용하였으며, HI 분해실험 전후 촉매의 특성은 thermogravimetry, gas adsorption analyzer, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, 그리고 EDX를 이용하여 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조

촉매는 활성탄소 (Darco KB-B: 100 mesh, Aldrich)와 염화백금산 (H₂PtCl₆ · 6H₂O, Osaka)을 D. I. water에 용해하여 회전진공증발기 (R-210, BÜCHI)를 사용 담지 하였다. 담지조건은 333 K의 온도에서 90 rpm으로 1 h 교반하였다. 담지된 촉매는 12 h 동안 373 K로 오븐에서 건조시킨 후 수소 환원하였다. 환원 조건은 573 K까지 10 K/min으로 승온한 후 3 h 동안 유지시키면서 수소 환원을 진행하였으며 상온까지 온도를 낮추어 HI 분해 실험에 사용하였다^{11,12)}. 사용된 수소는 5 vol.% (Ar balance)이며 공급 속도는 20 mlmin⁻¹로 유지하였다.

본 연구에서는 상용 활성탄소와 각각 백금 1 wt.%와 5 wt.%가 담지된 Pt/C-1 wt.%와 Pt/C-5 wt.% 촉매를 제조하여 사용하였다.

2.2 HI 분해 장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 HI 분해 실험 장치의 도식화된 그림이다.

HI 분해실험에 사용된 반응기는 내온, 내식성이

백금담지 활성탄소 촉매의 요오드화수소 분해 특성 연구

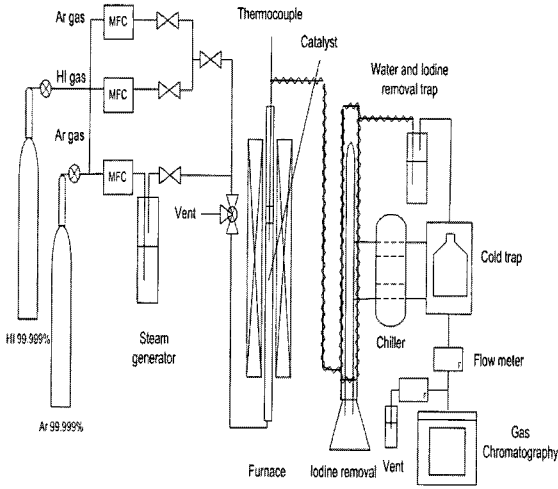


Fig. 1 Schematic diagram of HI decomposition test apparatus

뛰어난 석영과 Pyrex로 제작하여 사용하였다. 촉매는 분해 반응기(I. D.:5.7 mm, L:250 mm)의 중심에 석영울로 고정하여 충전하였다. 석영울 상부에 열전대를 장착하여 반응기 내부의 온도를 측정하였다.

HI 분해 실험은 상압조건에서 분해온도와 공간속도에 따른 변화를 살펴보기 위해 유량 및 농도는 유지하면서 촉매 양을 바꾸며 실험을 진행하였다. 이때 공간속도는 실험에 사용된 기체를 이상기체로 가정하고 상온상압조건에서 계산된 결과이다. 실험 진행 전에 반응기에 Ar 가스를 충분히 흘려준 후 HI 가스를 공급하였다. 이때 HI 가스와 Ar 가스는 각각 8.2 와 30 mlmin⁻¹의 유속을 유지하며 일정한 농도로 혼합하여 공급하였다.

분해 장치를 거쳐 나온 순수한 수소를 제외한 요오드 및 미분해 된 HI 가스를 제거하기 위해 -273 K를 유지하는 콘덴서와 KOH를 이용한 bubbling trap장치를 구성하였다. 발생한 수소를 측정하기 위하여 TCD를 장착한 gas chromatography (DS6200, Donam)에 Molecular Sieve 5A column을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1 BET surface area, total pore volume, and average pore diameter of three types of activated carbon, Pt/C-1 wt.%, and Pt/C-5 wt.% catalysts

catalyst	activated carbon	Pt/C-1 wt.%	Pt/C-5 wt.%
BET surface area/ m ² g ⁻¹	1465	1353	1452
total pore volume/ cm ³ g ⁻¹	1.37	1.14	1.28
average pore diameter/ nm	3.97	3.83	3.88

3.1 촉매 제조 특성

활성탄소 (C)와 그 위에 백금을 담지 한 Pt/C-1 wt.% 와 Pt/C-5 wt.%의 BET 비표면적, 총 기공부피 그리고 평균기공크기를 질소 흡착장치 (ASAP 2020, USA)를 이용하여 구하였다. 모든 시편에 대해 측정 전 627 K에서 300 h 동안 전 처리하여 기공 내에 흡착된 수분을 모두 제거하였다. Table 1은 이의 방법으로 얻어진 세 가지 촉매들의 분석 결과이다.

Table 1에서 보는바와 같이 BET 비표면적이 세 가지 촉매에 대해 거의 같았다. 또한 총 기공부피와 평균기공크기도 세 가지 촉매에 대해 거의 동일한 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에 제조된 백금담지 촉매들은 지지체로 사용된 활성탄소와 그 구조가 거의 동일한 것을 알 수 있었다.

활성탄소에 담지 된 백금의 함량은 활성탄소를 고온에서 모두 연소시킨 후 남아 있는 백금의 무

Table 2 Thermogravimetry analysis of three types of catalysts

catalyst	Pt 담지량 (wt.%)
activated carbon	0
Pt/C-1 wt.%	0.96
Pt/C-5 wt.%	4.98

계를 측정하여 계산하였다. 이를 위하여 열중량분석기(DTG-60AH, Japan)를 사용하였고, 6.57 mg의 시료를 1273 K에서 Air 분위기로 5 h 동안 유지시킨 후 그 무게 변화량을 측정하였다(Table 2). 표에서 보는 바와 같이 전구체 투입량에 따른 계산결과와 측정된 백금함량이 일치함을 볼 수 있다.

3.2. HI 분해 특성

3.2.1. 촉매에 따른 전환율

Fig. 2는 활성탄소, Pt/C-1 wt.%, 그리고 Pt/C-5 wt.% 촉매들에 대한 HI 가스 분해 전환율을 공간속도에 대한 함수로 나타낸 그래프이다. 여기서 분해온도는 573 K으로 유지하였고 HI 가스와 Ar 가스는 각각 8.2와 30 mlmin⁻¹의 유속을 유지하였다.

그림에서 보는 바와 같이 Pt/C 촉매들이 활성탄소 촉매보다 측정된 공간속도 영역 내에서 더 높은 HI 분해 전환율 값을 보인다는 것을 알 수 있었다. 이의 결과는 액상의 HI를 사용하여 HI 전환

율을 측정한 Y. Oosawa 등⁹⁾의 결과와 유사하다.

공간속도 0.9×10⁴ s⁻¹에서 측정된 세 가지 촉매의 전환율 값을 비교해보면, 활성탄소, Pt/C-1 wt.%, 그리고 Pt/C-5 wt.%가 각각 12.4, 17.7, 그리고 22.1%로 Pt/C-5 wt.%가 가장 높은 전환율을 나타내었다. 따라서 이의 결과로부터 HI 분해 전환율은 백금촉매에 큰 영향을 받으며 백금 담지량이 증가할수록 그 전환율이 증가함을 알 수 있었다.

3.2.2. 온도에 따른 전환율

Fig. 3은 Pt/C-5 wt.% 촉매에 대한 HI 가스 분해 전환율을 온도에 대한 함수로 나타낸 그래프이다. 여기서 공간속도는 0.9×10⁴ s⁻¹로 유지하였다. 이론적 평형분해율은 깁스에너지 최소화법에 의하여 계산하였고, 이를 온도에 대하여 나타내었다.

그림에서 보듯이 HI 분해온도가 673 K이상에서는 Pt/C-1 wt.%와 Pt/C-5 wt.% 촉매가 비슷한 전환율을 나타내었다. Pt/C-5 wt.% 촉매의 경우 측정 온도구간 내에서 이론적 평형분해율 보다 약

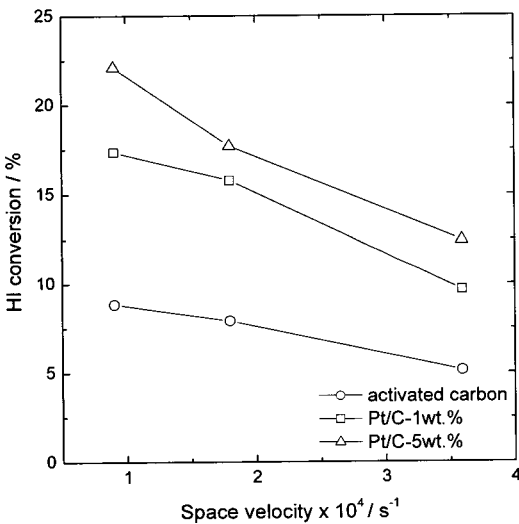


Fig. 2 Plots of HI conversion against space velocity for three types of activated carbon, Pt/C-1 wt.%, and Pt/C-5 wt.% catalysts measured at the decomposition temperature of 573 K. The HI and Ar gas flow rates were 8.2 and 30 ml min⁻¹, respectively

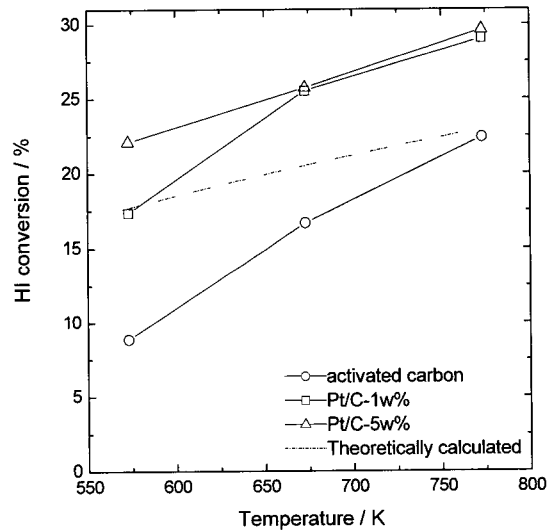


Fig. 3 Plots of HI conversion against decomposition temperature for three types of catalysts measured at the space velocity of 0.9×10⁴ s⁻¹. The HI and Ar gas flow rates were 8.2 and 30 mlmin⁻¹, respectively

5~6% 높은 값을 보였다. 하지만 활성탄소의 경우 HI 분해 전환율이 이론적 평형분해를 보다 낮았으며 온도가 증가할수록 그 값이 증가하였다.

활성탄소와 Pt/C-5 wt.%의 HI 분해 전환율의 온도에 대한 기울기를 비교해보면, 각각 13.5와 7.6으로 활성탄소의 경우 분해온도변화에 따른 HI 분해 전환율의 변화폭이 약 1.8 배 더 크게 나타났다. 이의 결과로부터 Pt/C 촉매가 HI 분해 전환율에 있어서 분해온도에 대한 영향을 활성탄소 보다 더 적게 받음을 알 수 있었다.

3.2.3. 공간속도에 따른 전환율

Fig. 4는 Pt/C-5 wt.% 촉매에 대한 HI 가스 분해 전환율을 공간속도에 대한 함수로 나타낸 그래프이다. 여기서 분해온도는 573~773 K 으로 설정하였다.

Pt/C-5 wt.% 촉매의 경우 분해온도 673K 이하에서는 HI 분해 전환율이 공간속도가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 하지만 773 K에서는 공간속도 증가에 따른 전환율의 변화가 미미하였다.

따라서 이의 결과로부터 Pt/C-5 wt.% 촉매의

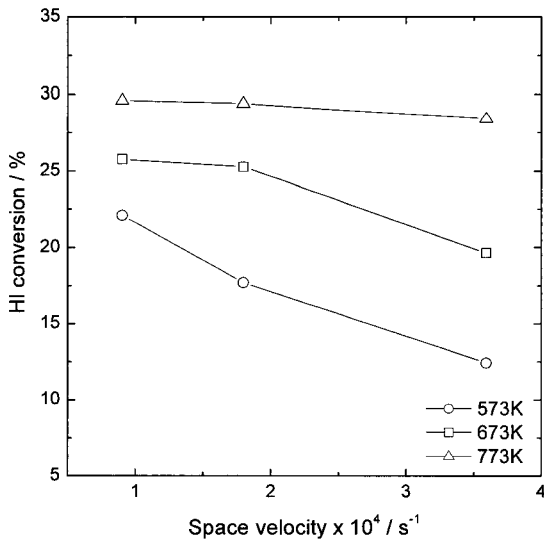


Fig. 4 Plots of HI conversion against space velocity for Pt/C-5 wt.% catalyst. The HI and Ar gas flow rates were 8.2 and 30 mlmin⁻¹, respectively

경우 분해온도 773 K 이상에서는 HI 분해 전환율이 공간속도 0.9~3.6×10⁴ s⁻¹의 범위 내에서는 큰 영향을 안 받는다는 결론을 얻었다.

3.3. HI 분해실험 후 촉매특성변화

3.3.1. XRD 분석결과

Fig. 5는 Pt/C-5 wt.% 촉매의 HI 분해실험 전과 8 h동안 반응후의 X-선 회절분석(D8 advance, Bruker) 결과이다. X-선은 Cu-Kα 파를 사용하여 회절 범위 2θ=10~80°로 측정하였다. 위 분석결과상의 특성 피크들은 JCPDS 카드상의 백금의 위치는 2θ(Miller index)값이 39.797° (1 1 1), 46.284° (2 0 0), 67.532° (2 2 0) 면들에 해당한다.

반응 전과 후의 주 피크 (1 1 1)에 대한 FWHM (full width half maximum) 값을 보면 반응 후에 FWHM 값이 감소하고 상대강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 Scherrer의 관계식을 사용하여 백금의 입자크기를 계산하였다. 그 결과 실험 전 입자크기는 24.2 nm이었고, 실험 후 71.6 nm로 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

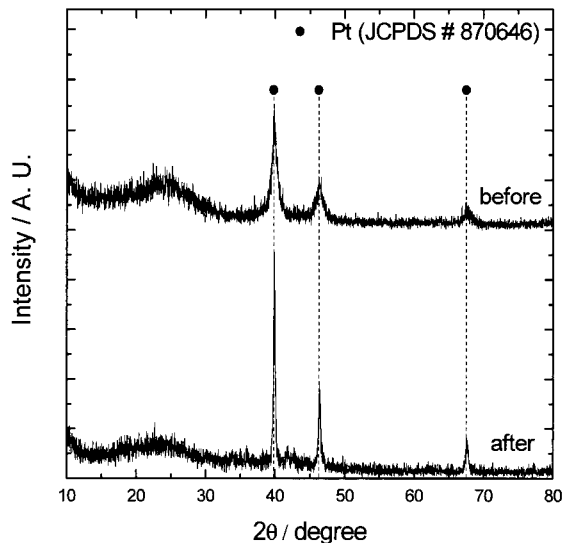


Fig. 5 XRD patterns of Pt/C-5 wt.% catalyst measured before and after HI decomposition reaction for 8 h. The HI and Ar gas flow rates were 8.2 and 30 mlmin⁻¹, respectively

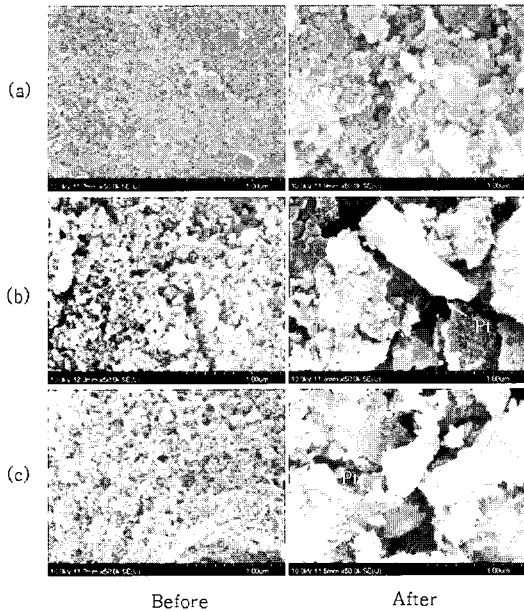


Fig. 6 SEM images of three types of (a) activated carbon, (b) Pt/C-1 wt.%, and (c) Pt/C-5 wt.% catalysts observed before and after HI decomposition reaction. The HI and Ar gas flow rates were 8.2 and 30 mlmin⁻¹, respectively

3.3.2. SEM & EDX 분석결과

Fig. 6은 활성탄소, Pt/C-1 wt.%, 그리고 Pt/C-5 wt.% 촉매들의 HI 분해반응 전후 표면 구조 SEM (s-4700, Hitachi) 사진이다.

SEM 분석결과 HI 분해반응 전 촉매의 표면 구조는 Pt/C 촉매들과 활성탄소 촉매가 모두 비슷한 표면 구조를 가진다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 3.1절의 가스흡착법으로 확인된 기공구조 결과를 함께 고려 시 세 가지 촉매 모두 반응 전 표면 및 기공구조가 동일하다는 것을 알 수 있었다.

하지만 8 h 동안의 HI 분해반응 후에는 활성탄소의 표면이 반응 전에 비해 거칠어졌고 이미 XRD 결과에서 확인된 것처럼 Pt/C 촉매에서의 백금 입자가 크게 성장한 것을 알 수 있었다.

일반적으로 화학반응은 반응물이 소모되어 생성물이 얻어지는 과정이므로, 반응속도는 반응물이 없어지는 속도나 생성물이 생성되는 속도로 나타낼 수 있다. 화학반응에서 반응속도는 각 성분의 몰수를 기준으로 나타낸다. 즉, 반응의 속도는 반

Table 3 The amounts of Pt and iodine on the surfaces of activated carbon, Pt/C-1 wt.%, and Pt/C-5 wt.% catalysts, which is obtained by EDX

catalyst	Pt (wt.%)	Iodine (wt.%)
activated carbon	0	8.72
Pt/C-1 wt.%	2.78	4.22
Pt/C-5 wt.%	8.55	4.31

응물이나 생성물의 몰수가 시간에 따라 달라지는 정도는 나타내는데 생성물의 몰수가 감소하면 반응이 빠르게 일어나게 된다. 따라서 생성물인 요오드와 수소가 분해반응 후 반응기내에서 빠르게 제거되어야만 반응속도가 증가된다. Y. Shindo 등⁸⁾에 의하면 촉매에 의한 HI 분해반응 시 생성물인 요오드 양의 증가는 반응속도를 감소시킨다는 것을 보고하였다.

본 연구에서는 세 가지 다른 종류의 촉매에 대한 HI 분해반응과 분해 생성물인 요오드의 양과의 관계를 확인하기 위하여 HI 분해반응 후의 촉매 표면의 요오드 양을 EDX를 통하여 분석하였고 이를 Table 3에 나타내었다.

분해된 가스 상의 요오드가 다시 촉매에 흡착되는 것을 방지하기 위하여 모든 시편에 대해 HI 분해 실험 후 반응온도를 유지하면서 Ar을 30 mlmin⁻¹로 1 h 동안 흘린 후 상온으로 냉각하였다.

EDX 분석결과 활성탄소에서 가장 많은 요오드가 검출되었다. Y. Oosawa 등⁹⁾의 연구결과에 의하면 HI 분해에 필요한 활성화 에너지는 요오드와 활성탄소의 결합에너지에 의존이 매우 큰 것으로 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서 실험 후 촉매에 대한 EDX 분석에서 나타난 요오드의 잔류 량과 HI 전환율로 추론해 볼 때 활성탄소에 대한 요오드 흡착력이 Pt/C보다 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 즉, 백금 촉매가 활성탄소와 요오드의 흡착에너지를 감쇠시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄소 (C)와 그 위에 백금을 담지한 Pt/C-1 wt.%와 Pt/C-5 wt.%를 사용하여 요오드화수소 분해특성을 평가하였으며 이로부터 다음의 결론을 얻었다.

- 1) HI 가스 분해 전환율은 백금촉매에 큰 영향을 받으며 백금 담지량이 증가할수록 그 전환율이 증가함을 알 수 있었다.
- 2) HI 분해온도가 증가 할수록 세 가지 촉매 모두 HI 분해 전환율이 증가하였다. 그러나 Pt/C 촉매가 HI 분해 전환율에 있어서 분해온도에 대한 영향을 활성탄소 보다 더 적게 받음을 알 수 있었다.
- 3) Pt/C-5 wt.% 촉매의 경우 분해온도 673 K이하에서는 공간속도가 0.9에서 $3.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 로 증가될 때 분해율이 현저히 감소되었으나 분해온도 773 K 이상에서는 HI 분해 전환율이 측정 구간 내에서 공간속도의 영향을 크게 받지 않는다는 결과를 얻었다.
- 4) XRD, SEM 그리고 EDX 분석을 통한 반응 전후의 촉매 표면 분석으로부터 HI 분해반응이 진행됨에 따라 백금 입자크기가 증가되고 활성탄소 구조가 변화되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 반응생성물인 요오드의 양이 Pt/C보다 활성탄소 표면에서 많이 검출되는 것으로 보아 HI 분해 전환율이 요오드의 흡착과 연관이 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 주관 Nuclear Hydrogen Production Technology Development and Demonstration (NHDD) 프로젝트에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) J. E. Funk, "Thermochemical production of hydrogen via multistage water splitting process", International Journal of Hydrogen

Energy, Vol. 1, 1976, pp. 33-43.

2) M. Nomura, S. Kasahara, H. Okuda, S. Nakao, "Evaluation of the IS process featuring membrane techniques by total thermal efficiency", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, pp. 1465-1473.

3) G. J. Hwang, K. Onuki, "Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process", Journal of Membrane Science, Vol. 194, 2001, pp. 207-215.

4) W. Xinxin, K. ONUKI, "Thermochemical water splitting for hydrogen production utilizing nuclear heat from an HTGR", Tsinghua science and Technology, Vol. 10, No. 2, 2005, pp. 270-276.

5) S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, M. Numura, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, 579-587.

6) M. Dokiya, T. Kemeyama, K. Fukuda, "Thermochemical Hydrogen preparation - Part V. A Feasibility study of the sulfur iodine Cycle", Hydrogen Energy, Vol. 4, pp. 267-277.

7) D. O'keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, R. Sharp, K. Mccorkle, "Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 7, 1982, pp. 381-392.

8) Y. Shindo, N. Ito, K. Haraya, T. Hakuta, H. Yoshitome, "Kinetic of the catalytic decomposition of Hydrogen Iodide the thermochemical hydrogen production" Hydrogen Energy, Vol. 9, No. 8. 1984, pp. 695-700.

- 9) Y. Oosawa, T. Kumagai, S. Mizuta, W. Kondo, Y. Takemorio and K.o Fujii, "Kinetics of the catalytic decomposition of Hydrogen Iodide in the Magnesium-Iodine thermochemical cycle", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 54, 1981, pp. 742-748.
- 10) K. Fujii, W. Kondo, W. Mizut, T. Kumagai, "The Calcium-Iodine cycle for the thermochemical decomposition of Water", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 2, pp. 413-421.
- 11) B. Ying, W. Chuan, W. Feng, Y. Baolian, "Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH_4 solution", Materials Letters, Vol. 60, 2006, pp. 2236-2239.
- 12) L. B. Okhlopkova, A. S. Linsityn, V. A. Likhobov, M. Gurrath, H. P. Boehm, "Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides influence of pore structure of the support", Applied Catalysis A, General, Vol. 204, 2000, pp. 229-240.