

M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물의 산화-환원을 이용한 수소 저장 특성

류재춘*, 이동하*, 김영호[†], 양현수*, 박주식**, 황갑진**, 김종원**

*충남대학교 정밀공업화학과, **한국에너지기술연구원

Hydrogen Storage Characteristics Using Redox of M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce and Zr) Mixed Oxides

Jae-Chun Ryu*, Dong-Hee Lee*, Young-Ho Kim[†], Hyun-Soo Yang, Chu-Sik Park**, Gab-Jin wang**, 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

M/Fe₂O₃ (M=Rh, Ce and Zr) mixed oxides were prepared using urea method to develop a medium for chemical hydrogen storage by their redox cycles. And their redox behaviors by repeated cycles were studied using temperature programmed reaction(TPR) technique. Additives such as Rh, Ce and Zr were added to iron oxides in order to lower the reaction temperature for reduction by hydrogen and re-oxidation by water-splitting. From the results, concentration of urea used as a precipitant had little effect on particle size and reduction property of iron oxide. TPR patterns of iron oxide consisted of two reduction peaks due to the course of Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe. The results of repeated redox tests showed that Rh added to iron oxide have an effect on lowering the re-oxidation temperature by water-splitting. Meanwhile, Ce and Zr additives played an important role in prevention of deactivation by repeated cycles. Finally, Fe-oxide(Rh, Ce, Zr) sample added with Rh, Ce and Zr showed the lowest re-oxidation temperature by water-splitting and maintained high H₂ recovery in spite of the repeated redox cycles. Consequently, it is expected that Fe-oxide(Rh, Ce, Zr) sample can be a feasible medium for chemical hydrogen storage using redox cycle of iron oxide.

주요기술용어 : Hydrogen storage(수소 저장), Redox of iron oxide(산화철의 산화-환원), Mixed metal oxides(혼합 금속 산화물)

1. 서론

화석연료의 고갈과 환경오염 방지를 위한 청정 대체 에너지원으로, 물로부터 대량 생산이 가능하고 오염 물질의 배출이 거의 없는 수소가 주목을 받고 있다. 그에 따라 수소의 생산 방법의 개발과

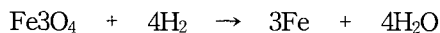
[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

더불어 생산된 수소의 안전하고 효율적인 저장 기술에 대하여 많은 관심과 연구 개발이 진행되고 있다. 지금까지 알려진 수소의 저장 방법은 압축 수소 저장법, 액체 수소 저장법, 금속 수소화물 저장법, 탄소 나노 튜브를 비롯한 탄소계 및 비탄소계 나노재료를 이용한 수소 저장기술 등으로 구분될 수 있다.

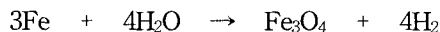
그러나 압축 수소 및 액체 수소 저장법은 고질량 수소 밀도를 유지할 수 있는 장점은 있으나, 폭발 위험성과 저장 비용이 높다는 단점이 있다. 또한 금속 수소화물을 이용하는 방법의 경우 상온에서 20 - 40 기압이하의 비교적 온화한 조건에서 안전하게 수소를 저장할 수 있는 장점이 있으나, 금속을 사용하므로 무게가 무겁고 가격이 비싸며 지금까지 개발된 수소 저장 능력 면에서 가솔린이나 디젤 경우의 17.3 wt%보다 훨씬 작은 4 wt% 정도밖에 저장할 수 없는 단점이 있다.

따라서 최근에는 이와 같은 단점을 해결하기 위하여 탄소계 및 비탄소계 나노 재료를 이용한 수소 제조 기술이 활발하게 연구되고 있다. 그 중에서도 주목할 만한 접근이 일본의 Otsuka 등¹⁻²⁾에 의해서 제안되었다. 이 기술은 아래 반응식과 같은 Magnetite의 매우 단순한 산화-환원 반응에 기초한 화학적 수소 저장 방법이다.

Step 1 : 화학적 수소 저장 - Magnetite의 환원



Step 2 : H₂ 회수 - 금속 철의 산화



이 기술은 다른 저장 기술에 비해 비교적 안전하게 수소를 저장할 수 있으며, 카트리지 타입으로 제작될 경우 연료 전지에 부착하여 쉽게 물 분해에 의해 생성된 수소에너지를 전기에너지로 전환시킬 수 있는 장점을 지닌다. 그러나 이 기술을 실용화시키기 위해서는 가능한 한 낮은 온도(< 573 K)에서 산화철의 완전한 수소 환원과 물 분해 반응에 의한 수소 회수가 이루어져야 한다. 따

라서 산화철의 산화-환원 반응온도를 낮추고 반복 사이클 시에도 산화-환원 효율이 저하되지 않는 매체의 개발을 위하여 연구가 수행되어야 할 필요성이 대두되고 있다³⁻⁴⁾.

본 연구는 금속 산화물의 산화-환원 반응을 이용한 화학적 수소 저장 기술을 개발하기 위하여 산화철을 요소법(Urea method)을 이용하여 제조하였고, 제조 조건에 따르는 물성 변화 및 산화-환원 특성을 고찰하였다. 그리고 환원 온도 및 물 분해 온도를 낮출 수 있을 것으로 기대되는 Rh, Ce, Zr 산화물을 산화철에 소량 첨가한 M/Fe₂O₃(M = Rh, Ce 그리고 Zr) 혼합 산화물을 제조하였다. 또한 제조한 시료들에 대한 반복 온도 시차 반응 (Temperature-Programmed Reaction, TPR) 실험을 통하여 수소 환원 및 물 분해 수소 방출 특성을 고찰함으로써 산화철의 산화-환원에 미치는 첨가제들의 영향을 알아보았다.

2. 실험

2.1 M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce, Zr) 시료 제조

본 연구에서는 M/Fe₂O₃ (M=Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물의 제조를 위하여 침전제로 요소 (Urea) 수용액을 사용하는 요소법을 사용하였다. Fig. 1에는 간략한 합성 절차를 나타내었고, Table 1에는 혼합 산화물의 제조에 사용된 출발 물질 및 혼합 성분들의 조성비를 각각 나타내었다. 간략하게 혼합 금속 산화물의 합성 절차를 설명하면 다음

Table 1 Nomenclatures and compositions of M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce, Zr) mixed oxides prepared in this study

Nomenclature	Molar ratio (%)			
	Fe	Rh	Ce	Zr
Fe-oxide (Rh)	97	3	0	0
Fe-oxide (Ce)	97	0	3	0
Fe-oxide (Zr)	97	0	0	3
Fe-oxide (Rh,Ce)	94	3	3	0
Fe-oxide (Rh,Zr)	94	3	0	3
Fe-oxide (Rh,Ce,Zr)	91	3	3	3

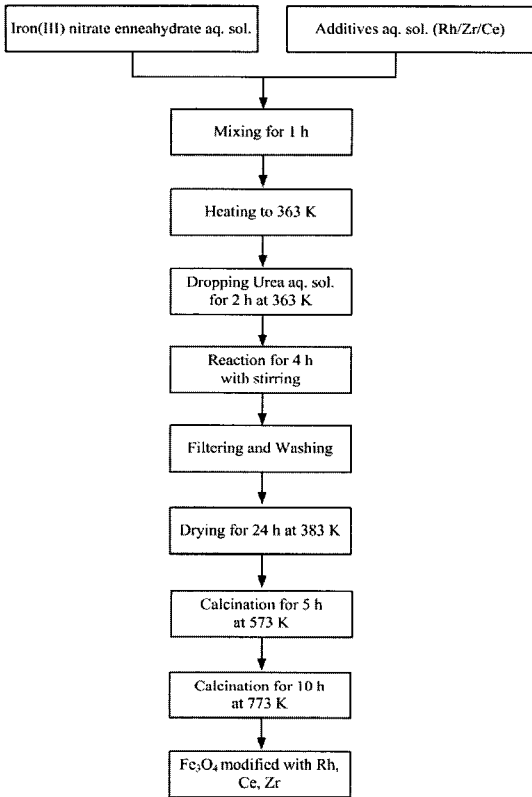


Fig. 1 Schematic diagram for preparation procedure of M/Fe-Oxide(M = Rh, Ce and Zr)

과 같다. 우선 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 수용액을 Rh, Ce, Zr 출발 물질 수용액의 미리 계산된 양과 혼합하였다. 그리고 363 K로 승온 시킨 다음 4 - 8 M 농도의 요소 수용액을 적하시켰다. 반응시간은 4 시간이었으며, 반응 후 침전물은 감압 여과 후 수차례 증류수로 반복 세척되었다. 그 다음 침전물은 373 K에서 24 시간 동안 건조되었으며, 건조된 분말은 박스형 전기로를 사용하여 573 K에서 5 시간동안 열처리된 후 다시 773 K에서 10 시간 동안 열처리 되었다.

2.2 산화-환원에 의한 수소 저장 특성 평가

제조된 M/Fe₂O₃ (M=Rh, Ce and Zr) 혼합 금속 산화물을 TPR 장치를 사용하여 수소 환원 및 물 분해에 의한 수소 방출 특성을 알아보았다. 환원 기체로 사용된 수소는 Ar에 희석된 5% H₂를

사용하였고, 산화기체로는 Ar을 운반기체로 한 수증기를 사용하였다. 실험 과정을 간략히 설명하면, 우선 시료 50 mg을 석영관 반응기에 투입한 후 흡착 수분을 제거하기 위하여 Ar 분위기하에서 673 K까지 가열한 후 실온으로 냉각하였다. 그리고 혼합 금속 산화물을 환원시키기 위하여 5% H₂/Ar을 40 ml/min의 유속으로 반응기로 유입시키면서 823 K까지 7.5 K/min의 승온 속도로 가열시켰다.

환원 반응 종료 후 반응기를 다시 실온으로 냉각시키고 Ar을 운반기체로 한 수증기를 반응기로 유입시키면서 873 K까지 재산화 (Re-oxidation) 반응을 수행하였다. 이 때 운반기체인 Ar의 유속은 40 ml/min이었으며, 승온 속도는 4 K/min 이었다. 상기와 같은 과정을 각 시료 당 3 회씩 반복 수행함으로써 제조한 시료들의 산화-환원 사이클에 의한 수소 저장 특성을 고찰하였다.

또한 수소 환원에 대한 정량적 측정을 하기 위하여 매 실험 전 검량 선을 구하였다. 검량 선은 질량 흐름 조절기를 이용하여 환원 기체로 사용한 5% H₂/Ar과 운반 기체로 이용한 Ar을 혼합하는 방법에 의해 단계적으로 희석시키고 열전도도를 측정하여 계단식 그래프를 얻었다. 이 때 각 계단에서의 열전도 값은 해당 농도에 해당하는 열전도 값이 되므로 이를 바탕으로 수소 농도와 열전도도 검출 값 사이의 관계식을 구하였다. 이 관계식을 피크 면적 계산을 위한 정량 분석에 이용하였다.

2.3 특성 분석

제조한 산화철을 1173 K에서 3 시간 동안 하소시킨 후, 합성 조건의 변화에 따른 결정상 변화를 고찰하기 위하여, Rigaku사의 X-선 회절 분석 장비 (모델명 : D/max III-B)를 사용하여 2θ = 10 ~ 70° 범위에서 X-선 회절 분석을 수행하였다. 분석 조건은 타겟을 CuKα, 전압/전류는 40 kV/30 mA, 스캔 속도는 4°/min로 하였다.

또한 제조한 산화철의 반응 조건에 따른 입자 크기, 결정상의 모양 변화, 입자 표면 상태 변화

등을 고찰하기 위하여, JEOL사의 분석 장비 (모델명 : JSM-6700F)를 사용한 SEM 분석을 수행하였다.

한편, 산화철의 수소 환원 및 물 분해 반응에 대한 열역학적 고찰을 위하여, 열역학 계산 프로그램인 MALT2를 이용하여 273 - 4500 K 범위에서 온도 변화에 따른 깃스 자유 에너지의 변화량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화-환원 경로에 대한 열역학적 고찰

Fig. 2에는 철 산화물의 수소 환원 및 열적 환원에 대한 온도 변화에 따른 깃스 자유 에너지 변화량(ΔG^0)의 변화를 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 FeO → Fe로의 수소 환원은 약 2050 K, Fe₃O₄ → Fe로의 수소 환원은 약 1300 K, 그리고 Fe₂O₃ → Fe로의 수소 환원은 약 800 K에서 $\Delta G^0 = 0$ 임을 알 수 있다. 또한 Fe₃O₄ → FeO로의 수소 환원은 약 1050 K, Fe₂O₃ → FeO로의 수소 환원은 약 600 K에서 $\Delta G^0 = 0$ 임을 알 수 있으며, Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의

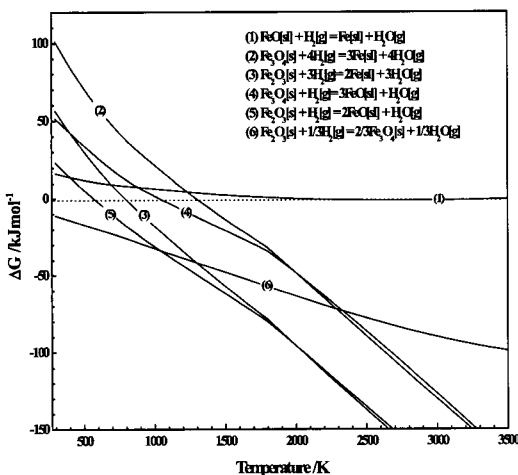
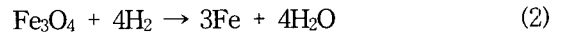
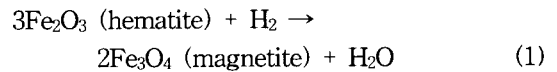


Fig. 2 Variation of ΔG^0 for the H₂ reduction of Fe oxides as a function of temperature at 1 bar

수소 환원은 전 온도 범위에서 ΔG^0 값이 음의 영역에 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 시료를 Fe₂O₃ (hematite)라고 가정할 때 상기의 열역학적 데이터를 토대로 검토하면, 우선 Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의 수소 환원이 일어나고, 이 후 Fe₃O₄ → Fe로의 수소 환원이 이루어 질 것으로 예상되었다. 이전의 철 산화물에 대한 연구 결과에 따르면, Fe₂O₃의 수소 환원 과정에서는 아래 반응식과 같이 FeO (wustite)가 형성되지 않고 금속 Fe로 환원된다고 보고 된 바 있다⁵⁻⁸⁾.



따라서 Fe₂O₃의 TPR 패턴은 상기 식과 같이 2 단계로 이루어진 환원 피크를 보일 것으로 예상되었다.

한편 Fig. 2에 나타난 그래프를 $\Delta G^0 = 0$ 축을 중심으로 대칭이동하면 물 분해에 반응에 대한 ΔG^0 대 온도 T의 그래프가 되는데, (1)-(5)그래프는 음의 영역으로 이동하게 되고 그래프 (6)만이 양의 영역으로 이동하게 된다. 따라서 상기의 반응식에 따라 최종 환원된 Fe 금속이 물 분해 반응에 의해 Fe₃O₄로 재산화되는 과정은 열역학적으로 자발적 반응임을 시사해 준다.

3.2 합성 조건의 영향

본 연구에서는 침전제로 요소를 사용한 침전법에 의해 산화철을 제조하였으며, 최적 합성 조건을 도출하기 위하여 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 수용액의 농도, 반응시간, 요소 수용액의 농도 및 투입 시간을 변화시키면서 실험을 수행하였다. Fig. 3에는 출발물질로 1 M의 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 수용액을 사용하고, 반응시간을 4시간으로 고정시킨 다음 요소의 농도를 4 - 8 M 범위로 변화시키면서 제조한 혼합 금속 산화물의 전자 현미경 사진을 보여 준다. 그림에서 보는 바와 같이 요소의 농도에는 상관없이 대부분 50 - 180 nm의 크기를 갖는 입

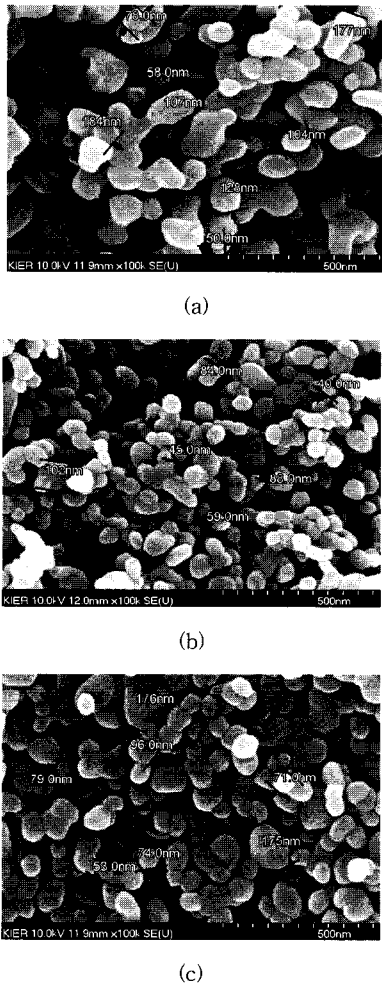


Fig. 3 SEM images of the prepared Fe₂O₃ particles with various concentration of urea used as a precipitant; (a) 4 mol (b) 6 mol (c) 8 mol

자들이 형성되었음을 알 수 있었으며, 요소 수용액 농도에 따른 입자크기의 큰 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 4 에는 요소 농도를 변화시키면서 제조한 산화철의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 제조한 산화철은 요소 농도 변화에 상관없이 모두 Fe₂O₃(hematite)의 결정상을 보였다. 상기의 결과로서, 요소법을 이용하여 제조한 산화철은 반응 조건에 크게 상관없이 약 100 nm의 크기를 갖는 Fe₂O₃ (hematite)임을

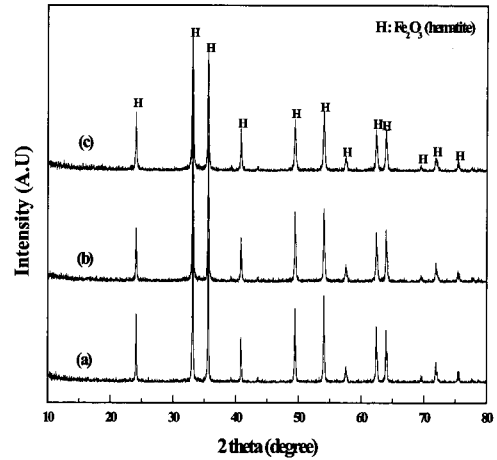
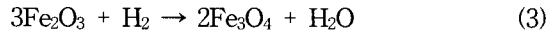
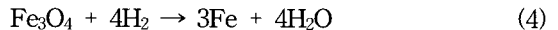


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the prepared Fe₂O₃ particles with various concentration of urea used as a precipitant; (a) 4 mol (b) 6 mol (c) 8 mol

알 수 있다. Fig. 5에는 요소법에 의해 제조된 산화철의 요소 수용액 농도 변화에 따르는 TPR 패턴의 변화를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 시료의 양은 30 mg이었고, 승온율은 12 K/min로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료의 TPR 패턴은 약 653 K 부근과 약 873 K 부근에서의 2개의 피크로 이루어짐을 관찰할 수 있었다. 약 653 K 부근의 피크는 아래식과 같이 Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의 환원에 기인한 피크이다.



그리고 약 873 K 부근에서의 피크는 아래식과 같이 Fe₃O₄ → Fe로의 환원에 기인한 피크이다.



상기의 결과는 이전의 연구와 일치하는 결과로서^{5,8)} 환원 과정은 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe의 경로를 따라 진행되며 FeO (wustite)는 형성되지 않는 것으로 판단된다. 또한 이 결과는 Otsuka 등의 결과와 유사함을 보여준다. 한편 요소 농도의 증가에 따른 변화를 살펴보면 Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의

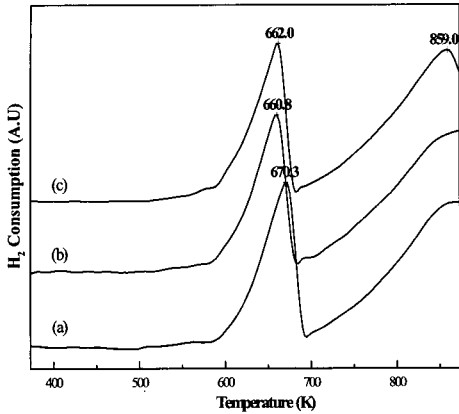


Fig. 5 Variation of TPR patterns for the reduction of Fe_2O_3 prepared with various concentration of urea used as a precipitant;

(a) 4 mol (b) 6 mol (c) 8 mol (sample weight = 30 mg, heating rate = 12 K/min, reducing gas = 5 % H_2/Ar)

환원에 기인한 약 663 K 부근에서의 피크 위치가 약간 이동하였을 뿐 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다.

따라서 상기의 X-선 회절 및 SEM 분석 결과에서 고찰한 바와 같이, 제조 시 침전제로 사용된 요소의 농도는 최종 산물인 Fe_2O_3 의 물성 및 환원 특성에는 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났다.

3.3 첨가제의 영향

본 연구에서는 Rh, Ce, Zr을 첨가제로 산화철에 혼합한 혼합 금속 산화물을 제조하였고, 제조된 시료에 대하여 수소 환원 후 물 분해에 의한 재산화 실험을 3회 반복함으로써 혼합된 첨가제가 산화철의 산화-환원에 미치는 영향을 알아보았다. 그리고 실험 결과를 Fig. 6 - Fig. 9에 나타내었다. Fig. 6 (a)는 첫 번째 수소 환원에 의한 Fe-Oxide (None) 시료의 TPR 패턴을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 산화철의 환원 피크는 2 단계로 구성됨을 알 수 있는데, 첫 번째 패턴

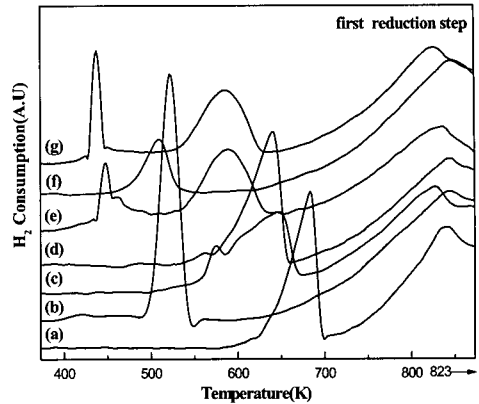


Fig. 6 TPR patterns with various additives by reduction at first cycle;

- (a) Fe-Oxide (None) (b) Fe-Oxide (Rh)
- (c) Fe-Oxide (Ce) (d) Fe-Oxide (Zr)
- (e) Fe-Oxide (Rh, Ce) (f) Fe-Oxide (Rh, Zr)
- (g) Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr)

에서의 피크는 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 로의 환원 피크이고 두 번째 피크는 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 로의 환원에 기인한 피크이다.

Fig. 6 (b)의 Fe-Oxide (Rh)의 경우 Fe-Oxide (None) 시료와 유사한 2 단계의 환원 피크가 나타나는데, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 로의 환원에 기인한 첫 번째 피크가 저온 영역으로 이동함 (650 K \rightarrow 520 K)을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 공통적으로 Rh이 첨가된 Fig. 6 (f)의 Fe-Oxide (Rh, Zr) 시료의 경우에도 관찰할 수 있다. 그러나 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 로의 환원에 기인한 두 번째 피크의 위치의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 첨가된 Rh은 산화철의 첫 번째 수소 환원 단계에서 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 로의 환원 온도를 낮추는 역할을 하는 것으로 사료된다.

한편 Fig. 6 (c)의 Fe-Oxide (Ce) 시료의 경우 3 단계의 피크가 나타나는데, 첫 번째 피크는 CeO_2 의 환원 피크로 판단되며 그 다음에 나타나는 두 번째 및 세 번째 피크는 산화철의 환원 피크인 것으로 판단되었다. 이와 같은 현상은 공통

적으로 Ce이 첨가된 Fig. 6 (e)와 (g)의 결과에서도 확인할 수 있다. 주목할 점은 Ce이 첨가된 경우는 약 570 K에서 나타나는 CeO₂의 환원 피크가 Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의 환원피크(약 645 K)와 겹쳐 있는 반면, Rh과 Ce이 동시에 첨가된 Fig. 6 (e)와 (g)의 결과에서는 CeO₂의 환원 피크가 저온 영역으로 이동하면서 Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의 환원피크와 명확히 구분됨을 관찰할 수 있다. 그리고 Fe₂O₃ → Fe₃O₄로의 환원피크의 위치도 Fe-Oxide (None) 시료의 경우와 비교할 때 저온 영역으로 이동하였다.

따라서 상기의 결과를 종합할 때, 첨가된 Rh은 혼합된 산화물의 수소 환원 온도를 감소시키는 역할을 하는 것으로 결론지을 수 있다. 한편 Zr이 첨가된 Fig. 6 (d)의 Fe-Oxide (Zr)의 경우 Fe-Oxide (None) 시료의 환원 패턴과 유사한 패턴이 관찰되었다. 따라서 첨가된 Zr은 산화철의 첫 번째 환원 과정에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 7 (a)는 첫 번째 물 분해 산화에 의한 Fe-Oxide (None)의 수소 발생 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 약 783 K에서 최대 피크를 갖는 1 단계의 수소 발생 패턴을 나타낸다. 이것은 Fe → Fe₃O₄의 경로에 따른 물 분해 수소 발생 피크로 사료 된다. 반면 Rh이 첨가된 Fig. 7(b)의 Fe-Oxide (Rh) 시료의 경우 약 400 K부터 물 분해 수소 발생이 시작되며, 최대 피크의 위치가 Fe-Oxide (None)의 경우보다 약 200 K 정도 감소했음을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 7 (e) - (g)에서 보는 바와 같이 Rh이 공통적으로 첨가된 시료들도 Fe-Oxide (Rh) 시료와 유사한 결과를 보여 준다. 이 결과는 Rh이 물을 HO + H 또는 2H + O로 활성화시킴으로서 시료의 물 분해 반응을 촉진할 수 있음을 시사해 주며, 이는 이전의 연구 결과와도 일치하였다³⁻⁴⁾.

한편 Ce이 첨가된 Fig. 7 (c)의 Fe-Oxide (Ce)의 경우 약 520 K 부근과 약 680 K 부근의 최대 피크로 이루어지는 2 단계 수소 발생 피크가 관찰되었는데, 전자는 환원된 Ce에 의한 물 분해 수소

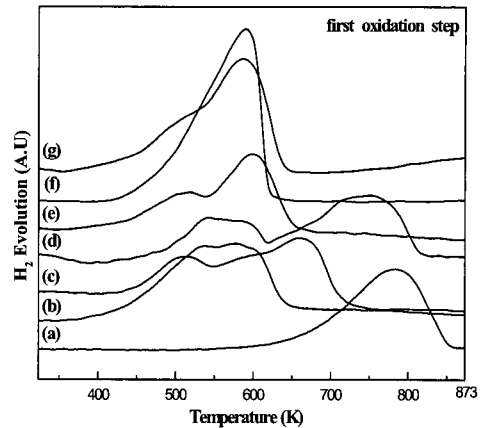


Fig. 7 H₂ evolution with various additives by the re-oxidation at first cycle;

- (a) Fe-Oxide (None) (b) Fe-Oxide (Rh)
- (c) Fe-Oxide (Ce) (d) Fe-Oxide (Zr)
- (e) Fe-Oxide (Rh, Ce) (f) Fe-Oxide (Rh, Zr)
- (g) Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr)

발생 피크이며 후자는 환원된 산화철에 의한 피크로 사료된다. 주목할 점은 Ce이 공통적으로 첨가된 Fig. (e)와 (g)의 Fe-Oxide (Rh, Ce) 및 Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr) 시료의 경우, 약 520 K의 부근의 최대 피크의 위치는 변화하지 않는데 반하여 약 680 K부근의 최대피크의 위치는 약 100 K 가량 감소하였다.

따라서 상기에 언급한 시료들이 공통적으로 Rh이 첨가된 시료임을 감안할 때, 첨가된 Rh은 환원된 산화철의 물 분해 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 한편 Zr이 첨가된 Fig. 7 (d)의 Fe-Oxide (Zr) 시료의 경우, 약 550 K와 약 770 K에서의 최대 피크로 구성된 2 단계 물 분해 수소 발생 패턴을 나타내었다. Fig. 7 (a)의 Fe-Oxide (None) 시료의 패턴과 비교해 볼 때, Fig. 7 (d)에서의 약 770 K의 최대 피크는 Fe → Fe₃O₄의 경로에 따른 물 분해 수소 발생 피크로 사료되며 물 분해 온도의 감소는 관찰되지 않았다.

Fig. 8은 각 시료들에 대한 세 번째 수소 환원

피크를 나타낸 것이다. Fig. 6의 첫 번째 환원 피크와 비교해 보면 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 로의 환원 피크가 모든 시료에서 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 하지만 약 820 K에서 최대 피크를 나타내는 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 로의 환원 피크는 공통적으로 나타났다. 따라서 제조한 산화철은 상기 (3)식과 (4)식의 경로를 따라 수소 환원 후 물 분해에 의한 재산화 과정을 거치는 것으로 판단되었다.

Fig. 9에는 각 시료들의 세 번째 물 분해 재산화 반응에 의한 수소 발생 패턴을 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 9를 비교해 보면, 사이클의 반복에 의해 대부분 시료의 최대 피크 위치가 높은 영역으로 이동하였음을 관찰할 수 있었다. 그러나 Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr) 시료의 경우 반복 사이클에도 불구하고 다른 시료들과 달리 피크 위치가 변화하지 않고, 약 500 - 650 K 범위에서 수소 발생 피크가 관찰되었다. 이 결과는 앞서 설명한 바와 같이 산화철의 산화-환원을 이용한 수소 저장 기술이 실용화되기 위해서는 573 K 이하에서 물 분해에 의한 수소 발생이 이루어져야 함을 감안

할 때, 제조한 Fe-Oxide(Rh, Ce, Zr) 시료가 유망한 매체로서 가능성이 있음을 시사해 준다.

5. 수소 발생량에 대한 정량 분석

사이클의 반복에 따르는 수소 발생량의 변화를 알아보기 위하여, 상기한 수소 발생 피크의 면적에 의한 수소 발생량을 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 모든 계산은 각 수소 농도에 대한 해당 열전도도 값을 측정함으로써 작성된 검량 선을 이용하여 수행되었다. Table 2에서 보는 바와 같이 Fe-Oxide(None) 및 Fe-Oxide (Rh) 시료는 수소 발생량이 사이클의 반복에 따라 크게 감소함을 알 수 있다. 반면에 Fe-Oxide (Ce) 및 Fe-Oxide (Zr) 시료는 반복 사이클 시에도 수소 발생량이 안정적으로 유지됨을 알 수 있다. 한편 Fe-Oxide(Rh, Ce) 및 Fe-Oxide (Rh, Zr) 시료의 경우 Fe-Oxide (Rh) 시료의 경우와 달리 반복 사이클에 따른 수소 발생량의 큰 감소는 관찰되지 않았다. 그리고 Rh, Ce, Zr 성분은

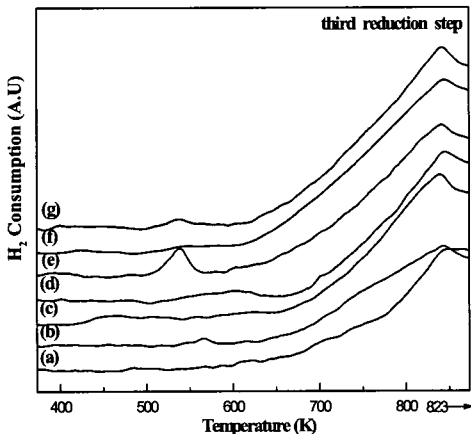


Fig. 8 TPR patterns with various additives by reduction at third cycle;

- (a) Fe-Oxide (None)
- (b) Fe-Oxide (Rh)
- (c) Fe-Oxide (Ce)
- (d) Fe-Oxide (Zr)
- (e) Fe-Oxide (Rh, Ce)
- (f) Fe-Oxide (Rh, Zr)
- (g) Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr)

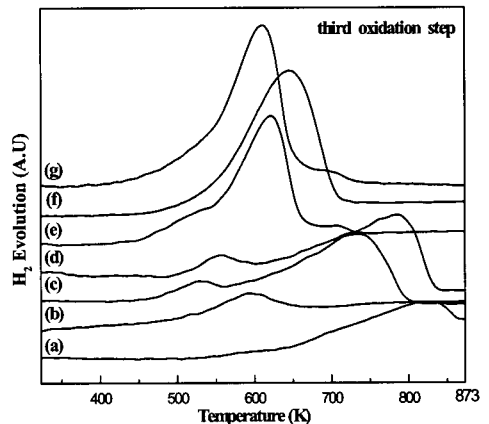


Fig. 9 H_2 evolution with various additives by there-oxidation at third cycle;

- (a) Fe-Oxide (None)
- (b) Fe-Oxide (Rh)
- (c) Fe-Oxide (Ce)
- (d) Fe-Oxide (Zr)
- (e) Fe-Oxide (Rh, Ce)
- (f) Fe-Oxide (Rh, Zr)
- (g) Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr).

M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물의 산화-환원을 이용한 수소 저장 특성

Table 2 Amount of H₂ evolution by water splitting during 3 repeated redox cycles

Nomenclature	Amount of H ₂ evolution (mL/g)		
	1st cycle	2nd cycle	3rd cycle
Fe-oxide(None)	152.2	181.5	157.5
Fe-Oxide(Rh)	174.3	160.0	88.0
Fe-Oxide(Ce)	194.2	224.4	217.7
Fe-Oxide(Zr)	227.9	208.4	223.8
Fe-Oxide(Rh, Ce)	170.5	193.1	206.9
Fe-Oxide(Rh, Zr)	248.6	240.5	236.8
Fe-Oxide(Rh, Ce, Zr)	270.2	276.8	272.4

모두 포함한 Fe-oxide (Rh, Ce, Zr) 시료의 경우, 가장 우수한 수소 발생량을 보였으며 반복 사이클에도 안정적인 수소 발생량을 보였다.

따라서 상기의 결과를 종합해 보면 산화철에 첨가된 Rh은 물 분해 반응을 촉진하여 반응 온도를 감소시키는 역할을 하며, Ce 및 Zr은 반복 사이클에 의한 활성 저하를 방지하여 수소 환원량을 감소시키지 않고 유지 시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 또한 Rh, Ce, Zr 성분이 모두 포함된 Fe-oxide (Rh, Ce, Zr)시료는 각 성분간의 협동 효과에 의하여 물 분해 반응 온도가 감소되었으며, 동시에 반복 사이클에 따른 산화철의 활성 저하가 관찰되지 않았다. 따라서 제조한 Fe-oxide (Rh, Ce, Zr) 시료는 산화철의 산화-환원을 이용한 화합물 수소 저장 물질로서 실용화 가능성이 매우 높을 것으로 전망된다.

4. 결론

본 연구에서는 산화철의 산화-환원을 이용한 수소 저장 기술 개발을 위해 요소법을 이용하여 산화철을 제조하였으며, 제조 조건에 따르는 물성 변화 및 산화-환원 특성을 고찰하였다. 또한 Rh, Ce, Zr 등의 산화물을 산화철에 소량 첨가 시킨 M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물 제조하였고, 반복 TPR 반응을 통해 수소 환원 및 물 분해 수소 방출 특성을 고찰함으로써, 산화철의 산화-환원에 미치는 첨가제들의 영향을 알아보았다. 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 침전제로 사용된 요소 수용액 농도를 4 - 8 M 범위로 증가시켰으나, 산화철 입자 크기에는 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 X-선 회절 분석 결과 모든 시료가 Fe₂O₃ (hematite)임을 알 수 있었다.
- 2) TPR 실험 결과 제조된 산화철은 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ 및 Fe₃O₄ → Fe 로의 환원에 기인한 2 단계의 피크로 이루어진 패턴을 보였으며, 요소 수용액의 농도 증가에 따른 산화철의 산화-환원 거동의 큰 변화는 관찰되지 않았다.
- 3) 혼합 금속 산화물의 수소 환원 및 물 분해 산화반응 특성을 고찰한 결과, 첨가된 Rh은 물 분해 산화 반응을 촉진시키는 역할을 하는 반면, Ce 및 Zr는 반복 사이클에 따른 산화철의 활성 저하 방지 효과를 나타내었다.
- 4) 3 성분을 첨가한 Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr)는 각 성분들의 협동 효과에 의해 가장 낮은 물 분해 반응 온도와 반복 사이클에도 안정적이며 우수한 수소 발생량을 보였다. 따라서 Fe-Oxide (Rh, Ce, Zr)가 산화철의 산화-환원 사이클을 이용한 화합물 수소 저장을 위한 매체로서 유용할 것으로 판단된다.

후 기

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

참고 문헌

- 1) K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, and S. Takenaka, "Hydrogen Storage and Production by Redox of Iron Oxide for Polymer Electrolyte Fuel Cell Vehicles", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003, p. 335.
- 2) K. Otsuka., T. Kaburagi, C. Yamada, and S. Takenaka, "Chemical Storage of Hydrogen by Modified Iron Oxides", Journal of Power

- Sources, Vol. 122, 2003, p. 111.
- 3) S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, and K. Otsuka, "Storage and Formation of Pure Hydrogen Mediated by the Redox of Modified Iron Oxides", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 282, 2005, p. 333.
 - 4) S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura, and K. Otsuka, "Storage and Supply of Hydrogen by Means of the Iron Oxides Modified with Mo and Rh species", *J. Catal.*, Vol. 228, 2004, p. 66.
 - 5) E. Unmuth, L. H. Schwartz, and J. B. Butt, "Iron Alloy Fischer-Tropsch Catalysts: I. Oxidation-Reduction Studies of the Fe-Ni System", *J. Catal.*, Vol. 61, 1980, p. 242.
 - 6) M. Shimokawabe, R. Furuichi, and T. Ishii, "Influence of the Preparation History of α -Fe₂O₃ on Its Reactivity for Hydrogen Reduction", *Thermochim. Acta*, Vol. 28, 1979, p. 287.
 - 7) J. Bessibres, A. Bessibres, and J. J. Heizmann, "Iron Oxide Reduction Kinetics by Hydrogen" *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 5, 1980, p. 585.
 - 8) M. V. C. Sastri, R. P. Viswanath, and B. Viswanathan, "Studies on the Reduction of Iron Oxide with Hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, 1982, p. 951.