

열화학 수소 제조를 위한 금속 치환 페라이트 매체의 부분 환원 및 물 분해 특성

이동희*, 김홍순*, 차광서*, 박주식**, 강경수**, 김영호*[†]

*충남대학교 정밀응용화학과 BK21-에너지환경소재사업단, **한국에너지기술연구원

Partial Reduction and Water Splitting Characteristics of Metal Substituted Ferrite Mediums for Thermochemical Hydrogen Production

Dong-Hee Lee*, Hong-Soon Kim*, Kwang-Seo Cha*, Chu-Sik Park**, Kyung-Soo Kang**, Young-Ho Kim*[†]

**Department of Fine Chemicals Engineering & Applied Chemistry, BK21-E²M, Chungnam National University, 220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

***Korea Institute of Energy Research, Yuseong, 102 Gajeongro Yuseong-gu Daejeon 305-600, Korea*

ABSTRACT

The partial reduction and water splitting properties of metal substituted ferrite mediums for two-step thermochemical hydrogen production, were carried out by TPR/O(Temperature programmed reduction/oxidation) method at a temperature of below 1173 K and under atmospheric pressure. ZrO₂ was added to the ferrite as a binder to prevent the sintering. As the results, the reactivity of the metal species added to the ferrite mediums decreased in the order of Cu>Co>Ni>Mn, on the basis of water-splitting temperature. It was also found that the produced hydrogen amounts in the water-splitting step on partial reduced mediums were corresponding to the consumed hydrogen amounts in the previously partial reduction step.

KEY WORDS : 2-step thermochemical water splitting(2단계 열화학적 물 분해), hydrogen production (수소 제조), metal substituted ferrite(금속 치환 페라이트).

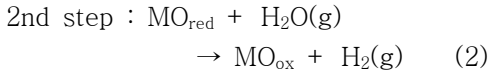
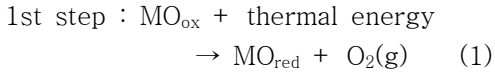
1. 서 론

Funk 및 Reinstrom¹⁾에 의해 제안된 열화학 물 분해 수소 제조법은 폐 사이클로 구성된 여러 단

계의 화학 반응들의 조합을 이용하여 비교적 낮은 온도에서 물로부터 수소와 산소를 제조하는 기술이다. 이들 중 금속 산화물의 산화-환원쌍을 이용한 2단계 열화학 물 분해 사이클은 다른 열화학 사이클에 비해 공정이 비교적 간단하고, 물 분해 생성물인 수소와 산소가 분리된 단계에서 방출되

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

며, 매체로 사용된 물질들의 독성이 없으므로 친환경적이라는 장점을 갖는다. 2 단계 열화학 물 분해 사이클은 각 단계별로 다음과 같은 화학 반응식으로 구성된다.



여기서, MO_{red} 는 환원된 금속 산화물을 나타내고 MO_{ox} 는 산화된 금속 산화물을 나타낸다.

금속 산화물의 산화-환원 쌍을 이용하는 기술로서 대표적인 연구결과들을 살펴보면, 먼저 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}^{2,3)}$, $\text{CeO}_2/\text{Ce}^{4)}$, $\text{Zn}/\text{ZnO}^{5)}$ 등의 산화-환원 계를 발견할 수 있다. 그러나 이 계들은 아직까지 (1) 식의 열적 환원 반응을 위하여 2000 K 이상의 높은 온도를 요구하는 특징이 있다. 이로 인해 반응기를 위한 고온 재료의 선택, 생성물 기체들의 고온 분리 또는 사이클 반응에서 매체 물질의 활성 저하와 같은 많은 문제점들이 수반된다.

이와 같은 문제점을 극복할 목적으로 금속 산화물의 열적 환원 온도를 감소시키고자 하는 노력이 진행되었으며, Mn, Co, Ni, 등이 치환된 전이 금속 페라이트⁶⁻⁹⁾ 매체들이 1300 K 근처의 비교적 낮은 온도에서 열적 환원이 가능한 것으로 발견되었다. 이때 환원된 매체들은 모두 물 분해 단계에서 수소를 발생시키는 것으로 나타났다. 그러나 이 매체들은 모두 환원-산화의 사이클 반응이 진행되는 동안 사이클 횟수의 증가에 따라 소결로 인한 급격한 활성 감소를 나타내고 있다.

페라이트 매체의 소결 문제를 해결하기 위하여 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 가지는 산화물의 첨가가 고려되었다^{10,11)}. Kodama 등¹⁰⁾은 ZrO_2 로 지지된 Co 치환 페라이트를 이용하여 사이클 반응을 수행했다. 그 결과로서 ZrO_2 의 첨가가 사이클 반응에서의 소결을 지연할 수 있는 것으로 보고했을 지라도 그 온도에서 매체의 소결 현상에 대한 근

본적인 해결 방법은 제안되지 않았다^{10,12)}. 이와 같이 현재까지 연구된 대부분의 매체들은 (1) 식의 열적 환원 단계에서 이미 소결이 진행되었기 때문에, (2) 식의 물 분해 수소 제조 단계에서 격자 산소의 양론적인 양에 가까운 수소 발생이 어려웠다. 그러므로 소결을 최대한 제어할 수 있다고 고려할 때 환원 단계에서 방출된 격자 산소의 양만큼 물 분해 단계에서 반응이 진행될 것인가를 규명할 필요성이 요구되었다.

따라서 본 연구에서는 소결 현상을 최대한 억제할 수 있는 1173 K 이하의 온도 범위에서 수소를 이용하여 환원 정도가 다른 금속 치환 페라이트 매체들을 제조하고 제조된 매체들의 물 분해 반응 특성을 고찰하는데 초점을 맞추었다. 여기서 매체로는 ZrO_2 첨가와 함께 Co, Cu, Mn 또는 Ni 금속이 치환된 페라이트들을 사용하였으며, 치환 금속 종에 따른 매체들의 환원 및 산화 반응 특성도 또한 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 금속 치환 페라이트의 제조

Co, Cu, Mn 또는 Ni 금속이 첨가된 치환 페라이트는 졸-겔 반응을 이용한 공침법을 통해 제조되었다. 매체 제조를 위한 Co, Cu, Mn, Ni, Zr 및 Fe의 전구체 물질로는 각각 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 97%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Oriental, 97%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kanto, 98%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto, 98.5%), 및 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Aldrich, 70 wt%)가 사용되었다. ZrO_2 가 첨가된 치환 페라이트의 제조를 위해 금속 종의 몰 비는 $\text{M}(\text{M}=\text{Co, Cu, Mn, or Ni}):\text{Fe}:\text{Zr}=1:2:1$ 이 되도록 혼합하였다. 먼저 제조된 전구체 수용액의 온도는 교반과 함께 313 K로 일정하게 유지하였다. 그 수용액으로 pH가 11~12 사이의 범위에 도달할 때까지 1 M 농도의 NaOH 수용액을 서서히 첨가했으며, 그 이후 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 유색의 침전물은 증류수와 감압여과기를 이용하여 3회 이상 세정 및 여

과하였다. 얻어진 고체 물질은 373 K에서 24시간 동안 건조한 다음, 1173 K에서 3시간 동안 소성하여 원하는 금속 치환 페라이트 매체를 제조하였다. 상기 과정을 통하여 얻은 물질들은 분쇄를 통해 150~180 μm 의 입자들을 선별하여 사용했다. 여기서 얻어진 매체들은 치환 금속인 Co, Cu, Mn 및 Ni 종류에 따라 각각 Co/Fe/Zr, Cu/Fe/Zr, Mn/Fe/Zr 및 Ni/Fe/Zr로 명명했다. 또한 매체들의 결정 구조는 CuK α 선을 이용한 X-선 회절(Rigaku, D/max III-B) 분석을 이용하여 규명되었다.

2.2 환원-산화 반응

매체들의 수소 환원 및 물 분해 특성은 TPR/O (Temperature programmed reduction/oxidation) 반응 장치를 이용하여 관찰하였다. 이를 위해 50 mg의 매체 시료가 충전된 석영 재질의 고정층 반응기($\phi=11$ mm)가 사용되었으며, 모든 실험은 대기압 하에서 수행되었다. 반응 전 시료를 넣어 준 다음 Ar 분위기 하 673 K에서 30 분간 전처리 과정을 진행했다. 전처리 후 수소(5% H₂, Ar balance) 기체를 공급하고 원하는 온도까지 온도를 상승시키며 매체의 환원 반응을 수행했다. 환원 반응이 종료된 후 매체는 실온으로 급랭되었다. 그 다음 Ar을 운반기체로 사용하여 수증기를 공급해 주고 1173 K까지 12 K/min의 승온 속도로 온도를 증가시킨 후 수소 발생이 검출되지 않을 때까지 1173 K의 온도에서 유지시키며 재산화 반응을 수행했다. 산화 및 환원 반응을 위해 공급되는 반응 가스의 총 유속은 40 mL/min가 되도록 일정하게 유지하였다. 반응을 통해 방출되는 기체의 농도 변화는 열전도도 검출기(GC-TCD, DS 6200, Donam)를 이용하여 실시간으로 수집 및 분석하였다.

첫 번째 사이클에서 매체는 1173 K까지 12 K/min의 승온 속도로 가열시키며 수소로 환원되었으며, 계속적으로 물 분해 반응으로부터 수소를 발생하며 재산화되었다. 두 번째 사이클은 매체의 부분 환원 정도를 조절하기 위하여 선택된 온도까지 12 K/min의 승온 속도로 가열시키며 진행하였

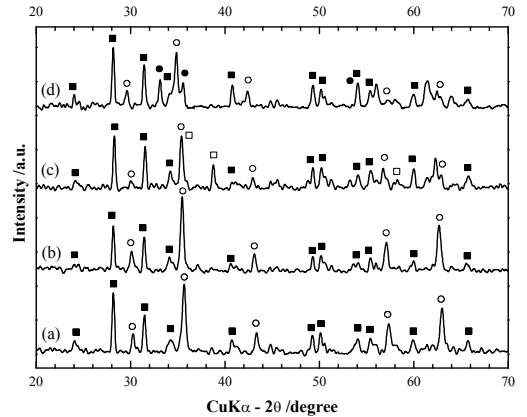


Fig. 1 XRD patterns of ZrO₂ added metal-substituted ferrite calcined at 1173 K. (a) Co/Fe/Zr, (b) Ni/Fe/Zr, (c) Cu/Fe/Zr, and (d) Mn/Fe/Zr; ■, ZrO₂; ○, ferrite; □, CuO; ●, Fe₂O₃

다. 이때 각 매체를 위한 부분 환원 반응의 최종 온도는 첫 번째 사이클에서의 환원 반응 패턴을 바탕으로 100 K 간격으로 구분하였다. 부분 환원된 매체는 첫 번째 사이클에서와 동일한 조건으로 물 분해 반응을 수행하였다. 마지막으로 매체의 반응에 대한 재현성을 관찰하기 위하여 두 번째 사이클의 부분 환원 반응과 동일한 조건으로 환원 반응을 진행했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 매체의 구조적 특성

Fig. 1은 1173 K 소성 후 얻어진 금속 치환 페라이트 매체들에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 매체의 열적 안정성을 위하여 지지체로 첨가된 Zr의 경우 다른 성분들과 혼합된 결정 구조를 이루지 않고 독립적인 ZrO₂ 상으로만 존재했다. 그러므로 본 연구에서 최대 반응 온도가 1173 K임을 고려할 때, 열적으로 안정한 ZrO₂는 매체의 환원 및 산화 반응의 생성물에 영향을 끼치지 않을 것으로 고려되었다. ZrO₂를 제외한 다른 피크들로부터 매체는 Co, Cu, Mn 또는 Ni 금속의 첨가 여부와는 관계없이 주로 페라이트

상을 형성한다는 것을 나타냈다.

3.2 매체의 환원 및 물 분해

우리는 이전 연구에서 금속 치환 페라이트들은 치환을 위하여 첨가된 금속 종류에 따라 서로 다른 수소 환원 반응성을 보이는 것을 확인했다. 또한 지지체로 고려된 ZrO_2 는 열적 안정성 및 반응 속도 향상에 도움을 주는 것을 보고한 바 있다¹³⁾. 따라서 동일한 조건에서 제조된 금속 페라이트 매체들의 TPR 패턴의 차이를 관찰함으로써 치환 금속의 영향을 관찰할 수 있을 것으로 사료되었다.

Fig. 2는 M/Fe/Zr(M=Co, Cu, Mn, 또는 Ni)의 수소 환원 반응에 대한 TPR 반응 결과이다. (a)와 (d)의 Co/Fe/Zr과 Ni/Fe/Zr의 환원 패턴은 서로 유사한 것을 알 수 있다. 그러나 (b)와 (c)의 Cu 및 Mn 치환 페라이트는 환원 반응 패턴과 반응 온도 측면에서 다른 결과를 나타냈다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, 상기 매체들에는 페라이트 상의 물질 이외에 각각 CuO와 Fe_2O_3 가 존재한다. 따라서 Cu/Fe/Zr 매체의 경우 CuO의 존재로 인해 그 환원 반응이 673 K의 비교적 낮은 온도부터 활발하게 진행되는 것으로 나타났다¹³⁾. 또한 Mn 치환 페라이트 물질의 환원 반응은 $\Delta G^0=0$ 에 도달하는 온도가 다른 페라이트들보다 상대적으로 높기 때

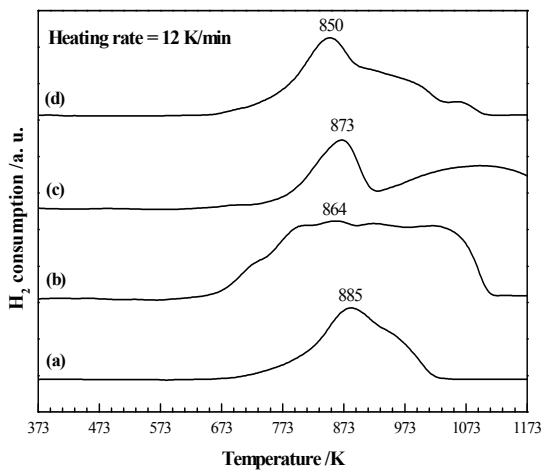


Fig. 2 Temperature programmed reduction patterns for (a)Co/Fe/Zr, (b)Cu/Fe/Zr, (c)Mn/Fe/Zr, and (d)Ni/Fe/Zr

문에 고온에서 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다. 이에 더하여 Mn/Fe/Zr 매체의 경우 매체 내 존재하는 Fe_2O_3 와 ZrO_2 의 상호작용에 의해 복합적으로 수소 환원 영역이 고온으로 이동한 것으로 사료된다¹⁴⁾.

Fig. 3은 환원된 매체의 물 분해 산화 반응으로부터 수소 발생 특성을 관찰한 것이다. 치환 금속의 종류에 따라 최대 수소 발생지점의 온도는 888 ~ 1085 K 범위로 비교적 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 여기서 Co/Fe/Zr 및 Ni/Fe/Zr 매체들은 Cu/Fe/Zr 및 Mn/Fe/Zr 매체들과 비교하여 물 분해 반응성이 상대적으로 낮다는 것을 의미하듯이 1173 K에 도달한 이후에도 지속적인 물 분해 산화 반응이 진행되었다.

3.3 매체의 부분 환원 및 물 분해

첫 번째 사이클로서 수소 환원 및 물 분해 반응이 진행된 매체들에 대하여 두 번째 사이클의 최종 환원 온도를 조절하는 방법에 의해 매체의 부분 환원 정도를 조절하고 계속적으로 물 분해 반응을 수행하였다. 이때 매체의 환원량 변화에 따른 매체의 환원 및 물 분해 반응 거동을 고찰하고자 하였다.

Fig. 4는 Co/Fe/Zr의 온도에 따른 부분 환원 패

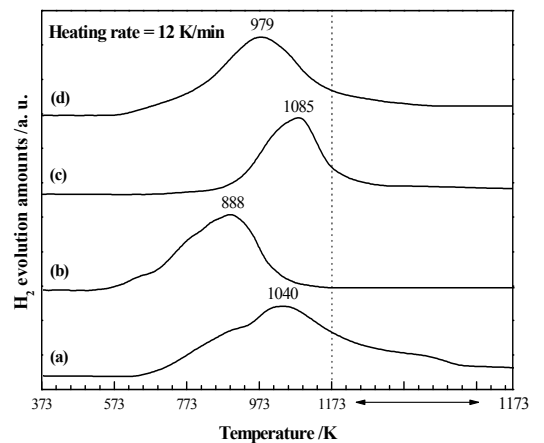


Fig. 3 Temperature programmed oxidation patterns for reduced (a)Co/Fe/Zr, (b)Cu/Fe/Zr, (c)Mn/Fe/Zr, and (d)Ni/Fe/Zr

턴을 나타낸 결과이다. Fig. 4의 1차 부분 환원 패턴은 첫 번째 사이클 반응이 진행된 다음 Co/Fe/Zr 매체의 1차 부분 환원 반응의 결과이다. 2차 부분 환원 패턴은 1차 부분 환원에 의해 환원된 매체를 물 분해 반응을 수행하고 다시 부분 환원 반응을 수행하여 얻어진 결과를 나타낸 것이다. 전체 최종 온도 조건 변화에 관계없이 1차 부분 환원과 2차 부분 환원 패턴은 매우 유사한 것으로 관찰되었다. 이것은 973 K 온도 미만에서 각각의 부분 환원 최종 온도에 해당하는 양의 격자 산소 출입이 매체의 반복 반응에 대한 반응성 감소에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

1차 부분 환원된 Co/Fe/Zr에 대한 물 분해 재산화 패턴을 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에 의하면, 물 분해 수소 발생이 시작되는 온도는 부분 환원 최종 온도와 관계없이 620 K로 동일했다. 그러나 부분 환원 최종 온도가 저온에서 고온으로 상승할 때 최대 수소 발생 온도가 793, 883 및 991 K로 점점 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 물 분해 산화 반응에서 최대 수소 발생을 나타내는 온도는 환원 및 산화 반응 동안 출입하는 격자 산소의 양이 증가할수록 증가한다는 것을 의미한다. 결과적으로 Co/Fe/Zr 매체의 환원 및 산화반응은 973 K의 환원량에 해당하는 격자 산소가 반응에 참여할

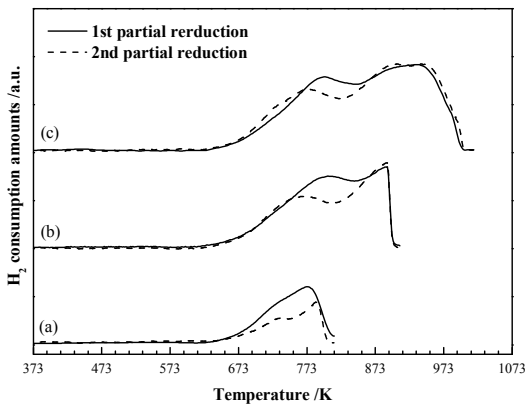


Fig. 4 Reduction patterns for Co/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 773 K, (b) 873 K, and (c) 973 K

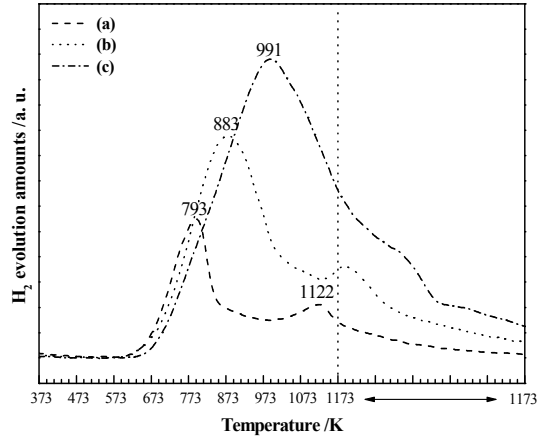


Fig. 5 Oxidation patterns for reduced Co/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 773 K, (b) 873 K, and (c) 973 K

경우 매체 반응성에서의 큰 변화 없이 반응이 반복적으로 수행될 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 6과 7은 Cu/Fe/Zr의 부분 환원 및 물 분해 산화 반응 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2의 완전 수소 환원 결과와 비교할 때, 각각의 부분 환원 패턴은 완전 환원 패턴에 비해 좁아진 형태를 보인다. 감소된 환원 패턴은 CuO의 환원 반응에 의한 것으로, 물 분해 산화 반응 후 초기 CuO의 구조로 회복되지 않았기 때문으로 사료된다.

Fig. 7의 부분 환원 후 수행된 산화 반응의 경

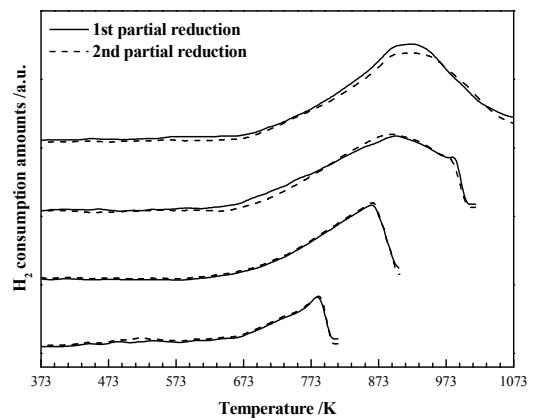


Fig. 6 Reduction patterns for Cu/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K, and (d) 1073 K

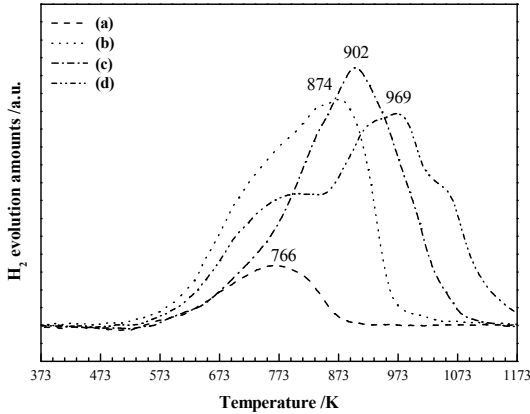


Fig. 7 Oxidation patterns for reduced Cu/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K, and (d) 1073 K

우, 부분 환원 온도 증가에 따라 일정한 형태의 산화 패턴을 나타내지 않았을지라도 최대 수소 발생 온도는 증가하는 것으로 관찰되었다. 이것은 Cu/Fe/Zr 매체의 경우에도 물 분해 산화 반응에서 최대 수소 발생을 나타내는 온도가 환원 및 산화 반응 동안 출입하는 격자 산소의 양이 증가할수록 증가한다는 것을 의미한다.

Fig. 8과 9는 Mn/Fe/Zr의 부분 환원 및 물 분해 산화 반응 결과이다. 부분 환원 온도가 상승함에 따라 환원 반응에서 소모되는 수소량이 증가하였다. Fig. 2의 첫 번째 사이클에서의 환원 패턴에서 관찰되었던 873 K 부근의 큰 피크는 Fig. 8의 부분 환원 패턴에서는 매우 작게 나타났으며, 고온 영역으로의 작은 이동이 관찰되었다. 이 차이는 Mn/Fe/Zr 매체 내 페라이트 상을 형성하지 못한 Fe_2O_3 가 존재하기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 즉, 첫 번째 사이클의 경우에는 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 를 경유하여 Fe로 환원되거나 물 분해 산화 과정에서 환원된 Fe가 Fe_2O_3 로 재산화되지 않는 것으로 보인다¹³⁾. 따라서 Fig. 8의 경우에는 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 반응이 거의 진행되지 않기 때문에 873 K 근처에서 나타나는 피크가 감소한 것으로 사료된다.

한편, Fig. 9의 부분 환원된 Mn/Fe/Zr의 산화 반응 결과로부터, 1173 K에서 환원 반응이 수행되

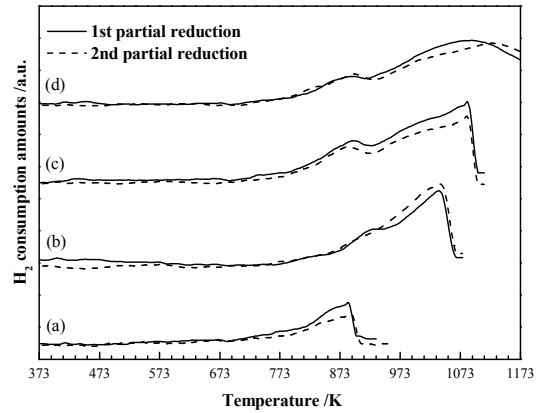


Fig. 8 Reduction patterns for Mn/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 873 K, (b) 973 K, (c) 1073 K, and (d) 1173 K

었음에도 불구하고, 완전 산화(1085 K)와 유사한 온도(1044 K)에서 최대 물 분해 산화 반응 속도를 보였다. 따라서 Mn이 첨가된 치환 페라이트의 반응성은 1173 K에서도 큰 변화 없이 유지된다. 그러므로 Mn/Fe/Zr은 고온 반응에 비교적 유리한 물질로 고려될 수 있을 것이다.

Fig. 10과 11은 Ni/Fe/Zr의 부분 환원 및 물 분해 산화 반응 결과이다. 다른 금속 치환 페라이트 매체들의 부분 환원 반응과 유사하게 설정된 부분

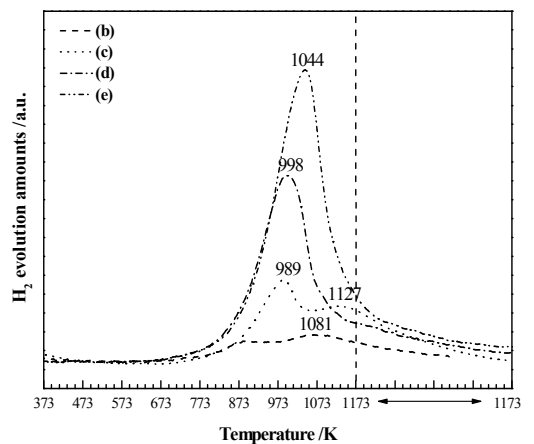


Fig. 9 Oxidation patterns for reduced Mn/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 873 K, (b) 973 K, (c) 1073 K, and (d) 1173 K

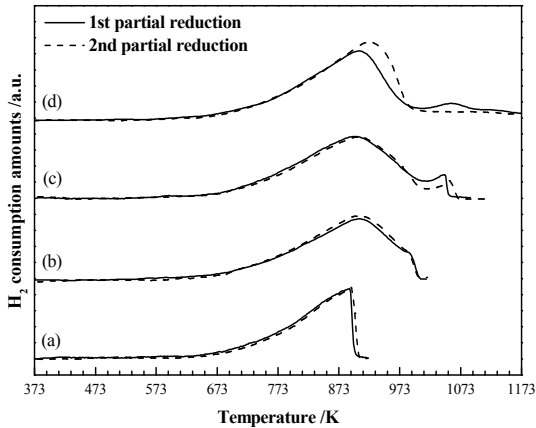


Fig. 10 Reduction patterns for Ni/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K, and (d) 1073 K

환원 온도의 증가에 따라 물 분해 산화량이 증가한다. 즉, 본 연구에서 제조된 모든 금속 치환 페라이트계 매체들의 경우, 물 분해 산화 반응에서 최대 수소 발생을 나타내는 온도와 수소량이 부분 환원 정도에 거의 비례하여 증가하는 것으로 나타났다.

Table 1 H₂ amounts by reduction or oxidation reaction.

Sample	Temp. ^{a)} /K	H ₂ amounts in each step(mmol/g-material)			
		1 st oxi ^{b)}	2 nd red ^{c)}	2 nd oxi ^{b)}	3 rd red ^{c)}
Co/Fe/Zr	773	8.50	2.40	2.36	1.35
	873		5.21	5.13	4.67
	973		8.27	8.17	8.24
Cu/Fe/Zr	773	7.40	1.45	1.31	1.61
	873		2.95	4.95	2.59
	973		4.89	5.03	5.01
	1073		6.03	5.73	6.09
Mn/Fe/Zr	873	6.41	0.95	0.90	1.02
	973		2.49	2.28	2.83
	1073		4.58	4.13	3.96
	1173		4.98	5.91	4.95
Ni/Fe/Zr	773	6.62	1.16	0.87	1.07
	873		4.05	3.70	4.11
	973		6.08	5.87	6.21
	1073		6.71	6.51	6.76

a) Partial reduction temperature

b) H₂ evolved amounts after reduction step

c) H₂ consumed amounts up to the setting temperature

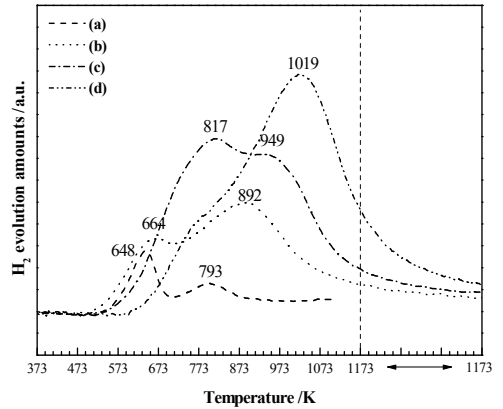


Fig. 11 Oxidation patterns for reduced Ni/Fe/Zr with various partial reduction temperature. (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K, and (d) 1073 K

3.4 수소 소모량과 발생량 분석

우리는 정량적인 관점에서 비교할 목적으로 환원 반응에서의 수소 소모량 및 물 분해 반응에서의 수소 발생량을 계산하여 그 결과를 Table 1에 나타냈다. 매체들은 모두 부분 환원의 최종 온도가 증가함에 따라 소모되는 수소량은 증가하였다. 또한 다음의 물 분해 반응에서 소모된 수소량과 거의 동일한 양의 수소가 발생된다는 것을 발견했다. 더 나아가 다음 단계로 진행된 부분 환원 반응에서 거의 동일한 양의 수소가 소모됨으로서 반복적으로 환원 및 산화 반응이 진행된다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 매체가 어떤 부분 환원 상태에 존재할지라도 그 매체를 이용한 물 분해 수소 제조가 쉽게 진행될 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 그동안 열적으로 환원된 금속 페라이트계 매체들에서 물 분해 수소 제조 반응이 쉽게 진행되지 않았던 것⁸⁻¹⁰⁾은 전적으로 매체의 소결 때문이었던 것으로 사료되었다.

결론적으로 금속 치환 페라이트계 매체를 이용한 2단계 열화학 수소 제조의 실용화를 위하여 먼저 고온에서 소결에 대한 저항성이 큰 매체 개발이 요구되고, 가능한 경우 1173 K 정도 이하의 비교적 낮은 온도에서 열적 환원이 가능한 매체의 개발이 중요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

2단계 열화학 수소 제조를 위한 금속 치환 페라이트 매체의 부분 환원 및 물 분해 수소 제조 반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 금속 치환 페라이트 매체의 반응성은 치환 금속의 종류에 따라 각기 다른 특성을 나타냈다. 물 분해 반응의 온도 측면에서 매체 내 치환 금속의 종류에 따른 반응성은 Cu>Co>Ni>Mn의 순서로 나타났다.
- 2) 매체들은 모두 부분 환원의 최종 온도가 증가함에 따라 소모되는 수소량이 증가하였으며, 다음의 물 분해 반응에서 이에 대응하는 양의 수소가 발생하는 것으로 확인되었다.
- 3) 물 분해 수소 제조 반응은 전체적으로 비교적 쉽게 진행되는 것으로 나타났다. 따라서 2단계 열화학 수소 제조의 실용화를 위하여 고온 환원에 의한 매체의 소결이 극복해야 할 문제임을 알 수 있었다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) J. E. Funk, and R. M. Reinstrom, "Energy requirements in the production of hydrogen from water", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., Vol. 5, 1966, p. 336.
- 2) T. Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures", Solar Energy, Vol. 19, 1977, p. 467.
- 3) A. Steinfeld, S. Sanders, and R. Palumbo, "Design aspects of solar thermochemical engineering-a case study: two-step water

- splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system" Solar Energy, Vol. 65, 1999, p. 45.
- 4) K. Otsuka, M. Hatano, and A. Morikawa, "Hydrogen from water by reduced cerium oxide", J. Catal., Vol. 79, 1983, p. 493.
- 5) A. Steinfeld, "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, 2002, p. 611.
- 6) 조미선, 김우진, 김창희, 강경수, 김영호, 박주식, "고에너지 불 밀링을 통한 Co-ferrite 제조 및 열적 환원에 대한 연구", 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 17, No. 3, 2006, p. 309.
- 7) 김진웅, 최승철, 주오심, 정광덕, "열화학사이클 수소 제조를 위한 (Cu_{0.5}Mn_{0.5})Fe₂O₄의 열적 거동", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, No. 1, 2004, p. 32.
- 8) Y. Tamaura, M. Kojima, T. Sano, Y. Ueda, N. Hasegawa, and M. Tsuji, "Thermodynamic evaluation of water splitting by a cation-excessive (Ni, Mn) ferrite", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, 1998, p. 1185.
- 9) T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Synthesis and characterization of ultrafine Nickel(II)-bearing ferrites", J. Mater. Chem., Vol. 5, 1995, p. 1413.
- 10) T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, and N. Satou, "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite", Solar Energy, Vol. 78, 2005, p. 623.
- 11) 차광서, 류재춘, 이동희, 김영호, 박주식, 김종원, "ZrO₂ 첨가 MnO₂/Mn₂O₃/NaOH 계를 이용한 열화학적 물분해 수소제조 실험 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, p. 353.
- 12) C. Agrafiotis, M. Roeb, A. G.

- Konstandopoulos, L. Nalbandian, V. T. Zaspalis, C. Sattler, P. Stobbe, and A. M. Steele, "Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors", *Solar Energy*, Vol. 79, No. 4, 2005, p. 409.
- 13) 차광서, 이동희, 조원준, 이영석, 김영호, "페라이트계 금속 산화물 매체 상에서 열화학 메탄 개질 반응 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 18, No. 2, 2007, p. 140.
- 14) K. Chen, Y. Fan, Z. Hu, and Q. Yan, "Study on the reduction behavior of zirconia supported iron oxide catalysts by Temperature-Programmed reduction combined with in situ Mossbauer Spectroscopy", *J. Solid State Chem.*, Vol. 121, 1996, p. 240.