

## Cu-ferrite에 의한 메탄의 부분산화

우성웅\*, 강경수\*\*, 김창희\*\*, 박주식\*\*†

\*충남대학교 화학공학과, \*\*한국에너지기술연구원

## Methane Partial Oxidation Using Cu-ferrite

Sung Woung Woo\*, Kyoung Soo Kang\*\*, Chang Hee Kim\*\*, and Chu Sik Park\*\*†

\*Graduate School of Chemical Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea

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

### ABSTRACT

Methane is partially oxidized to produce the syngas by the lattice oxygen of metal oxides in the absence of gaseous oxygen. The present work deals with ferrite including copper component, which does not chemisorb methane, to investigate the suppression of the carbon deposition during the reduction of metal oxides by methane. Iron-based oxides of  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  ( $X=0.25, 0.5, 1.0$ ) was synthesized by the co-precipitation method. Thermogravimetric Analysis(TGA) was used to observe the isothermal reduction behavior of  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  and  $Fe_3O_4$  at 600-900°C under methane atmosphere. The crystal structures of reduced specimens were characterized by X-rays powder diffraction(XRD) technique. From the analyses of TGA, it is concluded that the reduction kinetics of  $CuFe_2O_4$  was the fastest among  $Fe_3O_4$  and  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  ( $X=0.25, 0.5, 1.0$ ). The X-ray diffraction analyses indicated that  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  was decomposed to Cu and  $Fe_3O_4$  phase at 600°C and was reduced to Cu and Fe phase at 800°C.  $Fe_3O_4$ , which was reduced at 900°C, showed Fe, graphite and  $Fe_3C$  phases. On the contrary,  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  does not show the graphite or  $Fe_3C$  phases. This results infer that Cu component suppress the carbon deposition on Cu-ferrite.

**KEY WORDS** : carbon deposit(카본침적), partial oxidation(부분산화), Cu-ferrite(Cu-페라이트), methane(메탄), syngas(합성가스)

### 1. 서 론

메탄의 스팀개질 반응은 높은 효율의 태양에너지

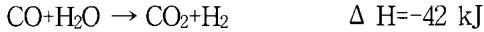
지의 전환을 위한 적절한 화학 반응중의 하나이다.



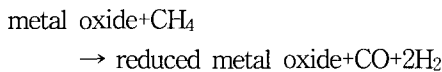
†Corresponding author : cspark@kier.re.kr

이 흡열 반응은 태양에너지를 이용할 경우 탄화

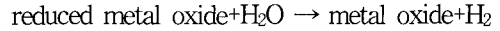
수소의 발열량의 약 25% 정도를 향상 시킬 수 있다<sup>1,2)</sup>. 기존의 스팀개질 반응은 보통 단일 공정으로써 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 혼합된 원료가 계속적으로 공급되어진다. 그러나 단일 공정으로 이루어진 스팀개질 반응은 합성가스의 비(H<sub>2</sub>/CO)가 3이상으로 부분응인 수성가스 전이반응이 쉽게 일어난다.



이 결과 H<sub>2</sub>량의 증가로 낮은 CO의 선택도를 나타낸다. 그리고 외부로부터 열이 공급되어야 하는 강한 흡열 평형 반응으로 이를 위한 외부 버너가 별도로 필요하여 에너지 비용이 증가하게 된다. 이에 비해 부분산화 공정(partial oxidation, POX)은 완전연소에 필요한 양론비 이하의 산소를 제한적으로 반응물과 동시에 공급함으로써 syngas를 얻는 공정이며 부분산화반응에 의한 약한 발열반응이 동반된다. 그러나 반응물을 산화하기 위한 Air의 공급은 질소에 의해 syngas나 Fischer-Tropsch 합성에 영향을 주게 된다. 또한 공기 분리공정이 추가적으로 요구되므로 전체 공정비용이 증가하게 된다. 최근에 금속산화물의 환원반응을 이용한 태양 메탄 개질(Solar Methane Reforming)방식이 제안되었다<sup>3,4)</sup>. 태양 메탄 개질 방식은 메탄개질단계와 물분해 단계로 구성되어 있다. 다음은 태양 메탄 개질 단계의 첫 번째 공정으로 syngas를 생산하게 된다.



메탄개질 단계에서는 금속산화물의 환원을 메탄을 이용하여 진행하고 이때 생성되는 CO와 H<sub>2</sub>의 비는 2로써, 메탄을 합성이나 Fischer-Tropsch 공정 등에 바로 이용할 수 있는 장점이 있다. 부분산화 공정과 달리 Air의 공급이 없어 질소에 의한 간섭이 없다. 또한, syngas를 생산하는 공정에서 환원된 금속산화물은 물분해 단계를 통해 수소를 생산하게 되는데 다음과 같은 공정으로 되어 있다.



이렇게 분리된 공정은 수성가스 전이반응을 피할 수 있다. 게다가 두 번째 공정에서의 수소생산은 탄소로부터 오염되지 않아 직접적으로 연료전지에 사용될 수 있다<sup>5,6)</sup>. 그러나 실제적으로 1단계 흡열반응 공정에서 반응물의 조성을 포함하는 반응조건의 제어가 용이하지 않기 때문에 CO, H<sub>2</sub> 뿐만 아니라 카본이 생성된다. 결과적으로 이러한 카본의 생성은 2단계 발열반응 공정에 영향을 미쳐 순수한 수소 뿐만 아니라 CO, CO<sub>2</sub>가스가 함께 발생하게 된다. 또한 실제 환원이 된 Fe, Co, Ni는 카본침적을 일으키는 것으로 보고되었다<sup>7)</sup>. Trimm은 Ni 촉매에 Pt, Ir, Sn, Pb, Ge, As, Sb, Bi, Ag, Cu, Zn의 첨가 영향을 조사한 실험에서, 이들 금속들이 NiC나 또는 Fe<sub>3</sub>C 형성을 억제함을 밝혔다<sup>8)</sup>. 그리고 L.B.Avdeeva는 Ni-Cu-alumina 촉매를 이용한 메탄분해 실험에서 Cu의 양에 따라 카본의 침적율이 감소함을 밝혀냈다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는 카본 침적을 억제할 수 있는 Cu 성분을 포함한 ferrite를 이용하여 환원 실험을 온도별로 수행하여 환원 특성을 알아보았다. 또한 Cu-ferrite를 이용할 경우 카본 침적의 경향을 나타내는지 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 비교하여 실험하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 준비

Cu-ferrite를 제조하기 위해서 공침법을 이용하였다. 출발물질로 JUNSEI사의 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O를 사용하였다. Magnetite(Iron [II,III] oxide 98%)는 ALDRICH사에서 구입하여 사용하였다. 공침법에 의한 금속산화물 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 공침제로서 0.5 M-NH<sub>4</sub>OH 수용액을 사용하였으며, 65°C에서 최종 pH 농도가 9.5가 되도록 조절하였다. 만들어진 침전물은 70°C에서 2시간 동안 aging 후 증류수와 아세톤을 이용하여 수 회 세척 여과를 반복하였다. 세척한 침전물은 100°C에서 24시간 동안 건조하였

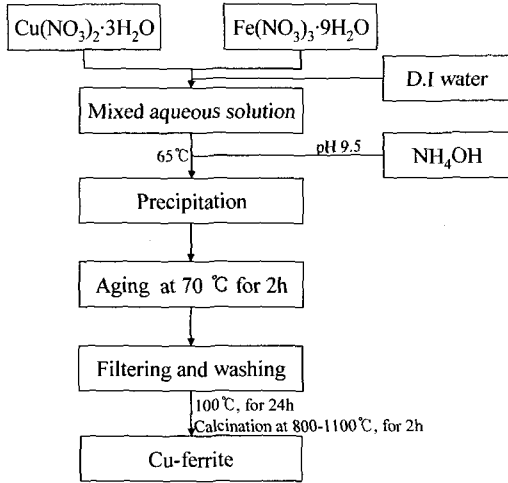


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of Cu-ferrite

다. 건조된 산화물은 800~1100°C Ar 분위기에서 2시간 동안 열처리하였다. XRD(Bruker D8 advance diffractometer)를 이용하여 제조된 금속 산화물의 결정구조를 분석하였다.

## 2.2 환원 특성 평가

Cu-ferrite와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 환원 특성을 평가하기 위하여 열중량 분석기(Shimadzu TGA)를 이용하였다. 메탄환원 분위기의 조성을 위한 가스로 초 고순도 Ar(99.999%)과 CH<sub>4</sub>(99.99%)을 사용하여 반응기 내부로 동시에 공급하였다. 이송 가스 유량은 질량 유량 조절계를 이용하여 각각 40 ml/min로 설정하여 공급하였다.

환원실험에 사용되는 시료의 35 mg을 Alumina Crucible에 담아 기기에 장착 시켰다. 등온실험을 위해 각 시료는 Ar 분위기에서 각 반응온도까지 20°C/min의 속도로 승온시켰다. 등온 반응온도는 600, 700, 800, 900°C로 각각 설정되어 환원반응을 진행시켰다. 이때 반응시간은 각 온도별로 10시간이었다.

## 3. 결과. 및 고찰

### 3.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Cu-ferrite 환원특성

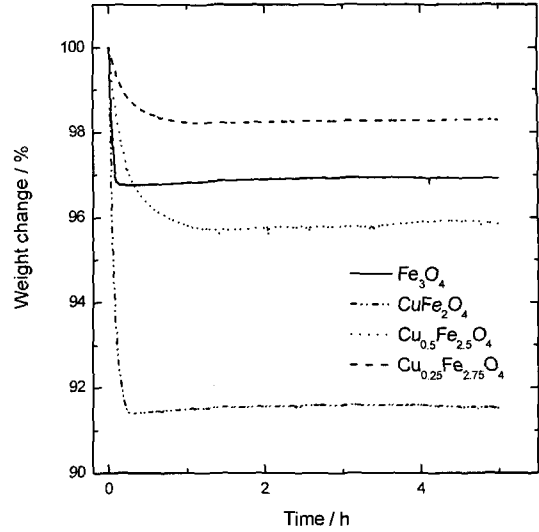


Fig. 2 Weight change of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(x=0.25, 0.5, 1.0) during the CH<sub>4</sub> reduction at 600°C

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Cu-ferrite에 대해 메탄 환원 실험을 수행 하였다. Fig. 2는 600°C에서 수행된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>의 등온 환원반응 결과를 나타낸 것이다.

40분 이내에 환원반응이 일어났고, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 무게 감소율은 3.08 wt%이고, Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>[X=0.25, 0.5, 1.0]는 각각 1.78, 4.28, 8.48 wt%로 나타났다. Cu는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>보다 더 낮은 780°C에서부터 열적으로 환원 된다<sup>10)</sup>. Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>의 경우 Cu와 결합되어있는 산소와 유사한 양이 환원된 것으로 보이며 Cu에 인접한 산소가 우선적으로 환원되었을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>의 600°C에서 환원된 시료의 XRD 결과이다. Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>의 환원된 상은 Cu, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 혼합상으로 나타났다. 산소 공백이 나타난 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>는 재결정화를 통하여 금속의 Cu와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상이 나타난 것으로 사료된다. 또 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 XRD 결과는 같은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 나타나 메탄 환원에 의하여 결정구조가 변화되지 않았음을 확인할 수 있다. 페라이트의 산소해리는 정사면체위(tetrahedral site) 보다는 정 팔면체위(octahedral site)에서 발생하여 Fe<sup>3+</sup>이온이 Fe<sup>2+</sup>이온으로 전환된다는 Kojima의 연구결과와 일반적인 스피넬 구

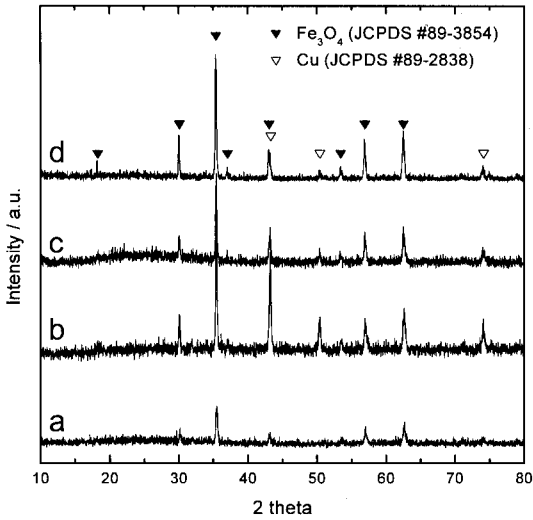


Fig. 3 XRD patterns of the (a)  $Fe_3O_4$ , (b)  $CuFe_2O_4$  (c)  $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  (d)  $Cu_{0.25}Fe_{2.75}O_4$  that after  $CH_4$  reduction at 600°C

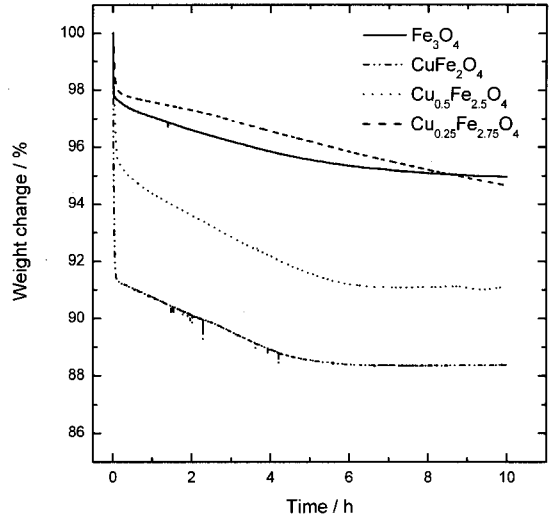


Fig. 4 Weight change of  $Fe_3O_4$ ,  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ( $x=0.25, 0.5, 1.0$ ) during the  $CH_4$  reduction at 700°C

조에서 정팔면체위에 산소공백(oxygen vacancy)이 있다는 연구결과가 보고되었다<sup>11)</sup>. 감소된 무게를 토대로 환원 반응 시 이탈된 산소의 양을 계산하여 본 결과 약 0.35개의 산소가 이탈되었음을 알 수 있었고, 주로 정팔면체위에서 산소공백이 발생한 것으로 판단되어진다.

Fig. 4는 앞의 실험과 같은 조건으로 700°C에서 수행하여 얻어진 결과이다. Fig. 4에서 초기 1000초 이하의 구간과 그 이상의 구간으로 구분되어짐을 볼 수 있다. 1000초 이하의 구간에서  $Fe_3O_4$ 의 무게 감소율은 2.27 wt%이고,  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ [ $X=0.25, 0.5, 1.0$ ]는 1.83, 4.54, 8.90 wt%로서 앞의 600°C에서 메탄 환원된 금속산화물의 무게 감소량과 유사하다. 1000초 이후 구간에서는 무게가 서서히 감소되는 것을 볼 수 있다.

이러한 결과는 앞의 구간에서  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 가 환원되어 상분리가 되고 상분리가 되어 나타난  $Fe_3O_4$ 에서 환원에 의한 무게감소가 계속적으로 이루어진 것으로 판단되어진다. Cu-ferrite의 환원반응은 Cu와 결합한 산소가 메탄가스와 반응하여 1차적으로 격자 내에서 방출되는데, 이때 계속해서 열을 가해주면 Fe와 결합하고 있는 산소가 메탄가

스와 반응하여 2차 환원 반응이 일어나게 된다는 보고와 일치한다고 할 수 있다<sup>12)</sup>. 이때의  $Fe_3O_4$ 의 무게 감소율은 4.97 wt%이고,  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ [ $X=0.25, 0.5, 1.0$ ]는 5.36, 8.99, 11.65 wt%로 나타났다.

Fig. 5은  $Fe_3O_4$ 와  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 의 700°C에서 환원된 시료의 XRD 결과이다.  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 의 환원된 상은 Cu,  $Fe_3O_4$ , FeO 상으로 나타났다. 앞의 600°C에서의 XRD 결과에 나타나지 않았던 FeO상이 나타났다는데, 이 결과는 700°C에서는  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 가 환원되어 Cu와  $Fe_3O_4$ 의 상이 나타나고, 환원되어 나타난  $Fe_3O_4$ 는 2차적으로 환원 반응하여 FeO가 생성된다는 것을 알 수 있다. 그리고  $Fe_3O_4$ 의 XRD 결과는  $Fe_3O_4$ , FeO의 혼합상이 나타난 것으로 보아 700°C에서는 상변화가 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 800°C에서 등온 환원반응 결과를 나타낸 것이다. 환원되었을 때  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ [ $X=0.25, 0.5, 1.0$ ]의 무게감소 비율은 26.46, 26.37, 22.04 wt%로 나타났다.

$Cu_xFe_{3-x}O_4$ 의 경우 환원된 이후 무게가 서서히 증가하였다.  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 의 무게 증가 경향은 카본 침적이 되어 무게가 서서히 증가되는 것으로 판단

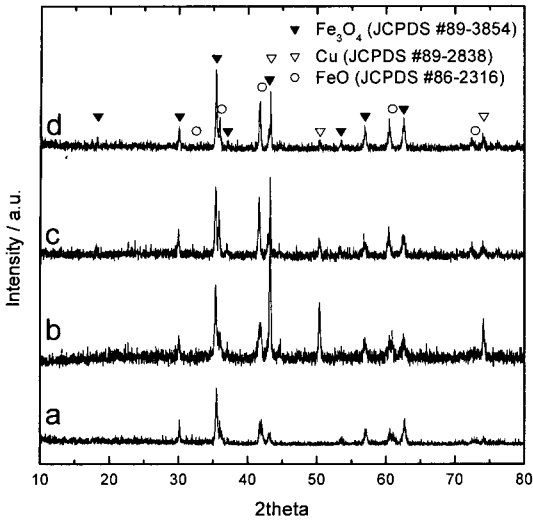


Fig. 5 XRD patterns of the (a)  $Fe_3O_4$ , (b)  $CuFe_2O_4$  (c)  $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  (d)  $Cu_{0.25}Fe_{2.75}O_4$  that after  $CH_4$  reduction at  $700^\circ C$

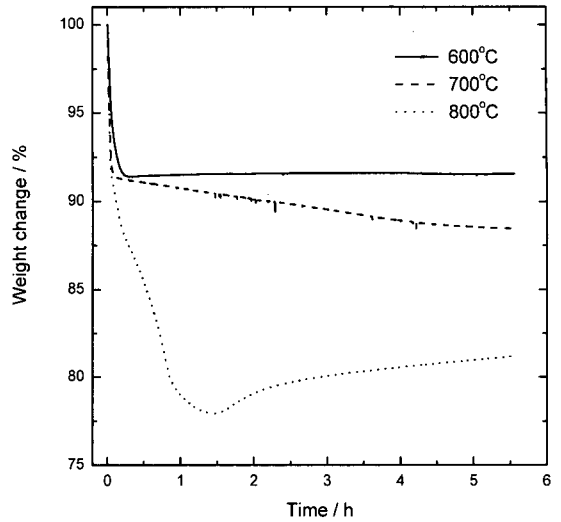


Fig. 7  $CH_4$  reduction results of  $CuFe_2O_4$  with time and temperature

된다.  $Fe_3O_4$ 는 10시간 동안 완전 환원이 되지 않아 계속해서 무게가 감소되는 것으로 생각된다.

각각의 무게감소 그래프를 보면 상변화에 의한 변곡점을 볼 수 있는데 그 중에서  $CuFe_2O_4$ 를 각 온도별로 다시 그리면 Fig. 7과 같다.

$CuFe_2O_4$ 의  $800^\circ C$  환원 그래프에서 여러 개의

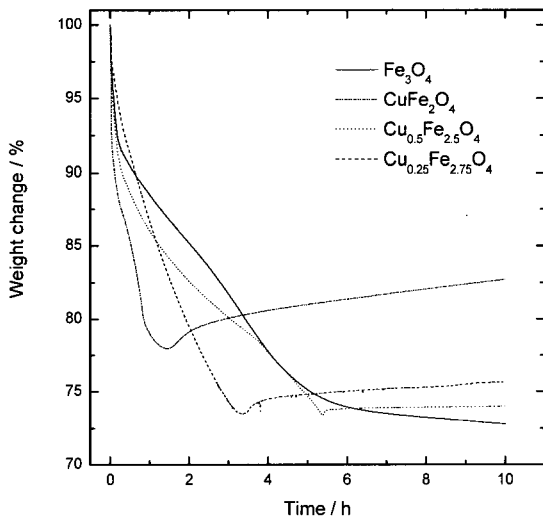


Fig. 6 Weight change of  $Fe_3O_4$ ,  $Cu_xFe_{3-x}O_4$  ( $x=0.25, 0.5, 1.0$ ) during the  $CH_4$  reduction at  $800^\circ C$

변곡점을 볼 수가 있다. 첫 번째 구간은 앞의  $600^\circ C$  환원 결과와 비슷한 무게 감소량으로써 금속의  $Cu$ 와  $Fe_3O_4$ 가 나타나 상분리가 되었을 것이라고 생각된다. 두 번째 구간은  $700^\circ C$  환원 결과와 비슷한 무게 감소량으로 환원되어 나타난  $Fe_3O_4$ 가 2차적으로 환원되어  $Fe_3O_4$ ,  $Cu$ ,  $FeO$ 의 상이 나타난 상태라고 할 수 있다. 세 번째 구간은  $Fe_3O_4$ 가 대부분 환원하여  $FeO$ 로 되며 네 번째 구간은  $FeO$ 가 완전  $Fe$ 로 된 후 카본침적에 의해 서서히 증가되는 것으로 판단되어진다.

Fig. 8는  $Fe_3O_4$ 와  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 의  $800^\circ C$  환원한 XRD 결과이다.  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 는  $Cu$ 와  $Fe$  상으로 나타나 금속이 된 것을 알 수 있고, 카본은 나타나지 않았다.

그러나  $Fe_3O_4$ 는 대부분  $Fe$ 로 나타났지만 소량의  $FeO$ 가 나타났다.  $Fe_3O_4$ 는  $800^\circ C$ 에서 10시간 동안 환원이 완전히 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 카본침적이 일어나지 않은 이유는 격자 내 산소를 이용하여 메탄을 계속적으로 부분산화시킬 수 있기 때문으로 판단된다.

Fig. 9는  $900^\circ C$ 에서 수행된  $Fe_3O_4$ 와  $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 의 등온 환원반응 결과를 나타낸 것이다.  $Cu_xFe_{3-x}O_4$

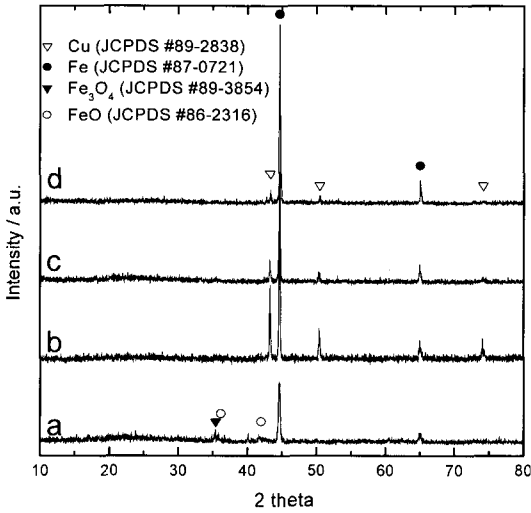


Fig. 8 XRD patterns of the (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c) Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> (d) Cu<sub>0.25</sub>Fe<sub>2.75</sub>O<sub>4</sub> that after CH<sub>4</sub> reduction at 800°C

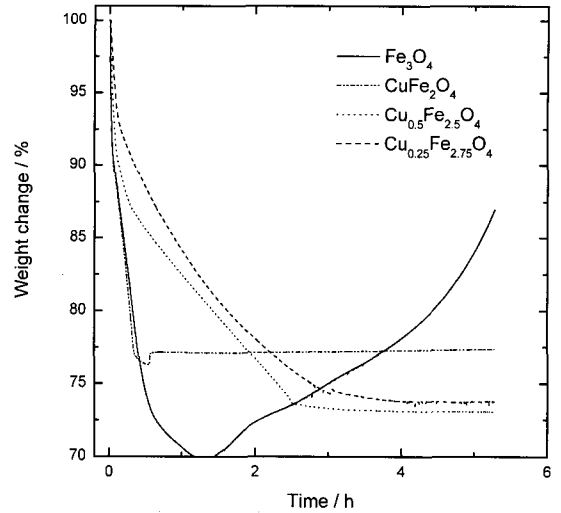
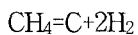


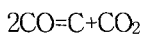
Fig. 9 Weight change of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(x=0.25, 0.5, 1.0) during the CH<sub>4</sub> reduction at 900°C

[X=0.25, 0.5, 1.0]의 무게 감소율은 26.30, 26.90, 24.24 wt% 로서 앞의 800°C 환원 실험과 비슷한 결과를 나타냈다. 그러나 환원시간은 10000초 이내로 상대적으로 빠른 반응속도를 보였다. 또한 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 2500초 이내에 완전 환원되는 것을 알 수 있다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 환원된 이후 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>와는 달리 카본이 침적되어 빠르게 무게가 증가된 것으로 판단되어진다.

Fig. 10의 XRD 결과에서 900°C에서 환원된 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>는 Fe와 Cu로 완전히 환원되었다. 그러나 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 환원 후 시료에서는 Fe와 Fe<sub>3</sub>C, C가 나타났다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 900°C 환원 실험에서의 무게 증가는 탄화철의 생성과 카본 침적에 의한 것임을 알 수 있다. 메탄의 열분해 혹은 촉매분해에 의한 카본의 생성은 다음과 같은 반응에 의해 생성된다.



이외에도 일산화탄소 해리 반응인 Boudouard 반응에 의하여서도 탄소의 침적이 발생된다<sup>8,13</sup>.



특히 본 실험에서는 Fe가 촉매작용을 하여 카

본의 생성을 촉진시키게 된다. 생성된 카본은 금속 산화물을 encapsulating 하거나 금속 입자로부터 카본이 성장하여 whisker의 형태로 생성되어진다<sup>9,14,15</sup>. 메탄의 직접분해 혹은 촉매분해 반응은 금속산화물 격자 산소를 이용한 1단계 메탄부분산화에 의한 합성가스 제조 공정에 영향을 주게 되어 수소가 급격히 증가함으로써 합성가스의 수소의

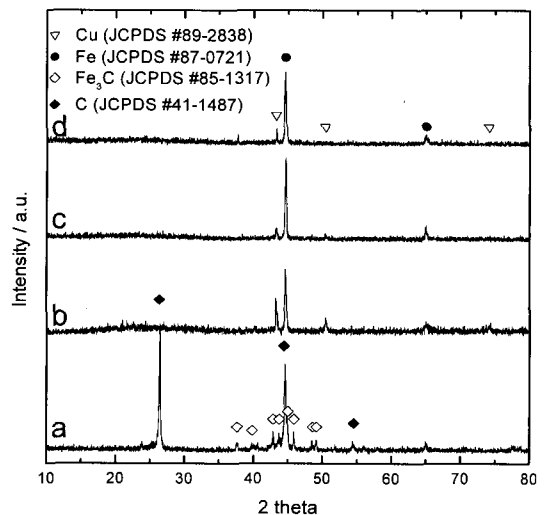


Fig. 10 XRD patterns of the (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c) Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> (d) Cu<sub>0.25</sub>Fe<sub>2.75</sub>O<sub>4</sub> that after CH<sub>4</sub> reduction at 900°C

비를 증가 시키게 된다. 또한, 2단계 발열반응 공정에 영향을 미쳐 수소뿐만 아니라 CO, CO<sub>2</sub>가스가 함께 발생하게 되어 순수한 수소를 생산할 수 없게 된다. 본 실험 결과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 Cu를 치환함으로써 카본의 침적을 방지 할 수 있으며 따라서 순수한 수소생산에 유리한 매체임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>에 의한 메탄의 부분산화로 600~900℃ 온도에서 등온환원실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 600℃에서 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>의 환원된 양과 XRD 결과에 의하여 Cu에 인접해 있는 산소가 우선적으로 환원되는 것을 알 수 있었다.
- 2) 700℃의 환원반응에서는 먼저 Cu가 ferrite 격자에서 이탈과정이 진행되고 이어서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 FeO로 전환됨을 확인하였다.
- 3) 800℃에서 Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>는 환원되어 Cu와 Fe가 금속의 형태로 나타났다. 환원된 후 카본 침적에 의해 무게가 조금씩 증가하는 것으로 판단되었으나 XRD 분석에서는 Cu와 Fe 이외의 피크는 나타나지 않았다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 Fe와 일부 환원되지 않은 FeO가 나타나 10시간 동안 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 완전 환원되지 않는 것을 알 수 있었다.
- 4) 900℃에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 환원되어 Fe가 생성된 이후에는 카본이 침적되어 Fe<sub>3</sub>C와 graphite가 생성되었다. Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>의 경우 XRD 상에서 Cu, Fe로 전환되었음을 확인하였으나 카본 침적은 확인할 수 없었다. 따라서 Cu의 양에 따라 카본이 침적되는 정도는 알 수 없었으나, Cu의 존재로 카본침적이 억제됨을 알 수 있었다.
- 5) Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>중에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 카본침적의 억제와 함께 가장 빠른 환원속도를 나타냈다.

#### 후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21

세기 프론티어 연구 개발 사업(수소 에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다. 그리고 XRD분석에 도움을 주신 한국기초과학연구원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, M. Nakata and K.-I. Shimizu, "Stepwise production of co-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)-ferrite REDOX system", solar energy, Vol. 73, 2002, pp. 363-374.
- 2) T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, Y. Kitayama, "Thermochemical methane reforming using a reactive WO<sub>3</sub>/W redox system", Energy, Vol. 25, 2004 pp. 411-425.
- 3) Steinfeld A., Kuhn P., Reller A., Palumbo R., Murray J. and Tamaura Y. "Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 23, 1998, pp. 767-774.
- 4) Steinfeld A., Brack M., Meier A., Weidenkaff A., Wullemin D. "A solar chemical reactor for co-production zinc and synthesis gas" Energy Vol. 23, 1998, pp. 803-814.
- 5) T. Kodama, S. Miura, T. Shimizu, Y. Kitayama, "Thermochemical conversion of coal and water to CO and H<sub>2</sub> by a two-step REDOX cycle of ferrite", Energy, Vol. 22, 1997, pp. 1019-1027.
- 6) T. Shimizu, K. Shimizu, Y. Kitayama, T. Kodama, "Thermochemical methane reforming using WO<sub>3</sub> as an oxidant below 1173k by a solar furnace simulator", solar energy, Vol. 71, 2001, pp. 315-324.
- 7) Yongdan Li, Jiuling Chen, Liu Chang, Yongning Qin, "The doping effect of copper on the catalytic growth of carbon fibers from

- methane over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from feitknecht compound precursor", journal of catalysis Vol. 178, 1998, pp. 76-83.
- 8) D. L. Trimm, "Catalysts for the control of coking during steam reforming", Catalysis Today Vol. 49, 1999, pp. 3-10.
  - 9) L. B. Avdeeva, O. V. Goncharova, D. I. Kochubey, V. I. Zaikovskii, L. M. Plyasova, B. N. Novgorodov, Sh. K. Shaikhutdinov, "Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition.", Applied Catalysis A, General Vol. 141, 1996, pp. 117-129.
  - 10) 서인태, 박주식, 이상호, 황갑진, 김영호, "금속산화물을 이용한 2단계 수증기 개질에 의한 수소 제조", 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, 2004, pp. 449-459.
  - 11) Kojima, T. Sano, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsujim, Y. Tamaura, "Thermochemical decomposition of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> on cation-excess ferrite.", J. phys.chem solids, Vol. 57, 1996, pp. 1757-1763.
  - 12) 신현창, 정광덕, 한성환, 최승철, "페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해를 통한 수소제조", 한국세라믹학회지, Vol. 37, 2000, pp. 90-95.
  - 13) 박영철, 조광주, "천연가스를 이용한 수소 제조 기술 현황", 한국화학공학회지, Vol. 43, 2005, pp. 344-351.
  - 14) Jianzhong Li, Gongxuan Lu, Ke Li, Weiping Wang, "Active Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-supported nickel and nickel - copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon", Journal of Molecular Catalysis A, Chemical Vol. 221, 2004, pp. 105-112.
  - 15) G. C. Allen, K. R. Hallam, "Carbon deposition from a r-irradiated CO<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gas mixture on magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", Journal of nuclear materials Vol. 252, 1998, pp. 135-144.