

수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화 반응: Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과

이동희*, 박주식**, 김영호*[†]

*충남대학교 정밀응용화학과 BK21-에너지환경소재사업단, **한국 에너지기술연구원

Redox reaction of Fe-based oxide mediums for hydrogen storage and release: cooperative effects of Rh, Ce and Zr additives

Dong-Hee Lee*, Chu-Sik Park**, Young-Ho Kim*[†]

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

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

ABSTRACT

Cooperative effects of Rh, Ce and Zr added to Fe-based oxide mediums were investigated using temperature programmed redox reaction (TPR/TPO) and isothermal redox reaction in the view point of hydrogen storage and release. As the results of TPR/TPO, Rh was a sole additive to remarkably promote the redox reaction on the medium as evidenced by the lower highest peak temperature, even though its addition was to accelerate deactivation of the mediums due to sintering. On the other hand, Ce and Zr additives played an important role to suppress deactivation of the medium in repeated redox cycles. The medium co-added by Rh, Ce and Zr (FRCZ) exhibited synergistic performance in the repeated isothermal redox reaction, and the amount of hydrogen produced in the water splitting step at 623 K was highly maintained at ca. 17 mmol · g⁻¹-Fe during three repeated redox cycles.

KEY WORDS : hydrogen storage and release(수소 저장 및 방출), Fe-based oxide medium(Fe-계 산화물 매체), redox reaction(환원-산화 반응), Rh, Ce and Zr additives(Rh, Ce 및 Zr 첨가제)

1. 서 론

에너지 담체 및 에너지원으로서의 수소는 급증하고 있는 화석 연료의 안정적인 공급에 대한 불안감과 화석 연료의 연소로부터 발생하는 유해 가스의 해결을 위한 강력한 대안의 하나로 주목받고

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

수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화 반응: Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과

있다¹⁻³⁾. 향후 에너지 수급 전망에 따르면, 2010년 을 전후로 수소 에너지의 시대가 도래 할 것으로 예측하고 있으며⁴⁾, 이 시기는 거대 신흥 개발도상국들(BRIC: Brazil, Russia, India 및 China)의 발전이 가속화됨에 따라 앞당겨 질 수 있을 것이다. 따라서 경제적인 수소의 제조, 저장 및 운송 기술들과 적용 가능한 분야에 대한 지속적인 연구 개발이 요구되고 있다.

현재 가장 주목받고 있는 수소 이용 분야의 하나는 고분자 전해질 연료 전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell) 자동차로의 이용이다. 이를 위한 자동차에서의 수소 저장 기술은 높은 수소 밀도, 비독성, 안전성, 짧은 연료 주입시간, 저비용 등의 특성을 요구한다. 또한 PEMFC내 촉매의 피독을 방지하기 위하여 수소 내 일산화탄소 농도는 없거나 매우 낮게 유지되어야 한다⁵⁾. 따라서 순수한 수소를 안정적으로 공급하기 위한 저장 매체의 개발이 필수적으로 요구되고 있다.

수소의 공급을 위한 다양한 저장 기술 중, 산화철의 환원-산화 반응 통한 화학적 수소 저장 공정이 Otsuka 등^{6,7)}에 의해 제안되었다. 이 방법은 기존의 철광석으로부터 수소가 풍부한 합성 가스를 제조하기 위한 수증기-철 공정과 유사하며^{8, 10)}, 마그네타이트(Fe_3O_4) 환원-산화의 2 단계 반응으로 구성되어 있다. 이 공정의 장점은 Fe를 기준으로 4.8 wt%의 이론 수소 저장량을 나타내며, 다른 저장 매체에 비해 철 매체가 갖는 경제성과 환원 후 물 분해 산화를 위하여 요구되는 온도가 낮다는 특징이 있다. 또한 물 분해 산화 반응을 통해 단지 순수한 수소만 발생하므로 PEMFC 자동차로의 직접적인 적용 측면에서 매우 유리하다⁷⁾.

그러나 산화철 매체는 반복 레독스(redox) 반응을 진행함에 따라 입자간 소결 및 반응성 저하와 같은 문제점이 발생한다. 이와 같은 매체의 열적 충격을 감소시켜 안정성을 확보할 목적으로 첨가제들의 첨가가 고려되었으며, 첨가제들의 첨가는 반응 시간과 산화 및 환원 반응 온도를 감소시키는데 효과가 있는 것으로 알려져 있다^{11,12)}.

산화철의 환원 및 산화 반응에서 반응 온도의

저하 및 반응성 개선을 위한 다양한 노력이 진행되어 왔다. Otsuka 등^{6,7)}과 Takenaka 등¹³⁾은 Rh 및 Mo가 첨가된 산화철 매체를 제조하여 반복 산화 및 환원 반응을 수행하였다. 그 결과로서 첨가제가 있는 경우 첨가제가 없는 산화철과 비교하여 100 K 이상의 물 분해 온도 감소 효과와 소결에 대한 문제가 개선되었음을 보고했다. 또한 Urasaki 등¹⁴⁾은 매우 작은 양의 Pd 및 Zr이 첨가된 경우 철 산화물의 환원-산화 반응 속도의 향상과 함께 소결이 감소했음을 보고했다. 그밖에 Peña¹⁵⁾, Shimokawabe¹⁶⁾ 등도 산화철에 대한 연구를 수행했으며, 외부 금속의 첨가에 따라 환원 속도가 향상되는 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 화학적 수소 저장의 한 방법인 Fe 계 산화물 매체의 개발을 목적으로 Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 효과를 연구했다. Fe 계 산화물 매체들은 먼저 온도 시차 환원(TPR: temperature programmed reduction)과 온도 시차 산화(TPO: temperature programmed oxidation)의 사이클 반응을 통하여 반응 특성이 관찰되었다. 이때 Rh, Ce 및 Zr이 단독으로 첨가된 매체에서 반응 특성에 미치는 각 첨가제들의 영향을 연구한 다음, Rh와 Ce, Rh와 Zr, 그리고 Rh, Ce 및 Zr이 공동으로 첨가된 Fe 계 산화물 매체에서 첨가제들의 협동 효과를 연구했다. 더 나아가 매체들의 등온 환원 및 산화 반응을 수행하고 TPR 및 TPO 반응의 결과들과 비교하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 Fe 계 매체의 제조

산화철 제조의 전구체로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (98.5%, Kanto Chemical) 수용액과 요소 수용액(Urea, Samchun)의 첨가를 통한 침전법을 이용해 기준이 되는 산화철을 제조하였다. 이 때 요소의 가수분해를 위한 반응기의 온도는 항상 363 K가 유지되도록 하였다. 산화 및 환원 반응에 대한 반응성 개선을 위하여 첨가물로 고려된 Ce, Rh 및 Zr의 전구체로는 각각 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [Aldrich

(99.99%), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Aldrich(99.98%)] 및 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ [Aldrich(70wt% in propanol)]이 사용되었다.

이때 각 첨가제 성분은 Fe 금속에 대하여 3 mol%가 되도록 조절하였다. (Rh, Ce), (Rh, Zr), (Rh, Ce, Zr)의 두 가지 이상의 물질이 첨가된 물질의 경우에도, Fe 금속에 대해 각 첨가제 성분의 몰 비를 94 : 3 : 3(Fe : Rh : Ce 또는 Zr) 또는 91 : 3 : 3 : 3(Fe : Rh : Ce : Zr)이 되도록 하였다. 혼합 수용액에 요소 수용액을 이용한 공침법을 통해 얻어진 유색의 침전물은 2차 증류수와 감압여과기를 이용하여 3회 이상 세정 및 여과하였다. 이후 373 K에서 24 h동안 건조하였으며, 공기분위기 하에서 573 K에서 5 h와 773 K에서 10 h의 열처리를 통해 최종적으로 매체가 제조되었다.

제조된 매체는 첨가 물질에 따라 FN(Fe 단독), FC(Fe, Ce), FZ(Fe, Zr), FRC(Fe, Rh, Ce), FRZ(Fe, Rh, Zr), FRCZ(Fe, Rh, Ce, Zr)로 각각 명명하였다. 상기 과정을 통하여 얻은 물질들은 분쇄를 통해 150~180 μm 의 입자들을 선별하여 반응에 이용하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

Fe 계 산화물 매체의 수소 환원 및 물 분해 산화 반응을 위한 실험 장치를 Fig. 1에 나타냈다. 반응은 50 mg의 시료가 충전된 석영 재질의 고정층 반응기($\Phi = 11\text{mm}$)를 이용하여 수행했다.

먼저 제조된 매체의 특성을 관찰하기 위하여 TPR 반응을 수행했다. 이 환원 반응을 위해 공급되는 수소는 Ar에 희석된 5% H_2 를 이용했다. 환원 반응 전 Ar 분위기 하에서 673 K의 온도로 20 min간 전처리 과정을 수행하였으며 그 이후 Ar에 희석된 수소를 대기압 하에서 질량 흐름 조절기(mass flow controller)를 이용하여 40 mL/min의 속도로 일정하게 공급했다. 이때 반응기는 상온에서부터 7.5 K/min의 속도로 서서히 증가시키면서 823 K까지 가열되었다. 승온 시간을 포함한 전체 반응 시간은 90분이 되도록 조절하였다. 환원 반응

이 종료된 후 반응기의 온도를 상온으로 냉각한 다음, 그 상태에서 물 분해 산화를 위한 TPO 반응을 수행했다. 이때 Ar을 운반기체로 이용하였으며, 산화반응을 위해 반응기로 주입되는 수증기의 부분 압력이 3.6 kPa을 유지되도록 하였다. 수증기가 반응기 내부로 유입되기 전까지 반응기와 연결된 관의 주위를 가열하여 수증기 응축을 방지하였다. 물 분해 산화를 위한 Ar 기체의 유속은 수증기를 포함하여 40 mL/min로 일정하게 유지되도록 하였고, 상온에서 873 K 까지 4 K/min의 속도로 증가시키며 산화 반응을 수행하였다. 환원 및 산화 반응 모두 반응 동안에 발생하거나 소모되는 수소 가스의 농도 변화는 반응기 후단에 연결된 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 on-line GC(Gas Chromatography, Donam DS-6200)에 의해 분석되었다. 동일한 매체를 이용하여 온도 시차 환원 및 산화(TPR/TPO) 반응을 3회~5회 반복적으로 수행하는 방법에 의해 반응 특성을 관찰했다. 또한 사이클 반응 전과 후의 시료들에 대하여 SEM(Hitachi S-4700) 분석을 통하여 표면 상태를 관찰했다.

다음은 FN, FC, FR, FZ 및 FRCZ 매체들의 등

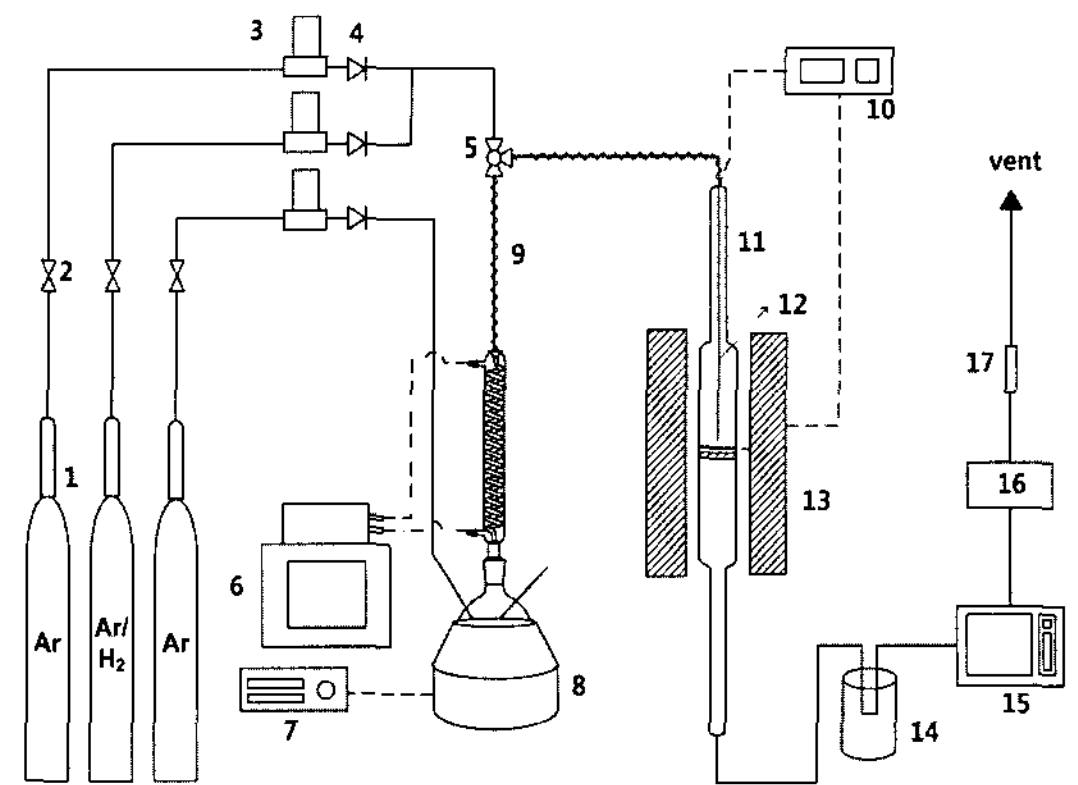


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for reduction/oxidation reaction. 1: gas cylinder, 2: needle valve, 3: mass flow controller, 4: check valve, 5: three way valve, 6: circulation water bath, 7: temperature controller, 8: heating mantle, 9: heating band, 10: temperature indicator controller, 11: reactor, 12: thermocouple, 13: electric furnace, 14: cold trap, 15: gas chromatography, 16: computer, 17: ball flow meter

수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화 반응:
Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과

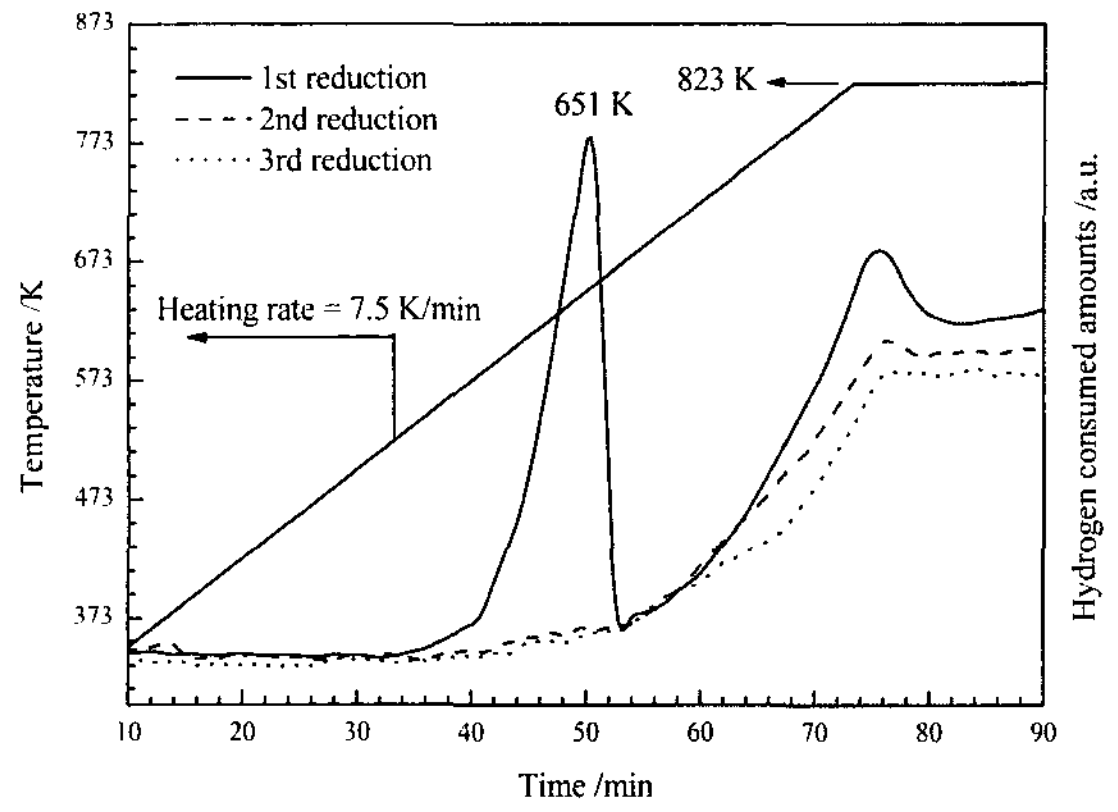
은 환원 및 물 분해 산화반응이 TPR 및 TPO 반응 결과와 비교하기 위하여 수행되었다. 실험에 사용된 시료의 양은 50 mg으로 동일한 양을 사용했으며, 반응 기체와 운반 기체를 합한 유속은 40 mL/min으로 일정하게 유지했다. 등은 환원 반응의 경우, 환원 반응의 속도를 증가시키기 위하여 Ar에 희석된 10% H₂를 사용했으며 723 K에서 40 min 동안 반응을 진행했다. 등은 물 분해 산화 반응은 623 K에서 수행했으며, 이 때 수증기의 분압은 25.5 kPa로 일정하게 유지했다. 물 분해 산화 반응은 더 이상 수소 발생이 나타나지 않을 때까지 진행했다.

3. 결과 및 고찰

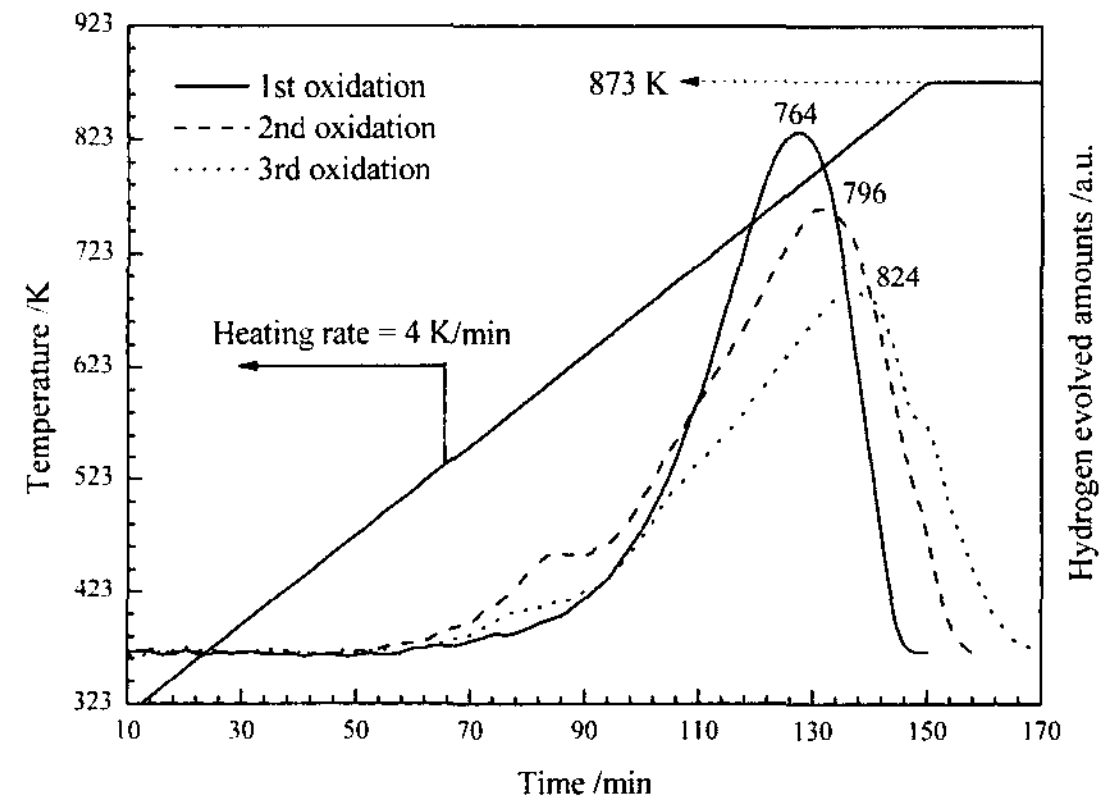
3.1 단일 첨가제의 첨가 효과

먼저 비교를 위한 기준 물질로서 첨가 물질을 첨가하지 않은 FN 매체의 수소 환원 및 물 분해 산화 반응을 관찰하였다. Fig. 2는 3 회의 반복 사이클 동안 FN 매체의 TPR/TPO 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 FN 매체에 대하여 90 min 동안 수소에 의한 환원 반응을 수행한 결과이며, Fig. 2(b)는 환원 반응 이후 계속적으로 물 분해 산화 반응을 수행하여 온도에 따라 얻어진 수소의 발생 양을 나타낸 결과이다.

Fig. 2(a)에 의하면 첫 번째 환원 반응에서 2 개의 중요한 피크를 관찰할 수 있다. 그러나 두 번째 사이클과 세 번째 사이클에서의 환원 반응은 한 개의 피크만이 관찰되고 있다. 그것은 매체 제조 단계에서 얻어진 산화철의 초기 상태가 Fe₂O₃ (Hematite)로 존재하고 물 분해 산화를 통한 사이클 반응 이후의 산화철 상태는 Fe₃O₄(magnetite)로 존재하기 때문이다. 즉, 첫 번째 환원 반응의 경우에서 관찰된 651 K에서의 첫 번째 수소 소모 피크는 Fe₂O₃에서 Fe₃O₄로의 환원에 의한 피크이며, 50 min 이후에서 증가하는 두 번째 수소 소모 피크는 Fe₃O₄로부터 FeO 및 금속 Fe로의 환원에 기인한 것으로 판단된다. 열역학적으로도 Fe₃O₄에



(a)



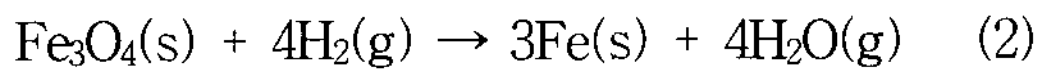
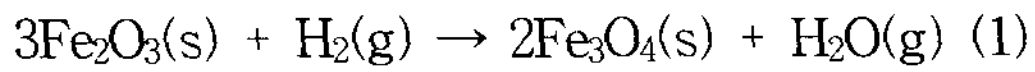
(b)

Fig. 2 TPR profiles of FN by (a) partial reduction with hydrogen for 90 min, and by (b) oxidation with water vapor for the partial reduced (a) during 3 repeated cycles

서 FeO를 경유해 Fe로 환원되는 반응이 진행되는 것이 가능하고 실제 환원 가스로 H₂가 사용되었을 때 Fe₃O₄ → Fe 또는 Fe₃O₄ → FeO → Fe로 환원되는 두 개의 경로를 보고하고 있다^{17,18)}.

첫 번째 환원 반응 후, 물 분해 산화 반응에서는 Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 한 개의 피크만을 나타내고 있다. 이것은 금속 Fe와 부분 환원된 FeO 화합물이 물과 반응하여 Fe₃O₄를 생성하는 과정에 의한 것이다. 물 분해 반응에 의해 생성된 Fe₃O₄로부터 Fe₂O₃로의 더 산화는 이론적으로도 반응이 어렵다는 것을 나타내듯이 ΔG°의 값이 항상 양의 영역에 위치하고 있다. 상기 내용을 종합

해 볼 때, 충분한 수소 첨가를 통하여 산화철의 환원이 완전히 진행되는 것으로 가정하면, 첫 번째 사이클에서의 환원 및 산화 반응은 다음의 (1), (2) 및 (3) 식과 같은 경로로 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 그 이후 두 번째 사이클 이상의 경우에는 단지 (2)와 (3) 식의 사이클 반응만이 순환적으로 진행된다는 것을 의미한다⁶⁻⁸⁾.



한편, Fig. 2(a)에서 사이클 횟수가 증가함에 따라 Fe₃O₄의 환원을 나타내는 피크의 증가 속도와 수소 소모량은 점차적으로 감소하게 된다. 또한 Fig. 2(b)의 물 분해 산화 반응의 경우, 사이클 횟수가 증가함에 따라 수소 발생량이 점차적으로 감소할 뿐만 아니라 최대 수소 발생 피크의 온도도 점점 높은 영역으로(764 → 796 → 824 K) 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 반복적인 환원 및 산화 과정에서 반응 활성이 감소되는 것은 환원 과정에서 Fe 입자의 응집에 의한 소결이 기공 내부로 H₂O(g)의 침투를 방해하는 과정을 통하여 Fe₃O₄로의 완전 전환을 점차적으로 감소시키기 때문이다^{6,7,14)}.

FN 매체의 TPR/TPO 연구로부터 환원 과정에서의 수소 소모량 그리고 물 분해 과정에서의 최대 수소 발생 피크 위치 및 수소 발생량에 관한 정보가 반응 활성과 직접적으로 관련이 있음을 알 수 있었기 때문에, 이를 이용하여 단일 물질로서 Rh, Ce 및 Zr이 첨가된 FR, FC 및 FZ 매체의 환원 및 산화 반응 특성을 비교하고자 하였다. Table 1의 앞부분은 먼저 FN, FR, FC 및 FZ 시료를 위하여 환원시 소모되거나 물 분해 산화 반응동안 발생된 수소 량을 정량적으로 나타낸 것이다. 이때 괄호 안의 값은 피크가 최고점에 도달하는 온도(T_{max})를 나타낸다.

Table 1에 의하면 1차 환원에서 소모된 수소 량

Table 1. H₂ amounts consumed in 1st reduction(TPR) and evolved in oxidations(TPOs) with H₂O during 3 repeated redox cycles

Medium	H ₂ amounts, mmol·g ⁻¹ -Fe (T _{max} ^{a)} , K)			
	1 st red ^{b)}	1 st oxi ^{c)}	2 nd oxi ^{c)}	3 rd oxi ^{c)}
FN	13.5	13.0 (784)	11.6 (799)	8.9 (824)
FC	14.9	14.6 (658)	14.6 (734)	12.0 (754)
FR	17.7	11.9 (582)	7.5 (592)	3.0 (594)
FZ	14.5	13.6 (751)	12.7 (786)	11.5 (789)
FRC	17.9	15.7 (600)	14.2 (621)	13.8 (623)
FRZ	17.5	17.2 (590)	18.7 (620)	16.8 (645)
FRCZ	20.7	20.5 (588)	18.9 (607)	18.8 (611)

a) Temperature of the highest peak position in TPOs

b) H₂ consumed amounts in 1st TPR

c) H₂ evolved amounts in TPOs

은 각각의 물질마다 큰 차이를 보인다. 특히 Rh가 첨가된 시료의 경우 17.7 mmol·g⁻¹-Fe으로 가장 높은 수소 소모량을 나타냈으며, Ce 및 Zr이 첨가된 시료의 경우에도 첨가제가 없는 FN 매체의 경우 보다 약 1 mmol·g⁻¹-Fe 이상의 높은 수소 소모량을 나타냈다. 그러므로 Rh, Ce 및 Zr의 첨가 모두 철 산화물의 환원 반응성 향상에 도움을 주는 것을 알 수 있었다.

Table 1과 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 수소 환원 반응 뒤 진행된 물 분해 산화 반응의 결과를 살펴보면, 첨가된 물질들의 특성을 보다 명확히 관찰할 수 있었다. 최대 수소 발생 온도 측면에서 살펴보면, Rh가 첨가된 FR이 FN, FC 및 FZ에 비해 200 K 이상 감소된 온도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 Rh의 첨가는 Takenaka 등¹³⁾에 의해 제안된 바와 같이 물 분자를 활성화하는 촉매 역할을 통하여 반응의 활성화 에너지를 감소시킴으로서 산화 반응의 초기 활성을 크게 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 FR 매체의 경우 발생된 총 수소 량 측면에서는 오히려 FN, FC 및 FZ 매체에 비해 낮은 것으로 나타났다. 특히 2 번째 및 3 번째 산화 단계에서 발생하는 수소 량으

수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화 반응:
Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과

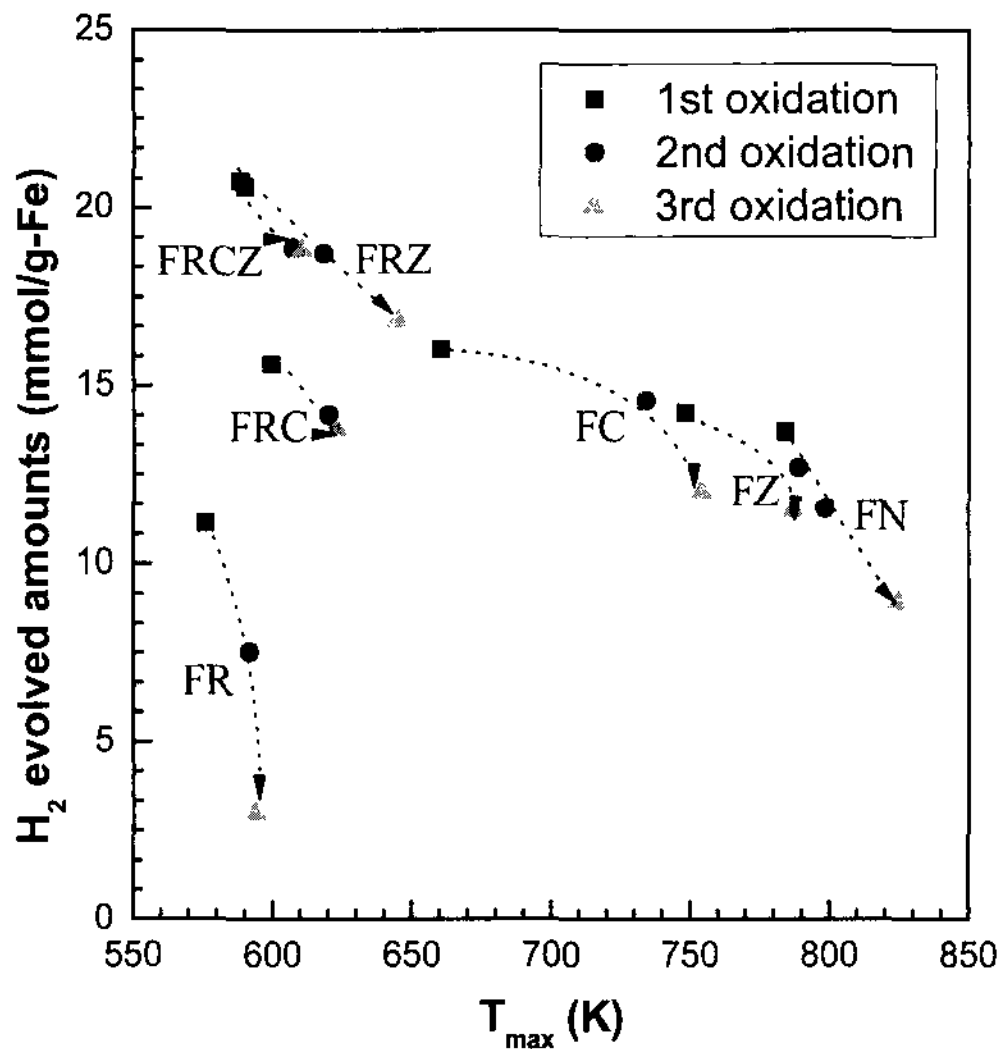


Fig. 3 H₂ amounts evolved and T_{max} in oxidations(TPOs) with H₂O during 3 repeated redox cycles

로부터 알 수 있듯이 사이클 반응이 진행됨에 따라 매우 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 산화철에 첨가된 Rh가 환원 반응이 진행되는 동안 Fe의 소결을 촉진시키며 그 결과로서 산화 반응 시 기공 내부로의 반응물 침투를 저해하는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.

Ce와 Zr이 첨가된 FC와 FZ 매체는 FN과 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 최대 수소 발생 피크를 보이며 환원-산화의 반복 사이클 반응이 진행됨에 따라 총 수소 발생량도 비교적 작은 감소를 보인다. 즉, Ce와 Zr의 첨가로 인해 매체의 열적 안정성이 매우 우수해 졌으며, 환원과 산화 반응의 활성 또한 증가하는 결과를 나타내고 있다. 이는 첨가된 물질의 결정 상태와 관계가 있는 것으로 보인다. 먼저 매체 제조 단계에서 Ce 및 Zr은 Fe와 결합된 구조를 이루지 않고 보다 안정한 CeO₂ 및 ZrO₂ 결정을 형성할 것이다⁶⁾. 다른 촉매 계로 첨가된 Ce의 많은 역할들이 보고되었는데, 특히 CeO₂는 반응 매체의 활성화 및 열적 안정성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. ZrO₂가 첨가된 경우에도 촉매 계의 열적 안정성

및 혼합 산화물들의 환원을 촉진하는 것으로 알려져 있다^{19,20)}. 또한 Urasaki 등¹⁴⁾은 산화철에 첨가된 매우 작은 양의 Zr이 환원 및 산화 반응에 대한 활성을 증가시킨다는 것을 보고한 바 있다. 이와 같은 내용을 기초로 Fe 계 매체로 첨가된 Ce와 Zr의 중요한 역할은 매체의 열적 안정성을 크게 향상시키는 것이며, 환원 산화 반응의 활성을 증가시키는 것에도 작은 기여를 하는 것으로 판단된다.

한편, 수소 환원 전과 환원 후 시료들의 X-선 회절 분석을 통하여 제조된 시료에 존재하는 첨가제들의 구조 변화를 관찰하고자 하였으나 소량의 금속 첨가제들의 피크는 대부분 검출되지 않았다. Takenaka 등¹³⁾도 X-선 회절 분석에서 소량의 Rh 및 Mo 첨가제가 Fe 계 산화물에 높게 분산되어 있을 때 첨가제 성분을 위한 피크를 거의 관찰할 수 없었던 것으로 보고하고 있다. 그러므로 본 연구에서 제조된 Fe 계 매체들은 소량으로 첨가된 Rh, Ce 및 Zr 첨가제가 고르게 분산되어 있음을 상대적으로 의미한다. 또한 이전의 연구들을 기초로 Rh 및 Ce 산화물들은 환원 및 산화를 통한 수소 저장 및 방출 가능성이 있다²⁰⁾. 그러나 본 연구에서 전체의 대부분을 차지하고 있는 Fe 계 산화물의 양과 비교하여 매우 작은 양의 Rh 및 Ce 첨가제들을 사용했기 때문에 수소 저장 및 방출량에 미치는 영향은 무시할만한 것으로 고려했다.

3.2 첨가제들의 협동 효과

두 가지 이상의 물질이 첨가된 매체의 반응성 연구들로부터, 첨가된 물질들 사이의 상호 보완 작용에 의해 반응성 및 열적 안정성이 향상된 여러 결과들이 보고된 바 있다^{6,7,13,14)}. 본 연구의 경우에도 단일 물질이 첨가된 경우, Rh의 첨가가 매체의 초기 활성에서 현저한 증가를 유도했으나 매체의 소결을 가속화하는 효과를 동반하였다. 한편, Ce와 Zr이 첨가된 경우에는 매체의 활성에서 약간의 증가와 함께 매체의 열적 안정성을 크게 향상시키는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 반응 초기 활성을 매우 크게 증가시키는 Rh와 함께 다른 첨가제를 공동으로 첨가하여 그 협동 효과를 관찰하

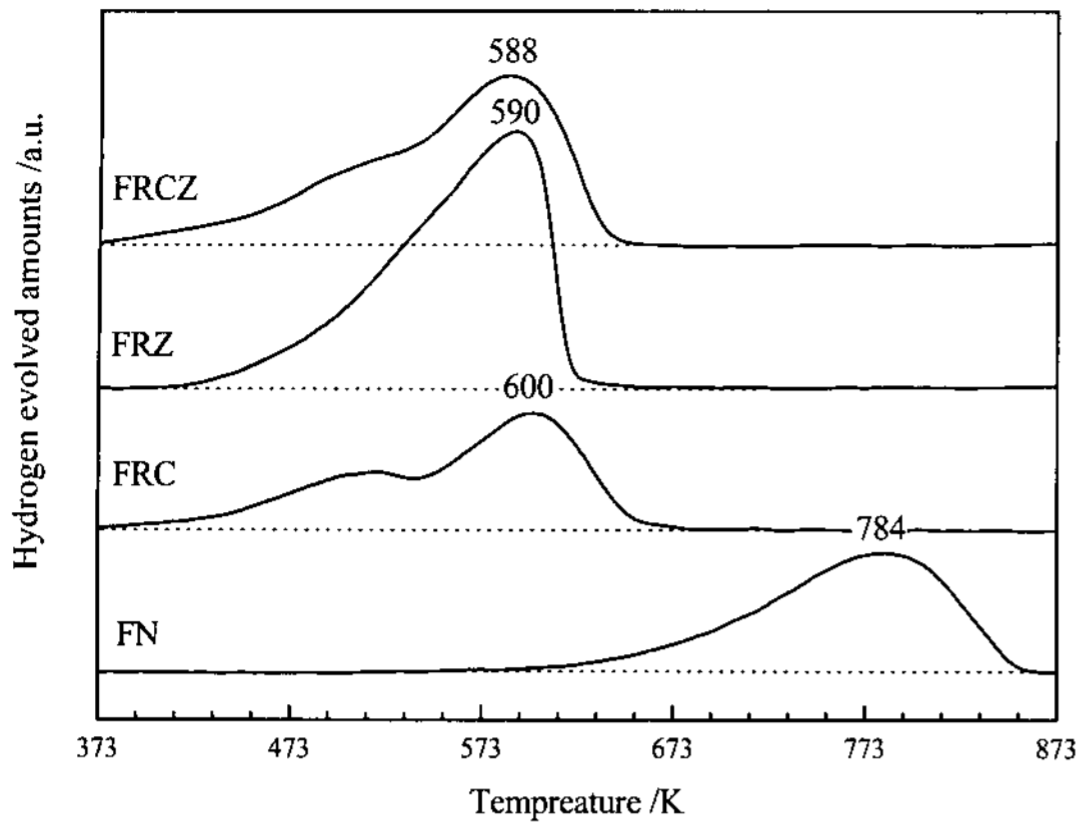


Fig. 4 1st TPO patterns of reduced FN, FRC, FRZ and FRCZ mediums

고자 하였다.

Fig. 4는 FN, FRC, FRZ 및 FRCZ 매체들에 대하여 90 min 동안 수소 환원한 다음 물 분해 산화 반응을 수행하고 이에 대한 TPO 패턴을 나타낸 그림이다. 각 매체에 대하여 3회의 사이클 반응으로부터 얻어진 수소 소모량 및 발생량은 Table 1의 뒷부분에 나타나 있다. 괄호안의 값은 앞에서 술했던 바와 같이 최대 수소 발생 피크의 온도를 나타낸다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이, Rh와 Ce, Rh와 Zr 그리고 Rh, Ce 및 Zr이 공동으로 첨가된 FRC, FRZ 그리고 FRCZ는 모든 경우에 373 K의 매우 낮은 온도에서부터 재산화 시작되고 있으며 최대 수소 발생 피크 온도는 600 K 이하의 온도에서 모두 관찰되고 있다. 또한 Table 1에서 관찰할 수 있는 바와 같이 2 개 이상의 물질이 첨가된 경우 사이클 반응이 진행되는 동안 수소 발생량은 단일 물질이 첨가된 경우와 비교하여 매우 큰 증가를 보였다. 단일 첨가제가 첨가된 매체의 첫 번째 산화에서 최대 수소 발생 피크의 온도가 582 K로 가장 낮았던 FR 매체 시료의 수소 발생량인 11.9 mmol · g⁻¹-Fe와 비교해 볼 때, FRC, FRZ 및 FRCZ의 수소 발생량은 최소 32%에서 최대 72%

까지 증가한 결과를 나타냈다.

환원된 철 계 매체의 산화 반응에서 Rh와 함께 첨가된 Ce 또는 Zr의 첨가가 물 분해 반응의 초기 반응 활성 뿐만 아니라 지속적으로 물 분해 반응성을 현저하게 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 더 나아가 세 번째 사이클에서의 수소 발생량과 최고 수소 발생 피크 온도를 비교해 볼 때, FR 매체의 경우 뚜렷한 활성 감소를 나타냈으나, Rh와 Ce 또는 Zr이 함께 첨가되는 경우 수소 발생량 감소의 폭은 크게 나타나지 않았다. 특히 Rh, Ce 및 Zr이 모두 첨가된 FRCZ 매체의 경우 최고의 수소 발생량과 최고 수소 발생 피크 온도의 작은 변화를 나타냈다(Fig. 3).

결과적으로, 산화철 계 매체로 Rh의 첨가는 환원 및 산화 반응의 활성을 현저하게 향상시킨다. 그러나 환원 후 Fe의 소결도 촉진시켜 재 산화를 위한 반응물 통로를 차단하는 역할을 한다. 이때 Rh와 함께 첨가된 Ce 및 Zr은 주로 안정한 산화물 형태로 존재하며 환원 및 산화의 반복 사이클에서 Fe 입자간의 소결을 억제하고 반응물 기체의 통로를 확보하는 역할을 한다. 이와 같은 각 첨가물들의 주요 성능이 효과적으로 결합하여 Rh, Ce 및 Zr이 모두 첨가된 FRCZ 매체에서 가장 우수한 효과를 나타냈던 것으로 사료된다.

3.3 매체의 등은 환원 및 물 분해

Rh, Ce 및 Zr 첨가제는 산화 철 매체의 온도 시차 수소 환원(TPR) 및 물 분해 산화(TPO) 반응을 통하여 서로 다른 기능을 하거나 유사한 기능을 하는 것으로 나타났다. 한편, 매체를 실제적으로 화학적 수소 저장 방법의 하나로 이용하기 위하여 등은 반응에서 유사한 결과를 나타낼 수 있는가를 확인할 필요가 있다.

Fig. 5는 FN, FC, FR, FZ 및 FRCZ 매체를 723 K에서 H₂로 40 min 동안 환원 반응을 수행한 다음, 623 K에서 등은 물 분해 산화 반응을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 각각의 그래프의 끝에 표시된 화살표는 물 분해 산화 반응이 종료된 시점을

수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화 반응:
Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과

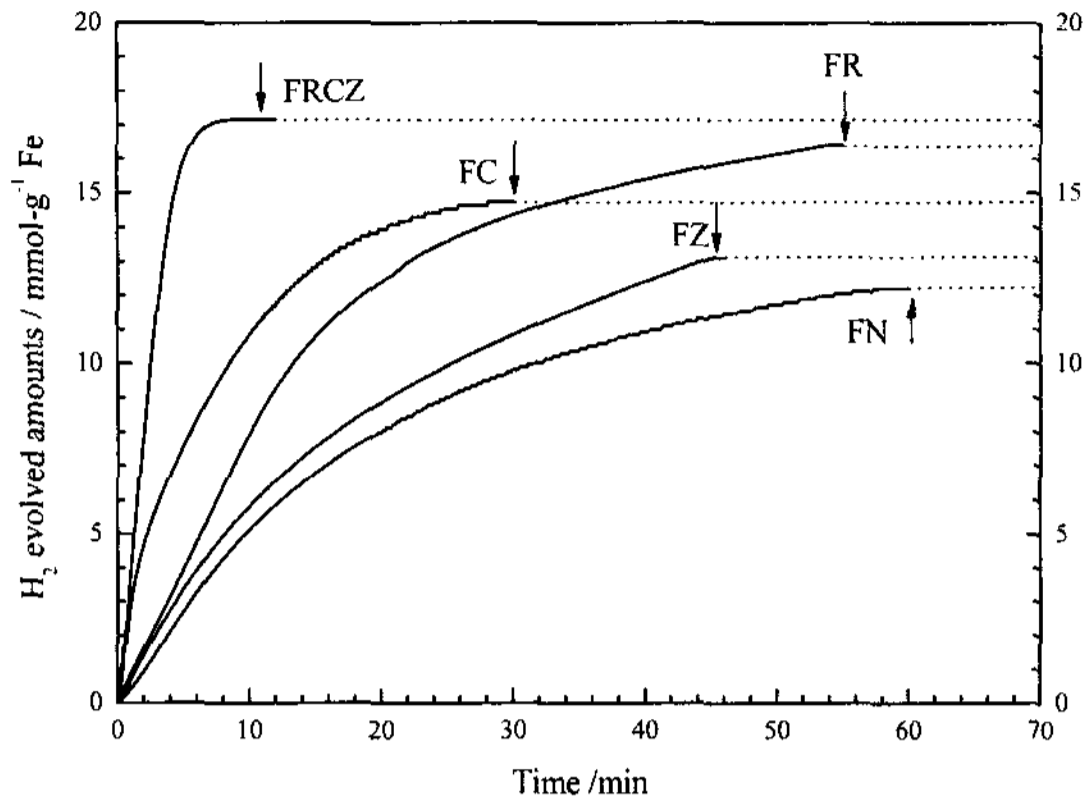


Fig. 5 Cumulative H₂ evolved amounts on time in isothermal oxidation of reduced FN, FC, FR, FZ and FRCZ mediums with H₂O at 623 K

의미한다.

TPR 및 TPO 실험 결과를 기초로 살펴보면, 623 K의 물 분해 온도이하에서 최대 수소 발생 피크 온도를 나타냈던 매체는 Rh가 첨가된 매체들이다. 그러므로 Rh가 첨가된 FR 및 FRCZ 매체의 경우 반응이 비교적 빠르게 진행될 것으로 판단되었다. Fig. 5에 의하면, FR 및 FRCZ 매체는 높은 최대 수소 발생량(FRCZ : 17.2 mmol · g⁻¹-Fe, FR : 16.4 mmol · g⁻¹-Fe)을 나타냈다. 그러나 FRCZ 매체에 비해 FR 매체의 수소 발생 속도는 상대적으로 큰 차이를 보였는데, FRCZ 매체가 10분의 짧은 시간에 산화 반응이 완료된 반면, FR 매체는 약 50분 이상 반응이 진행되었다. 이 또한 Rh만 첨가되는 경우 환원 단계에서 Fe의 소결이 빠르게 진행된다는 것을 지지하는 결과이다. FC 및 FZ 매체의 경우 TPR 및 TPO 반응 실험에서 최대 수소 발생 피크 온도는 각각 658 및 751 K로서 등은 실험을 위해 설정된 623 K와 비교하여 높은 영역에 위치한다. 이로 인해 수소 발생량이 Rh가 첨가된 매체들보다 작았던 것으로 판단된다.

Table 2는 등은 환원 및 산화 반응을 3회 반복 수행하고 각 사이클 단계의 산화반응에서 수소 발생량을 나타낸 것이다. 첫 번째 단계에서 수소 발생량은 FN 매체에 비하여 다른 매체들이 우세한 것으로 나타난다. 한편, 사이클 반응이 진행됨에

Table 2. H₂ amounts evolved in oxidations with H₂O at 623 K after reductions with H₂ at 723 K during 3 repeated redox cycles

Medium	H ₂ amounts, mmol·g ⁻¹ -Fe		
	1 st oxidation	2 nd oxidation	3 rd oxidation
FN	12.2	4.3	3.2
FC	16.4	10.1	5.1
FR	14.7	14.1	12.1
FZ	13.1	5.6	5.7
FRCZ	17.2	17.5	16.8

따라 FZ 및 FN 매체의 수소 발생량은 매우 큰 감소를 보이고 있다. 이것은 Table 1에 나타낸 TPR 및 TPO 결과와 관련하여 설명할 수 있다. 즉, FZ 매체의 경우 3회의 반복 물 분해 산화를 통해 발생하는 최대 수소 발생 피크 온도가 751 → 786 → 789 K로서 FN 매체의 784 → 799 → 824 K의 경우보다 낮으나, 등은 산화 온도인 623 K 보다는 매우 높기 때문이다. 한편, 매체의 소결 현상이 심했던 FR 매체의 경우에도 예상했던 바와 같이 사이클 반응이 진행됨에 따라 수소 발생량이 크게 감소하는 결과를 나타냈다. FRCZ 매체는 등은 환원 및 산화의 사이클 반응에서도 가장 우수한 수소 발생량과 반복 사이클에서의 안정성을 나타낸 매체였다.

Fig. 6(a)와 (b)는 먼저 사이클 반응 전과 3회의 등은 사이클 반응 후 얻어진 FN 매체의 SEM 사진이다. 반응 전인 Fig. 6(a)는 약 100 nm 크기를 갖는 일정한 형태의 입자들로 구성된 것을 알 수 있다. 그러나 (b)에 의하면, 반응 후 입자의 소결이 전체적으로 매우 크게 진행되었음을 나타내고 있다. Fig. 6(c), (d), (e) 및 (f)는 3회의 등은 사이클 반응 후 얻어진 FC, FZ 및 FRCZ 매체들의 SEM 사진이다. 기대했던 바와 같이 Fig. 6(c)의 FR 매체의 경우, 결정의 형태가 전혀 확인되지 않고 기공을 찾아볼 수 없을 정도로 소결이 가장 크게 진행되었다. 한편, Fig. 6(d), (e) 및 (f)에는

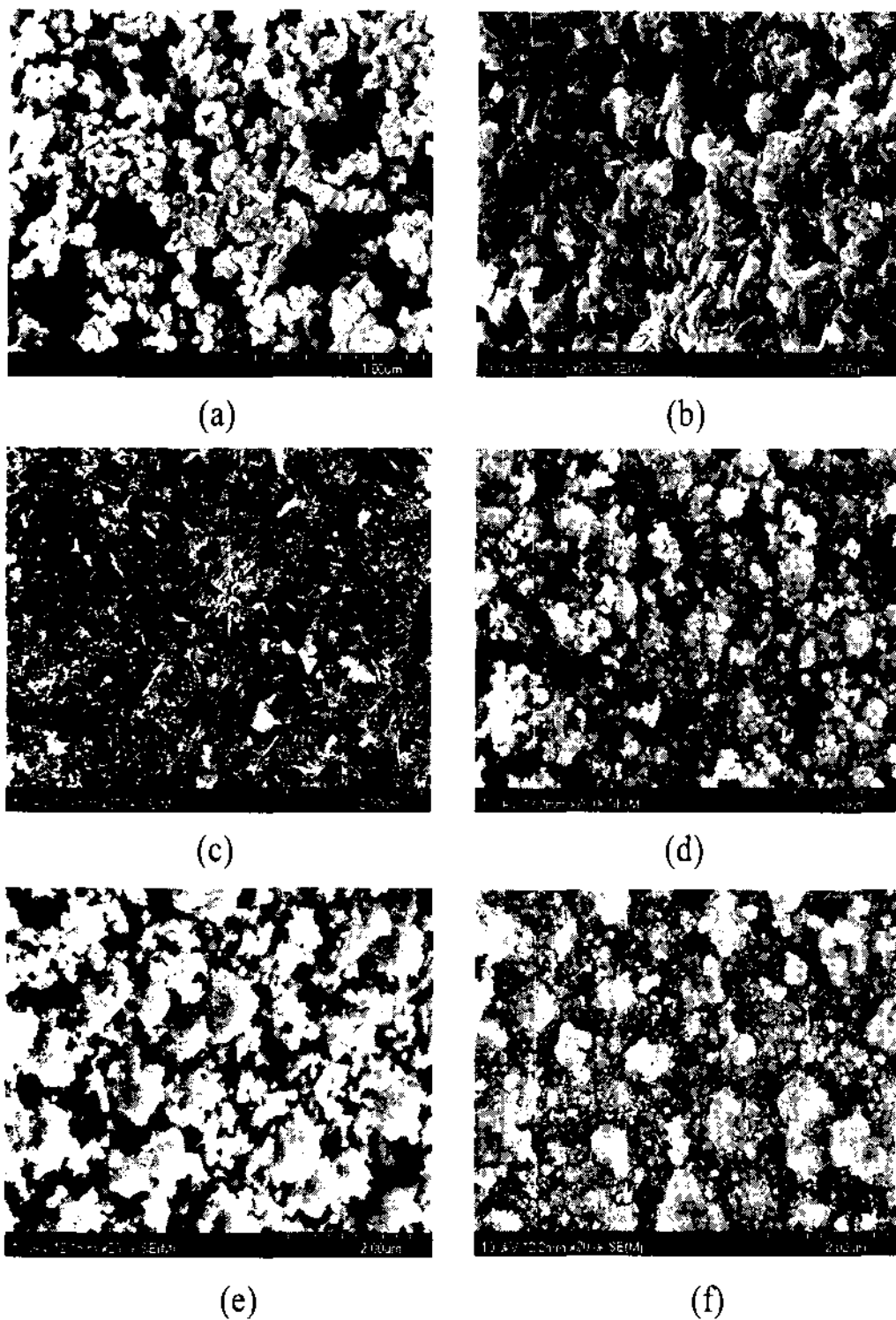


Fig. 6 SEM images of (a) fresh-FN sample before redox cycle, and (b) FN, (c) FC, (d) FZ, (e) FR and (f) FRCZ samples after 3 repeated thermal redox cycles

Fig. 6(b)의 FN과 비교하여 비교적 작은 크기를 갖는 고른 입자들이 존재하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6(d)와 (e)의 큰 결정 주변의 작은 결정들은 첨가된 물질이 환원 및 산화반응에서 Fe 및 Fe 산화물과 결합하지 않고 존재하는 CeO_2 및 ZrO_2 일 것이다. Fig. 6(f)의 FRCZ 매체의 경우에도 큰 결정 주변에 이 두 가지 결정 형태가 함께 공존하는 것으로 보인다. 여기서 작은 결정들은 주로 철계 산화물의 주위에 고르게 분포하며 소결을 억제하고 반응 기체의 통로를 제공한다는 것을 알 수 있다. 등은 환원 및 산화 반응 결과를 종합해 볼 때, 수소 발생량은 TPR 및 TPO의 발생 패턴과 거의 유사하다는 것을 알 수 있다. 즉, TPO에서의 최대 수소 발생 피크 온도가 등은 반응의 반응 온도보다 낮을수록 수소 발생량이 많음을 알 수 있다. Rh가 첨가된 물질은 등은 반응의 경우에도 높은 반응성을 나타내고 있으며, 특히 물 분해 온도를

낮은 온도로 이동하는데 기여할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 동시에 Fe의 소결을 촉진시키므로 이를 해결하기 위하여 Ce나 Zr과 같은 물질의 첨가가 요구되었다. 추후 연구를 통하여 적절한 첨가제들의 첨가량을 결정한다면, 반복 사이클에서 성능이 우수한 철계 화학적 수소 저장 매체를 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화의 반복 사이클 성능 향상을 목적으로 Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 효과를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Rh, Ce 및 Zr이 단독으로 첨가된 경우, Rh는 Fe 계 산화물 매체의 환원 및 산화 반응성을 향상시키는데 가장 우수한 성능을 나타냈으나 환원된 Fe의 소결을 촉진시키는 결과를 나타냈다. Ce 및 Zr은 매체의 열적 안정성을 크게 향상시켰으며, 환원 및 산화 반응의 활성도 약간 증가시키는 것으로 나타났다.
- 2) Fe 계 산화물 매체로 Rh와 함께 Ce, Zr 및 Ce와 Zr의 공동 첨가는 Rh의 환원 및 산화 반응성 향상 그리고 Ce 및 Zr의 열적 안정성 향상이 결합된 상승 효과에 의해 우수한 매체의 성능을 나타냈다.
- 3) FRCZ 매체의 경우, 환원 및 산화 반응 속도 그리고 사이클 횟수 증가에 따른 수소 발생량 측면에서 가장 우수한 성능을 나타냈다. FRCZ 매체의 경우, 723 K에서의 H_2 환원 후 623 K에서 H_2O 로의 산화를 위한 사이클 반응들에서 약 $17 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}\text{-Fe}$ 의 가장 높은 수소 발생량을 나타냈다.

후 기

이 논문은 2006년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- 1) R. A. Hefner, "Toward sustainable economic growth the age of energy gases", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, 1995, p. 945
- 2) P. Kruger, "Electric power requirement for large-scale production of hydrogen fuel for the world vehicle fleet", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 11, 2001, p. 1137
- 3) P. Kruger, "Electric power required in the world by 2050 with hydrogen fuel production - Revised", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, p. 1515
- 4) T. N. Vezirolu, "Hydrogen technology for energy needs of human settlements", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 12, 1987, p. 99
- 5) K. A. Starz, E. Auer, T. Lehmann, and R. Zuber, "Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications", *J. power sources*, Vol. 84, 1999, p. 167
- 6) 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
- 7) K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, and S. Takenaka, "Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides", *J. Power Sources*, Vol. 122, 2003, p. 111
- 8) V. Hacker, G. Faleschini, H. Fuchs, R. Fankhauser, G. Simader, M. Ghaemi, B. Spreitz, and K. Friedrich, "Usage of biomass gas, for fuel cells by the SIR process", *J. Power Sources*, Vol. 71, 1998, p. 226
- 9) V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, and K. Kordesch, "Hydrogen production by steam-iron process", *J. Power Sources*, Vol. 86, 2000, p. 531
- 10) M. F. Bleeker, S. R. A. Kersten, and H. J. Veringa, "Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process", *Catal. Today*, Vol. 127, 2007, p. 278
- 11) K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J. L. G. Fierro, and A. M. Efstathiou, "Absorption-enhanced reforming of phenol by steam over supported Fe catalysts", *J. Catal.*, Vol. 241, 2006, p. 132
- 12) T. Montini, L. D. Rogatis, V. Gombac, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Rh(1%)@Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 71, 2007, p. 125
- 13) S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura, and K. Otsuka, "Storage and supply of hydrogen by means of the redox of the iron oxides modified with Mo and Rh species", *J. Catal.*, Vol. 228, 2004, p. 66
- 14) K. Urasaki, N. Tanimoto, T. Hayashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Hydrogen production via steam-iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 288, 2005, p. 143
- 15) J. A. Peña, E. Lorente, E. Romero, and J. Herguido, "Kinetic study of the redox process for storing hydrogen reduction stage", *Catal. Today*, Vol. 116, 2006, p. 439
- 16) 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
- 17) G. Munteanu, L. Ilieva, and D. Andreeva, "Kinetic parameters obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃ systems", *Thermochim. Acta*, Vol. 291, 1997, p. 171
- 18) A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I: low temperature reduction of hematite", *Thermochim. Acta*, Vol. 447, 2006, p. 89
- 19) J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis", *Catal Today*, Vol. 50, 1999, p. 285.
- 20) P. Fornasiero, R. D. Monte, G. R. Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli, and M. Graziani, "Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties", *J. Catal.*, Vol. 151, 1995, p. 168