한국수소 및 신에너지학회 논문집(2010. 2), 제21권 제1호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2010. 2), Vol. 21, No. 1, pp. 50~57

YSZ 첨가 페라이트 매체상에서 메탄으로부터 합성 가스 및 수소의 단계적 생산

제한솔*, 차광서*, 김홍순*, 이영석*, 박주식**, 김영호*†
*충남대학교 정밀응용화학과, **한국에너지기술연구원

Stepwise Production of Syngas and Hydrogen from Methane on Ferrite Based Media Added with YSZ

HANSOL JE*, KWANGSEO CHA*, HONGSOON KIM*, YOUNGSEAK LEE*, CHUSIK PARK**, YOUNGHO KIM*†
*Dept. of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National Univ., 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

Stepwise production of syn-gas and hydrogen from methane on ferrite based media added with yttria-stabilized zirconia (YSZ) was carried out using a fixed bed infrared reactor. In this study, all M-ferrite (M=Co, Cu, Mn and Ni) media were prepared by co-precipitation method, and there the YSZ was added as a binder to improve thermal stability, reactivity, and resistance against carbon deposition. Most of the ferrite media containing YSZ showed the good redox property for temperature programmed reduction/oxidation (TPR/O) tests. Notably, the Cu-substituted ferrite medium with YSZ showed the great resistance against carbon deposition as well as the good reactivity for the stepwise production of syngas and hydrogen. Furthermore, it also showed the good durability without significant deactivation during five repeated cyclic tests.

KEY WORDS : Synthesis gas(합성가스), Hydrogen(수소), Stepwise production(단계적 생산), Ferrite(페라이트), YSZ(Yttria-stabilized zirconia), Thermochemical(열화학)

1. 서 론

친환경 대체 에너지원의 하나인 수소는 화석 연료의 고갈에 따른 불안감과 화석연료의 연소로부터 발생되는 유해 가스의 해결을 위한 강력한 대안의 하나로 주목받고 있다[1-3]. 따라서 가까운 미래에 수소 기반 산업경제 사회로의 전환이 전망되고 있으며, 이를 위하여 경제적인 수소의 제조, 저장 및 운송 기술들과 적용 가능한 분야에 대한 지속적인 연구 개발이 요구되고 있다[4].

†Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr
[접수일 : 2009.11.30 수정일 : 2010.2.4 게재확정일 : 2010.2.16]

수소를 제조하기 위한 다양한 기술들 중 금속산화물의 환원 및 산화 반응을 이용한 열화학적 수소 제조 방법은 태양 에너지 및 원자력 에너지와 같은 일차 에너지원을 이용할 수 있을 뿐만 아니라 공정이 비교적 간단하다는 장점을 갖고 있다. 이 방법은 금속산화물의 환원 방법에 따라 열적 환원법[5,6], 수소 환원법[7] 및 메탄 환원법[8]으로 크게 구분할 수 있으며, 모든 경우 환원된 금속 산화물은 다음 단계의 물 분해 반응에 의해 수소를 생성하며 재산화 된다. 이들 중 실용화를 위하여 가장 접근하기 쉬운 방법이 금속 산화물의 환원을 위하여 메탄을 사용하는 메탄 환원법이다. 이 방법은 다음 반응식을 기초로 합성가스 생성 단계 및 물 분해 수소 생성 단계로 구분할 수 있는데, 전체 반응을 합한 것이 메탄 수증기 개질 반응과 동일하기 때문에 열화학 메탄 개질이라 불리어 진다[9,10].

$$MO + CH_4 = MO_{red} + CO + 2H_2 \quad (1)$$

$$MO_{red} + H_2O = MO + H_2 \quad (2)$$

합성가스 생성 단계(1)는 메탄과 금속 산화물(MO : metal oxide) 매체가 반응하여 합성가스와 환원된 금속 산화물(MO_{red} : reduced metal oxide)을 생성한다. 여기서 생성된 합성가스는 2의 H_2/CO 몰 비를 갖게 되며, 메탄올 및 Fischer-Tropsch 공정을 통한 액체 연료 합성에 적합하다. 이어지는 수소 생성 단계(2)는 이전 단계에서 환원된 금속 산화물과 수증기의 반응에 의해 이론적으로 MO와 순수한 수소를 생성한다[9-12].

열화학 메탄 개질의 기술적 핵심은 반응 매체로 사용되는 금속 산화물 매체의 개발이다. 열화학 메탄 개질에 사용되는 금속 산화물 매체는 환원-산화 특성, 반응 활성 및 열안정성이 우수해야 한다. 또한 메탄의 자가 분해에 의해 발생될 수 있는 탄소에의 저항성을 가져야 한다.

이에 관련하여 Kodama 등[13]은 금속 산화물 매체로서 환원-산화 특성이 우수한 Fe_3O_4를 선정하여 합성가스 생성 단계를 수행한 결과, 낮은 CO 수율 및 선택성을 나타내었다. 한편, Fe_3O_4의 Fe^{2+}를 Ni^{2+}로 치환하여 얻은 Ni-ferrite를 사용한 결과, 합성가스 생성 단계에서 향상된 CO 수율 및 선택성을 나타내었다고 보고했다.

한편, 금속 산화물 매체의 열안정성을 향상시킬 목적으로 본 연구 그룹은 이전의 연구에서 ZrO_2를 결합제로서 사용하고, 활성 금속 산화물로서 Fe_3O_4에 각각 Co, Cu 및 Mn을 치환한 금속 페라이트계 매체를 이용하여 열화학 메탄 개질을 수행하였다. 그 결과, 고온 반응에서 발생될 수 있는 소결 현상이 크게 억제될 수 있다는 것을 확인했다[12]. 또한 Fe_3O_4에 치환된 전이금속들 중 Cu가 상대적으로 반응성이 낮을지라도, 탄소 침적에 대한 저항성 측면에서 우수한 효과를 나타내는 것으로 확인되었다[14].

이에 더하여, 상대적으로 낮은 반응성을 나타낸 Cu-ferrite/ZrO_2의 반응성을 향상시키기 위해, 첨가제로서 Ni[15] 또는 Ce[16]를 첨가했다. 그 결과, Ni는 합성가스 생성 단계에서 매체의 반응성은 향상시켰으나 심한 탄소 침적을 나타낸 반면, Ce의 경우 반응성 향상뿐만 아니라 탄소 침적에의 저항성에 기여하는 것으로 확인되었다. 이는 Ce가 첨가된 ZrO_2의 경우 결함을 가진 구조를 형성함으로써 산소의 이동성을 증가시킬 뿐만 아니라 반응성 향상에 기여하는 것으로 고찰되었다. 일반적으로 ZrO_2에 Ca, Ce, La, Si 및 Y등과 같은 첨가제들을 첨가하는 경우, 첨가제들이 구조 변화와 함께 ZrO_2의 열안정성 및 촉매적 특성을 향상시킨다는 것은 잘 알려져 있다[17,18].

본 연구에서는 결합제로서 ZrO_2에 yttria가 첨가된 yttria-stabilized zirconia(YSZ)를 사용하고 활성 물질로는 M-ferrite(M=Co, Cu, Mn 및 Ni)를 사용하여 금속 산화물 매체를 제조하였으며, 열화학 메탄 개질에 미치는 반응 특성을 관찰하였다. 모든 매체는 공침법을 통해 제조하였다. 제조한 매체 중 반응활성 및 탄소 침적에 대한 저항성 측면에서 우수한 성능을 나타내는 매체를 선정했으며, 반복 사이클을 통해 그 내구성을 확인했다.

2. 실 험

2.1 금속 산화물 제조

열화학 메탄 개질을 위한 매체들은 공침법을 이용하여 제조했다. Co, Cu, Mn, Ni, Fe, Y 및 Zr 금속

성분을 포함하는 액상 전구체로서 각각 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Junsei, 97%), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(Junsei, 99.5%), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Kanto, 98%), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(DC Chemical, 98.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(Kanto, 99%), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(Aldrich, 99.9%) 및 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ (Aldrich, 70 wt%)를 용해한 0.5 M 농도의 수용액을 사용했다. 치환금속과 Fe는 M/Fe=0.5/2.5의 몰비 그리고 YSZ내 yttria는 8mol%를 갖도록 고정했다. 결합제인 ZrO_2와 YSZ는 전체 질량의 40%로 고정했다. 각 전구체를 원하는 비율로 혼합한 후 30분 동안 교반하였으며, 침전제로서 1 M 농도의 NaOH 수용액을 서서히 첨가했다. 용액의 pH가 11에 도달한 다음, 1시간 동안 반응시켜 유색의 침전물을 얻었고 그 물질을 감압여과기를 통해 3회 이상 세척 및 여과했다. 여과된 물질을 100℃에서 24시간 동안 건조 후 900℃에서 6시간 동안 공기분위기에서 소성하여 최종 생성물을 얻었다. ZrO_2가 포함된 매체는 각각 MFZ(M=Co, Cu, Mn 및 Ni)로, YSZ가 포함된 매체는 MFY로 나타내었다.

2.2 승온 환원 및 산화

매체들의 환원-산화 특성은 승온 환원 및 산화 (Temperature programmed reduction/oxidation, TPR/O) 방법을 통해 관찰했다. TPR/O 실험을 위한 매체의 양은 50mg으로 고정하였고 대기압하 고정층 반응기에서 실험을 수행하였다. 반응 전 Ar 분위기하 400℃에서 40분간 전처리 과정을 진행했다. TPR을 위한 환원 기체로 10% H_2/Ar의 혼합가스를 사용하였다. TPO를 위한 산화 기체는 분압이 31.1kPa인 수증기를 사용했으며, 운반기체로는 Ar을 사용하였다. 환원 및 산화 온도는 상온에서 900℃까지 10℃/min의 승온 속도로 증가했다. 사용된 환원 및 산화 기체의 유속은 40mL/min로 고정하였으며, 수소의 소모 및 발생이 관찰되지 않을 때까지 진행하였다. TPR/O 반응을 진행하는 동안 수소 기체의 농도 변화는 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Gas chromatography(GC, Donam DS-6200)를 통해 실시간으로 수집 및 분석되었다.

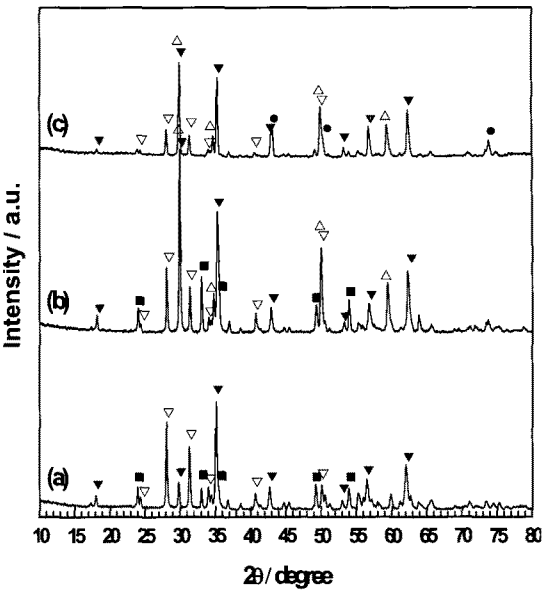

Fig. 1 XRD patterns of media (a) CuFZ, (b) CuFY, and (c) after 5th cycle of CuFY (●:Cu, ■:Fe_2O_3, ▼:$Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_4$, ▽:ZrO_2, △:$Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$).

2.3 열화학 메탄 개질 반응

열화학 메탄 개질 반응은 이전 연구[14,15]와 동일하게 상압 하 고정층 반응기를 이용하여 수행했다. 150~250㎛ 범위의 매체 1g을 내경이 11mm인 석영 반응기에 충진하였다. 합성가스 생성 단계 및 수소 생성 단계의 반응을 위하여 순간 가열이 가능한 적외선 로를 이용하였으며, 온도는 각각 900 및 700℃로 고정했다. 합성가스 생성 단계에서는 15vol%의 CH_4/Ar 혼합 기체를 사용했으며, 수소 생성 단계에서는 분압이 31.1kPa인 수증기를 운반기체로서 Ar을 사용하여 투입했다. 두 단계 모두 총 유속은 30 mL/min으로 고정했다. 반응 동안 유출되는 기체의 성분과 조성은 Carbosphere 컬럼을 사용하고 TCD가 장착된 GC(GC, Donam DS-6200)를 이용하여 8분 간격으로 실시간 분석하였다. 반응 전과 후의 매체의 결정 구조 변화는 X-선 회절 분석기(XRD, Rigaku DMAX-2500)를 이용하여 관찰했으며, 매체의 표면 및 입자 크기의 변화는 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 관찰했다.

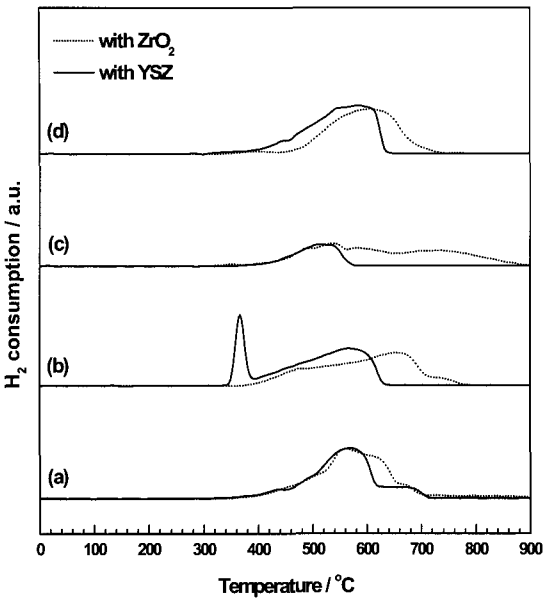

Fig. 2 TPR patterns of (a) CoFZ, CoFY, (b) CuFZ, CuFY, (c) MnFZ, MnFY, and (d) NiFZ, NiFY.

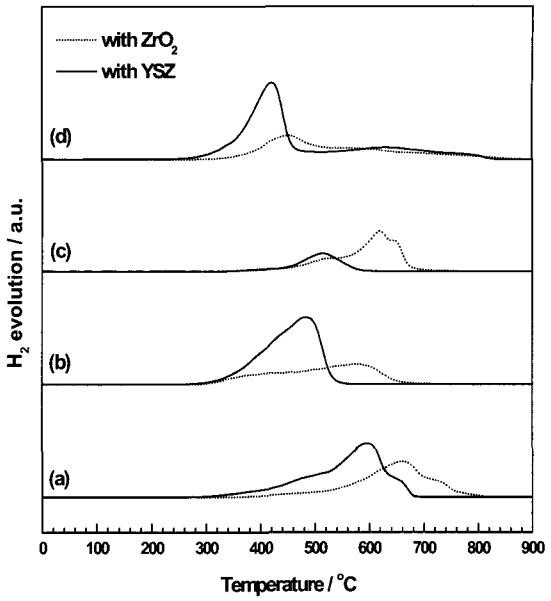

Fig. 3 TPO patterns of (a) CoFZ, CoFY, (b) CuFZ, CuFY, (c) MnFZ, MnFY, and (d) NiFZ, NiFY.

3. 결과 및 고찰

3.1 매체 특성 분석

제조한 매체 중 Cu가 첨가된 CuFZ 및 CuFY의 결정 구조를 Fig. 1(a)와 (b)에 나타냈다. CuFZ 매체의 경우 ZrO_2와 함께 활성 물질로서 Fe_2O_3 및 $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_4$ 상이 관찰되었다. CuFY는 ZrO_2상과 함께 일부 YSZ상을 나타내는 $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$상이 관찰되었으며, CuFZ에서 관찰되었던 Fe_2O_3 및 $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_4$ 상도 관찰되었다. 결합제로 사용된 ZrO_2 또는 YSZ와 활성 물질 사이의 다른 혼합 상은 관찰되지 않았다.

각 매체들의 환원 및 산화 특성을 확인하기 위해 TPR/O 실험을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. YSZ가 포함된 매체(MFY)는 실선으로, ZrO_2가 포함된 매체(MFZ)는 점선으로 나타냈다. 전체적으로 MFY는 MFZ보다 환원 성능이 우수하다는 것을 지시하듯이 낮은 온도에서 최대 환원 피크를 나타냈다. 특히, CuFZ의 경우 하나의 환원 피크를 나타내는 반면, CuFY는 약 360℃부근에서 추가 피크를 발생하여 총 두 개의 환원 피크를 나타냈다. 첫 번째 환원 피크는 Fe_2O_3에서 Fe_3O_4로의 환원에 기인한 것으로 알려져 있는데[19], 이 피크는 ZrO_2만을 결합제로 사용한 매체에서는 나타나지 않았다. 한편, YSZ를 포함한 매체 중 CuFY에서만 이 피크가 관찰되었다. 이는 Cu-ferrite/Ce-ZrO_2 매체를 이용한 이전의 결과[16]와 유사한 것으로서, ZrO_2에 첨가된 Ce의 첨가량 증가에 따라 결함 구조(defective structure) 증가로 산소의 이동성이 향상되어 환원성이 증가된 것과 같이 ZrO_2에 yttria가 첨가됨에 따라 환원성이 증가되어 나타난 결과로 판단할 수 있다. 또한, 이와 같은 환원성 증가 효과는 결합제인 YSZ와 활성 물질로서 Cu-ferrite가 함께 존재할 때 그 효과가 증대되는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 각 매체의 산화 특성을 확인하기 위해 수행한 TPO결과이다. 상기 TPR의 결과와 유사하게 전체적으로 MFY가 MFZ보다 낮은 온도에서 최대 산화피크를 나타내어, 보다 높은 산화성을 나타냈다. 특히, CuFY의 경우 다른 매체들에 비해 저온으로의 최대 산화피크의 이동 정도가 가장 높은 것으로 나타났으며, 피크의 면적 또한 넓게 나타나 산

화성측면에서도 우수한 효과를 나타내는 것으로 판단된다. 결과적으로, 환원 및 산화성 측면에서 CuFY가 다른 매체들에 비해 우수한 것으로 판단된다.

3.2 열화학 메탄 개질 반응 특성

Table 1에 제조한 매체들을 이용한 합성가스 생성 단계 수행 후의 결과를 나타냈다. 모든 매체들의 반응 시간은 64분으로 고정하였다.

전체적으로 MFY는 MFZ보다 향상된 메탄 전환율, CO 발생량 및 CO 선택성을 나타냈다. 이 결과를 통해 MFY가 MFZ보다 반응 활성측면에서 더 우수한 것을 확인할 수 있다. 그러나 탄소 침적측면에서 보면, CuFY를 제외한 다른 MFY는 MFZ보다 많은 양의 탄소가 침적되는 것을 확인할 수 있다. 합성가스 생성 단계에서의 탄소 침적은 반응 동안 매체내 산소가 모두 CO 및 CO_2로 전환되어 소진되었을 때, $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$와 같은 메탄의 자가분해에 의해 발생할 수 있다[20]. YSZ를 첨가함으로서 반응 활성이 향상되어 높은 메탄 전환율 및 CO 발생량을 나타냈지만, 매체내 산소가 소진된 이후에는 메탄의 자가분해가 시작되고 매체의 탄소 침적에의 저항성이 낮아, 급격한 탄소 침적을나타내는 것으로 판단된다. 반면, CuFY의 경우, 반응성 향상에도 불구하고, 탄소의 침적은 오히려 감소한 것을 확인

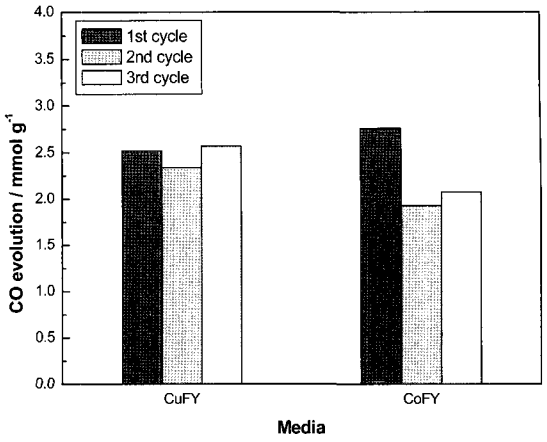

Fig. 4 Variations of CO evolution with three repeated cycles over CuFY and CoFY.

할 수 있다. 이는 반응 활성 향상 효과를 갖는 YSZ와, 지난 연구[14]를 통해 탄소 침적을 억제하는 효과를 갖는 것으로 알려져 있는 Cu와의 협동효과에 기인하는 것으로 판단된다.

탄소 침적에의 저항성측면에서 정확한 고찰을 위해 CuFY를 이용하여 열화학 메탄개질을 3회 순환 반복 실험했다. 또한 CuFY와 유사하게 급격한 메탄 전환 및 CO및 CO_2발생을 나타낸 CoFY를 비교군으로 고려하여 3회 사이클 실험을 수행했다. Fig. 4는 CuFY와 CoFY를 이용하여 3회 순환 반복 실험

Table 1 The Experimental Results for Thermochemical Methane Reforming Using MFZ and MFY Mediums (M=Co, Cu, Mn, and Ni)

Mediums	Total evolved amounts (mmol/g)			CH_4 conversion[a] (%)	Deposited carbon[b] (mmol/g)	Selectivity[c] (%)	
	H_2	CO	CO_2			CO	CO_2
CoFZ	2.06	1.52	1.98	12.13	1.95	43.54	56.46
CoFY	16.39	2.76	1.51	87.38	6.92	64.57	35.43
CuFZ	2.25	1.63	1.87	8.88	2.36	46.46	53.54
CuFY	7.84	2.52	1.70	46.44	1.73	59.73	40.27
MnFZ	8.83	4.33	2.00	40.61	1.14	68.39	31.61
MnFY	18.29	5.28	1.00	87.81	4.96	84.07	15.93
NiFZ	11.57	3.19	2.31	54.55	1.48	58.00	42.00
NiFY	15.74	2.30	1.51	84.41	7.00	60.29	39.71

a. CH_4 conversion: $C_{CH4} = 1 - M_{CH4}/(F_{CH4,in} \times t)$ (M_{CH4}: unreacted CH_4, F: molar flow, t: reaction time)
b. Carbon deposition: M_{carbon} (mmol/g) = $M_{CH4,feed} - M_{CO} - M_{CO2} - M_{CH4,unreacted}$ (M: molar amount)
c. Selectivity: $S_j = M_j / M_{CO} + M_{CO2}$ (j: CO or CO_2).

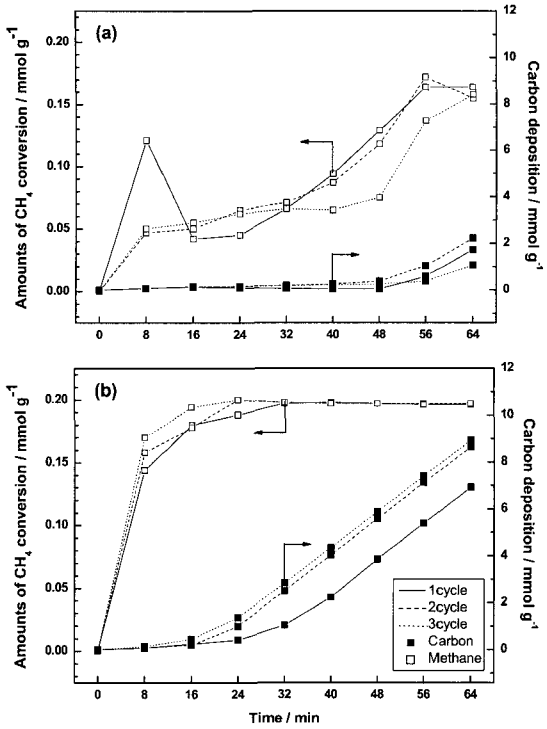

Fig. 5 Variations of converted methane and deposit carbon for syn-gas production step over CuFY (a) and CoFY (b).

결과 각 사이클에서 발생한 CO의 발생량을 나타낸 그래프이다. 첫 번째 사이클에서 CuFY 및 CoFY에서 발생한 CO는 각각 2.52, 2.76mmol/g을 나타냈다. 그러나 그 이후 사이클에서 CoFY의 CO발생량이 급격하게 감소한 것으로부터 사이클 반복에 따른 CoFY의 비활성화가 진행되었음을 예상할 수 있다. 3회의 사이클 동안 발생한 각 매체의 평균 CO 발생량은 각각 2.48(CuFY), 2.26(CoFY)mmol/g으로 CuFY가 약간 높은 것으로 나타났다.

Fig. 5는 CuFY (a)와 CoFY (b)의 3회 사이클 수행 결과, 반응 시간 동안 전환된 메탄과 침적된 탄소의 변화를 나타낸 그래프이다. 총 탄소의 침적량을확인하기 위해 시간에 따른 누적량으로 나타냈다. CuFY의 경우 반응 동안 완만한 메탄의 전환을 나타내는데 반해, CoFY는 반응 초기부터 급격한 전환을 나타냈다. 이에 따라 CoFY 격자 내 산소는 급격하게 소진되어 약 24분부터 급격한 메탄의 자

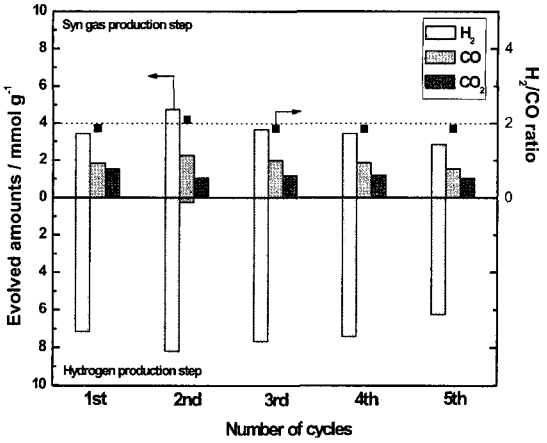

Fig. 6 The amounts of evolved gases and H_2/CO molar ratio in cyclic tests of thermochemical methane reforming by using CuFY medium.

가분해가 시작되어 급격한 탄소의 침적이 진행되었고, 사이클 증가에 따라 그 양은 더 증가했다.

반면, CuFY는 완만한 메탄의 전환으로 인해 반응이 종결되는 부근에서 탄소의 침적이 일부 진행되었다. Fig. 4에서 확인한 바와 같이 두 매체에서 발생한 CO의 평균 발생량은 비슷했으나, 발생한 탄소의 평균 침적량은 CuFY 및 CoFY에서 각각 1.67 및 8.17mmol/g으로 CoFY에서 상대적으로 많은 양의 탄소가 침적되어 사이클 증가에 따라 매체의 비활성화 현상이 진행된 것으로 판단된다.

이와 같은 결과들을 통해, 결합제로서 YSZ와 함께 활성물질로서 Cu-ferrite가 공존할 경우 반응성 및 탄소침적에의 저항성 측면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

3.3 CuFY 매체의 내구성 확인

CuFY의 내구성을 확인하기 위해 5회의 사이클 반복 실험을 수행했다. 합성가스 생성 단계의 반응 시간은 탄소 침적을 고려하여 48분으로 고정했고, 수소 생성 단계는 120분으로 고정했다. 5회 사이클 동안 생성된 기체의 발생량과 H_2/CO 몰비를 Fig. 6에 나타냈다.

5회 사이클 동안 합성가스 생성 단계의 생성 기체인 H_2, CO 및 CO_2는 전체적으로 일정한 발생을

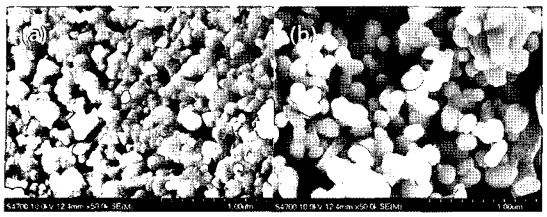

Fig. 7 SEM images of CuFY (a) as-prepared and (b) after 5th cycle.

나타냈으며, 수소 생성 단계에서도 두 번째 사이클에서 발생한 미량의 CO를 제외하고는 전체적으로 일정한 H_2의 발생을 나타냈다. 이 때 발생한 CO는 수소 생성 단계에서 발생한 기체 중에서 약 0.8% 존재하는 것으로 계산되었다.

한편, 합성가스 생성 단계에서 생성된 합성가스의 H_2/CO의 몰 비가 5회 사이클 동안 거의 2에 가까운 값을 나타내어 이론적인 값에 근접한 것을 확인할 수 있다.

5회 사이클 수행 후 얻은 매체의 XRD 결과를 Fig. 1(c)에 나타냈다. 반응 초기 상태(b)와 동일하게결합제로 사용된 ZrO_2 및 $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$상과 함께 활성 물질인 $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_4$상이 나타났으며, 추가로 금속의 Cu 상이 관찰되었다. 여기서 관찰된 금속의 Cu는 지난 연구[14]에서 확인한 것처럼 합성가스 생성 단계에서 Cu-ferrite가 환원되어 생성된 금속의 Cu가 수소 생성 단계에서 수증기와의 반응으로 산화되기 어려운 특성으로 인해 5회의 사이클 후에도 남아 있는 것으로 판단할 수 있다. XRD 결과로부터 5회의 사이클 후에도 CuFY는 피크 세기가 약간 줄었을지라도 대부분 초기 상태의 구조를 유지하는 것으로 판단된다.

XRD 결과로부터 확인된 피크 세기의 감소는 Fig. 7에 나타낸 5회 사이클 전(a), 후(b) 매체의 SEM분석 결과로부터 설명할 수 있다. 5회 사이클 후의 SEM 결과(b)를 보면, 반응 전(a)보다 입자의 크기가 증가한 것을 통해 반응 동안 소결 현상이 일부 진행된 것으로 판단된다. 이에 따라 XRD 결과 피크의 세기가 감소한 것으로 판단된다. 그러나 소결의 정도가 극심하지 않아, 산소가 이동할 수 있는 충분한 이동 경로를 유지하고 있기 때문에 5회 사이클에도 눈에 띄는 비활성화 현상이 발생하지 않은 것으로 판단된다.

5회 사이클 실험과 이를 통해 얻은 매체의 XRD 및 SEM 결과를 통해 CuFY의 매체는 내구성 측면에서도 우수한 매체인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유용한 합성 가스 및 수소의 단계적 제조를 위해 YSZ가 첨가된 페라이트계 매체를 이용하여 열화학 메탄 개질을 수행했다. 모든 매체는 공침법으로 제조하였으며, 매체들의 반응 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TPR/O를 이용한 환원-산화 특성 분석 결과, YSZ가 첨가된 매체들은 환원성 및 산화성이 향상되는 것으로 나타났다.
2) CuFY의 경우, 매체내 각 금속종들의 협동 효과로 다른 매체에 비해 환원성 및 산화성 향상 효과가 더 우수했다.
3) 열화학 메탄 개질 결과, CuFY는 반응 활성의 증가뿐 아니라 탄소 침적에의 저항성 측면에서 다른 매체보다 우수했다.
4) 5회의 반복 사이클에도 CuFY는 극심한 매체의 비활성화 없이 우수한 내구성을 나타냈다.

후 기

이 연구는 2009년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1) R. A. Hefner : “Toward sustainable economic growth the age of energy gases”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 12, 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. 26, No. 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, No. 15, 2005, p. 1515.

4) 김종원, 김봉진, 김우식, 하상준, 조성국, 안병기, 장세기, 홍병선, 김종욱 : "수소경제 핵심기술 개발 동향 분석", 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발 사업단, 대전, 2008, pp. 8-13.
5) 박주식, 서인태, 김정민, 이상호, 황갑진 : "금속산화물(Cu-ferrite)를 이용한 수소제조 연구", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 201-207.
6) 김진웅, 최승철, 주오심, 정광덕 : "열화학싸이클 수소를 제조를 위한 $[Cu_{0.5}Mn_{0.5}]Fe_2O_4$의 열적 거동", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 15, No. 1, 2004, pp. 32-38.
7) 이동희, 김홍순, 차광서, 박주식, 강경수, 김영호 : "열화학 수소 제조를 위한 금속 치환 페라이트 매체의 부분 환원 및 물 분해 특성", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 356-365.
8) 손현명, 박주식, 이상호, 황갑진, 김종원, 이진배 : "물 분해 수소제조를 위한 금속산화물들의 반응특성", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 14, No. 3, 2003, pp. 268-275.
9) T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, and Y. Kitayama : "Thermochemical methane reforming using a reactive WO_3/W redox system", Energy, Vol. 25, No. 5, 2000, p. 411.
10) T. Shimizu, K. Shimizu, Y. Kitayama, and T. Kodama : "Thermochemical methane reforming using WO_3 as an oxidant below 1173 K by a solar furnace simulator", Solar Energy, Vol. 71, No. 5, 2001, p. 315.
11) T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, and K. I. Shimizu : "Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a WO_3- redox catalyst", Energy, Vol. 28, No. 11, 2003, p. 1055.
12) 차광서, 이동희, 조원준, 이영석, 김영호 : "페라이트계 금속 산화물 매체 상에서 열화학 메탄 개질 반응 특성", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 140-150.
13) 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, No. 5, 2002, p. 363.
14) 차광서, 김홍순, 이동희, 조원준, 이영석, 김영호 : "2단계 열화학 메탄 개질을 위한 Cu/Fe/Zr-혼합 산화물 매체 내 Cu 첨가 효과", 공업화학, Vol. 18, No. 6, 2007, pp. 618-624.
15) 유병관, 차광서, 김홍순, 강경수, 박주식, 김영호 : "(Cu, Ni) ferrite/ZrO_2 상에서 2단계 메탄 개질 반응 특성", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 19, No. 6, 2008, pp. 520-528.
16) K. S. Cha, H. S. Kim, B. K. Yoo, Y. S. Lee, K. S. Kang, C. S. Park, and Y. H. Kim : "Reaction characteristics of two-step methane reforming over a Cu-ferrite/Ce-ZrO_2 medium", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 4, 2009, p. 1801.
17) M. Labaki, S. Siffert, J. F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, and A. Aboukais : "Total oxidation of propene and toluene in the presence of zirconia doped by copper and yttrium; Role of anionic vacancies", Appl. Catal., B, Vol. 43, No. 3, 2003, p. 261.
18) M. Ishida, H. Jin, and T. Okamoto : "A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion", Energy Fuels, Vol. 10, No. 4, 1996, p. 958.
19) 류재춘, 이동희, 김영호, 양현수, 박주식, 황갑진, 김종원 : "M/Fe_2O_3 (M = Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물의 산화-환원을 이용한 수소 저장 특성", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 17, No. 1, 2006, pp. 21-30.
20) K. S. Kang, C. H. Kim, W. C. Cho, K. K. Bae, S. W. Woo, and C. S. Park : "Reduction characteristics of $CuFe_2O_4$ and Fe_3O_4 by methane; $CuFe_2O_4$ as an oxidant for two-step thermochemical methane reforming", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 33, No. 17, 2008, p. 4560.