

## NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 열화학 사이클 H<sub>2</sub> 제조

한상범, 강태범, 주오심, 정광덕

상명대학교 화학과, 한국과학기술 연구원 나노환경센터\*

### Thermal Behavior of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Hydrogen Generation

S. B. Han, T. B. Kang, O. S. Joo, K. D. Jung

Department of Chemistry, Sangmyung Univ., 7 hongjidong jongrogu seoul, 110-743

\*Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-791

#### ABSTRACT

The thermal behavior of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by a solid-state reaction was investigated for H<sub>2</sub> generation by the thermochemical cycle. The reduction of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> started from 800 °C, and the weight loss was 0.2-0.3 wt% up to 1000 °C. In the H<sub>2</sub>O decomposition reaction, H<sub>2</sub> was generated by oxidation of reduced NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The crystal structure of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> maintained during the redox reaction of 5 cycles. From this observation, the lattice oxygen in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is released without the structural change during the thermal reduction and oxygen deficient NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> can be restored to the spinel structure of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**주요기술용어** : Thermochemical cycle(열화학 사이클), Ferrite(페라이트), Thermal behavior (열적 거동), Hydrogen production(수소 생산), Redox(산화환원)

#### 1. 서론

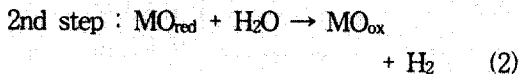
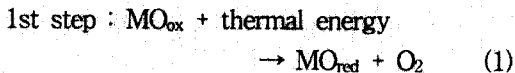
산업화의 발전에 의하여 화석연료의 사용량은 계속 증가하고 있다. 석탄, 석유, 가스등의 화석연료는 오랜 세월에 걸쳐 형성된 태양에너지의 축적물이며 현재와 같은 추세로 계속 사용한다면 언젠가는 고갈될 유한한 자원이다. 더구나 이를 열로 만들기 위해 연소함으로써 발생하는 CO<sub>2</sub>는

지구온난화의 주원인으로 문제점을 드러내고 있기 때문에, 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원을 개발하고 있다. 이런 이유로 청정원료인 H<sub>2</sub>가 주목받고 있는데 H<sub>2</sub>는 태우면 에너지를 내고 H<sub>2</sub>O가되며 이 H<sub>2</sub>O를 분해하여 H<sub>2</sub>를 만들면 재생 가능한 깨끗한 에너지원이 된다.

H<sub>2</sub>를 제조하기 위한 가장 이상적인 방법은 H<sub>2</sub>O를 분해시키는 것이다. 대표적인 방법으로는

생물학적 방법, 광학적 방법, 전기분해, 직접열분해 및 열화학적인 방법이 있다. 전기분해의 경우는 고전적인 기술인 경우에는 실용화되어 있으나, 전기분해법을 제외한 다른 기술들은 아직 연구단계에 있다. 직접열분해와 열화학적인 방법은 핵반응로나 제철소 용광로 등에서 나오는 폐열이나 태양열을 이용할 수 있는 기술이다. H<sub>2</sub>O에 직접열을 가하여 H<sub>2</sub>O를 분해시키는 방법은 개념적으로 가장 간단한 방법이지만, 2000 °C 이상의 고온을 필요로 하기 때문에 실용화가 어렵다<sup>1,2)</sup>. 그러므로 비교적 낮은 온도에서 H<sub>2</sub>O분해를 통한 H<sub>2</sub> 제조를 위하여 다단계 열화학 사이클 연구가 진행되어지고 있다.<sup>3)</sup>

다단계 열화학 사이클 방법 중 가장 실용화에 적합한 방법이 금속산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클이다. 이 방법은 식 (1) 와 식 (2)와 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키는 열적 활성화 단계와 환원된 금속 산화물을 산화시키는 H<sub>2</sub>O 분해 단계로 반응이 진행된다.



여기서, MO<sub>ox</sub>와 MO<sub>red</sub>는 각각 산화된 금속산화물 상태와 환원된 금속산화물 상태이다. 환원된 금속산화물을 H<sub>2</sub>O와 반응을 시키면 식 (2)와 같이 금속이 산화되면서 H<sub>2</sub>가 제조된다. 이 반응시스템을 이용하기 위하여 CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등이 연구되었다. 특히, 자성재료로 많이 사용되는 페라이트(Fe 산화물)는 산화-환원 반응이 쉽게 일어난다는 장점을 가지고 있다. 이로 인하여 H<sub>2</sub>O나 CO<sub>2</sub>와 같은 안정한 물질의 분해 온도를 낮추려는 연구가 진행되었다<sup>4-6)</sup>.

최근에는 페라이트의 산화-환원 반응성을 향상시키기 위하여 Fe<sup>2+</sup> 대신 Zn, Mn, Cu, Ni과 같은 2

가 양이온 금속을 치환시키거나, 미세 분말이나 다공성 페라이트를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>7-13)</sup>.

페라이트는 조성에 따라 4가지 결정구조를 갖고 있다. 이 중에서 본 연구에서는 스피넬 구조를 사용하고 있다<sup>14)</sup>. 그 이유로는 전이 금속으로 구조가 이루어져 원자가수의 변환이 쉬워 산화-환원 반응에 유리하기 때문이다. 또한 비교적 저온에서 H<sub>2</sub>O를 분해시켜 청정연료인 H<sub>2</sub> 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문이다<sup>15)</sup>. 그래서 H<sub>2</sub> 제조를 위한 페라이트의 열화학사이클에서는 열적으로 안정한 스피넬 구조를 이용하는 것이 적합하다.

본 연구에서는 환원반응의 온도를 낮추기 위해 페라이트의 조성으로 Fe<sup>2+</sup> 대신 Ni<sup>2+</sup>를 치환시킨 스피넬 구조의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 고상반응법으로 제조한 후 H<sub>2</sub>O분해 반응을 진행시켰다.

## 2. 실험

### 2.1 페라이트 제조와 열적 환원 특성

스피넬 구조의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 고상반응법을 이용하여 제조하였다. 일반적으로 공침법은 비교적 일정한 조성으로 제조하기가 어려운 반면 고상반응법 즉, 금속산화물을 볼밀로 장시간 kneading 하고 하소하여 페라이트를 제조하는 방법은 대량 생산이 용이하고 원하는 조성의 페라이트를 쉽게 얻을 수 있다는 장점이 있다. 고상반응법은 고체 원료를 물리적으로 분쇄 및 혼합한 후, 고온에서 열처리를 통하여 분말을 제조하는 것으로 원료의 분쇄크기에 따라 사용이 달라진다<sup>16)</sup>. 분말 합성에 사용된 원료 물질로는 NiO 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다.

지르코니아 불을 이용하여 15-20시간 불 밀링을 한 후, 100 °C 에서 24시간 건조한 후 페라이트 분말이 스피넬 단일상을 갖도록 1100 °C 에서 16시간 열처리 공정을 행하였다. 하소된 분말은 X-ray 회절분석(MXP3, Mac Science)을 이용하여 결정상을 관찰하였다. 제조된 페라이트의 미

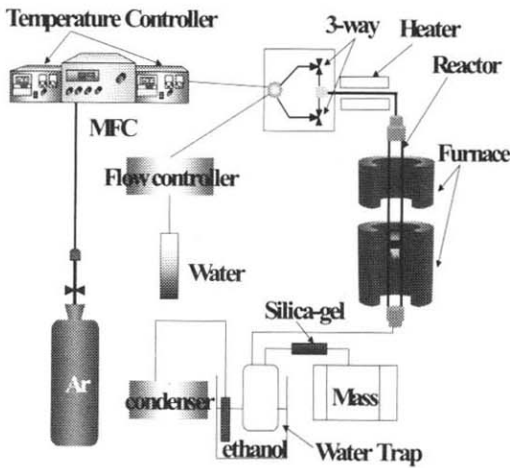


Fig. 1 Experimental apparatus.

세구조를 관찰하기 위해서 Mössbauer 분석을 수행하였다. Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며,  $\nu$  선원은 Dupont사의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30mCi의  $^{57}\text{Co}$  단일선을 사용하였다.  $\text{H}_2\text{O}$  분해시의 가스 검출은 질량분석기(Balzers, MSC-200)를 이용하였다.

고상법으로 제조된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 열적 환원 거동 특성은 TGA와 XRD를 이용하여 관찰하였다. 열적 환원시 나타나는 무게변화를 측정하기 위한 TGA 분석은 Ar가스 분위기에서  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 실온에서  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 온도범위 하에서 무게변화를 측정하였다.

## 2.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를 이용한 $\text{H}_2\text{O}$ 분해 반응

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응은 Fig.1과 같은 실험 장치를 하여 진행하였다. 반응온도는 반응로의 외부에서 측정하고 조절하였다. 석영 튜브에 1g의 페라이트를 장착한 다음 Ar 가스를  $46.2\text{ mL}/\text{min}$ 으로 일정하게 주입시켰다. 페라이트를 환원시키기 위하여 실온에서  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 온도를  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온 시킨 후,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30분 유지함으로 페라이트가 열적 평형 상태에 도달하도록 하였다. 이렇게 환원된

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 XRD (McScience M18SHF-SRA, Japan)를 이용하여 관찰하였다.  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열적으로 환원된 페라이트를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응은  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 행하였다.  $\text{H}_2\text{O}$ 는 펌프를 이용하여  $0.3\text{ mL}/\text{min}$ 의 유량으로  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하여 스팀상태로 Ar가스와 함께 주입하였다. 반응기를 통과한 후 남아있는 잔류  $\text{H}_2\text{O}$ 는 포집장치를 이용하여 제거하였다. 이때 생성된  $\text{H}_2$ 는 질량분석기(Balzers, MSC 200)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 열적활성화 반응

고상반응법으로 제조 후  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 16시간 열처리한 열처리한 분말의 결정구조는 Fig. 2와 같이 관찰되었다.

주 특성피크는  $35.7^\circ$ ,  $63.05^\circ$ ,  $30.2^\circ$ 에서 나타나고 다른 특성피크들도 JCPDS (44-1485)와 일치하여 제조된 분말이  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 임을 보여주고 있다.

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 세부구조를 관찰하기 위해서

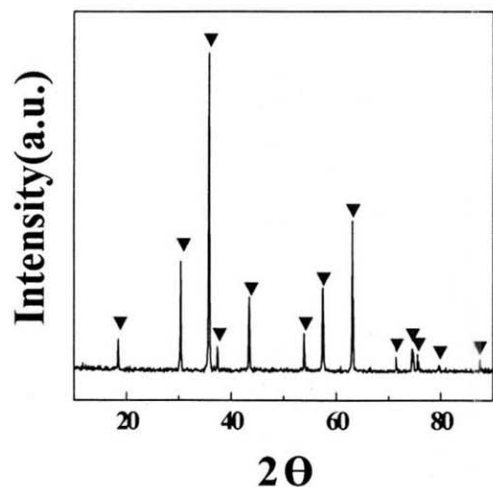


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; ▼  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

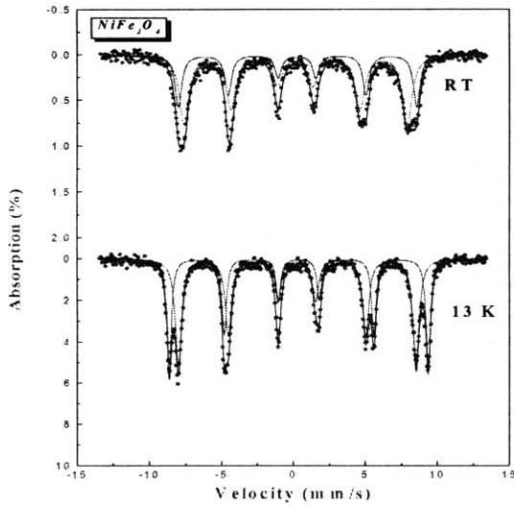


Fig. 3. Mössbauer spectra at 293 K and 13 K of the prepared NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

상은 그리고 13 K에서 Mössbauer 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었고 각각의 특성값을 Table 1에 나타내었다.

그림에 나타난바와 같이 제조된 페라이트의 원자가는 iomer shift 값으로부터 +3가임을 알 수 있었고 A site와 B site의 A(%) (area percentage)가 큰 차이가 없는 것으로 나타나 제조된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 예상한 바와 같이 역스피넬의 구조로 해석되며 따라서 Ni이 B site에 배위되고 있음을 보여주

Table 1. Mössbauer parameter at 293 K and 13 K of the prepared NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

		HF (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	A (%)
293 K	A sites	482.35	0.00	0.15	65.2
	B sites	514.88	0.01	0.26	34.8
13 K	A sites	513.63	0.00	0.52	57.9
	B sites	559.47	-0.01	0.38	42.1

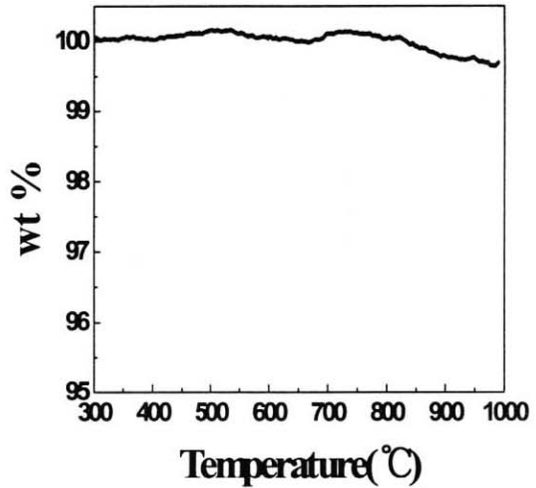


Fig. 4. TG curve of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under Ar atmosphere.

고 있다.

제조된 역스피넬구조의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 열적환원 특성을 고찰하기 위해서 TGA 실험을 수행하였다. Ar 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 1000 °C 까지 승온시킨 후 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 온도 증가에 따른 무게변화는 Fig. 4과 같다.

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 무게는 약 800 °C 이상부터 감소하기 시작하였다. 페라이트의 무게감소는 열적 환원 과정 중 격자 내 산소가 방출되면서 나타나는 현상이다. 약 800 °C 부터 1000 °C 까지 약 0.3 wt%의 무게가 감소하여 산소가 격자 내에서 방출되는 환원 반응 특성을 나타내었다. 0.3 wt%의 무게감소는 약 0.7 cc의 수소가 발생할 수 있음을 의미한다.

### 3.2. 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 H<sub>2</sub>O 분해반응

Ar 분위기로 1200 °C 에서 30분 동안 유지하여 환원시키고 800 °C 에서 30분 동안 산화시키는 과정을 1cycle로 하고 Ar 분위기로 1200 °C 에서 환원시킨 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용하여 H<sub>2</sub>O 분해 반응한 결과는 Fig. 5와 같이 나타났다. H<sub>2</sub>O 분해반응은

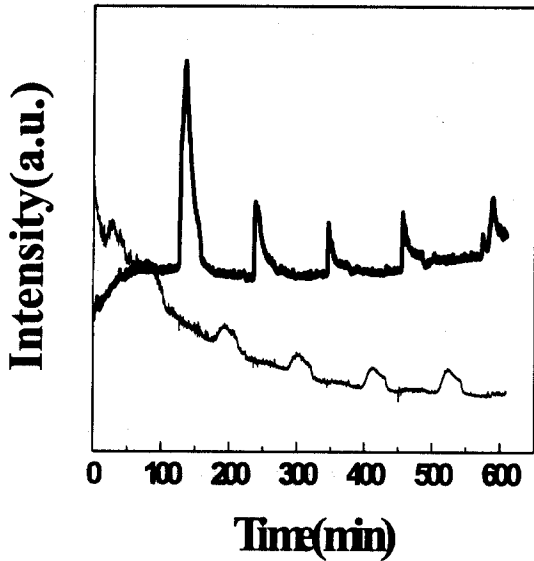


Fig. 5. H<sub>2</sub>O decomposition to form H<sub>2</sub> on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 800°C; H<sub>2</sub>, -O<sub>2</sub>, 5cycle.

800 °C 에서 30분간 진행하였으며, 그 시점에서 H<sub>2</sub>O를 반응기에 스팀상태로 주입하기 시작하였다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 H<sub>2</sub>O가 주입된 후 H<sub>2</sub>의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 식(2)와 같이 환원된 페라이트가 물을 분해시키면서 산소를 받아 산화되고, H<sub>2</sub>가 방출되면서 생긴 농도 변화이다. H<sub>2</sub>의 양은 시간이 지남에 따라 조금씩 감소하였다. 그러나, 환원과 산화를 반복할수록 H<sub>2</sub>양은 큰 변화가 없었다. 즉, 1차 생성된 수소의 양은 약 4.50 cc 이었으며 그 이후 수소의 생성량은 0.35 cc 로 현격히 감소하는 것을 보여주고 있다. 메탄으로 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원과정을 보면<sup>6)</sup> NiO가 먼저 환원되고 난 이후 철산화물이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 FeO로 환원되는 것을 보여주고 있다.

따라서 열적 환원 경우 구조 변화없이 격자산소가 제거되는 과정이 주로 NiO에 관련된 산소가 제거될 가능성이 클 것으로 예측된다. 즉, 1차 열적환원에서 초기의 Ni금속과 배워된 산소가 주로

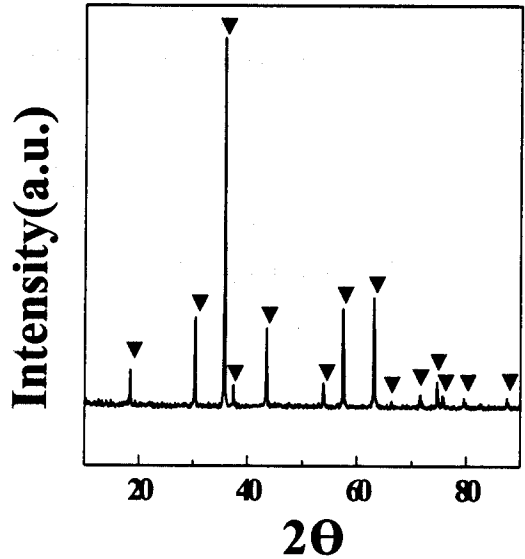


Fig. 6. XRD patterns of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after 5cycle ; ▼ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

제거되고 그 이후 열화학사이클 과정에서 철금속에 배워된 격자산소만이 열화학사이클 산화-환원에 참여하는 것으로 해석된다. 반면에 환원된 Ni금속은 열화학사이클에 참여하지 않아 2차 열화학사이클 이후 발생수소가 현격히 감소하지만 그 이후 큰 변화가 없이 수소가 발생하는 것으로 해석된다.

800 °C 에서 산화된 후의 결정구조의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 결정구조는 스피넬 구조가 관찰되었다. 상기와 같은 결과는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 환원-산화의 사이클에서 구조적으로는 변화가 없으며 격자산소가 열적환원-물산화과정에서 방출되거나 물의 산소가 도입되는 것임을 보여주는 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

고상법으로 제조한 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용하여 열화학 사이클 H<sub>2</sub> 제조를 위한 페라이트의 열적 거동을 연구하였다. 그 결과 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산소 방출은

800 °C부터 산소가 방출되기 시작하였으며, 1000 °C 까지 0.2-0.3 wt%의 산소를 방출하였다. 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해 반응에서 H<sub>2</sub>O는 산소 부족형 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화에 의해 분해되면서 H<sub>2</sub>를 발생하였다. H<sub>2</sub>O 분해 반응시 많은 양의 H<sub>2</sub>가 발생하였다. 그러므로, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 산화, 환원 특성이 우수하며, 열화학 사이클 반응중 결정 구조의 변화 없이 매우 안정하게 H<sub>2</sub>를 생산할 수 있고, 구조적인 안정성과 재현성에 있어서 우수한 재료로 평가된다.

## 후 기

본 연구(논문)는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조/저장/이용 사업의 일환으로 수행되었습니다. 그리고 Mossbauer 분석에 도움을 주신 국민대학교의 김철성교수님께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. E. A. Fletcher and R. L. Moen, "Hydrogen and Oxygen from Water", Science, Vol. 197, 1977, pp. 1050-1056.
2. T. Nakamura, "Hydrogen Production from Water Utilizing Solar Heat at High Temperature", Solar Energy, Vol. 9, 1977, pp. 467.
3. S. Mizuta and T. Kumagai, "Continuous Flow System Demonstration and Evaluation of Thermal Efficiency for the Magnesium Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 29, 1990, pp. 565-570.
4. 신현창, 정광덕, 한성환, 최승철, "페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해를 통한 수소제조", 한국세라믹학회지, Vol. 37, No. 1, 2000, pp. 90-95.
5. R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics" 2nd ed, Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1991, p. 211.
6. H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung, and S. H. Han, "Mechanism of M Ferrites (M = Cu and Ni) in the CO<sub>2</sub> Decomposition Reaction", Mater. Chem., Vol. 13, No. 4, 2001, pp. 1238-1242.
7. H. C. Shin, K. D. Jung, O. H. Joo, S. H. Han, J. W. Kim and S. C. Choi, "Decomposition of CO<sub>2</sub> with reduced Ferrite by CH<sub>4</sub>", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 39, No. 7, 2002, pp. 657-662.
8. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon by Hydrogen-Reduced Ni (II)-bearing Ferrite", J. Mater. Sci., Vol. 29, 1994, No. 5689-5692.
9. M. Tavata, Y. Nishida, T. Kodama, K. Minori, T. Yoshida and Y. Tamaura, "CO<sub>2</sub> Decomposition with Oxygen-Deficient Mn (II) Ferrite", J. Mater. Sci., Vol. 28, 1993, pp. 971-974.
10. H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee and S. C. Choi, "Crystallization of Ferrite Powder Using Ultrasonic Wave", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 2, 2000, pp. 181-185.
11. H. C. Shin, Chul Kim, J. C. Choi, M. Tsuji, and S. C. Choi, "CO<sub>2</sub> Gas Decomposition with Sr Ferrite", Energy Engg. J, Vol. 8, No. 1, 1999, pp. 137-142.
12. K. Akanuma, K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, K. Minori, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Carbon Dioxide Decomposition into Carbon with the Rhodium-bearing Magnetite Activated by H<sub>2</sub>-Reduction", J Mater. Sci., Vol. 28, 1993, pp. 860-864.
13. B. S. Lee, M. S. Kim, S. C. Choi, J. H. Oh, and J. C. Lee, "Preparation and

- Charaterization", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 39, No. 8, 2002, pp. 801-806.
14. 윤성욱 외, 자성재료세라믹스, 반도체출판사, 서울, 1996.
15. H. C. Shin, K. D. Jung, S. H. Han, and S. C. Choi, "Decomposition of H<sub>2</sub>O with Ferrite Powders for Hydrogen Generation", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 1, 2000, pp. 90-95.
16. 김기호, 세라믹 재료 합성, 원창출판사, 서울, 1995.