

금속산화물(Cu-ferrite)를 이용한 수소제조 연구

박주식[†], 서인태, 김정민, 이상호, 황갑진
* 한국에너지기술연구원, 수소에너지연구센터

Study on the hydrogen production using the metal oxide (Cu-ferrite)

Chu-Sik Park[†], In-Tai Seo, Jung-Min Kim, Sang-Ho Lee and Gab-Jin Hwang
* Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research
71-2 Jangdong, Yuseonggu, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

Redox characteristics of metal oxide for hydrogen production by thermochemical water-splitting were investigated. CuFe_2O_4 as a redox pair that had a different molar ratio of Cu and Fe were prepared by co-precipitation method. Hydrogen production consisted of water-splitting step and thermal reduction step was performed below 1200K. Redox characteristics of Cu-ferrites were studied using the thermal gravimetric analysis technique. Also, structure change of Cu-ferrite during thermal reduction was investigated using the high temperature controlled XRD. In results, oxygen release of Cu-ferrite during the thermal reduction was initiated at oxygen site combined with Cu. Consequently, oxygen release amount of Cu-ferrite was increased with increase of Cu molar ratio of Cu-ferrite. It was found that thermal reduction of Cu-ferrite was begun at 875°C. It was confirmed that structure of Cu-ferrite was changed to metal and cation excess metal oxide during the thermal reduction step.

주요기술용어 : Hydrogen Production(수소 제조), Water-splitting(물 분해), Thermochemical(열 화학적), Redox Pair(산화/환원 쌍), Metal Oxide(금속산화물)

1. 서론

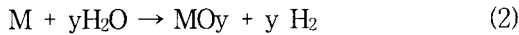
수소 에너지는 2차 에너지원이며, 청정한 에너

[†]Corresponding author : cspark@kier.re.kr

지 담체의 하나로 각광을 받고 있다. 특히, 수소가 연료로 사용될 경우 이산화황(SO_2), 이산화탄소(CO_2)를 방출시키지 않는 청정에너지로서 지구 환경 보전에 유용할 뿐만 아니라, 화석 연료자원을 이용하는 기존의 에너지 시스템과 다른 수소

에너지 시스템으로서 큰 역할을 담당할 수 있을 것이다. 수소는 지구상의 풍부한 물로부터 얻을 수 있기 때문에 물을 원료로 하여 수소를 제조하는 기술을 확립하는 것은 중요한 과제이다. 물을 직접 열분해하여 수소를 생산하기 위해서는 약 4000K의 고온의 열을 필요로 하는데 이것은 현실적으로 매우 어렵다. 이 온도 이하에서 물을 분해하여 수소를 생산하는 프로세스의 하나로 흡열과 발열의 화학반응으로 구성된 열화학적 수소 제조 프로세스가 제안되었다¹⁾. 열화학적 수소제조의 열원으로는 원자력의 고온 핵열 혹은 태양광 집열기의 고온 열등이 고려되고 있다.

특히, 태양광 집열기의 고온 열을 이용하는 방법으로 금속산화물의 산화/환원쌍 특성을 이용하여 물을 분해하는 방법이 1977년에 Nakamura에 의해 제안되었다²⁾. 그가 제안한 공정은 다음과 같다.



반응 (1)은 solar reaction step이라고 하며, 흡열반응으로 산소가 발생한다. 이 단계에서는 2090K 이상의 고온을 필요로 하며, 많은 열손실이 발생한다. 반응 (2)는 발열반응으로 수소가 발생하고, 1000K이하에서 진행되며, water-splitting step이라 불리운다.

최근 Steinfeld³⁾는 solar reaction step에서의 열손실을 최소화하기 위해서는 800~1500K이 적당하다고 보고하였다.

금속산화물의 환원반응 온도를 낮추기 위하여 메탄을 환원제로 이용한 solar methane reforming 공정이 제안되었고 연구되어지고 있다⁴⁾⁻⁵⁾



하지만, 이 공정에서는 메탄을 이용함으로써

CO₂가 발생하고 carbon이 석출되며, 금속산화물의 안정성이 떨어진다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 1200K이하의 온도에서 물을 분해하여 수소를 제조하는 공정을 구성함에 있어 가장 중요한 요소인 1200K 이하에서 열적 환원이 가능한 금속산화물의 제조에 대한 연구를 수행하였고, 물 분해 수소제조의 가능성 및 특성에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. Cu-ferrite의 제조

Fig.1에 Cu-ferrite 제조공정을 나타냈다. Cu-ferrite는 공침법을 이용하여 제조하였다.

출발 물질로 Fe(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O 수용액을 이용하고, 석출제인 0.5M-KOH를 이용하여 공침을 하였고, pH가 10일 때 반응을 멈추었다. 만들어진 침전물은 증류수를 이용하여 세척하면서 여과하였다. 세척된 침전물은 100℃에서 24hr동안 건조되었다. 건조된 산화물은 공기

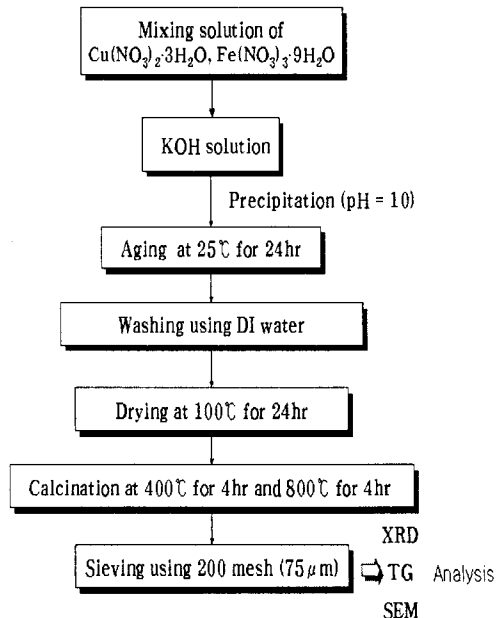


Fig. 1. CuFe₂O₄ preparation.

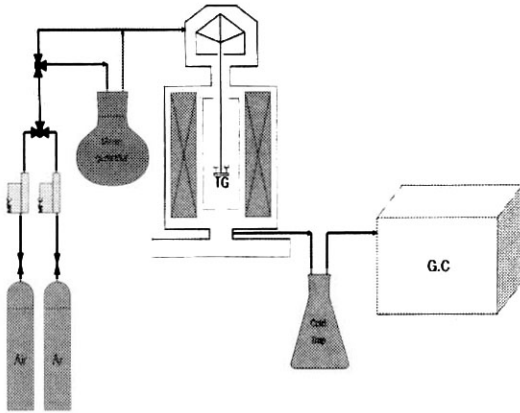


Fig. 2. Schematic diagram of TG reactor.

분위기하에서 열처리 온도를 800℃, 950℃, 1000℃로 각각 달리하여 소성하였다. XRD(Bruker D8 advance diffractometer)를 이용하여 제조된 금속산화물의 결정구조를 분석하였다.

금속산화물의 산화/환원 특성 평가를 위하여 TG(Setaram TG-DTA-92)를 이용하여 평가 장치를 구성하였다. 비 등은 및 등온조건에서 금속산화물의 중량 변화를 측정함으로써 산화/환원 반응 특성을 평가하였다.

또한, Cu와 Fe의 몰 비를 2:1, 1:1, 1:2, 1:4로 하여 제조함으로써 몰 비 조성에 따른 특성을 평가하였다.

2.2. 산화-환원 반응 특성 평가

Fig. 2에 TG를 이용하여 구성된 산화-환원 특성 평가 장치를 나타냈다.

제조된 금속산화물의 열적환원온도를 확인하기 위하여 시료를 Ar가스 분위기하에서 실온에서 1000℃까지 10℃/min의 승온 속도로 가열하며 비등온 환원반응을 수행하였다.

비 등온 환원 반응 결과로부터 열적 환원온도를 900℃로 설정하고 산화반응온도를 800℃로 설정하여 금속산화물의 산화환원특성을 평가하였다. 먼저 900℃에서 60ml/min의 Ar가스를 TG에 공급하여 금속산화물을 충분히 환원시킨 후 (산

소발생), 800℃에서 60ml/min의 Ar가스를 운반가스로 이용하여 steam generator에서 나오는 포화수증기를 반응기 내부로 공급하여 금속산화물을 산화시켰다(수소발생). 반응 시료의 중량변화는 연속적으로 기록하였고, 생성 가스는 GC(gas chromatography)를 이용하여 분석하였다.

3. 결론

3.1. Cu-ferrite 제조

Fig.3은 제조된 CuFe₂O₄ (Cu:Fe=1:2)의 소성 온도에 따른 XRD패턴을 나타낸 것이다.

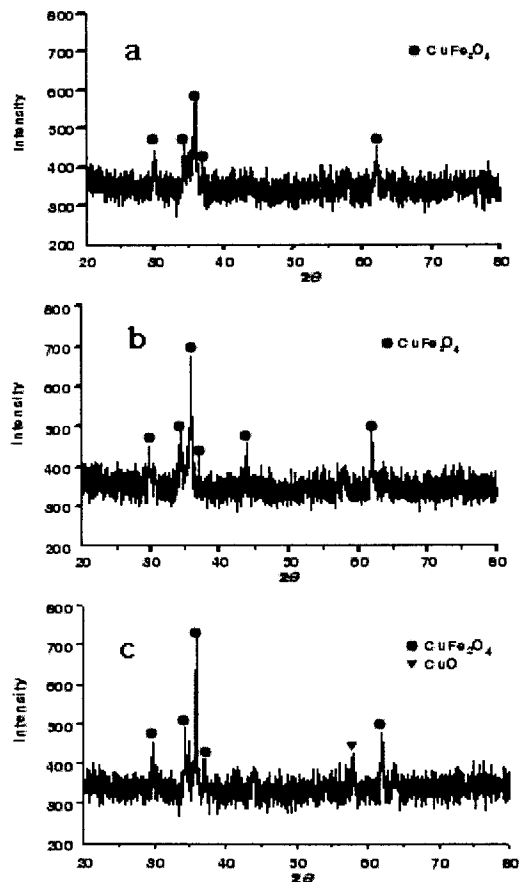


Fig. 3. XRD patterns of Cu-ferrite (Cu:Fe=1:2) on each calcination temperature ; (a) 800℃, (b) 1000℃, (c) 1200℃

그림에서 알 수 있듯이 공침법으로 제조된 입자는 소성과정에서 스피넬 구조를 갖는 Cu-ferrite(CuFe_2O_4)로 전환된다. 1000°C 에서 소성된 시료에서 CuO의 peak이 약하게 나타나고 있으나 소성온도가 증가함에 따라 Cu-ferrite의 intensity가 증가하고 있다. 따라서 금속산화물의 적정 소성온도는 Cu-ferrite의 열화학적 수소제조 공정의 온도를 고려하여 900°C 이상으로 설정하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

3.2. 열적 환원 특성

CuFe_2O_4 의 열적 환원특성을 규명하기 위하여 CuFe_2O_4 와 CuFe_2O_4 를 구성하는 금속산화물인 CuO, Fe_2O_3 에 대하여 열적 환원반응을 수행하여 비교 분석하여 보았다.

Fig. 4에 소성 온도 800°C 에서 제조된 CuFe_2O_4 (Cu:Fe=1:2), CuO, Fe_2O_3 에 대하여 비 등온 열중량분석을 수행하여 얻어진 중량변화 곡선을 나타냈다.

CuFe_2O_4 (Fig. 4-a)와 CuO(Fig. 4-b)의 경우, $200\sim 800^\circ\text{C}$ 의 구간에서 약 0.7wt%의 무게감량을 보여주었으며 875°C 부터는 급격한 무게감량을 보이는 반면, Fe_2O_3 의 경우에는 온도가 증가하여도 중량변화는 거의 보이지 않았다.

Table 1에 비 등온 환원반응의 결과를 기존의 연구결과들과 비교하기 위하여 실온 $\sim 1000^\circ\text{C}$, 실온 $\sim 1200^\circ\text{C}$ 까지의 구간으로 구분하여 중량변화 값과 이로부터 계산된 $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{CuO}_{1-\delta}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\delta}$ 의 산소 결핍량(oxygen deficiency, δ 값)을 나타냈다.

CuFe_2O_4 와 CuO의 산소 결핍량은 1000°C 에서 각각 0.54와 0.59로 거의 같은 값을 보여주고 있고, 1200°C 에서 각각 0.73와 0.6으로 CuFe_2O_4 가 CuO보다 약간 높은 값을 보여주고 있다. 그러나 Fe_2O_3 의 산소 결핍량은 어떤 온도에서도 거의 0의 값을 보여주고 있다.

이상의 연구결과로부터, CuFe_2O_4 의 열적 환원은 Fe_2O_3 에서 보다는 CuO에서 진행되며 이후 음

이온 결핍에 따른 금속산화물의 재배열 과정이 진행되는 것으로 판단된다.

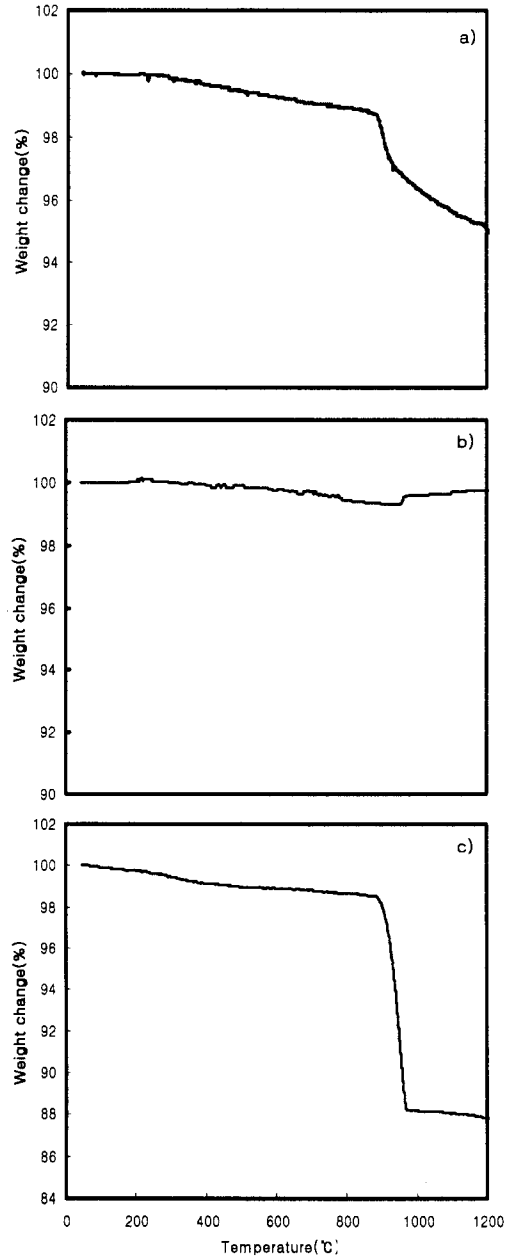


Fig. 4. Weight changes of CuFe_2O_4 , Fe_2O_3 and CuO with increasing temperature; a) CuFe_2O_4 , b) Fe_2O_3 , and c) CuO.

Table 1 Weight change and δ value of CuFe_2O_4 , Fe_2O_3 and CuO

	Thermal reduction temperature			
	1000°C		1200°C	
	weight change(%)	δ value	weight change(%)	δ value
CuFe_2O_4	3.61	0.54	4.9	0.73
CuO	11.78	0.59	12.16	0.6
Fe_2O_3	0	0	4	0

Tamura와 Steinfeld등은 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 대상으로 동일한 조건에서 수행한 열적환원 결과에서 산소 결핍량을 각각 0.04와 0.06으로 발표한 바 있다⁶⁾. 따라서 CuFe_2O_4 를 대상으로 하여 얻은 δ 값 0.5~0.7은 매우 향상된 연구 결과임을 알 수 있다.

Fig. 5에 고온 XRD를 이용하여 온도증가와 함께 측정된 CuFe_2O_4 의 XRD패턴을 나타냈다.

700°C에서의 XRD peak으로부터 CuFe_2O_4 가 94wt%, CuO 가 약 6wt% 포함되어 있는 것으로 분석된다. Fig. 4의 열적 환원실험결과로부터 CuFe_2O_4 의 환원은 875°C부터 시작됨을 알 수 있

다. 따라서 XRD 분석 온도인 900°C는 CuFe_2O_4 의 열적환원이 진행되고 있는 상태임을 알 수 있다. 900°C의 XRD peak의 변화를 보면 CuFe_2O_4 와 CuO 의 peak intensity가 상당히 낮아짐을 알 수 있다. 또한 900°C부터 새로운 형태의 CuFe_2O_4 s. peak이 생성됨을 보여준다. 1100°C에서는 CuFe_2O_4 와 CuO 의 주 peak만 확인할 수 있을 정도의 intensity를 보여주며 시료의 비정질화가 진행됐음을 알 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5의 결과로부터 CuFe_2O_4 는 875°C부터 결정구조의 변화가 동반되는 열적환원이 발생함을 알 수 있다.

3.3. 산화-환원 반응 특성

$\text{Cu}:\text{Fe}$ 의 몰 비에 따른 Cu-ferrite의 산화-환원 특성을 고찰하기 위하여 혼합 몰 비를 각각 2:1, 1:1, 1:2, 1:4로 혼합하여 800~950°C에서 소성한 시료에 대하여 비 등은 및 등은 열적 환원을 진행시켰다.

Fig. 6은 이들 시료에 대한 비 등은 및 등은 열적 환원 시 발생한 중량변화를 나타낸 것이다.

Fig. 6-a)는 비 등은 열적 환원에 대한 중량 변화를 나타낸 것으로 각 몰 비로 제조한 Cu-ferrite의 중량변화는 850~1000°C사이에서 발생함을 보여준다. 또한 Cu의 혼합 몰 비가 높을수록 중량변화도 크게 나타났다.

Fig. 6-b)는 비 등은 환원반응 시 최대 환원 속도를 나타낸 900°C를 등은 열적 환원반응의 온도로 설정하고 수행하여 얻어진 중량변화 결과를 나타낸 것이다. 900°C등온에서 시간경과와 함께

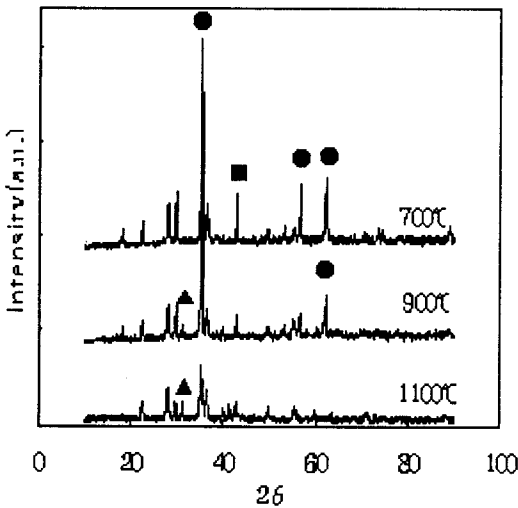


Fig. 5. XRD patterns of CuFe_2O_4 ($\text{Cu}:\text{Fe}=1:2$) with increasing temperature; ● : CuFe_2O_4 , ■ : CuO and ▲ : $\text{CuFe}_2\text{O}_{4.6}$.

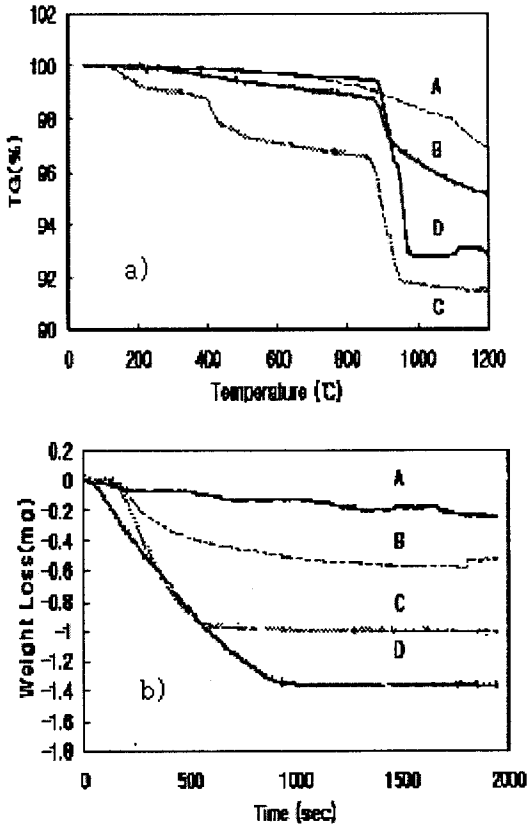


Fig. 6. Thermal reduction characteristics of the prepared CuFe_2O_4 with various mixing ratio ; a) non-isothermal reduction, b) isothermal reduction(A: Cu:Fe=1:4, B: Cu:Fe=1:2, C:Cu:Fe=1:1, D: Cu:Fe=2:1)

중량변화를 측정된 결과도 Cu의 양이 많을수록 중량변화가 큰 경향을 보여준다. Cu:Fe의 몰 비를 2:1로 하여 제조한 경우 가장 큰 중량변화를 보여 주기 때문에 Cu의 혼합 몰 비가 높을수록 열화학 수소생산에 유리하다고 생각할 수 있다. 그러나 이 경우 제조된 금속산화물 입자에는 혼합금속산화물과 함께 CuO형태의 단일금속산화물이 혼재함으로써 산화-환원 사이클의 반복수행시 금속입자의 응집현상이 발생하여 금속산화물의 산화-환원 반응성을 급격하게 저하시키게 된다. 금속산화물 제조 시 Cu:Fe의 적정 혼합 몰 비는 향후 산화-환원 반복실험을 수행하여 결정하고자 한다.

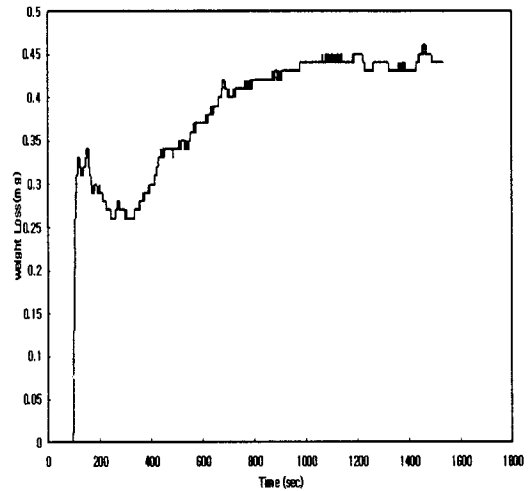


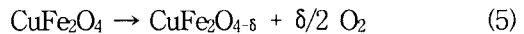
Fig. 7. Weight change of CuFe_2O_4 (Cu:Fe=2:1) in the water-splitting step at 800°C .

Fig. 7은 CuFe_2O_4 (Cu:Fe=2:1)를 이용하여 900°C 에서 완전 환원 시킨 후, 800°C 에서 물 분해반응을 시행했을 때의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다. 금속산화물의 물 분해 산화반응의 생성가스를 GC를 이용 분석함으로써 생성물이 수소가스임을 확인할 수 있었다.

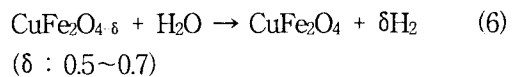
Fig. 7은 수소와 결합하고 있던 물속의 산소가 산소 결핍 금속산화물과 반응하여 수소를 발생시키고 금속산화물이 산화됨으로써 발생한 중량변화를 나타낸 것으로 그림의 결과로부터 수소 발생량을 간접적으로 확인할 수 있다.

이상과 같은 결과는 다음에 나타내는 반응식과 같이 1000°C 이하에서 CuFe_2O_4 를 금속산화물로 이용한 2-단계 물 분해 수소제조가 충분히 가능성이 있다는 것을 의미한다.

solar reaction step



water-splitting step



며, 이에 감사드립니다.

4. 결론

- 1) 태양광 집열기의 고온 열을 이용하여 물을 분해하여 수소를 제조하기 위하여 금속산화물에 관한 연구를 진행하였다.
- 2) 공침법을 이용하여 금속산화물로 CuFe_2O_4 를 제조하였으며 제조된 금속산화물을 XRD를 이용하여 결정구조를 확인할 결과 CuFe_2O_4 의 스피넬 구조를 갖는다는 것을 확인하였다.
- 4) TG를 이용하여 CuFe_2O_4 의 중량변화를 분석한 결과 열적 환원 시 Cu와 결합된 산소의 분해가 전체 환원반응을 이끌고 있음을 알 수 있었다.
- 5) Cu:Fe의 비율을 각각 2:1, 1:1, 1:2, 1:4로 하여 제조하고, TG를 이용하여 중량변화를 측정된 결과에서도 Cu의 양이 많을수록 중량변화가 크다는 것을 알 수 있었다.
- 6) 완전 환원 후 steam을 공급하여 water-splitting step을 진행한 결과, 산소 결핍 금속산화물의 산화에 의하여 수소가 발생함을 확인 할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과기부에서 시행한 고효율 수소 에너지 제조·저장·이용 기술개발 프론티어 사업단의 지원으로 수행된 연구결과의 일부이

참 고 문 헌

1. J.E.Funk and R.M.Reinstrom, I&EC Process Design and Development, Vol. 5, 1966, p. 336.
2. T. Nakamura, Solar Energy, Vol. 19, 1977, p. 467.
3. A. Steinfeld, S. Sanders and R. Palumbo, "Design Aspects of Solar Thermochemical Engineering", Solar Energy, Vol. 65, 1999, p. 43.
4. A. Steinfeld, P. Kuhn, A. Reller, Palumbo, J. Murray and Y. Tamaura, "Solar-processed Metals as Clean Energy Carriers and Water-splitters", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 9, 1998, pp. 767-774.
5. 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-ferrite Redox System", Solar Energy, Vol. 73, No. 5, 2002, pp. 363-374.
6. Y. Tamaura, A. Steinfeld, P. Kuhn, K. Ehrensberger, "Production of Solar Hydrogen by a Novel, 2-Step, Water-Splitting Thermochemical Cycle", Energy, Vol. 20, No. 4, 1995, pp. 325-330.