

금속산화물을 이용한 물분해 수소제조

손현명, 김종원, 심규성, 박희영, 이상호
한국에너지 기술연구원 에너지신소재응용연구부 수소에너지 연구센터
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343

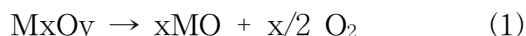
Hydrogen generation of H₂O Decomposition by Metal Oxide

Hyun-Myung Son, Jong-Won Kim, Kyu-Sung Sim, Hee-Young Park,
Sang-Ho Lee

Hydrogen Energy Research Center, Advanced Energy Materials & Application
Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

1. 서론

인류는 무절제한 화석연료를 사용함으로 인해 두 가지의 고민거리를 안게 되었다. 하나는 화석연료 고갈에 따른 산업전반의 시스템 재구축이고, 다른 하나는 인간의 뿌리를 이어줄 환경의 정화로서 인류가 시급하게 해결해야 할 과제로 떠오르고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 세계 여러나라에서는 청정성을 갖춘 새로운 대체 에너지 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 조력을 이용한 수력발전, 태양광을 이용한 태양발전시스템, 풍력발전 등 일부기술은 실용화 되었으며, 이러한 대체에너지의 저장 및 운송 수단으로서 많은 사람들이 관심을 보이는 분야가 바로 수소에너지이다. 수소는 효율성과 청정성을 고루 갖추고 있는 에너지담체(energy carrier)로서 지구상에 풍부한 물로부터 얻을 수가 있다. 실제로 값싼 잉여전력을 이용해 물을 직접적으로 분해하기 위해서는 3000K이상의 높은 온도가 필요하기 때문에 현실적으로 매우 어려웠다. 따라서 많은 연구자들은 물 분해시 요구되는 고온문제를 해결하기 위한 방법으로 다단계 열화학 사이클을 제시했다[1-3]. 1977년 Nakamura에 의해 Fe₃O₄/FeO 산화·환원쌍을 이용한 2단계 열화학사이클이 발표된 이후, ZnO/Zn, Co₃O₄/CoO, Mn₃O₄/MnO등을 이용한 많은 모델들이 제시되었다[4,5]. 이들 산화·환원쌍에 의한 반응은 다음과 같이 진행된다.



반응 (1)에서 페라이트의 경우 2090K의 온도를 필요로 하며, 다른 산화·환원쌍의 경우에도 2300K온도를 요구한다[6]. 이와 같은 환원 온도는 직접적인 물 분해반응보다 낮은 온도라고는 하나 여전히 실험적으로 얻기에는 매우 높은 온도이다. 최근 Khun과 Ehrensberge는 환원반응과정에서의 온도를 더욱 낮추기 위해 Fe원자의 일부가 Ni이나 Mn, Co, Cu원자들로 치환된 치환형 금속산화물을 이용해 실험하였으며, Tamaura등은 Coal을 이용한 금속산화물의 열적분해에 관해 연구하였다[7]. 본 연구에서는 치환형 금속산화물인 NiFe₂O₄와 CH₄를 환원제로 이용하여 환원의 1단계 반응과 물분해 과정인 2단계 반응으로 나뉘어진 열화학사이클반응에 관해 실험하였다. 전체 반응은 다음과 같다[8].



환원과정인 반응(3)의 경우는 CH₄ 5%/N₂ 95% Gas를 이용한 TGA(Temperature Gravity Analyzer)로서 환원온도 범위를 확인한 후, 700°C에서 진행됐으며, 산화과정인 반응(4)은 650°C에서 진행했다. 반응과정에서 발생하는 Gas는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 Gas Chromatography(GC)를 사용해 분석하였으며, 반응 전후의 상 변화는 XRD(X-Ray Diffactometer)를 이용하여 확인하였다. 또한 금속산화물의 Recyc

ling을 알아보기 위하여 10Cycle 이상의 실험을 수행하여 Gas Chromatography(GC)를 사용해 분석하였다.

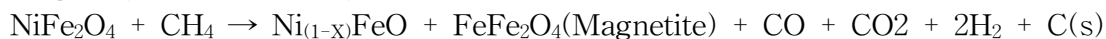
2. 실험

2.1 금속산화물 제조

금속산화물인 $NiFe_2O_4$ 의 합성은 염화물인 $FeCl_2$, $NiCl_2$ 를 수용액으로 제조, 1M의 NaOH 용액을 이용하여 공침법으로 제조하였다. 우선 화학양론적 금속산화물 $NiFe_2O_4$ 를 얻기 위해 Ni/Fe의 몰비를 0.5로 해서 $FeCl_2$ 와 $NiCl_2$ 를 증류수에 녹여 혼합수용액을 제조하였다. 혼합된 금속염화물 용액에 강한 교반과 함께 공침제로 사용되는 NaOH 수용액을 떨어뜨리면서 $60^\circ C$ 에서 3시간동안 반응시킨 후 생성된 침전물을 같은 온도에서 12시간동안 Aging한 후, Filtering을 거치면서 DI Water와 Acetone으로 Washing하였다. Washing된 시료를 24시간동안 Drying하였고, 끝으로 열처리($800^\circ C$, 60ml/min at N_2 Atmosphere)를 함으로서 시료의 Amorphous type을 Spinel type으로 전환되었음을 XRD(X-Ray Diffactometer)를 이용하여 확인하였다[1].

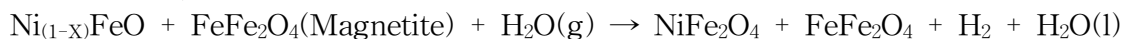
2.2. CH_4 을 이용한 환원반응

CH_4 을 이용한 환원반응식은 다음과 같다.



위의 반응은 금속산화물인 $NiFe_2O_4$ 를 Reactor에 담지시킨 후, CH_4 (50ml/min)를 흘려주면서 $700^\circ C$ 로 가열하여 진행하였다. 그리고 $700^\circ C$ 의 반응온도 확인은 CH_4 (5%/N₂)를 이용한 TGA(Temperature Gravity Analyzer)분석으로 적합한 환원온도를 찾아내었으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 또한, 반응기체를 Bubble Flowmeter로서 유량을 확인하여 발생될 수 있는 각 기체의 양을 짐작할 수 있게 하였다.

2.3 H_2O 분해반응



위의 반응은 CH_4 을 이용한 환원반응에서 환원된 상과 Distilled Water를 Steam Generator($250^\circ C$)로 흘려준 뒤 발생된 H_2O Steam으로 진행하였고, Decomposition의 반응온도는 환원온도보다 $50^\circ C$ 낮은 $650^\circ C$ 로 설정하였다. 이 때 Carrier Gas는 N_2 (50ml/min)를 이용하였으며 H_2O Flow rate는 0.3ml/min로 조절하였다. 위 반응에서도 Bubble Flowmeter를 이용하여 발생될 수 있는 H_2 의 양을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $NiFe_2O_4$ 의 CH_4 을 이용한 열적환원 반응

$NiFe_2O_4$ 는 $700^\circ C$ 에서 환원되어 Fig. 2(a)에서와 같이 CH_4 과 반응하여 CO_2 와 CO , 그리고 H_2 를 발생시켰으며 그 발생량에 대해서도 일정한 경향을 보이면서 증가하는 기체와 감소하는 CH_4 을 확인할 수 있었다. 상의 변화는 Fig. 3(b)에서 보여주듯이 $NiFe_2O_4$ 에서 $Ni_{1-x}FeO$ 의 환원상과 $FeFe_2O_4$ 상으로 바뀌면서 CH_4 분해시 남게 된 Carbon이 침적되어 있음을 관찰 할 수 있었다. 이는 금속산화물인 $NiFe_2O_4$ 의 Recycling에 중요한 영향을 미치는 한 변수가 될 수 있는 것으로 사료된다. 이 때 반응 후 발생되는 기체는 Bubble Flowmeter로서 유량을 확인하여 발생될 수 있는 각 기체의 양을 짐작할 수 있게 하였다.

3.2 $NiFe_2O_{4-x}$ 의 산화반응

환원상인 $Ni_{(1-x)}FeO$ 는 H_2O Steam와 함께 반응하여 산화되면서 H_2 를 발생시켰으며 환원상에 침적되어 있는 Carbon과 직접적으로는 반응하지 않음을 Fig 2.(b)에서의 발생되는 기체로 알 수 있었다. 또한 환원 반응에서와 같이 발생하는 기체를 정량적으로 분석해 본 결과, 촉매인 $NiFe_2O_4$ 5g당의 H_2 의 발생가능한 평균유량은 35.08ml/min임을 확인하였다.

4. 결론

- (1) 700°C에서 CH_4 을 환원제로 이용한 환원반응 후 발생하는 기체는 CO , CO_2 , H_2 Gas임을 GC 분석을 통해 확인 하였고 CH_4 이 분해되면서 남은 Carbon이 전환된 상에 침적되며 $NiFe_2O_4$ 는 $Ni_{(1-x)}FeO$ 와 $FeFe_2O_4$ 상으로 전환됨을 XRD 분석을 통해 알 수 있었다.
- (2) H_2O 분해반응시 침적된 Carbon이 직접적으로 반응하지 않음을 GC 분석을 통해 확인할 수 있었고, 금속산화물 $NiFe_2O_4$ 5g당 발생하는 H_2 의 평균유량은 35.08ml/min임을 확인하였다.
- (3) Fig. 3(c)에서 보여준 바와 같이 환원된 상이 H_2O 분해반응을 거치면서 $NiFe_2O_4$ 로 다시 부분전환됨을 XRD 분석을 통하여 확인하였다.

참고문헌

1. T. Kodama, S. Miura, T. Shimizu, Y. Kitayama, Energy, 22 (1997) p1019-1027
2. A. Steinfeld, P. Kuhn, A. Reller, R. Palumbo, J. Murray, Y. Tamaura, Proc. 11th World Hydrogen Energy Conf, Stuttgart Germany (1996) p601
3. A Weidenkaff, A.W. Reller, A. Wokaun, A. Steinfeld, Thermochemica Acta, 359 (2000) p69-75
4. T. Nakamura, Solar Energy, 19 (1977) p467
5. M. Lundburg, Int. J. Hydrogen Energy, 18 (1993) p369
6. A. Tofighi, F. Sibieude, Int. J. Hydrogen Energy, 9 (1984) p293
7. K. Ehrensberger, A. Frei, P Kuhn, H.R. Oswald, P Hug, Solid State Ionics, 78 (1995) p151-160
8. T. Kodama, Y. Wada, T. Yoshida, M. Tsuji, Energy, 22(1997) p247

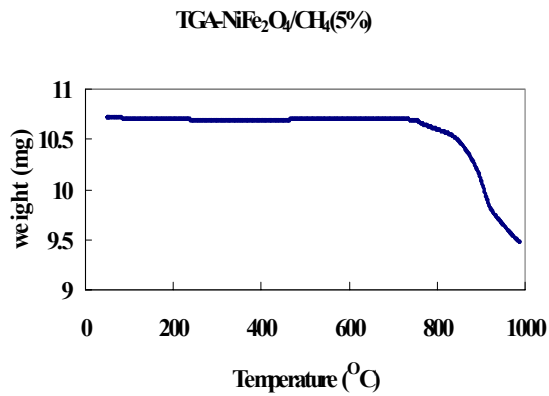


Fig 1. CH₄(5%)를 이용한 NiFe₂O₄의 TG

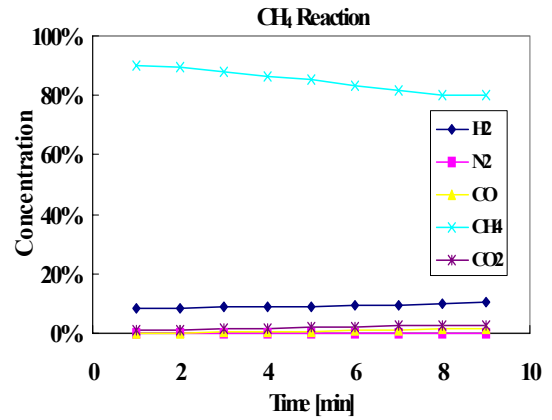


Fig 2.(a)CH₄환원반응의 각 기체농도

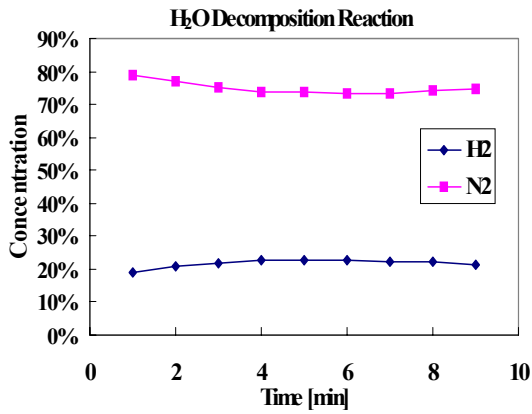


Fig 2.(b) 물분해 반응의 각 기체농도

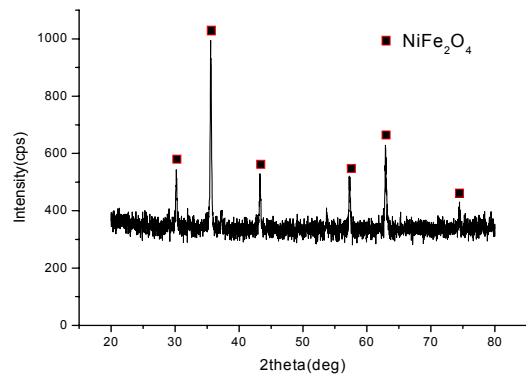


Fig 3.(a) 합성된 NiFe₂O₄ XRD

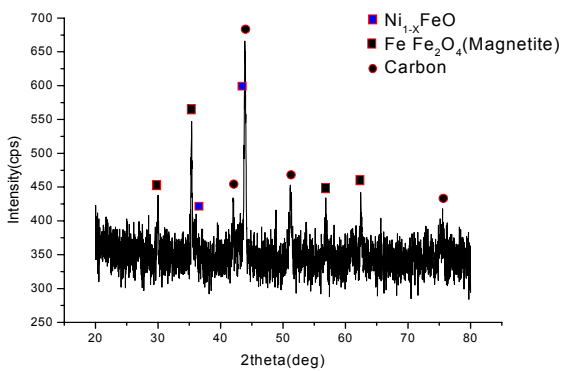


Fig 3.(b) CH₄ Reaction 후 XRD

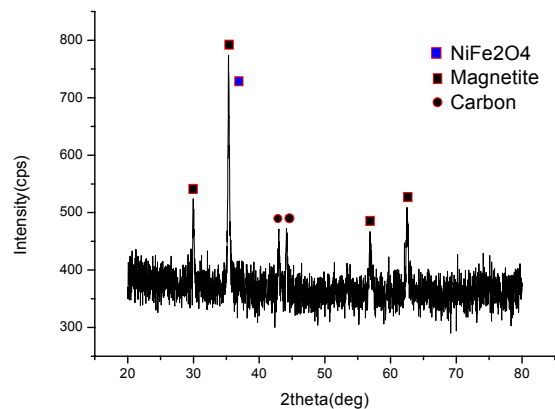


Fig 3.(c) H₂O Decomposition 후 XRD