

열화학 사이클 H₂ 제조를 위한 NiFe₂O₄의 열적 거동

한상범, 강태범, 주오심*, 정광덕*

상명대학교 화학공학과, 한국과학기술 연구원 나노환경센터*

Thermal Behavior of NiFe₂O₄ for Hydrogen Generation

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

Department of Chemistry, SangMyung University

Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology*

요 약

고상법에 의해 제조된 NiFe₂O₄의 열적거동은 열화학 사이클에 의해 H₂제조를 위해서 연구되었다. NiFe₂O₄의 환원반응은 800 °C 부터 시작하였고 무게감소는 1000 °C 까지 0.2-0.3 wt% 감소하였다. 이 반응에서 NiFe₂O₄의 B위치의 Fe³⁺ 이온과 결합된 산소의 방출에 의해 NiFe₂O₄는 환원되어진다. 환원산화 반응을 위해 NiFe₂O₄의 구조는 스피넬 구조를 갖는다. 여기서 H₂O 분해반응은 환원된 NiFe₂O₄의 산화반응에 의해 H₂가 제조된다. 그러므로 NiFe₂O₄는 환원반응시 비교적 낮은 온도에서 산소를 방출하고, 환원산화 반응 중 결정구조의 변화 없이 매우 안정하게 H₂를 생산할 수 있기 때문에 열화학 사이클 반응에서 우수한 재료로 평가된다.

Abstract

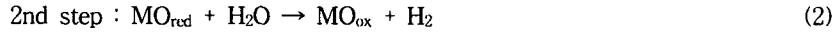
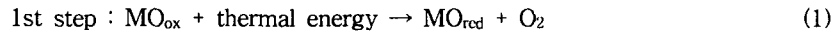
The thermal behavior of NiFe₂O₄ prepared by a solid-state reaction was investigated for H₂ generation by the thermochemical cycle. The reduction of NiFe₂O₄ started from 800 °C, and the weight loss was 0.2-0.3 wt% up to 1000 °C. At this reaction, NiFe₂O₄ was reduced by release of oxygen bonded with the Fe³⁺ ion in the B site of NiFe₂O₄. In the H₂O decomposition reaction, H₂ was generated by oxidation of reduced NiFe₂O₄. The crystal structure of NiFe₂O₄ for redox reaction maintained spinel structure. Then, NiFe₂O₄ is excellent material in the thermochemical cyclic reaction due to release oxygen at low temperature for the reduction reaction and produce H₂ maintaining crystal structure for redox reaction.

1. 서 론

H₂를 제조하기 위한 가장 이상적인 방법은 H₂O를 분해시키는 것이다. 대표적인 방법으로는 생물학적 방법, 광학적 방법, 전기분해, 직접열분해 및 열화학적인 방법이 있으며, 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. H₂O에 직접 열을 가하여 H₂O를 분해시키는 방법은 개념적으로 가장 간단한 방법이지만, 2000 °C 이상의 고온을 필요로 하기 때문에 실용화가 어렵다. 그러므로 비교적 낮은 온도에서 H₂O분해를 통한 H₂제조를 위하여 다단계 열화학 사이클 연구가 진행되어지고 있다.

다단계 열화학 사이클 방법 중 가장 실용화에 적합한 방법이 금속산화물을 이용한 2단계 열화학 사

이클이다. 이 방법은 식(1), (2)와 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키는 열적 활성화 단계와 환원된 금속 산화물을 산화시키는 H₂O 분해 단계로 반응이 진행된다.



여기서, MO_{ox}와 MO_{red}는 각각 산화된 금속산화물 상태와 환원된 금속산화물 상태이다. 환원된 금속산화물을 H₂O와 반응을 시키면 식 (2)와 같이 금속이 산화되면서 H₂가 제조된다.

2. 실험

2-1. 페라이트 제조와 열적 환원 특성

스피넬 구조의 NiFe₂O₄는 고상법을 이용하여 제조하였다. 일반적으로 고상법에 의해 제조된 분말은 대량생산이 용이하고 상용화된 분말 제조 방법 중 가장 많이 사용되는 방법이며 원하는 조성의 페라이트를 쉽게 얻을 수 있다는 장점이 있다. 분말 합성에 사용된 원료 물질로는 NiO, Fe₂O₃를 사용하였으며, 지르코니아 볼을 이용하여 15-20시간 볼 밀링을 한 후, 100 °C에서 24시간 건조를 한 후 페라이트 분말이 스피넬 단일상을 갖도록 1100 °C에서 16시간 열처리 공정을 행하였다. 하소된 분말은 X-ray 회절분석(MXP3, Mac Science)을 이용하여 결정상을 관찰하였다. H₂O 분해시의 가스 검출은 질량분석기(Balzers, MSC-200)를 이용하였다.

고상법으로 제조된 NiFe₂O₄의 열적 환원 거동 특성을 TGA와 XRD를 이용하여 관찰하였다. 열적 환원시 나타나는 무게변화를 측정하기 위한 TGA 분석은 Ar가스 분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 실온에서 1000 °C까지의 온도범위에서 무게변화를 측정하였다.

2-2. NiFe₂O₄를 이용한 H₂O분해 반응

NiFe₂O₄를 이용한 H₂O 분해 반응 실험 장치를 하여 진행하였다. 석영 튜브에 1g의 페라이트를 장착한 다음 Ar 가스를 46.2 mL/min으로 일정하게 주입시켰다. 페라이트를 환원시키기 위하여 실온에서 1200 °C까지의 온도를 10 °C/min의 속도로 승온 시킨 후, 1200 °C에서 30분 유지함으로써 페라이트가 열적 평형상태에 도달하도록 하였다. 이렇게 환원된 NiFe₂O₄의 결정구조는 XRD를 이용하여 관찰하였다. 1200 °C에서 열적으로 환원된 페라이트를 이용한 H₂O 분해 반응은 800 °C에서 행하였다. H₂O는 펌프를 이용하여 0.3 mL/min의 유량으로 400 °C로 가열된 튜브 내로 주입시켜 스팀상태로 반응기에 들어가도록 설계하였다. 반응기를 통과한 후 남아있는 잔류 H₂O는 포집장치를 이용하여 제거하였다. 이때 생성되는 H₂는 질량분석기(Balzers, MSC 200)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. NiFe₂O₄의 열적활성화 반응

고상법으로 제조 후 열처리한 NiFe₂O₄분말의 결정구조는 Fig. 2와 같이 관찰되었다. 1100 °C에서 16시간 열처리한 결과 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었다. Ar 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로

1000 °C까지 승온시킨 후 NiFe₂O₄의 온도 증가에 따른 무게변화는 Fig. 3과 같다. NiFe₂O₄의 무게는 약 800 °C 이상부터 감소하기 시작하였다. 페라이트의 무게감소는 열적 환원 과정 중 격자 내 산소가 방출되면서 나타나는 현상이다. 약 800 °C부터 1000 °C까지 약 0.2-0.3 wt%의 무게가 감소하여 산소가 격자 내에서 방출되는 환원 반응 특성을 나타내었다.

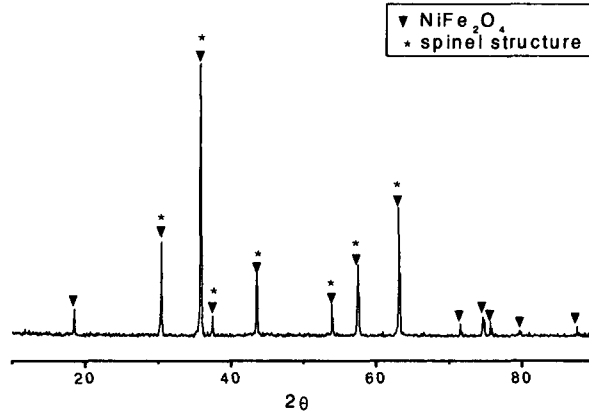


Fig. 2. XRD patterns of NiFe₂O₄

3-2. 환원된 NiFe₂O₄의 H₂O 분해반응

Ar 분위기로 1200 °C에서 30분 동안 유지하여 환원시키고 800 °C에서 30분 동안 산화시키는 과정을 1cycle로 하여 Ar 분위기로 1200°C에서 환원시킨 NiFe₂O₄를 이용하여 H₂O 분해 반응한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다. H₂O 분해반응은 800 °C에서 30분간 진행하였으며, 그 시점에서 H₂O를 반응기에 스팀상태로 주입하기 시작하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 H₂O가 주입된 후 H₂의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 식(2)와 같이 환원된 페라이트가 물을 분해시키면서 산소를 받아 산화되고, H₂가 방출되면서 생긴 농도 변화이다. H₂의 양은 시간이 지남에 따라 조금씩 감소하였으나 환원과 산화를 반복할수록 H₂양은 큰 변화가 없었다. 800 °C에서 산화된 후의 결정구조의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 스피넬 구조가 관찰되었으며, 이것으로 NiFe₂O₄는 산화된 후에도 반응전의 스피넬 구조로 재결정이 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

고상법으로 제조한 NiFe₂O₄를 이용하여 열화학 사이클 H₂ 제조를 위한 페라이트의 열적 거동을 연구하였다. 그 결과 NiFe₂O₄의 산소 방출은 800 °C부터 산소가 방출되기 시작하였으며, 1000 °C까지 0.2-0.3 wt%의 산소를 방출하였다. 환원된 NiFe₂O₄를 이용한 H₂O 분해 반응에서 H₂O는 산소 부족형 NiFe₂O₄의 산화에 의해 분해되면서 H₂를 발생하였다. H₂O 분해 반응시 많은 양의 H₂가 발생하였다. 그러므로, NiFe₂O₄는 산화, 환원 특성이 우수하며, 열화학 사이클 반응중 결정구조의 변화 없이 매우 안정하게 H₂를 생산할 수 있고, 구조적인 안정성과 재현성에 있어서 우수한 재료로 평가된다.

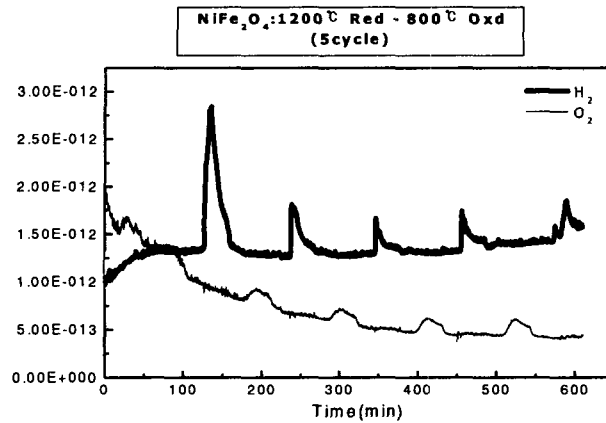


Fig. 4. H₂O decomposition to form H₂ on NiFe₂O₄ at 800°C

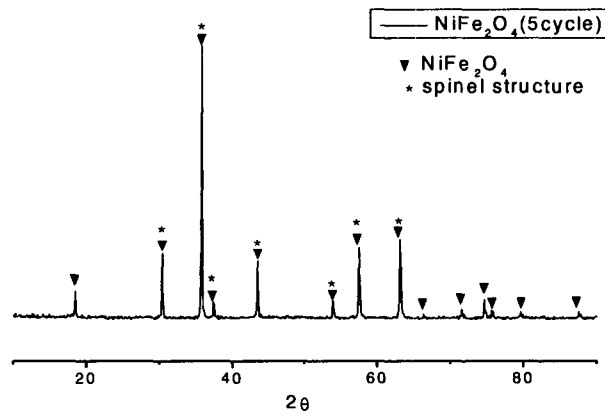


Fig. 5. XRD patterns of NiFe₂O₄ ; after 800°C/30min oxidation

참고문헌

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, p. 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 : 한국세라믹학회지, 37(2000), 1, 90.
5. R. C. Buchanan : "Ceramic Materials for Electronics" 2nd ed, Marcel Dekker, New York, U.S.A. (1991), 211.

6. H.C. Shin, S.C. Choi, K.D. Jung, and S.H. Han : Mater. Chem., 13(2001), 4, 1238
7. Y. Tamaura, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon, and H. Kaneko : Int. J. Hydrogen energy, 26(2001), 917.
8. K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald, P. Hug : Solid State Ionics, 78(1995), 151.
9. 이상호, 박영철, 김종원, 심규성, 정광덕 : 본지, 12(2001), 3, 219.
10. S. Pyun, S. chang, and Y. Shim : Am. Cer. Soc. Bull., 64(1985), 585.