

산화철의 환원-산화 반응을 이용한 수소저장에 미치는 Rh/Ce/Zr의 효과

이 동희, 차 광서, 박 주식, 강 경수, 김 영호¹⁾

The effect of Rh/Ce/Zr additives on the redox cycling of iron oxide for hydrogen storage

Donghee Lee, Kwangseo Cha, Chusik Park, Kungsoo Kang, Youngho Kim¹⁾

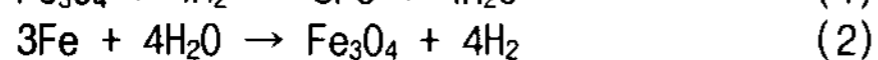
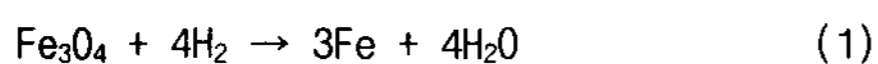
Key words : Hydrogen, Iron oxide, Rhodium, Ceria, Zirconia, Redox

Abstract : We investigated hydrogen storage and production properties using redox system of iron oxide($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$) modified with rhodium, ceria and zirconia under atmospheric pressure. Reduction of iron oxide with hydrogen(hydrogen storage) and re-oxidation of reduced iron oxide with steam(hydrogen evolution) was carried out using a temperature programmed reaction(TPR) technique. On the temperature programmed studies, the effects of amounts of cerium and zirconium on the re-oxidation rate of partial reduced iron oxides were increased with increasing metal additives amount, but the rhodium amount showed little effect on the re-oxidation rate. On the thermal studies, the re-oxidation rates were enhanced with increasing temperature($300\text{ }^\circ\text{C} < 350\text{ }^\circ\text{C}$).

1. 서 론

수소는 열과 압력에 의존하는 상의 변화에 근거하여 액화시켜 저장하거나 혹은 고압 가스용기를 이용하는 물리적 저장법과 탄소 소재(탄소 나노튜브, 탄화수소 등) 혹은 수소저장 합금(등등의 화학적인 혼합 물질에 저장할 수 있다. 상기 저장 방법은 각각의 특징적인 장단점을 갖지만, 실용성을 위해 요구되는 효율, 크기, 단가 및 안정성 등에 대한 좀 더 많은 연구가 수행되어야만 한다.

산화철(Magnetite)의 환원-산화로 구성된 화학적인 반응을 통한 수소 저장 방법은 기존의 Steam-iron process와 유사한 방법으로, 금속 산화물이 수소로 환원되는 과정(식 1)과 당량이 수증기에 의해 재산화 되어 수소를 방출하는 과정(식 2)으로 구성되어 있다.



(1)의 환원 공정에서는 산화철이 수소에 의해 금속으로 환원되며 물이 또한 생성된다. (2)의 산화 공정에서는 환원을 통해 형성된 금속 철과 수증기가 반응하여 수소를 형성하게 된다.

Fe_3O_4 가 담긴 상자는 물 분해 이후, Fe가 들어있는. 이론으로 저장 가능한 수소의 양은 화학적으로 Fe에 대해 4.8 wt%정도이다. 이는 수소 저장 합금에 비해 낮은 수치이지만, 철 산화물이 갖는 다양한 장점(비독성, 낮은 가격, 실온 대기압에서 안정, 운용이 쉬움, 환경 친화적)을 갖는다. 하지만 매체를 이용하여 수소를 저장하는 다른 방법들과 같이, 반복 산화-환원 공정에 대한 매체의 효율 및 활성 저하 문제가 존재한다. 이와 같은 활성 및 효율 감소를 개선하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다. Otsuka⁽¹⁾, Urasaki⁽²⁾ 및 Takenaka⁽³⁾ 등은 소량의 금속 산화물 혹은 촉매 개념의 물질 첨가를 통해 혼합 철 산화물은 반복 산화-환원 반응에서 산화 및 환원 온도가 감소되었으며, 내구성 향상 및 반응 활성 개선 효과에 긍정적인 영향을 갖는 실험 결과를 발표하였다.

우리는 앞서 산화철을 이용한 금속 산화물의 산화-환원 활성에 대한 연구⁽⁴⁾에서, Rhodium, Cerium 및 Zirconium을 동시에 첨가하여 제조한 산화철이 다른 금속을 첨가한 산화철에 비해 환원-산화 온도 감소 및 반복 사이클에서의 활성 감

1) 충남대학교 정밀응용화학과
E-mail : yh_kim@cnu.ac.kr
Tel : (042) 821-5898

소에 대한 저항 효과가 우수함을 확인하였다. 본 연구에서는 첨가물질의 조성을 달리한 혼합 산화철을 제조하여 반응 속도에 있어서 첨가 비율의 효과, 반복 산화 환원 실험에 대한 수소 발생량 및 반응 활성 등을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

Rhodium, Cerium 및 Zirconium(이 후 각각 Rh, Ce, Zr이라 함) 첨가된 혼합금속 산화물은 침전제로 요소 수용액을 이용한 공침법으로 제조하였다. 각 금속에 대한 전구체는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Wako), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich) $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Aldrich)을 이용하여 모액을 제조하였다. 용액 내 이온의 비는 $\text{Fe}^{3+}/\text{Rh}^{3+}/\text{Ce}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ 이 각각 82.88/0.33/9.5/7.9 (FRCZ-1), 85/3/6/6 (FRCZ-2) 88/6/3/3 (FRCZ-3), 93/1/3/3 (FRCZ-4), 93.5/0.5/3/3 (FRCZ-5)가 되도록 조성에 맞게 모액들을 혼합한다. 교반과 동시에 Urea 수용액을 최종 pH가 8 부근이 되도록 천천히 가하면서 반응한다. 이 때 수용액의 온도는 90 °C를 유지한다. 2시간동안 반응을 진행한 뒤, 얻어진 유색의 물질을 감압 여과장치와 증류수를 이용하여 3회 이상 세정하였고, 90 °C 24시간동안 건조시켰다. 이어서 얻어진 물질을 300 °C에서 5시간, 500 °C에서 10시간 동안 열처리 하여 혼합 금속 산화물을 제조하였다. 상기 과정을 통해 얻은 물질들은 분쇄 과정을 통해 180~425 μm 크기 입자들을 선별하여 이용하였다.

제조한 산화물의 환원 및 재산화 성능 평가는 Fig. 1의 TPR (Temperature programmed reaction) 장치를 이용하여 수행하였다. 간단하게 반응 절차를 설명하면 다음과 같다. 우선 샘플 100 mg을 내부에 고정층이 있는 관상 반응기에 넣고, 환원 및 산화 반응 실험에 앞서 흡착수분 및 잔류 유기물의 제거를 위하여 Ar을 흘려주며 400 °C에서 10분간 전처리 과정을 수행하였다. 이 후 반응기의 온도를 상온으로 낮추고, 10% H_2 (Ar balance)를 환원 가스로 이용하여 550 °C까지 7.5 °C/min의 승온 속도로 가열한 후, 온도를 유지한다. 등은 환원 반응에 있어서 환원 시간은 승온시간을 포함하여 90분으로 하였다. 환원 반응이 종료된 후, 온도를 다시 상온으로 낮추고, 관상에 남아있는 수소를 Ar을 이용하여 제거하였다. 90분간 환원을 통하여 부분적으로 환원된 산화철 샘플을 Ar을 운반기체로 한 수증기를 이용하여 400 °C까지 4 °C/min의 승온 속도로 가열하면서 재산화 특성을 관찰하였다. 이 때 수증기의 부분압은 31.2 kPa이었다. 환원 및 재산화 반응을 통해 방출된 가스는 열전도도 검출기를 이용하여(GC-TCD, Donam DS-6200) 수집 및 분석하였다. 모든 반응은 대기압 하에서 수행되었으며, 운반 기체 및 반응 기체 유속의 총 합을 40 ml/min로 고정하였다. 반응 전후에 충분한량의 Ar 가스를 흘려주어, 반응을 통해 발생된 기체의 영향을 최소화하고자 하였다.

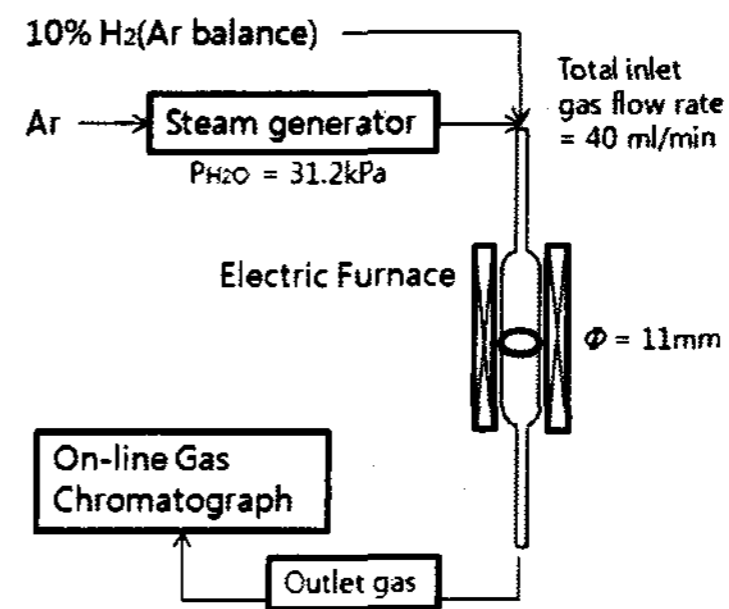


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup in this study.

3. 결과 및 고찰

3.1 혼합 산화철의 산화-환원 거동

기존의 산화철에 여러 가지 금속 물질들을 첨가하여 반응성을 향상시키기 위한 연구에서, Rh 이 첨가된 경우 물 분해 반응 촉진을 통한 재산화 반응 속도가 증가하였으며, 또한 반응 온도의 감소되었다. 또한 Ce 및 Zr이 첨가된 샘플에서는 반복 사이클에 의한 활성 저하를 방지하였으며, 재산화 속도가 증가함을 관찰하였다⁽⁵⁾. 그리고 Rh, Ce 및 Zr이 모두 첨가된 경우 각각 따로 첨가된 산화철에 비해 향상된 성능을 나타내었다. 귀금속 계열의 금속이 촉매 역할을 하여 반응 속도 향상에 도움을 주는 것은 잘 알려져 있으며, Ce-Zr 계열 혼합 금속 산화물의 형태는 환원 및 산화 온도 감소를 통하여 반응의 진행에 도움을 주는 것으로 보고된 것을 고려할 때, 이러한 첨가 물질들은 산화철의 환원 및 재산화 반응성 향상에 도움을 주는 것을 확인할 수 있다.

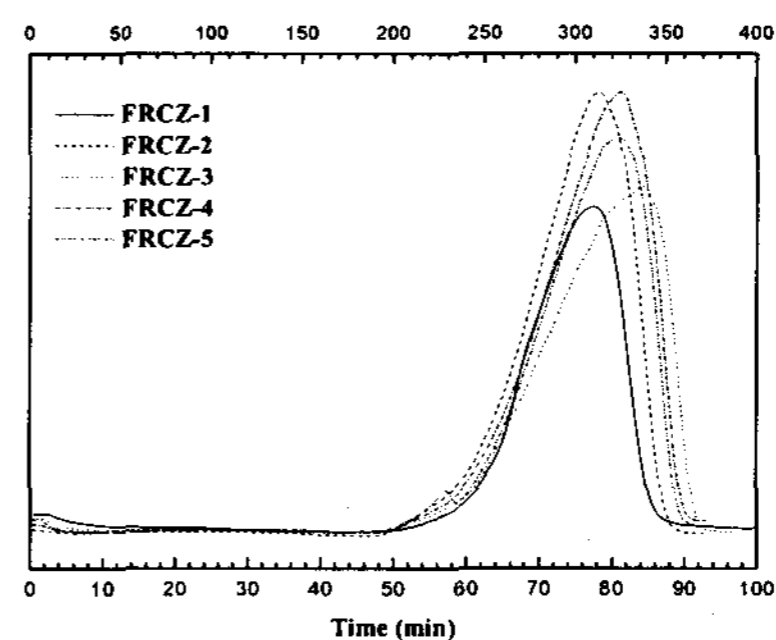


Fig. 2 Re-oxidation profiles of each partial reduced iron oxides samples modified with Rh/Ce/Zr after second reduction.

Fig. 2는 산화철에 대해, 금속 물질의 첨가량의 변화에 따른 FRCZ-1-FRCZ-5의 두 번째 재산화 패턴을 나타낸 것이다. 첫 번째 산화 반응은 초기 제조된 산화철의 형태가 Fe_2O_3 이며, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 로의 반응에 따른 각 샘플들간의 반응성 차

이 및 혼합 물질의 비율에 따른 반응성에 있어서 물질에 따라 일관성이 관찰되지 않았기 때문에 $Fe_3O_4 \rightleftharpoons Fe$ 의 반응을 갖는 두 번째 재산화 사이클에 대한 반응 특성 비교하고자 하였다. 더해서, 세 번째 사이클을 수행한 결과, 두 번째 사이클과 유사한 온도 및 면적을 갖는 패턴을 관찰할 수 있었다. 환원 반응은 550 °C까지 7.5 °C/min의 승온 속도로 수소 가스를 이용하여 수행하였고(총 환원 수행 시간은 90분으로 고정), 부분 환원된 혼합 산화철은 상온으로 온도를 낮춘 뒤 4 °C/min로 수증기를 이용하여 재산화 반응을 수행하였다(400 °C까지, 샘플 당 100분). 반응 결과, 큰 차이가 없는 범위 내에서 각각의 물질들은 1단계로 이루어진 반응 패턴을 보였다. 피크의 크기가 최대인 값을 갖는 온도는 FRCZ-1 = FRCZ-2 < FRCZ-4 = FRCZ-5 < FRCZ-3의 순서로 나타났다. 이로부터 Rh의 비율은 반응에 크게 관계가 없고, Ce-Zr 비율은 클 수록 좋음을 보여준다. 귀금속 계열인 Rh의 비용이 고가임을 고려할 때, 상대적으로 Rh의 양이 적게 포함된 FRCZ-1이 우선적인 매체로 고려될 수 있으며, 큰 온도 차이를 보이지 않는 범위 내에서 산화 반응성이 좋은 FRCZ-5도 등은 사이클을 위해 고려될 수 있다.

3.2 등은 온도에 따른 사이클 거동

Fig. 2에 따르면 재산화는 200 °C 이하에서 시작되며, 350 °C에 이르기 전에 종료된다. 가장 수소가 많이 발생하는 피크의 최대점이 300 °C 부근에서 형성됨을 알 수 있다. 따라서 등은 사이클 연구에서는 재산화를 300 °C 및 350 °C 두 온도에서 수행한 결과의 비교를 통하여 재산화 온도가 반응 활성에 미치는 효과를 살펴 보고자 하였다. Fig. 3은 Fig. 2의 승온 환원-산화 반응 통해 선정된 FRCZ-5에 대해 550 °C에서 15분간 수소 환원 후, 300 °C에서 10분간 재산화 반응을 실시한 결과이다.

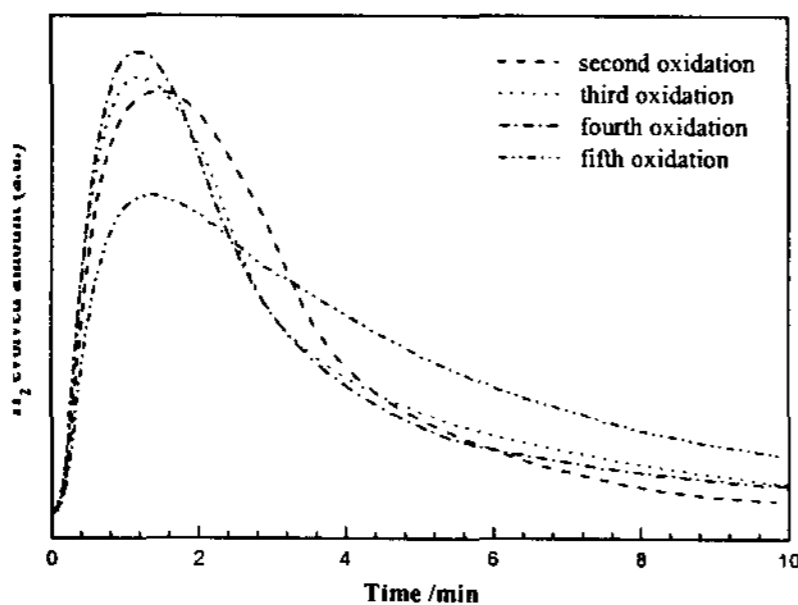


Fig. 3 Re-oxidation profiles of partial reduced FRCZ-5 (Fe/Rh/Ce/Zr = 93/1/3/3) during repeated redox cycling.

각 재산화 단계에서, 최대 수소 발생량은 시점은 1분 내외로 동일하고, 물과의 반응을 통해 발생한 수소량에 대한 피크의 면적도 상당히 유사한 것을 볼 수 있다. 하지만 4차 재산화 이후에 5차 재산화에서는 수소의 발생 속도가 상당히 감소하여 완만한 패턴을 갖는 것을 볼 수 있다.

이로부터 반응 사이클이 증가할수록 재산화 반응 활성이 약간씩 감소함을 알 수 있다.

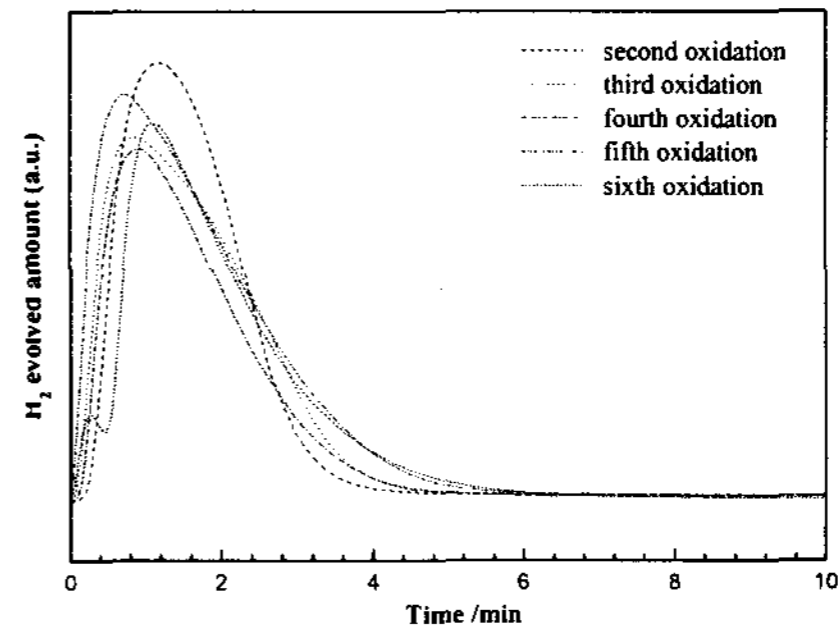


Fig. 4 Re-oxidation profiles of partial reduced FRCZ-1 (Fe/Rh/Ce/Zr = 82.88/0.33/9.5/7.9) during repeated redox cycling.

Fig. 4는 FRCZ-1에 대한 재산화 패턴을 나타낸 그림이다. 재산화 온도에 대한 사이클 거동을 살펴보기 위하여 재산화 온도를 350 °C로 하였고, 기타 반응 조건은 상기 FRCZ-5의 경우와 동일하다. 그림에서 보는 바와 같이, Fig. 3의 300 °C에서의 반응과는 달리 각 재산화 반응은 반응 시작 후 5분 부근에서 모두 종료되었으며, 1분 미만에서 각각 최대 발생량을 보였다. 6차 재산화까지 진행한 결과, 반응 활성은 감소하지 않고 유지됨을 볼 수 있다.

반응을 통해 발생된 수소 발생량 0에서 10%의 수소 농도에 대한 TCD signal을 바탕으로 도출된 검량 곡선을 근거로 계산하였다. FRCZ-1에서 각각의 재산화 단계에 대한 수소 발생량은 7.23(second), 7.22(third), 6.31(fourth), 6.50(fifth), 6.69(sixth)로 단위는 각각 mL/100mg-FRCZ-1이다. 상기 서술한 바와 같이, 큰 차이를 보이지 않는 범위(최저 6.50, 최고 7.23) 내에서 재산화에 따른 수소 발생량이 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다.

위에서 살펴본바와 같이, 수소 저장 및 방출 반응은 첨가물의 혼합 조건 및 반응 온도에 따라 변화함을 알 수 있다. 하지만 재산화 온도가 350 °C로 비교적 높은 것을 감안할 때, 좀 더 낮은 온도에서 높은 효율을 갖는 첨가물의 개발 또는 혼합비율의 개선이 필요할 것이다.

4. 결론

이 연구에서는 수소저장을 위한 사이클 반응에 대해, 반응 속도에 있어서 Rh/Ce/Zr의 첨가량에 대한 영향, 재산화 온도에 따른 반복 산화 환원 실험에 대한 수소 발생 속도 및 반응 활성 등을 연구하였다. 물질의 첨가량에 따라 반응 활성에 영향을 주었으며, Ce-Zr의 비율이 높을수록 활성이 향상되었으나, Rh은 소량 존재해도 재산화 속도 향상에 영향을 주었다. 등은 환원-산화

사이클 연구에서는, 300 °C 보다 350 °C에서 반복 사이클에 있어서 좋은 성능을 갖는 것으로 판단되었다.

후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발 프론티어 사업단의 지원으로 수행된 연구결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] K. Ostuka, C. Yamada, T. kaburagi and S. Takenaka, 2003, "Hydrogen Storage and Production by Redox of Iron Oxide for Polymer Electroride Fuel Cell Vechicles", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, pp. 335-342, 2003.
- [2] K. Urasaki, N. Tanimoto, T. Hayashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, 2005, "Hydrogen production via steam-iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia", *Appl. Catal A*, Vol. 243, pp. 143-148, 2005.
- [3] S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura and K. Otsuka "Storage and supply of hydrogen by means of the redox of the iron oxides midified with Mo and Rh species", *J. Catal.* Vol. 228, pp. 66-74, 2004.
- [4] 류재춘, 이동희, 김영호, 양현수, 박주식, 황갑진, 김종원, 2006, "Hydrogen Stroage Characteristics Using Redox of M/Fe₂O₃ (M = Rh, Ce and Zr) Mixed Oxides, 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol 17, No. 1, pp. 21-30. 2006.
- [5] T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama, 1993, "Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism" *J. Alloys Comp.* Vol. 193, pp 298, 1993.