

## 금속산화물과 CH<sub>4</sub>를 이용한 2단계 열화학 사이클

이 상호, 박 영철, 김 종원, 심 규성, 정 광덕\*

한국에너지기술연구원 대체에너지연구부  
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343  
\*한국과학기술연구원

### Two-step thermochemical cycle using metal oxide and CH<sub>4</sub>

S.H.Lee, Y. C. Park, J.W.Kim, K.S.Sim, K.D.Jung

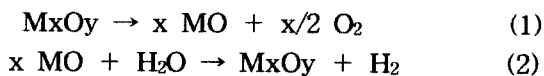
Dept. of Alternative Energy, Korea Institute of Energy Research  
71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea  
\* Korea Institute of Science & Technology

#### Abstract

Hydrogen production by a 2-step water-splitting thermochemical cycle using metal oxides (ferrites) redox pairs and CH<sub>4</sub> have been studied in this experiment. The ferrites were reacted with CH<sub>4</sub> at 700~800°C to produce CO, H<sub>2</sub> and various reduced phases (reduction step); these were then reoxidized with water vapor to generate H<sub>2</sub> in water-splitting step (oxidation step) at 600~700°C. The reduced ferrites, Ni-FeO and Ni-Fe alloy showed respectively different reactivity for H<sub>2</sub> formation from H<sub>2</sub>O. In reduction reaction at 800°C, carbon was deposited on surface of Ni-ferrite due to CH<sub>4</sub> decomposition. This reduced phase containing carbon, which was taken quite different feature from other phase, produced H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> by reacting with H<sub>2</sub>O at 600°C. The amount of H<sub>2</sub> evolved using reduced phase containing carbon was much higher than that of other phase.

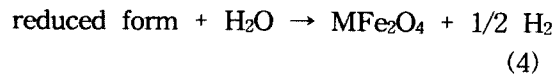
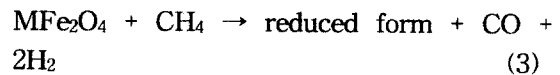
## 1. 서론

200년에 걸친 화석연료의 무절제한 사용으로 인해 인류는 두 가지 고민거리를 안게 되었다. 화석연료고갈에 따른 산업전반의 시스템 재구축과 인간의 뿌리를 이어줄 오염된 환경의 정화는 21세기에 들어선 우리에게 시급한 과제로 떠오르고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 각 국에서는 청정성을 갖춘 새로운 대체에너지개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 수십 년 전부터 얘기 되어왔던 조력을 이용한 수력발전이나 태양광을 이용한 태양발전시스템, 풍력발전 등 일부 기술은 실용화되었으며, 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 직접 분해시켜 수소를 제조하려는 연구가 오랫동안 진행되었다. 그러나 물을 직접분해하기 위해서는 3000K이상의 높은 온도가 필요하기 때문에 현실적으로 매우 어려웠다. 따라서 많은 연구자들은 물 분해시 요구되는 고온문제를 해결하기 위한 방법으로 다단계 열화학사이클을 제시했다<sup>1-9)</sup>. 1977년 나카무라에 의해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO 산화·환원 쌍을 이용한 2단계 열화학사이클이 발표된 이후, ZnO/Zn, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO등을 이용한 많은 모델들이 제시되었다<sup>10-11)</sup>. 이들 산화·환원 쌍에 의한 반응은 다음과 같이 진행된다.



반응(1)에서 페라이트의 경우 2090K의 온도를 필요로 하며, 다른 산화·환원 쌍의 경우

에도 2300K온도를 요구한다<sup>12)</sup>. 이와 같은 환원온도는 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 열적 분해에 관해 연구하였다<sup>13-14)</sup>. 본 연구에서는 치환형 금속산화물인 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CH<sub>4</sub>를 이용한 2단계 열화학사이클반응에 관해 실험하였다. 전체 반응은



과 같이 진행된다<sup>15)</sup>. 환원과정인 반응(3)의 경우 700~800℃범위에서 진행됐으며, 산화과정인 반응(4)은 100~200℃가 낮은 600℃에서 주로 일어났다. 반응과정에서 발생하는 가스는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 Gas Chromatography (GC)를 사용해 분석하였으며, 반응 전후의 상 변화는 XRD (X-ray diffractometer)를 이용해 확인하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 금속산화물의 합성

금속산화물은 염화물인 FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> 와 NaOH수용액을 이용하여 공침법으로 제조하였다. 우선 화학양론적 금속산화물

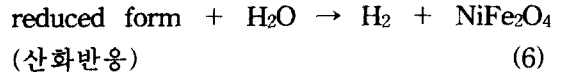
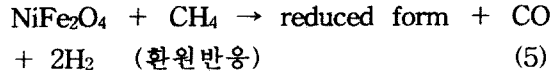
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 얻기 위해, Ni/Fe의 몰비를 0.5로 해서 FeCl<sub>2</sub>와 NiCl<sub>2</sub>를 증류수에 녹여 혼합 수용액을 만들었다. 혼합된 금속염화물 용액을 강한 교반과 함께 공침제로 사용되는 NaOH수용액에 넣고, 80℃에서 3시간 동안 반응시킨 후 생성된 침전물을 같은 온도에서 2시간 유지시킨 다음 증류수와 아세톤을 사용해 수 차례 반복해 세척하였다. 이 시료를 80℃에서 10시간 동안 건조시킨 후 spinel-type의 결정구조를 얻기 위해 N<sub>2</sub>분위기에서 800℃의 온도로 2시간 동안 열처리시켰다. CuK $\alpha$  선을 사용하는 XRD (X-ray diffractometer)를 이용해 열처리한 시료의 상을 분석하였다<sup>1)</sup>.

## 2-2. 금속산화물의 열적환원

Ni-ferrite의 열적환원에 의한 무게변화를 관찰하기 위해, 합성한 금속산화물 50mg을 TG(Thermal gravimeter)안에 넣은 후 50cc/min의 유량으로 N<sub>2</sub>가스를 흘려 보내면서 10℃/min의 승온속도로 상온에서부터 1500℃까지 가열하였다.

## 2-3. 금속산화물의 산화·환원

금속산화물을 열적으로 환원시키기 위해서는 매우 높은 온도를 필요로 하기 때문에 실험상으로 매우 어렵다. 실제로 환원에 필요한 온도는 2000K이상으로 알려져 있다. 이러한 높은 환원온도를 낮추기 위해 본 실험에서는 CH<sub>4</sub>를 환원제로 사용한 아래와 같은 2단계 열화학사이클과정을 연구하였다.<sup>15)</sup>



첫 번째 단계인 환원반응에서 Ni-ferrite는 CH<sub>4</sub>에 의해 준 안정상 또는 금속alloy로 환원되며, 환원된 Ni-ferrite는 두 번째 단계인 산화반응에서 H<sub>2</sub>O와 반응해, H<sub>2</sub>를 발생시키면서 산화하게 된다<sup>16)</sup>. 금속산화물 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화·환원실험에 사용한 장치를 Fig.1에 보였는데, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.5g을 quartz boat속에 넣고, 30mm $\phi$  X 900mm L 의 quartz tube 안에 두어, CH<sub>4</sub>가스를 50cc/min으로 일정량을 주입하면서, 10℃/min 승온속도로 700~800℃까지 가열하여 환원시켰다. 반응하는 동안 발생하는 고온의 가스는 냉각장치에서 냉각한 후 TCD가 장착된 GC(Gas Chromatography)로 분석하였으며, 또한 반응 전후에 일어난 금속산화물의 상 변화는 XRD (X-ray diffractometer)를 이용해 확인하였다. 수소를 생산하기 위한 산화 반응 실험은 환원반응에서 얻어진 시료를 동일한 반응기 안에 넣고, N<sub>2</sub>가스를 흘리면서 10℃/min 승온속도로 원하는 반응온도(600~700℃)까지 승온시켰으며, 반응온도 도달 후, 반응온도를 일정하게 유지하면서 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 혼합가스를 주입했다. 이때 반응 가스의 유량은 50cc/min으로 하였으며, 반응과정에서 발생하는 가스의 양과 조성은 유량계와 GC로 측정하였으며, 반응 전후 시료의 상 변화는 XRD를 사용하여 확인하

였다.

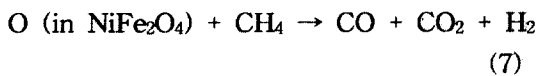
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 금속산화물의 열적환원

Ni-ferrite의 열적 환원 실험 경과를 Fig 2에 보였는데, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 750°C 부근에서 질량이 감소하기 시작하며, 1500°C에서는 약 2.7%의 질량감소가 일어난다. 이러한 질량감소는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 격자 내에 존재하는 산소가 고온의 열에너지를 흡수해, 방출됨으로서 일어나게 되는데, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>중에 차지하는 산소의 비율이 약 28%임을 감안하면 2.7%의 질량변화는 1개의 산소량에도 미치지 못하는 미량으로 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 1500°C의 고온에서도 열적으로 환원되기 어렵다는 것을 보여준다.

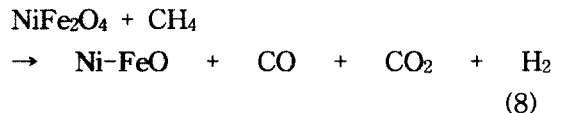
#### 3-2. CH<sub>4</sub>를 이용한 Ni-ferrite의 환원

금속산화물의 환원온도는 CH<sub>4</sub>를 환원제로 사용함으로써 800°C 이하로 낮출 수가 있다. CH<sub>4</sub>는 700~800°C 온도에서 Ni-ferrite내의 산소와 반응하여 (7)식에서와 같이 H<sub>2</sub>와 CO 그리고 CO<sub>2</sub>를 발생시키게 된다.

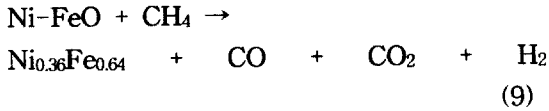


이때 발생되는 가스의 양은 Fig 3에서 보인 바와 같이, 온도에 따라 다르게 나타나게 된다. Fig 3의 (a)는 상온에서부터 750°C까지

온도상승에 따른 가스 조성의 변화를 나타낸 것인데, H<sub>2</sub>의 경우, 500°C에서 발생하기 시작해 온도상승과 더불어 그 양이 증가하다가 700°C에서 최대값을 나타낸 후 감소하기 시작하였다. H<sub>2</sub>와 함께 생성되는 CO와 CO<sub>2</sub>가스의 경우에 CO는 수소와 유사하게 700°C를 정점으로 감소하기 시작하는 반면에, CO<sub>2</sub>는 550°C에서 생성되기 시작해 그 양이 증가하다가 650°C 정도에서 감소하기 시작했다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>내의 산소와 CH<sub>4</sub>의 C가 반응해서 생성되는 CO와 CO<sub>2</sub>사이의 반응선택성은 전체적으로 CO가 CO<sub>2</sub>에 비해 우세하게 나타났다. 따라서 금속산화물과 CH<sub>4</sub>의 전체반응속도는 매우 느리게 진행된다는 것을 알 수가 있었다. Fig 3의 (b)는 650°C에서 850°C사이의 온도범위에서 나타나는 생성가스들의 농도변화를 나타낸 것인데, 700°C에서 감소하기 시작한 생성가스들의 양은 800°C에서부터 일정하게 유지되었다. 800°C 이후 Ni-ferrite에 의해 발생되는 가스의 양이 일정해지는 것은 상 변화와 관련되어 있다. 500°C에서 발생하기 시작한 H<sub>2</sub>와 CO가 감소하기 시작하는 700°C에서 금속산화물은 1차 상 변화를 일으키게 된다.



Ni과 결합하고 있던 산소와 Fe와 결합하고 있던 산소일부가 CH<sub>4</sub>와 반응해 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상이 Ni-FeO상으로 변하게 된다. 이후 진행되는 계속된 반응에서 Ni-FeO는 CH<sub>4</sub>에 의해 Ni-Fe합금으로 상 변화를 일으키게 된다.

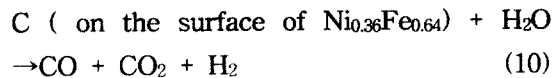


발생되는 가스의 농도는 반응에 참여할 수 있는 산소의 양이 적기 때문에 1차 상 변화에 비해 낮아졌다. 800°C 이상의 온도에서는 완전 환원된 Ni-ferrite에 의한 반응은 더 이상 일어나지 않았다. 그러나 H<sub>2</sub>가 계속해서 발생하는 이유는 CH<sub>4</sub>가 고온에서 열적으로 분해되기 때문이다. 환원반응동안 일어난 Ni-ferrite의 상 변화를 보여주는 XRD 패턴을 Fig 4에 보였는데, (A)는 열처리한 금속산화물의 Spinel 구조를 나타내고 있으며, (B)는 1차 상 변화를 거치면서 바뀐 Ni-FeO상을, (C)는 2차 상 변화로 인해 생성된 Ni-Fe 합금을 나타내고 있다. 여기서 원소비는 XRD 패턴으로 계산한 값이며, 이는 TGA 분석으로도 확인된 바 있었다.<sup>17)</sup> (D)의 경우 완전 환원된 Ni-Fe합금의 표면 위에 CH<sub>4</sub>의 열적 분해반응에 의해 생성된 탄소가 침적된 상을 나타내고 있다.

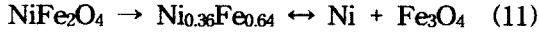
### 3-3. H<sub>2</sub>O 분해에 의한 수소제조

Ni-ferrite는 환원반응에서 CH<sub>4</sub>에 의해 Ni-FeO상과 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>상 그리고 탄소를 포함하고 있는 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>상으로 변했다. 이 상들은 600~700°C 온도에서 H<sub>2</sub>O와 반응해 H<sub>2</sub>를 발생시키는데, H<sub>2</sub>O와 의 반응성은 상의 종류에 따라 Fig 5에 보인 바와 같이 각각 다르게 나타났다. Fig 5(a)는 600°C에서 1hr 동안 Ni-FeO과 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>가 H<sub>2</sub>O와 반응하면서 발생하는 H<sub>2</sub>의 농도변화를 나타낸 것으로 H<sub>2</sub>O와 반응할 수 있는 산소의 양이 많은 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>가 Ni-FeO보다 반응성이 더

좋다는 것을 알 수 있었다. 반응에 있어서 두 상은 같은 경향을 나타냈는데, 시간이 경과함에 따라 H<sub>2</sub>의 양은 증가하다가 30분이 지나면서 감소하였다. Fig 5(b)는 온도변화에 따른 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금의 H<sub>2</sub> 발생량의 변화를 나타낸 것인데, 온도가 증가할수록 수소발생량이 줄어드는 반면에 낮은 온도에서는 많은 양의 수소가 발생되었다. 700°C에서는 시간에 따른 수소량 변화를 거의 관찰할 수 없었다. Fig 5(c)는 온도변화에 따른 Ni-FeO의 H<sub>2</sub> 발생량의 변화를 나타낸 것이다. H<sub>2</sub>O와 반응하는 Ni-FeO는 H<sub>2</sub> 발생에 있어서 온도와 시간의 변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Fig 5 (d)는 탄소가 표면에 형성된 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금을 600°C에서 1hr동안 H<sub>2</sub>O와 반응시킬 때 발생하는 가스들의 농도변화를 나타낸 것이다. Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금의 표면 위에 쌓인 탄소는 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금의 반응과는 별도로 H<sub>2</sub>O와 반응해 CO와 CO<sub>2</sub>가스를 발생시킨다.



이 반응에 따라 표면 위에 탄소가 쌓인 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금은 다른 환원 상들에 비해 많은 양의 수소를 발생시키게 되며, 또한 다른 반응에 비해 반응이 초기에 활발히 진행되었다. Fig 6은 물 분해반응 후 일어난 상 변화를 나타낸 것인데, 환원반응에서 얻은 상들이 산화반응을 거치면서 모두 Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변한 것을 알 수 있다. 산화반응 동안에 Ni 금속은 H<sub>2</sub>O와 반응하지 않은 채 그대로 남아 있었으며, 금속 Fe만이 H<sub>2</sub>O와 반응해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 재 산화되었다. 따라서 전체반응은 식(5), (6) 과 다르게 다음과 같이 진행되었다.



NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 CH<sub>4</sub>에 의해 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>로 환원되며, Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>는 산화반응에서 H<sub>2</sub>O와 반응해 Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 산화되는 과정을 갖게된다<sup>17)</sup>. 이와같이 Ni-페라이트의 상변화는 산화 및 환원 반응조건에서의 반응온도와 반응시간등에 관련이 있으므로 산화/환원사이클이 가역적으로 이루어지기 위한 조건을 유지시킴으로써 반응의 가역성을 높일 수 있어야 할 것이다.

Table 1은 0.5g의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 환원된 Ni-Fe 합금이 H<sub>2</sub>O와 반응함으로써 생기는 질량변화량으로 계산한 수소 발생량이다. Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>가 완전 산화될 경우 최대 18.6% 까지 질량이 증가될 수 있으며, 이때 발생하는 수소의 양은 63.3cc까지 가능하다. 600℃에서 1시간 반응한 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>의 경우 반응에 따른 질량증가량은 13.4%로, 반응시간동안 총 45.6cc의 수소를 발생시켰다.

#### 4. 결론

Ni-ferrite는 700~800℃온도에서 CH<sub>4</sub>와 반응해 H<sub>2</sub>와 CO 그리고 CO<sub>2</sub>가스를 발생시키면서 다양한 상으로 환원되었다. 발생하는 수소의 양은 온도에 따라 증가하다가 약 700℃에서 1차 상 변화과정을 거치면서 감소하였다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>내의 산소와 CH<sub>4</sub>의 C가 반응해서 생성되는 CO와 CO<sub>2</sub>사이의 반응선택성은 전체적으로 CO가 CO<sub>2</sub>에 비해 우세하게 나타났다. 800℃이상의 온도에서는 CH<sub>4</sub>가 열적으로 분해되면서 환원 상의 표면에 탄소가 쌓였다. CH<sub>4</sub>에 의해 환원된 Ni-FeO과 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub> 그

리고 탄소를 포함하고 있는 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>는 산화반응과정에서 H<sub>2</sub>O와 반응해 Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변했다. 상의 종류에 따른 H<sub>2</sub>O와 반응성은 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>가 Ni-FeO보다 훨씬 좋았다. Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금의 경우 온도가 증가할수록 오히려 수소 발생량이 줄어드는 반면에 낮은 온도에서 많은 양의 수소가 발생되었다. 탄소를 포함하고 있는 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금의 경우, 표면 위에 쌓인 탄소가 Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>합금의 반응과는 별도로 H<sub>2</sub>O와 반응해 CO와 CO<sub>2</sub>가스를 발생시키면서 다른 환원 상들에 비해 많은 양의 수소를 발생시켰다.

#### 감사의 글

이 연구(논문)는 과학기술부의 지원으로 수행하는 국책연구개발사업(고효율수소제조기술개발연구)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 5. 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) p 601.
- [3] A. Weidenkaff, A.W. Reller, A. Wokaun, A. Steinfeld, *Thermochimica Acta*, **359** (2000) p 69-75.
- [4] Y. Tamaura, Y. Ueda, J. Matsunami, N. Hasegawa, M. Nezuka, T. Sano, M. Tsuji, *Solar Energy*, **65** (1999) p

- 55-57.
- [5] K. Ehrensberger, P. Khun, V. Shklover, H.R. Oswald, *Solid State Ionics*, **90** (1996) p75-81
- [6] A. Steinfeld, S. Sanders, R. Palumbo, *Solar Energy*, **65** (1999) p 43-53.
- [7] A. Kogan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** (1998) p89-98.
- [8] Y. Tamaura, A. Steinfeld, P. Kuhn, K. Ehrensberger, *Energy*, **20** (1995) p325-330.
- [9] A. Aoki, H. Ohtake, T. Shimizu, Y. Kitayama, T. Kodama, *Energy*, **25** (2000) p201-218
- [10] T. Nakamura, *Solar Energy*, **19** (1977) p467.
- [11] M. Lundberg, *Int. J. Hydrogen Energy*, **18** (1993) p369
- [12] A.Tofighi, F.Sibieude, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9** (1984) p293
- [13] K. Ehrensberger, A. Frei, P Kuhn, H.R. Oswald, P Hug, *Solid State Ionics*, **78** (1995) P151-160
- [14] Y. Tamaura, Y. Wada, T. Yoshida, M. Tsuji, *Energy*, **22** (1997) P247
- [15] T. Kodama, Y. Watanabe, S. Miura, M. Sato, Y. Kitayama, *Energy*, **21** (1996) P1147-1156
- [16] A. Steinfeld, M. Ducarroir, A. Tofighi, J. Ambriz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **7** (1982) P 72
- [17] H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung, and S. H. Han, *Chem. Mater.*, **13** (2001) p 1238-1242

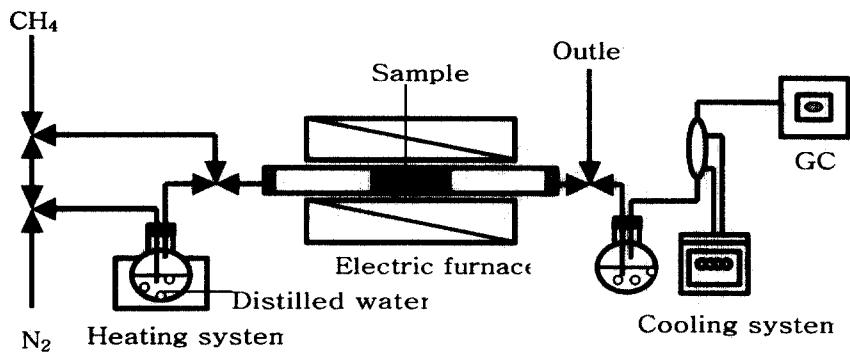


Fig 1. Experimental apparatus of a two-step thermochemical cycle using iron-based oxide, Ni-ferrite and a reducing agent,  $\text{CH}_4$  for hydrogen production.

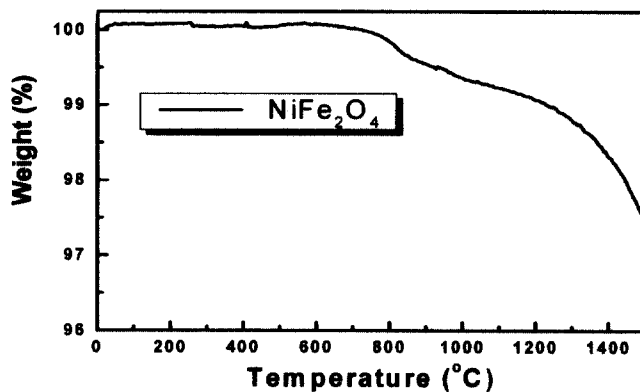
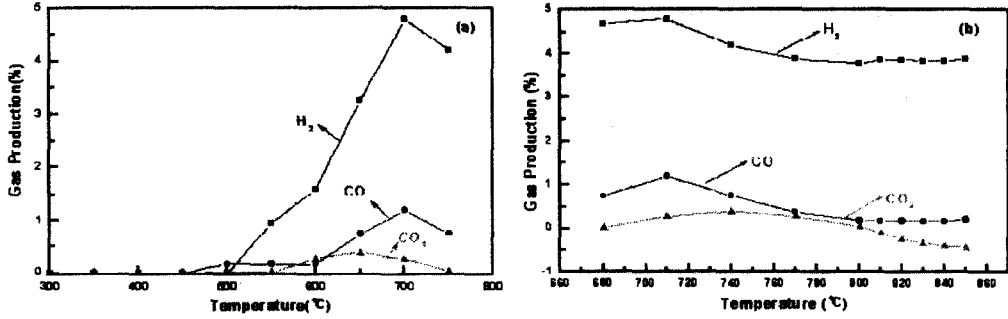


Fig 2. TG curve on the thermal reduction of Ni-ferrite.  
(  $\text{N}_2$  atmosphere,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )





(a) From room temperature to 750°C

(b) From 650°C to 850°C

Fig 3. The variation of the composition of gases evolved from reduction reaction

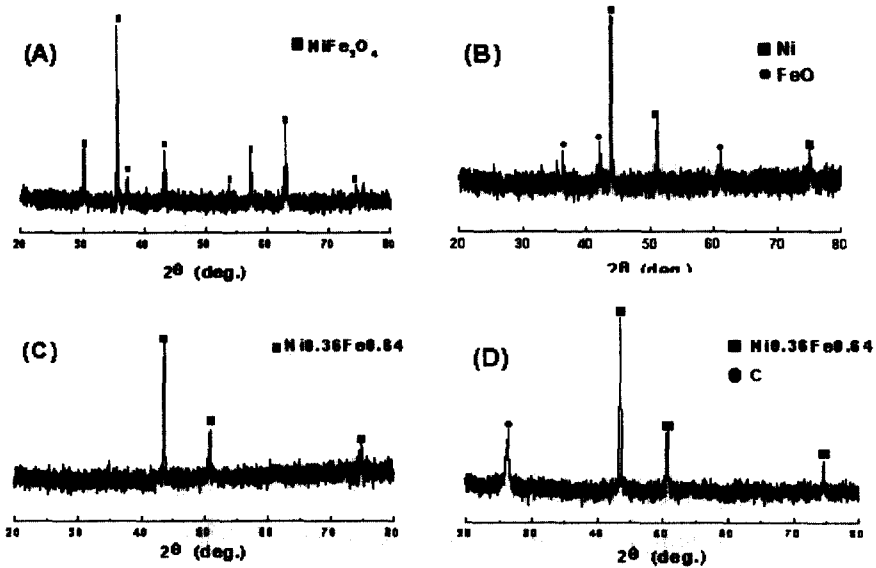


Fig 4. XRD patterns of Ni ferrite; (A) calcination (B) reduction in CH<sub>4</sub> to 700°C(Ni-FeO) (C) further reduction in CH<sub>4</sub> to 800°C(Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub>) (D) Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub> alloy containing carbon.

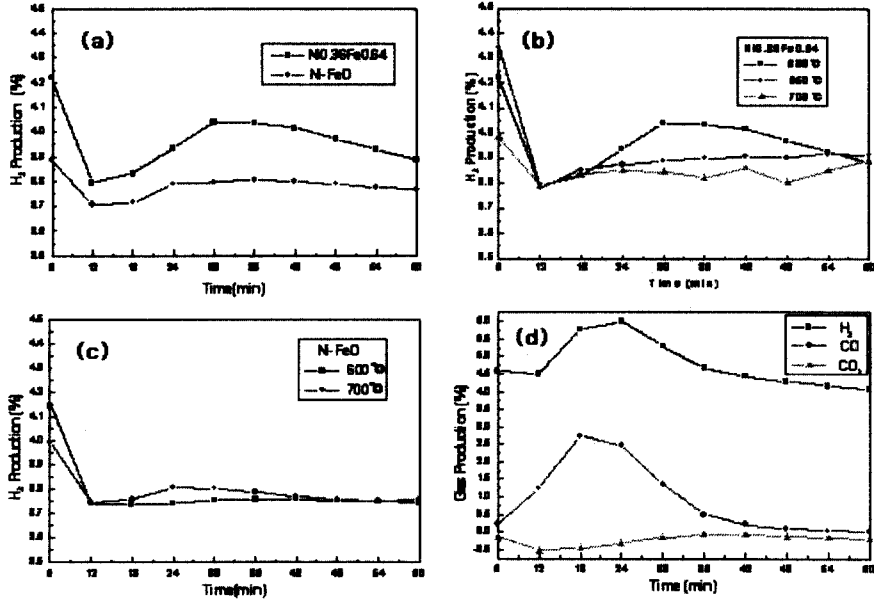


Fig 5. The variation of H<sub>2</sub> concentration evolved from the oxidation with H<sub>2</sub>O : (a) Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub> and Ni-FeO at 600°C for 1hr, (b) Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub> with various temperature (c) Ni-FeO (d) carbon deposited Ni<sub>0.36</sub>Fe<sub>0.64</sub> at 600°C for 1hr.

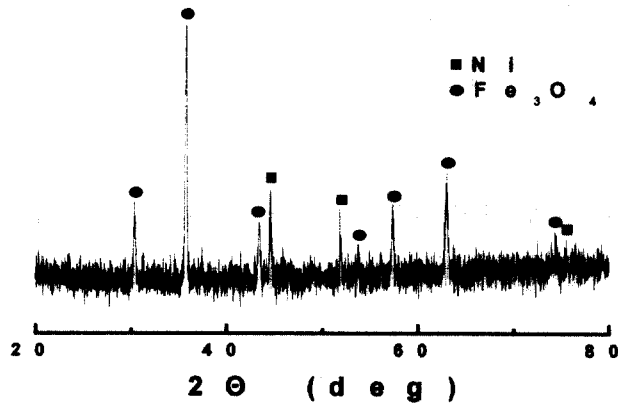


Fig 6. XRD pattern of reduced phases after H<sub>2</sub>O decomposition reaction

Table 1. 0.5g의  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 가 환원된 Ni-Fe alloy의 산화과정에서 발생하는 수소의 양

온도 (°C)	질량 증가량 (g)	질량 증가율(%)	수소발생량(cc)	이론적으로 가능한 수소발생량 (cc)
600°C	0.067g	13.4 %	45.6 cc	63.3cc
650°C	0.054g	10.8 %	36.7 cc	
700°C	0.046g	9.2 %	31.3 cc	