

물 분해 수소제조를 위한 금속산화물들의 반응특성

손현명*, 박주식*, 이상호*, 왕갑진*, 김종원*, 이진배*

*한국에너지 기술 연구원 수소·연료전지 연구부 수소에너지 연구 센터
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343

The Properties of the Several Metal Oxides in the Water-splitting for H₂ Production

Hyun-Myung Son*, Chu-Sik Park*, Sang-Ho Lee*, Gab-Jin Hwang*, Jong-Won Kim*,
Jin-Bae Lee*

*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, Korea

ABSTRACT

The water-splitting process by the metal oxides using solar heat is one of the hydrogen production method. The hydrogen production process using the metal oxides (NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite) was carried out by two steps. The first step was carried out by the CH₄-reduction to increase activation of metal oxides at operation temperature. And then, it was carried out the water-splitting reaction using the water at operation temperature for the second step. Hydrogen was produced in this step. The production rates of H₂ were 110, 160, 72, 29, 17, 21 ml/hr · g-Metal Oxide for NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite respectively in the second step. CoFe₂O₄/CoAl₂O₄ had higher H₂ production rate than the other metal oxides.

주요기술용어 : Water-splitting process(물 분해 과정), Metal oxides(금속산화물), Hydrogen(수소)

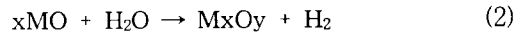
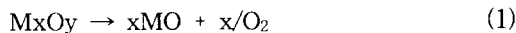
1. 서 론

화석연료를 이용하는 에너지 시스템은 자원의 한정성과 지구환경을 오염시키는 '이산화황(SO₂), 이산화탄소(CO₂) 등과 같은 유해물질의 방출'이라는 문제점을 가지고 있다. 이에 비해, 수소에너지

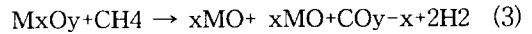
는 에너지 담체의 하나로 각광을 받고 있고, 특히, 수소가 연료로 사용될 경우 지구환경 오염 물질을 방출하지 않는다는 이점을 가지고 있다. 수소 에너지 시스템은 기존의 화석연료 에너지 시스템과는 다른 큰 역할을 담당할 수 있을 것이다. 수소는 지구상의 풍부한 물로부터 얻을 수 있기 때

물에 물로부터 수소를 제조하는 기술을 확립하는 것은 중요한 과제이다. 물을 직접 열분해하여 수소를 생산하기 위해서는 약 4,000K 이상의 고온의 열이 필요하며 이는 현실적으로 어렵다. Table 1은 상압(1atm)에서 물 분해의 열역학 데이터를 나타내고 있다.

여기서 $\Delta G < 0$ 인 값에 이르는 온도, 즉 자발적 반응이 진행되는 온도인 4000K 이상의 열원 공급이 이루어져야만 수소와 산소의 분해가 이루어진다. 따라서 물 분해를 단계적 반응으로 나누어 비교적 낮은 온도의 화학 반응들로 구성하여 전체적으로는 물을 분해, 수소와 산소를 생산하는 프로세스의 하나로 열화학적 프로세스가 제안되었다¹⁾. 이 제조방법은 원자력 고온 핵열을 이용하여 대량의 수소를 제조하는 방법의 하나로 연구가 진행되고 있으며 또한, 집광 태양열의 열을 이용하여 금속산화물에 의해 수소를 생산하는 물 분해 사이클이 연구 중에 있다²⁾. 이 물 분해 사이클은 1977년 Nakamura³⁾에 의해 Fe_3O_4/FeO 산화·환원쌍을 이용한 3단계 열화학 사이클이 발표된 이후 ZnO/Zn , Co_3O_4/CoO , Mn_3O_4/MnO 등을 이용한 많은 모델들이 제시되었다⁴⁻⁷⁾. 이들 산화·환원쌍에 의한 반응은 다음과 같이 진행된다.



반응 (1)은 Solar reaction step 혹은 Oxygen release step이라 불리며, 산소를 생산하게 된다. Fe_3O_4 를 이용했을 경우 2090K의 온도를 필요로 하며, 다른 산화·환원쌍의 경우에도 2300K의 높은 온도를 요구한다. 이와 같은 환원 온도는 직접적인 물 분해 반응온도보다는 낮은 온도이지만 여전히 실험적으로 얻기에는 높은 온도이다. 반응 (2)는 1000K 이하에서 진행되며, 수소를 생산하고, Water-splitting step이라 불린다. 최근 Steinfeld, Tamaura를 비롯한 많은 연구자들은 환원 반응과정에서의 온도를 더욱 낮추기 위해 Fe 원자의 일부가 Ni, Co, Cu 원자들로 치환된 금속산화물을 이용해 CH_4 를 환원제로 이용하는 (3)식의 CH_4 -reduction 반응과 식(1)과 (2)의 반응으로 이루어진 열화학사이클에 관해 연구하였다⁸⁻¹²⁾.



본 연구에서는 금속산화물로 $NiOFe_2O_4$, $NiAl_2O_4$, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite를 이용하여 (3)식의 CH_4 -reduction step과 (2)식의 water-splitting step을 진행하여, 각 금속산화물의 물 분해 수소 발생 특성에 관해 검토하였다.

2. 실험

Table 1. Thermodynamic data of water decomposition

decomposition reaction	temp(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	$T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
$H_2O(l) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	298	285.84	237.19	48.65	163.16
$H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	298	241.82	228.60	13.23	44.37
$H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	800	246.46	203.53	42.92	53.65
$H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	1300	249.51	175.82	73.69	56.68
$H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	2000	251.67	135.82	116.10	58.05
$H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	3000	253.26	77.14	176.11	58.70
$H_2O(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g)$	4000	254.85	18.21	236.63	59.16

2.1 금속산화물 실험

NiFe₂O₄/NiAl₂O₄ 및 CoFe₂O₄/CoAl₂O₄는 활성 성분인 NiFe₂O₄(CoFe₂O₄)와 비활성성분인 NiAl₂O₄(CoAl₂O₄)의 질량분을 6:4로 혼합하여 제조한 금속산화물이다. 활성성분 NiFe₂O₄만을 이용하여 (3)식과 (2)식의 반응 단계를 진행하였을 때 발생하는 표면에서 금속간의 응집현상이 발생하게 된다. 이러한 표면에서 금속간의 응집현상은 금속산화물의 물 분해 반응특성을 떨어뜨리는 요인이 된다. 따라서 이를 방지하고자 비활성성분을 혼합하여 제조하여 실험을 수행하였다. 그리고 금속산화물 CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite는 4성분계 페라이트의 반응특성을 조사해 보기 위하여 공침법을 이용하여 제조하였다.

2.2 금속산화물 CH₄-reduction 과정

금속산화물들 NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite를 이용하여 CH₄-reduction step을 진행하였다. 사용된 반응기는 Quartz tube type(o.d:50mm, length:360mm)이

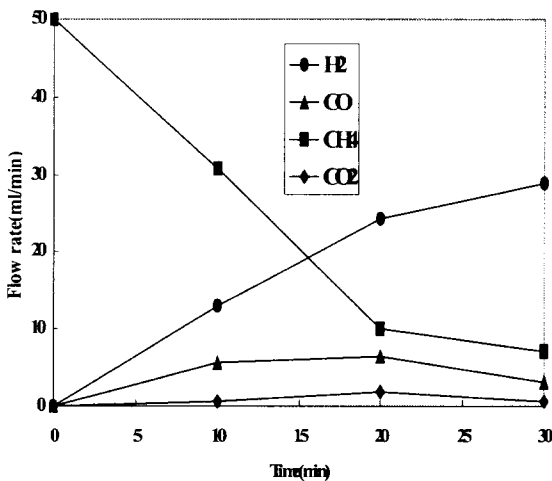


Fig. 1. NiFe₂O₄/NiAl₂O₄을 이용한 CH₄ reduction step.

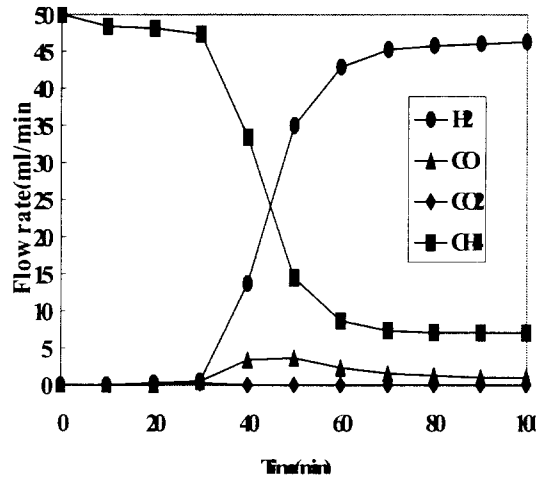


Fig. 2. CoFe₂O₄/CoAl₂O₄을 이용한 CH₄ reduction step.

고, 열원공급 장치로는 IR(Infrared Ray) Furnace를 이용하였다. 제조된 금속산화물 5g을 반응기에 담지 시킨 후, CH₄(50ml/min)을 흘려주면서 반응 온도 700℃로 가열하여 실험을 진행하였다. 반응 시간은 각 금속 산화물의 반응특성에 따른 일정 시간으로 제어하였고, 반응 후 발생하는 가스는 GC(Gas Chromatography) TCD(Thermal Conductivity Detector)를 이용하여 분석하였다.

2.3 Water-splitting 과정

Water-splitting 반응은 CH₄ Reduction step이 끝난 후, Carrier gas인 Ar(50ml/min) gas를 이용하여 steam generator(250℃)에서 발생된 steam을 함께 반응기에 공급하면서 진행하였다. 반응은 650℃에서 일정시간동안 진행하였으며 steam generator에 공급되는 H₂O의 양은 0.3ml/min으로 조절하였다. 반응 후 생성되는 가스의 분석을 위해 GC(Gas Chromatography) TCD(Thermal Conductivity Detector)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속산화물 CH₄-reduction 과정

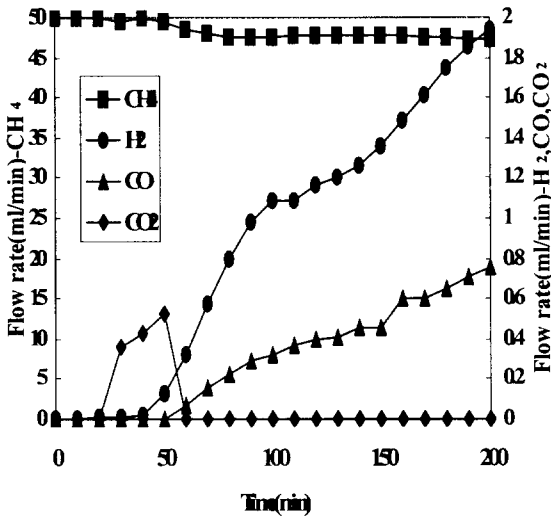


Fig. 3. CoMnNiFerrite을 이용한 CH₄ reduction step.

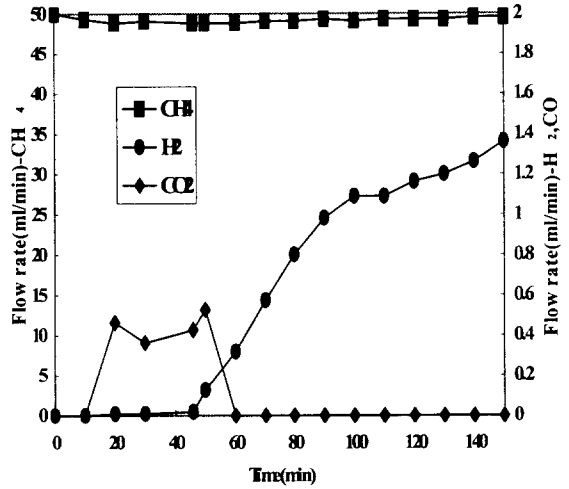


Fig. 5. CoMnZnFerrite을 이용한 CH₄ reduction step.

금속산화물 NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite을 이용하여 CH₄ reduction step을 진행한 결과를 Fig.1-Fig.6에 나타내었다. Fig. 1은 NiFe₂O₄/NiAl₂O₄을 이용하여 CH₄ reduction step을 진행하여 본 결과로서

20min에 이르기까지 H₂, CO, CO₂의 발생량이 증가하다 이후, 감소함을 보여주었다. 또한, 15min 지점에서 H₂는 계속해서 증가하고, CH₄의 유량은 감소하면서 CH₄의 자체적 열분해가 시작됨을 확인하였다. 이는 물 분해반응과 금속산화물의 내구성에 단점이 되는 Carbon의 침적이 시작되는 지

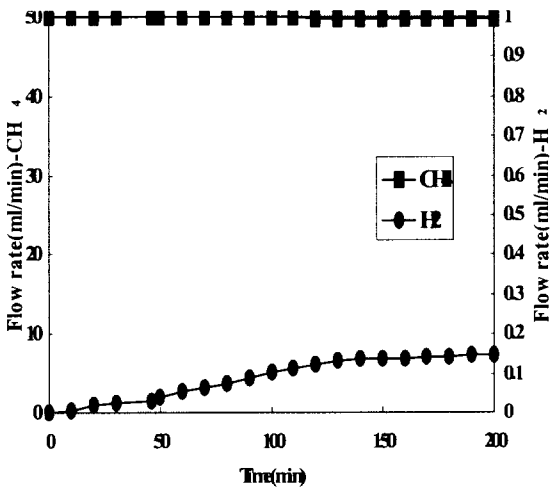


Fig. 4. CoMnSnFerrite을 이용한 CH₄ reduction step.

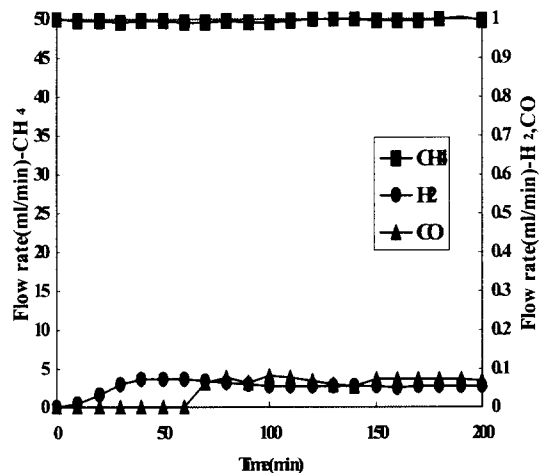


Fig. 6. CoSnZnFerrite을 이용한 CH₄ reduction step.

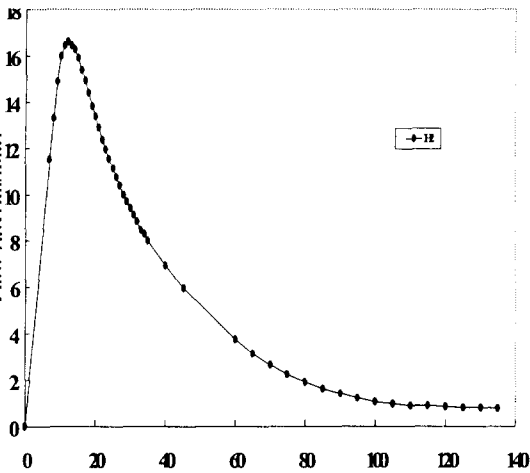


Fig. 7. NiFe₂O₄/NiAl₂O₄의 환원상을 이용한 Water splitting step.

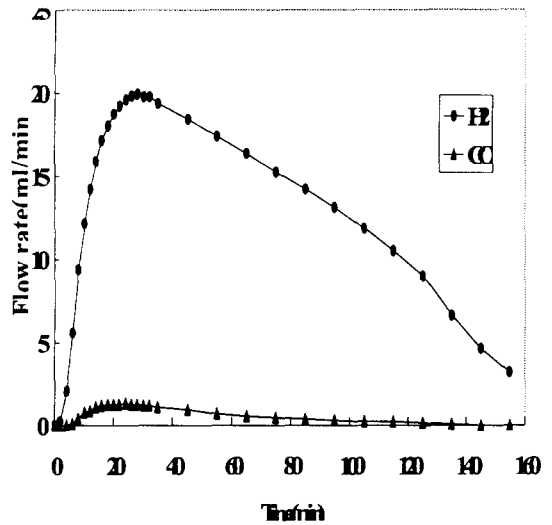


Fig. 8. CoFe₂O₄/CoAl₂O₄의 환원상을 이용한 Water splitting step.

점으로서 금속산화물의 산소해리가 포화되어 CH₄이 직접 열분해되면서 Carbon의 침적을 일으키게 된다. 그리고 반응시간 30min내에 금속산화물의 활성이 이루어져 반응속도가 다른 금속산화물들에 비해 상당히 빠름을 확인 할 수 있었다. Fig. 2에서는 CoFe₂O₄/ CoAl₂O₄를 이용한 CH₄ reuction step에서 발생한 각 가스의 유량을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 45min에 이르기 까지 H₂, CO 가스의 발생이 증가하게 되었고, 45min 이후에서부터는 CH₄의 자체적인 분해가 시작되면서 발생하는 H₂의 양이 급속히 많아지게 되었으며 CO, CH₄의 양은 줄어들기 시작했다. 이는 45min의 반응시간동안 금속산화물로부터의 산소 해리가 포화되었음을 알게 해 주었다. 또한 이로 인해 앞에서 언급한 바와 같이 CH₄는 자체적인 분해를 시작하게 되고 급속한 Carbon의 침적을 발생시키게 되며 이렇게 침적된 Carbon은 Water-splitting step에서 CO, CO₂를 발생시키는 원인이 된다. 따라서 물 분해 반응에서 수소제조만을 목표로 한다면 CH₄ reuction step을 진행할 때, 반응시간을 제어함으로써 Carbon 침적을 방지할 수 있으며 별도의 수소 분리막을 이용하지 않고도 수소제조를 할 수 있음을 기대할 수 있다.

Fig.3은 CoMnNiFerrite를 이용하여 CH₄ reduction step을 진행한 결과이다. 그림에서 보듯이 CoMnNiFerrite는 반응초기에 활성이 거의 보이지 않다가 30min경에 CO₂의 발생을 확인하였

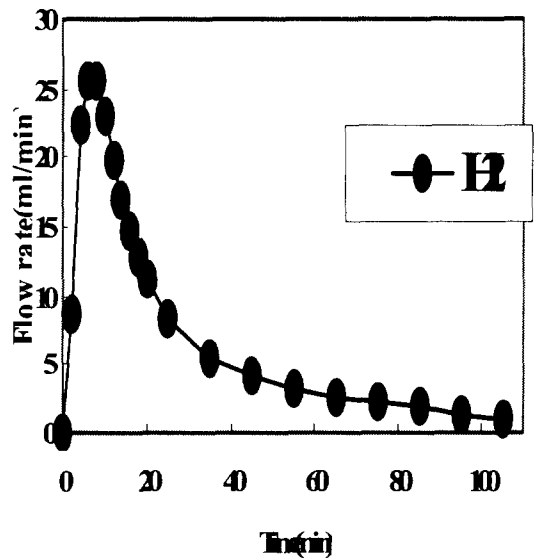


Fig. 9. CoMnNiFerrite의 환원상을 이용한 Water splitting step.

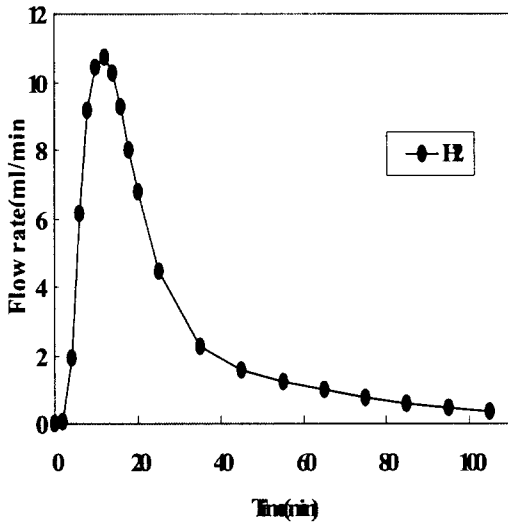


Fig. 10. CoMnSnFerrite의 환원상을 이용한 Water splitting step.

고, 50min에서부터 H₂, CO의 발생이 증가하면서 금속산화물의 활성이 시작됨을 알 수 있었다. CoMnNiFerrite 금속산화물은 반응시간을 200min으로 하여 실험을 진행하였는데 NiFe₂O₄/NiAl₂O₄,

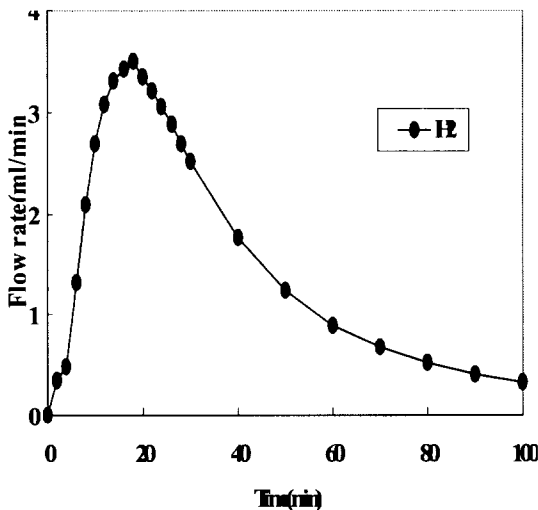


Fig. 11. CoMnZnFerrite의 환원상을 이용한 Water splitting step.

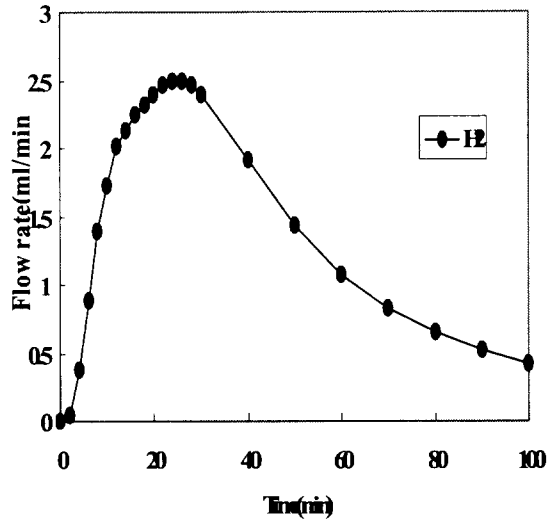


Fig. 12. CoSnZnFerrite의 환원상을 이용한 Water splitting step.

CoFe₂O₄/CoAl₂O₄를 이용한 반응 결과와 비교하였을 때 반응속도가 느리게 진행됨을 알 수 있었다. Fig. 4는 CoMnSnFerrite을 이용하여 본 결과로서 반응시간 200min동안 매우 미량의 H₂가 발생하였고, CO, CO₂의 발생은 확인 되지 않았다. 이는 금속산화물 CoMnSnFerrite가 거의 활성화되지 않았음을 보여주었다. Fig. 5는 CoMnZnFerrite를 이용하여 본 결과이다. 그림에서 보듯이 H₂는 60min에서부터 서서히 증가하였고, 반응시간동안 미량의 CO₂가 발생되었다. 마찬가지로 이 결과는 CoMnZn-Ferrite의 활성이 잘 이루어지지 않았음을 보여주었다. Fig. 6은 위의 금속산화물들 중 가장 미진한 반응특성을 나타내는 CoSnZn-Ferrite의 결과이다.

3.2 Water-splitting 과정

Fig. 7에서 Fig. 12는 각 금속산화물들을 CH₄ reduction step을 진행한 후에 Water-splitting step을 진행하여 본 결과들이다. Fig. 7에서는 NiFe₂O₄/NiAl₂O₄를 이용하여 Water-splitting step 진행 시 발생하는 H₂의 유량을 나타내었다.

Table 2. The comparison of H₂ production rate in metal oxides

금속산화물	수소 발생량 (H ₂ Flow rate/hr · g ^{-Metal oxide})	금속산화물	수소 발생량(H ₂ Flow rate/hr · g ^{-Metal oxide})
NiFe ₂ O ₄	175	CoMnNiFerrite	72
NiOFe ₂ O ₃ /NiAl ₂ O ₄	110	CoMnSnFerrite	29
CoOFe ₂ O ₃ /CoAl ₂ O ₄	160	CoMnZnFerrite	17
Co _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	58	CoZnSnFerrite	21

15min까지 H₂의 발생은 급속하게 증가하였고, 이후 감소되었으며 110ml/hr · g^{-Metal Oxide}의 값을 확인하였다. Fig. 8에서는 CoFe₂O₄/CoAl₂O₄을 이용하여 물 분해 반응을 진행할 때의 결과로서 그림에서 보듯이 H₂ 가스의 발생속도는 28min까지 급속하게 증가하다 이후 서서히 감소하였다. 또한, CO 가스의 발생은 20min까지 증가하다 이후 감소하는 경향을 보여 주었다. CO 가스의 발생은 CH₄ reuction step에서 침적된 Carbon에 기인한 것이며 160ml/hr · g^{-Metal Oxide}의 수소발생량이 확인되었다. Fig. 9에서는 CoMnNiFerrite을 이용한 결과이다. 그림에서 보듯이 10min에까지 급속히 H₂의 발생이 증가하다 다시 급속하게 감소됨을 보여주었고, 수소발생량은 72ml/hr · g^{-Metal Oxide}의 값을 확인하였다. Fig. 10에서는 CoMnSnFerrite의 결과를 나타내었다. 15min에까지 수소 발생이 증가함을 확인하였으며 29ml/hr · g^{-Metal Oxide}의 값을 확인하였다. Fig. 11은 CoMnZnFerrite의 결과이며 20min에까지 수소의 발생량이 증가함을 확인하였고, 수소발생량은 17ml/hr · g^{-Metal Oxide}였다. Fig. 12는 CoSnZnFerrite를 이용한 물 분해 반응의 결과로서 확인된 수소발생량은 21ml/hr · g^{-Metal Oxide}였다. 위의 결과에서 NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄가 4상계의 금속산화물보다 높은 수소발생량을 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

- 1) NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite을 이용하여 CH₄ reduction step을 진행한 결과, NiFe₂O₄/NiAl₂O₄와 CoFe₂O₄/CoAl₂O₄의 환원 반응속도가 다른 금속산화물들에 비해 매우 빨랐음을 확인하였다.
- 2) NiFe₂O₄/NiAl₂O₄, CoFe₂O₄/CoAl₂O₄, CoMnNiFerrite, CoMnSnFerrite, CoMnZnFerrite, CoSnZnFerrite의 CH₄ reduction step 후, 환원상을 이용하여 Water splitting step을 진행하여 본 결과, H₂ 발생을 확인하였다. Table 2는 금속산화물들의 H₂ 발생량을 비교한 것이다. 이에서 CoFe₂O₄/CoAl₂O₄가 물 분해 수소제조 면에서 가장 좋음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) J. E. Funk and R. M. Reinstorm, I & EC Process Design and Development, Vol. 5, 1996, pp. 336-342.
- 2) H. Nakajima, M. Sakurai, K. Ikenoya, G-J Hwang, K. Onuki, S. Shimizu, proceeding of the 7th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, April, 1999, ICONE 7104
- 3) T. Nakamura, Solar Energy, Vol. 19, 1977, p. 467.
- 4) A. Weidenkaff, A. W.Reller, A. Wokaun.

- A. Steinfeld, *Thermochimica Acta*. No. 359, 2000, p. 69-75.
- 5) A. Steinfeld, *Hydrogen Energy*, Vol. 27, 2002, pp. 601-619
- 6) A. Steinfeld. P. Khun. A. Reller. R. Palumbo, J. Murray, Y. Tamaura, *Proc 11th World Hydrogen Energy Conf.*, Stuttgart, Germany, 1996, p. 601
- 7) T. Kodama. S. Miura. T. Shimizu, Y. Kitayama, *Energy*, Vol. 22, 1997, pp. 1019-1027
- 8) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Khun, H. R. Oswald, P. Hug, *Solid State Ionics.*, Vol. 78, 1995, pp. 156-160
- 9) A. Steinfeld. S. Sanders, R. Palumbo, *Solar Energy*, Vol. 65, 1999, pp. 43-53
- 10) A. Aoki, A. Ohtake, T. Shimizu, Y. Kitayama, T. Kodama, *Energy*, Vol. 25, 2000, pp. 201-208
- 11) Y. Tamaura, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon, H. Kaneko, *Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 917-922
- 12) T. Sano, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, *J. Mater. Chem.*, 1996, pp. 605-609