

M-ferrite를 이용한 열화학적 수소제조 (M=Co,Ni,Mn)

조미선*, 김우진, 우성웅, 박주식, 강경수, 최상일

Thermochemical hydrogen production utilization of M-ferrite (M=Co,Ni,Mn)

Misun Cho*, Woojin Kim, Sungwoong Woo, Chusik Park, Kyoungsoo Kang, sang il choi

Abstract

본 연구는 페라이트의 Fe 양이온 일부를 Ni, Mn, Co등으로 치환하여 M-ferrites를 제조하여 열화학적 2단계 물 분해 반응의 특성을 비교 평가 하였고, XRD, SEM, GC등의 분석으로 각 금속산화물의 특성을 확인하였다. M-ferrites 는 고상법으로 제조하였다. 각각의 M-ferrites에 대한 열적환원은 1573K 에서 진행하였고 물 분해 반응은 1273K 에서 실시하였다. 이 반응에서 생성된 가스는 전량 포집하여 GC를 통해 분석하였다. 반응 전후의 시료에 대하여 SEM, XRD를 분석하여 GC결과와 함께 금속산화물의 산화환원반응 특성을 고찰하였다. 그 결과로서 물 분해 반응 후 M-ferrite (M=Co, Ni, Mn)의 생성을 XRD를 통하여 확인할 수 있었고, 물 분해 반응과의 비교결과 격자상수의 증대가 M-ferrite내의 산소의 환원에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. SEM결과에서는 4cycle의 물 분해 반응 후 Mn-ferrite의 심한 sintering 현상을 확인 할 수 있었다.

Key words

Thermochemical(열화학), Hydrogen(수소), Metal ferrite(금속페라이트), Ball milling(볼 밀링), Water splitting(물 분해)

* 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 연구생

□E-mail : suara@nate.com

1. 서론

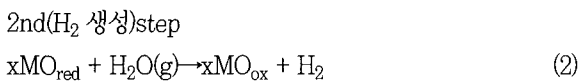
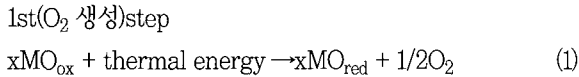
산업사회의 발전에 따른 화석연료의 사용과 수요의 증가는 지구온난화의 주요 원인으로 환경오염의 시발점이 되고 있으며, 산업사회가 발전함에 따라 그 양이 점점 고갈되어가고 있다. 그러므로 산업화를 지속시키기 위한 대체에너지로서 친환경적인 H₂가 주목받고 있다.

H₂ 제조방법으로써 가장 이상적인 방법은 H₂O를 분해하여 H₂를 얻는 것이다. H₂O를 분해하여 H₂를 얻는 방법으로는 전

기분해, 광학적 방법, 생물학적 방법, 직접열분해, 열화학적 방법 등이 있다. 이 중 물을 직접 분해하는 직접 열분해와, 열화학적 방법은 제철소 용광로 등에서 나오는 폐열이나 태양열을 사용할 수 있는 기술이다. 물의 직접적인 분해는 개념상으로 제일 간단한 방법이지만, 2500K 이상의 고열을 필요로 하기 때문에 그에 맞는 반응기와 분리막 재질의 미개발로 실용화에 어렵다.^{1,2)} 그러므로 비교적 낮은 온도에서 물을 분해하여 H₂를 제조하기위한 다단계 열화학 사이클이 Nakamura에 의해 제안된 후 연구가 활발히 진행되어지고 있다.³⁾

다단계 열화학 사이클 방법 중 가장 실용화에 적합한 방법인

금속산화물을 이용한 2단계 물 분해 사이클에 대한 연구는 식 (1) 식(2) 와 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키는 열적 환원 단계와 환원된 금속산화물을 물로 산화시켜 물을 분해하는 물 분해 단계로 반응이 진행된다.



여기서, MO_{ox}와 MO_{red}는 각각 산화된 금속산화물 과, 환원된 금속산화물을 말한다. 이 반응 시스템을 이용하기 위하여 여러 가지 금속 쌍 중 자성재료로 많이 쓰이는 페라이트가 집중적으로 연구되었다. 페라이트는 산화반응이 쉽게 일어난다는 장점을 가지고 있기 때문에 H₂O나 CO₂와 같은 안정한 물질의 분해온도를 낮추기 위한 연구가 진행 되었다.^{4~7)} 하지만 이 페라이트는 산화성이 뛰어나 산화(물 분해)온도는 매우 낮은 반면에 환원상태에 도달하기 위한 열에너지는 1000℃이상으로 높은 온도를 요구한다.⁸⁾ 이러한 이유 때문에 최근 Fe원자 일부를 Ni, Mn, Zn, Cu등의 전이 원소로 치환하여 환원반응의 온도를 낮추려는 연구가 활발히 진행 되고 있다.^{9~11)}

본 연구에서는 환원반응 온도를 낮추기 위하여 Fe²⁺를 Co, Mn, Ni로 각각 치환시킨 M-ferrite를 (M=Co, Ni, Mn) 고상법으로 제조 한 후 1300℃에서 환원시킨 후 1000℃에서 물 분해 반응을 진행하여 치환하지 않은 페라이트와 비교 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 페라이트 제조

스피넬 구조의 M-ferrite는 (M= Co, Ni, Mn) 고상법을 이용하여 제조하였다. 페라이트 제조의 개략도는 Fig.1 에 나타내었다. 합성에 사용된 원료 물질은 CoO, MnO, NiO, Fe₂O₃ (JUNSEI.Co)를 사용하였다. M_{0.5}Fe_{2.5}O₄를 준비하기 위해서 먼저 적당량의 MO와 Fe₂O₃를 ball milling 하였다. 사용된

ball 과 vial 은 zirconia 재질이고 ball 과 시료의 비는 20:1 이었다. 전체무게의 50%의 ethanol과 함께 300rpm으로 24시간동안 산소대기 하에서 milling 하여 제조하였다. 비교 실험을 위한 마그네타이트는 Aldrich사의 Fe₃O₄(99%)를 사용하였다.

2.2 양이온 치환된 페라이트의 물 분해 특성

고상법으로 제조한M-ferrite 의 (M= Co, Ni, Mn) 2단계 물 분해 반응은 Fig.2와 같은 실험 장치를 사용하여 진행 하였다.

양이온 치환된 페라이트를 열적으로 환원시키기 위하여 최대 2000℃까지 승온 시킬 수 있는 전기로를 사용하였다. 이 전기로의 특징은 로의 한가운데 창이 뚫려있어서 반응기의 내부

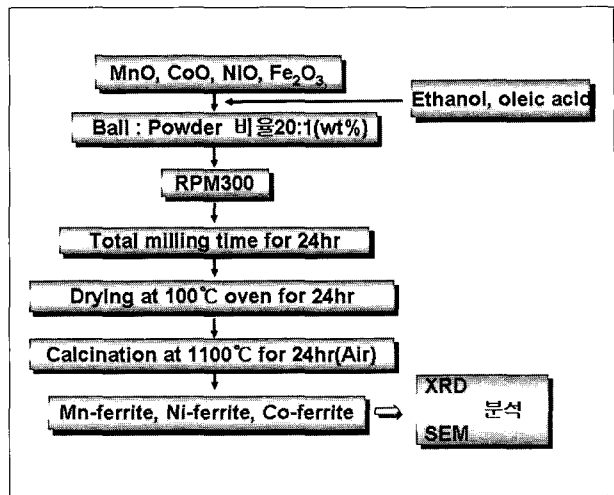


Fig. 1 Material preparation method

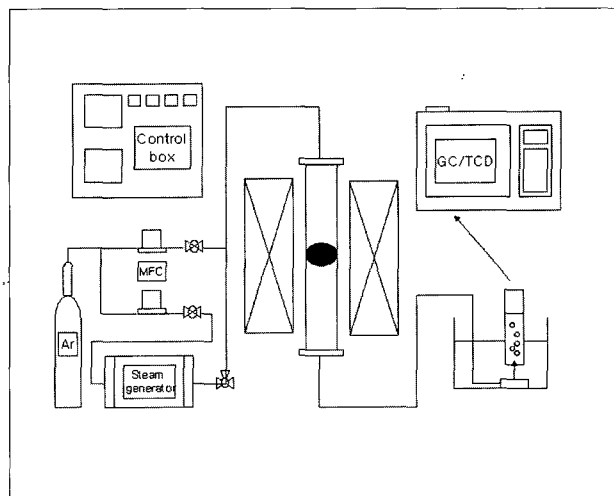


Fig. 2 Experimental set-up

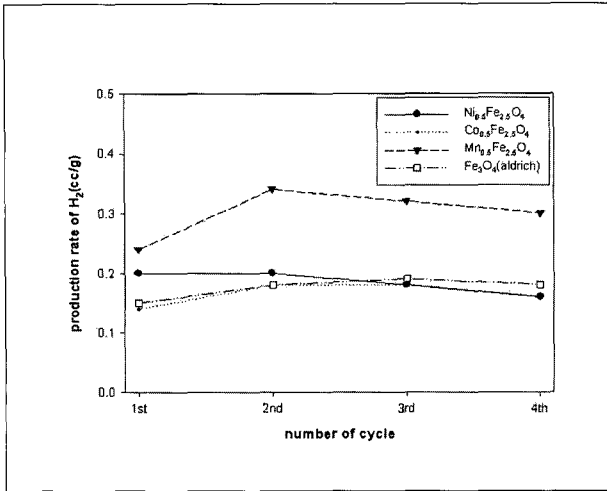


Fig. 3 Hydrogen production amounts in the repeated water splitting experiments using the M-ferrites.

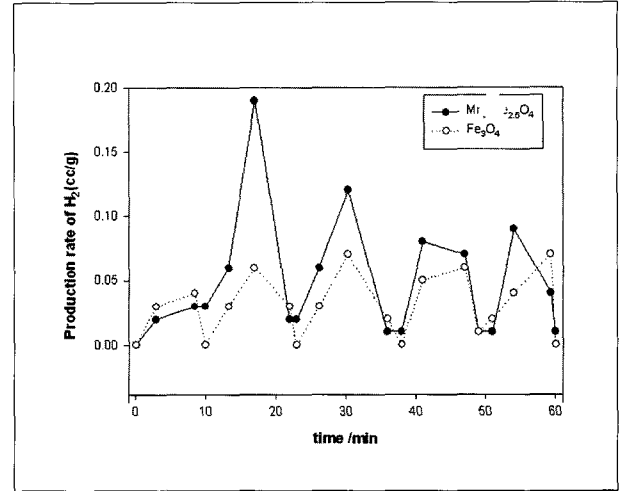


Fig. 4. The variation of hydrogen generation amounts.

로 통해있기 때문에 고온에서의 시료의 응축상태를 지켜볼 수 있었다. 반응기로 쓰인 Quartz 튜브는 길이 50cm² 내경 2.5cm² 이고 전기로의 중앙에 수직으로 세워져 장착 시켰으며 반응 시료는 튜브 중간에 2g의 M-페라이트를 유리섬유를 이용하여 밑으로 흘러내리지 않게 장착한 후 MFC를 이용하여 Ar(99.999%)가스를 20ml/min의 속도로 흘리면서 1300℃까지 10℃/min의 승온 속도로 승온 시켜, 1300℃에서 30분 유지함으로써 페라이트가 열적 평형상태에 도달하도록 하였다.

환원된 페라이트의 물 분해 반응은 30분간의 환원단계 후 바로 이어져 전기로를 1000℃까지 20℃/min으로 하온 시킨 후 수행하였다. 이 때 물은 syringe펌프를 이용하여 0.3ml/hr의 유속으로 heating tape를 사용하여 400℃로 가열된 튜브내로 주입시켜 스팀을 만든 후 Ar(99.999%)으로 운반하여 반응기로 들어가도록 설계하였다. 이때 생성된 가스의 성분은 수상치환 장치를 통하여 가스를 채집한 뒤 GC(HP 6890 series)를 이용하여 그 성분과 양을 측정하였다.

각각의 시료에 대하여 2단계 물 분해 반응을 반복 실시하여 각 시료에 대한 수소발생량을 측정하고 XRD(Bruker, Germany), SEM(S-4700)등을 통하여 물 분해 반응 전 후 시료의 특성을 관찰하여 그 특성을 Fe₃O₄와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양이온 치환에 따른 2단계 물 분해 효과

양이온 치환된 각각의 M-ferrites와 시약급 Fe₃O₄(Aldrich)의 2단계 물 분해 반응을 수행한 후 그에 따른 수소발생량을 Fig.3에 비교하여 나타내었다. Fig.3을 보면 Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄가 비교적 가장 많은 수소를 생성 하는 것을 알 수 있었고 그 다음으로 Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄와 Co_{0.5}Fe_{2.5}O₄는 Fe₃O₄와 큰 차이가 없었다. 이들 네 물질 모두 4cycle의 물 분해 반응을 진행하는 동안 거의 동일한 수소생성량을 보였다.

Fig 4는 Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄와 Fe₃O₄의 1cycle에서 1시간 동안의 수소발생 양을 시간에 따라서 나타낸 것이다. Mn-ferrite에서의 수소발생은 스팀을 주입한지 10분 후 부터 급격히 발생하는 것을 알 수 있었으며 30분 후부터 서서히 줄어드는 것을 알 수 있었다. 그에 반하여 마그네타이트는 수소발생량은 Mn-ferrite 보다 소량이었지만 1시간동안 지속적인 수소 발생을 보였다.

Fig. 5, 6은 고상법으로 만들어진 M-ferrites의 반응 전 후 XRD 패턴이다. 반응 전에는 spinel structure와 다량의 Fe₂O₃의 혼합상이 관찰되었다. 그러나 1300℃의 환원과 100℃에서의 물 분해반응의 반복 실험 결과 Fe₂O₃는 사라지고, 스피넬 구조의 단일상을 확인할 수 있었다.

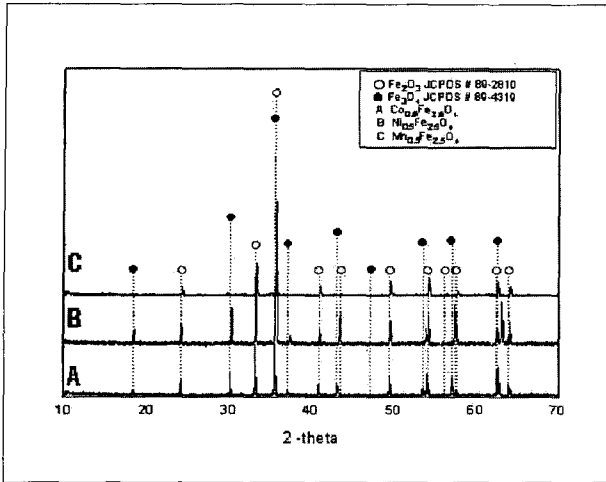


Fig. 5 XRD patterns of M-ferrites as prepared ●Fe₃O₄(JCPDS#89-4319)spinelstructure, ○ Fe₂O₃(JCPDS#89-2810) a)Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄, b)Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄ c)Co_{0.5}Fe_{2.5}O₄

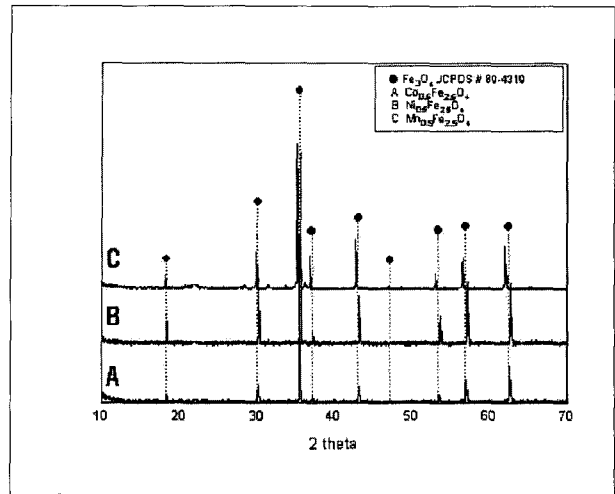


Fig. 6 XRD patterns of M-ferrites after 4cycle repeat reaction : ●Fe₃O₄ (JCPDS # 89-4319)spinel structure a)Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄, b)Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄ c)Co_{0.5}Fe_{2.5}O₄

Table 1. Atomic radius of metal ion.

Ion	radius(nm)
Mn ²⁺	0.078nm
Fe ²⁺	0.076nm
Co ²⁺	0.074nm
Ni ²⁺	0.073nm

물 분해 실험 후 XRD의 각 peak에 해당하는 격자상수 $a_0(\theta)$ 와 Nelson-Riley 함수를 이용하여 격자상수를 계산하였다. 그 결과 Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄가 0.8462nm으로 가장 큰 격자상수를 가졌고 Fe₃O₄(JCPDS#89-4319)가 0.8395nm, Co_{0.5}Fe_{2.5}O₄가 0.8392nm, Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄가 0.8375nm로 가장 낮았다. 이 결과는 table 1.에서 볼 수 있는 바와 같이 치환 금속의 원자반지름의 증감 순서와도 같았다. 여기에서 우리가 알 수 있는 것은 Fe₃O₄의 양이온 일부가 해당 금속으로 치환 되면서 치환 금속의 원자 반지름의 크기에 따라 격자상수가 변화하였으므로 우리가 원하고자하는 M-ferrite로 각각 치환되었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄의 물 분해 실험 전 후의 SEM 사진이다. M-ferrites중 가장 많은 양의 수소를 생성했던 Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄는 반응 후, SEM 사진결과에서 관찰되어지는 바와 같이 4cycle의 물 분해 반응 후 심한 sintering현상이 발견되었다. 이 현상은 M-ferrites의 내구성을 떨어뜨리고 나아가

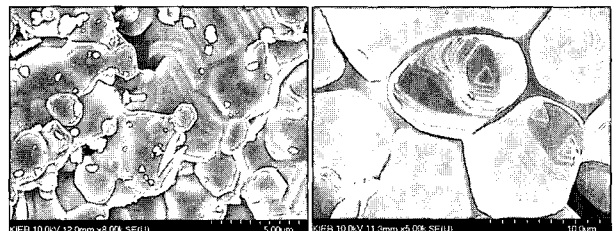


Fig. 7 SEM image of Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄ (a) as prepared (b) after 4cycle repeated reaction.

서 사이클이 완만히 이루어 지지 않게 하는 요인 중의 하나이다.

4. 결론

고상법으로 제조한 양이온 치환 M-ferrites (M= Co, Ni, Mn)의 물 분해 특성을 치환하지 않은 Fe₃O₄와 비교 연구하였다. 그 결과 4cycle동안 수소 생성량은 Mn-ferrite > Co-ferrite ≈ Ni-ferrite ≈ Fe₃O₄ 순서였다. 고상법으로 만들어진 시료의 XRD 결과 반응 전 spinel structure와 Fe₂O₃의 혼합상이었으나 물 분해 반응 후 spinel structure의 단일상을 확인할 수 있었다. 반응 후의 격자상수는 Mn-ferrite(0.8462nm) > Fe₃O₄(0.8395nm) > Co-ferrite(0.8392nm) > Ni-ferrite(0.8375nm) 순서였으며 치환 금속의 원자 반지름 크기와 비교하였을 때 우리가 원하는 M-ferrite가 형성되었음을 알 수 있었다. SEM 분석 결과 물 분해 반응 후 심한 sintering 현상이 나타나기 때

문에 이 현상을 억제시킬 수 있는 지지체 개발이 필요하다.

References

- [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 Geat 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] R. C. Buchanan : "Ceramic Materials for Electronics" 2nd ed, Marcel Dekker, U.S.A., 1991, pp. 211-247.
- [5] 신현창, 정광덕, 한성환, 최승철 : "페라이트를 이용한 H₂O 분해를 통한 수소제조". 한국세라믹학회지. Vol. 37, No. 1, 2000, pp. 1238-1242.
- [6] H. C. Shin, S. C. Choi, K.D. Jung, and S.H. Han : "Mechanism of M ferrites (M=Cu and Ni) in the CO₂ Decomposition Reaction", Mater. Chem, Vol. 13, No. 4, 2001, pp. 1238-1242.
- [7] H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee, S.H. Han and S. C. Choi : "The Carbon Dioxide Decomposition Reaction with (NixCu1-x)Fe2O4 Solid Solution" Phys. stat. Sol. (a), Vol. 189, No. 3, 2002, pp-741-745.
- [8] 김종원, 심규성, 김정덕, 한상도, 정광덕 : "물로부터 수소를 생산하기 위한 열화학 사이클", 한국수소에너지학회논문집, Vol.12, No. 1, 2001, pp. 11-20.
- [9] Y. Tamaura, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon, and H.Kaneko : "Stoichiometric Studies of H₂ Generation Reaction for H₂O/Zn/Fe₃O₄ System", Int.J. Hydrogen energy, Vol. 26, No.9. 9, 2001, pp. 917-922.
- [10] K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald, P. Hug : "Comparative Experimental Investigations of the Water-splitting Reaction with Iron Oxide Fe1-xO and Iron Manganese oxides (Fe1-x Mnx) 1-yO", solid state Ionics, Vol. 78, 1995, pp. 219-229.
- [11] 이상호, 박영철, 김종원, 심규성, 정광덕 : "금속산화물과 CH₄를 이용한 2단계 열화학 사이클", 한국수소에너지학회논문집, Vol.12, No.3, 2001, pp. 219-229.

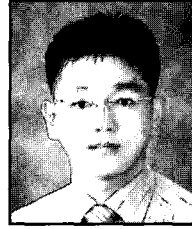
조미선



2003년 대전대학교 화학과 이학사
2005년 충남대학교 공업화학과 공학석사 재학 중

현재 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 연구생
(E-mail : suara@nate.com)

김우진



2006년 충남대학교 화학공학과 공학학사
2006년 충남대학교 화학공학과 공학석사 재학 예정

현재 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 연구생
(E-mail : w-gini@nate.com)

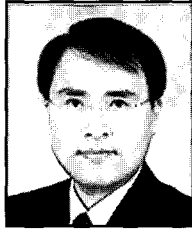
우성웅



2006년 충남대학교 화학공학과 공학학사
2006년 충남대학교 화학공학과 공학석사 재학 예정

현재 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 연구생
(E-mail : wsw79@nate.com)

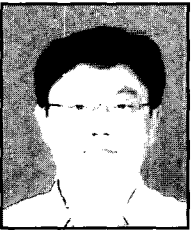
강경수



1997년 고려대학교 화학공학과 공학사
1999년 고려대학교 화학공학과 공학석사

현재 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 연구원
(E-mail : kskang@kier.re.kr)

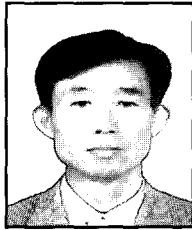
박주식



1988년 충남대학교 화학공학과 공학사
1991년 충남대학교 공업화학과 공학석사
2006년 충남대학교 공업화학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 선임 연구원
(E-mail : cspark@kier.re.kr)

최상일



1978년 고려대학교 기계공학과 공학사
1991년 충남대학교 기계설계공학과 공학석사
1999년 고려대학교 기계공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 열화학 수소 연구단 책임 연구원
(E-mail : sangil@kier.re.kr)