

## Fe-계 산화물 매체의 수소 저장 및 방출을 위한 Cu 및 Ni 첨가제의 효과

김홍순\*, 차광서\*, 이동희\*, 유병관\*, 강경수\*\*, 박주식\*\*, 김영호<sup>†</sup>

\*충남대학교 정밀응용화학과 BK21-에너지환경소재사업단, \*\*한국에너지기술연구원

## Effects of Cu and Ni Additives for Hydrogen Storage and Release of Fe-based Oxide Mediums

HONGSOON KIM\*, KWANGSEO CHA\*, DONGHEE LEE\*, BYOUNGKWAN YOO\*, KYOUNGSOO KANG\*\*,  
CHUSIK PARK\*\*, YOUNGHO KIM<sup>†</sup>

\*Department of Fine Chemicals Engineering & Applied Chemistry, BK21-E2M,  
Chungnam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

### ABSTRACT

The Effects of Cu or Ni additives co-added with Ce/Zr mixed oxides to Fe-based oxide mediums were investigated for the purpose of the replacement of Rh, a precious metal additive, in terms of hydrogen storage(reduction by hydrogen) and release(water splitting). From the results of temperature programmed reduction(TPR), initial reduction rate of iron oxide in the mediums was greatly increased with the addition of Cu, similar to that of Rh. For isothermal redox reaction of 10 cycles, the total amounts of hydrogen evolved in water splitting steps for the mediums added with Cu or Ni were highly maintained at ca. 7 mmol/g-material, even though the oxidation rates were slightly lower than that for the medium added with Rh. This result suggests that the replacement of Rh to Cu or Ni is possible as a co-additive for Fe-based oxide mediums.

**KEY WORDS** : Chemical hydrogen storage(화학적 수소 저장), Iron oxide(철 산화물), Redox reaction(환원-산화 반응), Cu additive(Cu 첨가제), Ni additive(Ni 첨가제)

### 1. 서 론

최근 수소는 친환경성과 자원의 무한성 등으로 인해 한정된 화석 연료를 대체할 수 있는 에너지

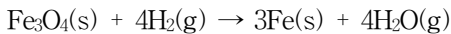
및 에너지 담체로서 주목받고 있다. 이와 함께 효율적으로 수소를 제조, 저장 및 이용하고자 하는 연구도 활발하게 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 그 중에서 수소 저장은 물리적 저장(고압 수소 저장, 액화 수소 저장 등)과 화학적 저장(금속 수소화물; metal hydride, 화학적 수소화물; chemical hydride 및 탄

<sup>†</sup>Corresponding author : yh\_kim@cnu.ac.kr

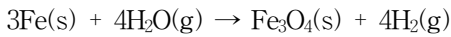
소계 나노 재료 등) 등으로 크게 분류될 수 있다. 특히, 화학적 저장법은 물리적 저장에 비하여 안정성 측면에서 매우 우수하며 연료 저장 밀도가 높다는 장점이 있다. 그러나 반응 압력 및 온도 등의 조건이 효율적인 화학적 수소 저장을 위해 충족되어야 하므로 사용이 제한적이다.

수소 저장 기술 중에서 가능성있는 한 방법으로 철 산화물의 환원-산화 반응을 통한 저장법이 제안되었다<sup>2-4)</sup>. 이 공정은 수증기-철 반응<sup>5-7)</sup>을 기초로 다음의 두 단계 반응으로 구성된다.

1<sup>st</sup> step: Hydrogen reduction step



2<sup>nd</sup> step: Water-splitting oxidation step



수소 환원 및 물 분해 산화 반응이 양론적으로 진행될 경우, 1 mol의 철은 수소와 반응하여 1.33 mol의 수소를 저장할 수 있으며, 이는 철 1 g을 기준으로 23.8 mmol의 기체 수소에 해당된다. 이 공정의 장점은 비교적 풍부한 물질인 철 산화물을 이용하므로 다른 수소 저장법에 비하여 경제적이고 효율적일 것으로 판단된다. 또한 2<sup>nd</sup> step의 물 분해 산화 단계 시 환원된 철 산화물에 수증기만을 사용하기 때문에 반응을 위한 적절한 온도가 유지된다면 매우 안정적인 수소의 저장과 방출이 가능할 것이다. 2<sup>nd</sup> step를 통해 방출된 수소는 고순도 수소를 요구하는 고분자 전해질 막 연료전지 (PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell)의 이용에 적합하다.

그러나 철 산화물만 단독으로 사용할 경우 수소 환원 및 물 분해 산화 과정에서 활성이 저하되는 문제가 발생하게 되는데, 주로 비교적 높은 온도에서 환원된 철의 소결 현상에 기인한 것으로 알려져 있다<sup>2-4)</sup>.

이러한 문제를 해결하기 위하여 매체의 열안정성을 높이고 물 분해 산화 시 반응 온도를 낮추기

위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이와 관련된 것으로서 금속 및 금속 산화물 첨가와 관련된 다양한 연구들이 진행되었다. Otsuka 등<sup>3,4,8)</sup>은 철 산화물에 첨가된 Mo 및 Rh 등이 환원 및 산화 반응에 끼치는 영향을 연구하였다. 그 결과, Rh은 저온 영역에서의 물 분해 산화 반응성 향상에는 효과적이지만, 반복 환원-산화 반응 시 철 산화물의 소결을 촉진하여 매체가 비활성화됨을 보고하였다. 반면에 Mo이 첨가된 매체의 경우, 환원-산화 반응에서 철 산화물의 소결 현상을 억제하며 매체의 반응 안정성이 향상되었다. 또한 Mo-Rh의 동시 첨가로 물 분해 산화 단계 시 매체의 안정성을 높이고 산화 속도를 증진시키는 결과를 나타내었다. 우리는 이전 연구에서 Pd, Pt, Rh, Ru, Al, Ce, Ti 및 Zr의 첨가 물질이 철 산화물에 미치는 효과에 대해 연구하였다. 그 결과로서 Ce/Zr 혼합 산화물은 열적 안정성과 반응성을 향상시키는 결과를 나타냈다. 더 나아가 이와 함께 소량으로 첨가된 Rh은 환원 및 산화 반응 속도를 크게 증가시킬뿐만 아니라 물 분해 산화 반응 시간을 감소시키는 우수한 촉진효과를 보이는 것으로 나타났다<sup>9,10)</sup>. 그러나 아직까지 고가의 귀금속인 Rh를 대체할 수 있는 첨가제의 연구가 요구되었다. 이를 위하여 본 연구에서는 기존의 수소화 반응 촉매 및 물에 의한 산화 반응 성능을 향상시키는 것으로 보고된<sup>11,12)</sup> Cu 및 Ni 첨가제가 Rh를 대체할 가능성이 있는가를 조사하고자 하였다.

본 연구에서, 먼저 온도 시차 환원/산화(TPR/O: temperature programmed reduction/oxidation) 방법을 통하여 Fe-계 산화물 매체로 Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 첨가된 Cu 및 Ni 첨가제의 촉진 효과를 관찰하였다. 또한 10회의 반복 등은 환원-산화의 순환 반응을 통해 화학적 수소 저장을 위한 매체로서의 실용 가능성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 금속 산화물 매체 제조

화학적 수소 저장 및 방출을 위한 매체로 사용

된 혼합 금속 철 산화물은 침전제로 urea를 이용한 공침법을 통해 제조하였다. Fe, Ni, Cu, Rh, Ce 및 Zr의 전구체들은 각각  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, Kanto),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97%, Oriental),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99%, Junsei),  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99.98%, Aldrich),  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (99.99%, Aldrich) 및  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  (70 wt%, Aldrich)를 용해한 0.5 M 수용액을 사용하였다. Ce 및 Zr는 각각 10 wt% 및 30 wt%로 고정하였으며 Rh, Ni 및 Cu는 1 wt%씩 첨가하였다. 또한 환원-산화 반응을 통해 Ni에 비해 우수한 첨가제로 고려된 Cu는 첨가량을 2, 3, 5 wt%로 변화시키며, 첨가량 변화에 따른 매체의 반응 특성을 살펴보고자 하였다. 제조된 모든 매체의 조성 및 명명법을 Table 1에 나타내었다.

간단한 매체 제조 절차는 다음과 같다. 원하는 양의 금속 및 금속 산화물 전구체가 혼합된 용액을 90°C에서 격렬히 교반하며 침전제로 8 M의 urea를 적하한 후에 2시간 동안 교반하였다. 얻어진 물질을 탈이온수를 사용해 3회 이상 여과 및 세척한 다음 100°C에서 24시간 동안 건조하였고 건조된 물질을 300°C에서 5시간, 500°C에서 10시간 동안의 열처리를 통하여 최종적으로 원하는 매체를 제조하였다. 제조된 매체는 180~425 μm의 입자를 선별하여 반응에 이용하였다.

## 2.2 온도 시차 환원-산화 반응

온도 시차 환원-산화 반응은 직경 0.8 mm의 석영 반응기 중앙에 석영 필터가 장착된 고정층 반응기를 통해 수행되었다. 실험장치의 간략한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

반응 순서는 다음과 같다. 180~425 μm 크기로 선별된 매체 50 mg을 석영 필터에 충전한 후, 20분간 400°C에서 전처리 과정을 수행하였다. 환원 반응에서는 40mL/min의 유속으로 수소(10%  $\text{H}_2$ , Ar balance)를 반응기 내부에 유입하였다. 이때 반응기의 온도는 상온에서 550°C까지 10°C/min로 일정하게 가열하였으며, 환원에 의한 수소 소모가 없

Table 1 Nomenclature and composition for each mixed oxide medium

Nomenclature	Composition (wt%)					
	Fe	Cu	Ni	Rh	Ce	Zr
F	100					
FCZ	60				10	30
FRCZ	59			1	10	30
FNCZ	59		1		10	30
FCCZ-1	59	1			10	30
FCCZ-2	58	2			10	30
FCCZ-3	57	3			10	30
FCCZ-5	55	5			10	30

을 때까지 550°C로 유지하였다. 환원 반응 후 반응기의 온도는 상온으로 냉각하였다. 이 후 연속적으로 물 분해 산화 반응을 수행하였으며, Ar을 운반 기체로 하는 약 31.2 kPa의 분압의 수증기를 40 mL/min의 유속으로 반응기로 공급하였다. 반응기는 10°C/min의 승온 속도로 상온에서 600°C까지 가열하였다. 등온 순환 반응 시 수소 환원 및 물 분해 산화를 위한 온도 선정은 TPR/O 반응에서 얻어진 결과를 고려하여 각각 550°C(수소 환원) 및 350°C(물 분해 산화)로 하였다. 온도를 제외한 반응 조건은 TPR/O와 동일하였다.

TPR/O 및 등온 환원 및 산화 순환 반응 시 방

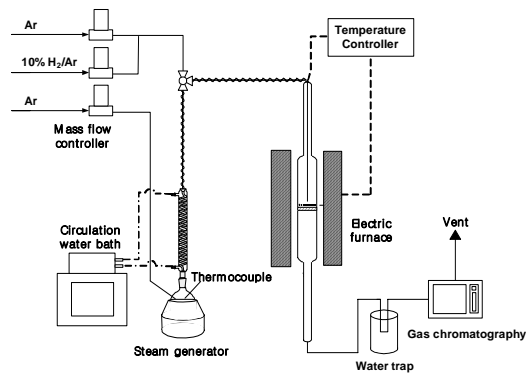


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for TPR/O reaction.

출되는 기체는 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 GC(gas chromatograph, Donam DS-6200)를 통하여 분석하였으며, X선 회절(XRD, Rigaku D/max III-B)를 통해 반응 전과 후의 매체 구조를 확인하고자 하였다. 또한, 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 등은 환원 및 산화 반응 전과 후의 매체 표면 상태와 입자 크기를 관찰하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 온도 시차 환원-산화 반응

제조된 각 매체에 대한 반응 특성을 TPR 방법을 통해 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

환원 반응 결과, 첨가물질이 첨가되지 않은 (a) F는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서 Fe로의 환원을 의미하는 두 개의 수소 소모 피크가 약 350°C와 550°C에서 관찰되었다. 이러한 결과는 기존에 보

고된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe의 환원 과정에서 관찰된 피크와 유사한 범위에서 발생한 것으로, 환원 반응이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe의 경로를 따라 진행된 것을 알 수 있다<sup>13,14</sup>. 한편 Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 Rh 또는 Cu가 첨가된 (c) 또는 (e)~(h) 매체의 경우, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로의 환원 피크가 저온 영역으로 이동하였다. 따라서 Cu는 저온에서의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 환원을 촉진하는데 효과적임을 알 수 있으며, Rh이 첨가된 철 산화물의 반응과 비교할 때 매우 유사한 환원 반응 특성을 나타냈다. 또한 Cu 첨가량을 변화시킨 환원 반응으로부터, Cu의 첨가량이 증가할수록 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로의 환원 피크가 저온 영역으로 조금씩 이동하는 현상을 관찰할 수 있었다. 그러나 Ni이 첨가된 (d)의 결과에 의하면, Cu가 첨가된 경우와 비교하여 환원 반응성 향상에는 상대적으로 적게 기여하는 것으로 나타났다. 따라서 Cu는 철 산화물 매체의 환원을 위하여 Rh를 대체할 수 있는 가장 가능성있는 첨가제인

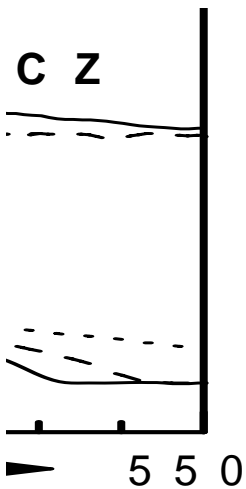


Fig. 2 TPR profiles of (a) F, (b) FCZ, (c) FRCZ, (d) FNCZ, (e) FCCZ-1, (f) FCCZ-2, (g) FCCZ-3 and (h) FCCZ-5 with 10% H<sub>2</sub>/90% Ar during three repeated cycles

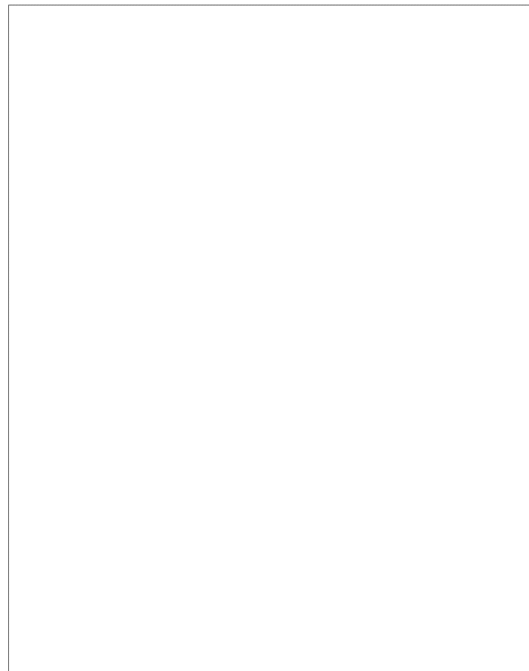


Fig. 3 TPO profiles of (a) F, (b) FCZ, (c) FRCZ, (d) FNCZ, (e) FCCZ-1, (f) FCCZ-2, (g) FCCZ-3 and (h) FCCZ-5 with water vapor during three repeated cycles

것으로 사료되었다.

환원된 매체에 대한 물 분해 산화 특성을 살펴 보기 위해 3회의 TPO 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 다른 물질이 첨가되지 않은 (a) F의 경우 기존에 보고된 바와 같이<sup>8)</sup>, 물 분해 재산화 반응은 350~600°C의 넓은 범위에서 진행되는 것을 알 수 있다. 또한 반응 횟수 증가에 따라, 물 분해 반응 온도는 고온 영역으로 점점 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 Ce/Zr 혼합 산화물만 첨가된 (b) FCZ의 경우, 약 400~500°C의 좁은 영역에서 빠른 산화 반응이 진행되었으며, 최대 수소 발생 온도는 약 450°C로, (a)에 비해 비교적 낮은 온도 범위에서 빠른 반응이 진행되었다. 한편 Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 Rh이 첨가된 (c)의 산화 반응은 350°C 이하의 저온 영역에서 활발하게 진행되었으며, 반응 시간도 (a)에 비하여 명확하게 감소된 결과를 보였다. 특히, Rh이 첨가된 매체에서 관찰된 산화 반응 온도 감소 및 산화 반응 속도 향상 등의 효과는 Cu 및 Ni이 첨가된 Fig. 3의 (d)~(e) 매체에서도 거의 유사한 것으로 나타났다. 이 때, 최대 수소 발생 온도는 350°C 미만이며, 산화 반응은 250~400°C 범위에서 진행되는 것으로 나타났다. 반응 온도 및 최대 수소 발생온도를 고려해 볼 때, Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 첨가된 Cu 및 Ni은 물 분해 산화 반응을 위하여 Rh과 유사한 촉진 효과를 갖는 것으로 판단된다.

한편, 제조된 각 매체에 대한 수소 환원 및 물 분해 산화 반응 전후의 매체 결정 구조 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 (a)~(d)에 의하면, 환원된 매체의 경우 대부분 금속 Fe로의 환원이 잘 진행되었음을 나타내는 회절 피크를 보였다. Fig. 4의 (e)~(h)에 의하면, 물 분해에 의해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 재산화 된다는 것을 확인할 수 있는 회절 피크를 보였다. 또한 Ce 및 Zr 산화물의 경우에는 각각 CeO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>로서 다른 금속과 특정한 생성물 구조를 이루지 않았으며, 환원 및 재산화된 모든 매체에서 공통적으로 관찰되었다. 그러나 Cu,

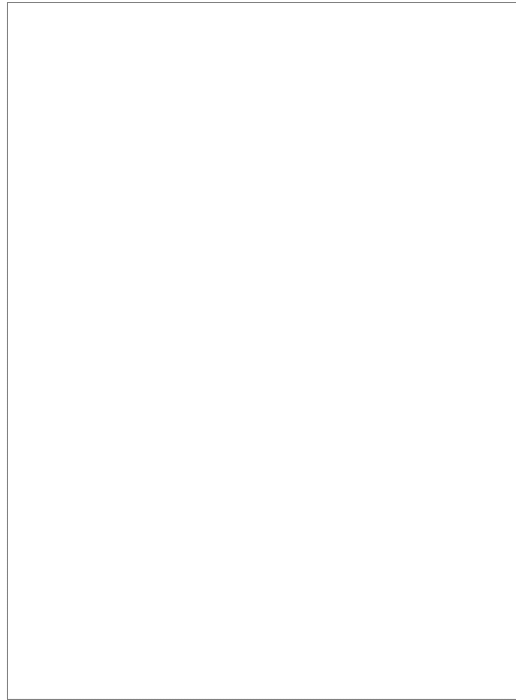


Fig. 4 XRD patterns of (a) FCZ, (b) FRCZ, (c) FCCZ-1 and (d) FNCZ after hydrogen reduction, and (e) FCZ, (f) FRCZ, (g) FCCZ-1 and (h) FNCZ after oxidation with water vapor; ▼: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ▽: Fe

Ni 및 Rh에 기인한 피크는 소량 첨가로 인해 관찰할 수 없었다. 이전에 보고된 문헌<sup>7-10)</sup>과 XRD 패턴 결과를 고려해 볼 때, Cu, Ni 및 Rh 등의 첨가 물질은 철 산화물을 기초로 한 혼합 금속 산화물의 환원-산화 반응에서 결정 구조 변화에 영향을 미치지 않았으며, 단지 반응 속도 향상에 영향을 미치는 촉매적 역할을 수행하는 것으로 판단되었다.

### 3.2 등온 순환 반응

등온 순환 환원-산화 반응을 통해 FCZ, FRCZ, FNCZ 및 FCCZ-1 매체의 화학적 수소 저장 및 방출 특성을 살펴보았다. 수소 환원 및 물 분해 산화를 위한 반응 온도는 각각 550 및 350°C로 고정하였다. 10회의 반복 환원 및 산화의 순환 반응을 수행하였으며, 산화 반응에서 발생된 수소를 정량화

Table 2 H<sub>2</sub> evolved amounts, reaction time and average oxidation rates for FCZ, FRCZ, FNCZ and FCCZ-1 during ten repeated isothermal redox cycles

Cycles	H <sub>2</sub> amount, mmol/g-material				Reaction time, min				The average oxidation rates, mmol/min-g-material <sup>a)</sup>			
	FCZ	FRCZ	FNCZ	FCCZ-1	FCZ	FRCZ	FNCZ	FCCZ-1	FCZ	FRCZ	FNCZ	FCCZ-1
1st	4.59	7.74	5.53	6.77	50.15	16.7	66.86	28.44	0.09	0.46	0.08	0.24
2nd	3.35	7.89	6.93	7.25	38.66	18.21	52.64	33.68	0.09	0.43	0.13	0.22
3rd	3.32	7.48	7.23	7.07	45.90	20.46	29.44	33.93	0.07	0.37	0.25	0.21
4th	2.94	7.49	7.66	7.16	57.38	23.45	29.19	34.68	0.05	0.32	0.26	0.21
5th	2.82	7.33	7.06	7.36	50.14	23.70	33.68	43.16	0.06	0.31	0.21	0.17
6th	2.90	7.30	6.82	7.04	55.38	24.00	39.18	38.92	0.05	0.30	0.17	0.18
7th	2.80	7.29	7.07	7.09	49.40	24.20	38.67	43.16	0.06	0.30	0.18	0.16
8th	2.80	7.29	6.75	6.77	53.89	27.94	43.66	48.40	0.05	0.26	0.15	0.14
9th	2.98	7.67	7.22	6.58	49.4	31.19	40.67	46.90	0.06	0.25	0.18	0.14
10th	2.61	7.65	6.93	6.50	58.88	32.43	44.41	52.50	0.04	0.24	0.16	0.12

a) Average oxidation rate = H<sub>2</sub> amount per reaction time

하여 Fig. 5에 나타냈다. 또한 각 매체에 대한 산화 반응에서의 반응 시간 및 이에 따른 총 수소 발생량과 반응 시간과의 관계를 명확하게 고찰하기 위하여 분당 평균 수소 발생량을 Table 2에 나타냈다.

Fig. 5와 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 10회의 등온 순환 반응에서 수소의 총 발생량은 1회와 2회의 순환 반응을 제외하고 첨가 물질(Rh, Cu 및 Ni)에 관계없이 일정하게 유지되었다. 이는 기존 문헌<sup>15-17)</sup>에 보고된 바와 같이 Ce/Zr 혼합 산화물의 첨가로 인해 소결 현상이 억제되어 매체의 활성이 유지되었기 때문이다. 그러나 매체의 환원 및 산화 반응을 위하여, 첨가물질에 따라 반응 활성에서의 차이를 관찰할 수 있다. Fig. 5의 FCZ 매체의 경우, 10회의 등온 순환 반응에서 첫 번째 반응을 제외하고 약 3 mmol/g-material의 일정한 수소 발생량을 보였다. 한편, Cu 및 Ni이 첨가된 매체의 경우, 소량 첨가에도 불구하고 1회의 산화 반응을 제외하면 약 7 mmol/g-material의 높은 수소 발생을 보였다. 이는 Rh이 첨가된 매체에서 발생된 수소량과 거의 유사하였다. 그러므로 수소 발생량 측면에서 Cu 및 Ni 첨가는 Rh과 같이 매체에

첨가되어 물 분해 산화 반응을 촉진하는데 우수한 역할을 하는 것을 알 수 있다. 그러나 등온 순환 반응에서 산화 반응에 요구되는 시간은 첨가 물질의 종류에 따라 각기 다른 결과를 보였다. Table 2의 반응 시간을 살펴보면, FCZ 매체는 평균적으로 50 ± 10분의 범위에서 등온 산화 반응이 완료되었다. 결국, 느린 산화 반응 속도와 적은 수소 발생

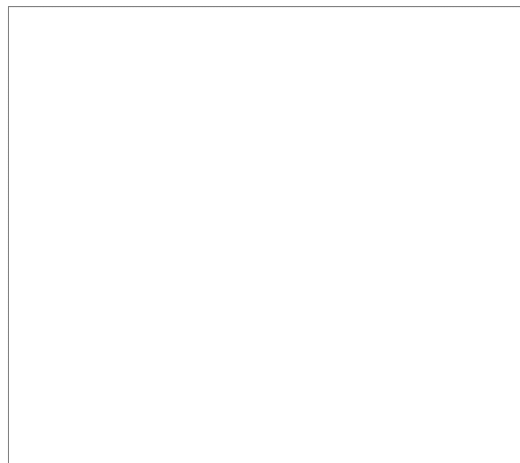


Fig. 5 Total evolved hydrogen during ten redox cycles over FCZ, FRCZ, FNCZ and FCCZ-1

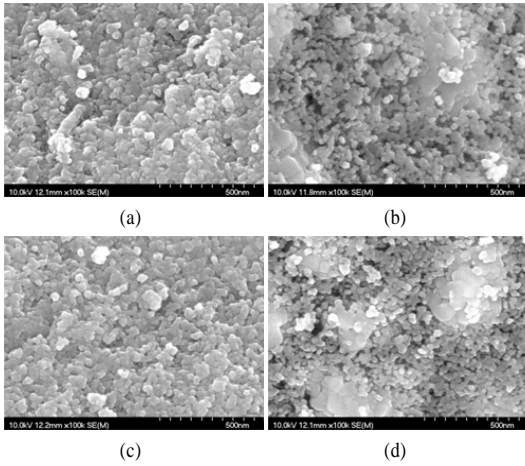


Fig. 6 SEM images of (a) as-prepared FCCZ-1, (b) FCCZ-1 after ten redox cycles, (c) as-prepared FNCZ, (d) FNCZ after ten redox cycles

량에 기인하여 Rh, Ni 및 Cu가 첨가된 물질에 비해 평균 수소 발생 속도는 매우 적은 값을 갖게 된다(약 0.04~0.09 mmol/min·g-material). 그러나 Rh이 첨가된 매체의 경우 약 25분 정도에서 반응이 모두 종료되었으며, 평균 수소 발생 속도는 FCZ 매체와 비교해 볼 때, 0.24~0.46 mmol/min·g-material로 매우 빠른 것을 알 수 있다. 한편 FNCZ 및 FCCZ-1 매체는 FRCZ와 총 수소 발생량에서 큰 차이를 보이지 않지만, Table 2에서 보는 바와 같이 상대적으로 긴 산화 반응 시간으로 인해 평균 수소 발생 속도는 약 0.08~0.26 mmol/min·g-material로 다소 감소된 것으로 나타났다.

FCCZ-1 및 FNCZ 매체의 등은 환원-산화 반응 전과 후의 표면 상태를 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였고, 결과를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6의 (a) 및 (c)에서와 같이, 제조된 매체는 20~30 nm의 입자 크기를 갖는 고른 입자들이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 FCCZ 및 FNCZ 매체의 10회 등은 환원 및 산화 반응 후의 입자 형태 및 크기 변화는 일부 응집된 입자가 관찰되었을지라도 반응 전과 비교하여 유사했다. 따라서 Ce/Zr 산화물과 함께 첨가된 Cu 및 Ni의 경우에도 매체

의 구조변화에는 영향을 미치지 않는 것으로 사료되었다.

결론적으로 Ce/Zr 혼합 산화물만 첨가된 FCZ 매체는 반복 반응에 대한 뛰어난 매체 안정성을 보였지만 수소 발생량 측면에서는 우수한 효과를 보이지 않았다. 그러나 Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 Rh, Ni 및 Cu가 첨가된 FRCZ, FNCZ 및 FCCZ-1 매체들은 모두 비교적 저온에서 산화 반응 속도를 촉진시키는 결과를 나타냈다. 따라서 Ni 및 Cu는 반응 매체의 환원 및 산화 반응성 향상을 위하여 Rh를 대체할 수 있는 우수한 첨가제로서 고려될 수 있을 것 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수소의 저장(수소 환원) 및 방출(물 분해 산화)을 위한 Fe 계 산화물 매체로 Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 소량으로 첨가된 Cu 및 Ni의 첨가 효과를 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) TPR 반응으로부터, Cu를 첨가한 Fe 계 산화물 매체들의 경우, 1차 환원과정에서 Rh가 첨가된 경우와 유사하게 철 산화물의 초기 환원 속도를 크게 증가시키는 것으로 나타났다. 한편, TPO의 경우에는 Cu, Ni 및 Rh가 첨가된 경우 모두 유사한 결과를 나타냈다.
- 2) 10회의 반복 등은 환원 및 재산화 과정에서 수소 발생량은 Cu 또는 Ni가 첨가된 경우 모두 약 7 mmol/g-material로서 Rh가 첨가된 경우와 매우 유사한 것으로 나타났다. 한편, 매체들의 평균 수소 발생 속도는 Cu 또는 Ni를 첨가한 FCCZ-1과 FNCZ 매체의 경우 Rh를 첨가한 FRCZ 매체보다 다소 낮았으나, 첨가되지 않은 FCZ 매체에 비하여 빠른 속도를 나타냈다.
- 3) 상기 결과들로부터, Fe 계 산화물 매체로 Ce/Zr 혼합 산화물과 함께 소량 첨가된 Rh 대신 Cu 또는 Ni의 첨가가 가능할 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발 프론티어 사업단의 지원으로 수행된 연구 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) S. A. Sherif, Frano Barbir, and T. N. Veziroglu, "Towards a hydrogen economy", *The Electricity Journal*, Vol. 18, 2005, pp. 62-76.
- 2) K. Otsuka, A. Mito, S. Takenaka, and T. Yamanaka, "Production of hydrogen from methane without CO<sub>2</sub>-emission mediated by indium oxide and iron oxide", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 191-194.
- 3) K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, and S. Takenaka, "hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 28, 2003, pp. 335-342.
- 4) K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, and S. Takenaka, "Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides", *J. Power Sources*, Vol. 122, 2003, pp. 111-121.
- 5) V. Hacker, G. Faleschini, H. Fuchs, R. Fankhauser, G. Simader, M. Ghaemi, B. Spreitz, and K. Friedrich, "Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process", *J. Power Sources*, Vol. 71, 1998, pp. 226-230.
- 6) V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, and K. Kordesch, "Hydrogen production by steam-iron process", *J. Power Sources*, Vol. 86, 2000, pp. 531-535.
- 7) K. Urasaki, N. Tanimoto, T. Hayashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Hydrogen production via steam-iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 288, 2005, pp. 143-148.
- 8) S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura, and K. Otsuka, "Storage and supply of hydrogen by means of the redox of iron oxides modified with Mo and Rh species", *J. Catal.*, Vol. 228, 2004, pp. 66-74.
- 9) J. C. Ryu, D. H. Lee, K. S. Kang, C. S. Park, J. W. Kim, and Y. H. Kim, "Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 14, 2008, pp. 252-260.
- 10) 이동희, 박주식, 김영호, "수소 저장 및 방출을 위한 Fe 계 산화물 매체의 환원-산화 반응: Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 3, 2008, pp. 189-198.
- 11) 임창동, 문용민, 유봉선, 나영상, 배종수, "Ni 첨가량에 따른 중력 주조 Mg-Ni 합금의 수소화 반응 특성의 변화", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 15, No. 3, pp. 250-256.
- 12) 류재춘, 김영호, 박주식, 황갑진, 김종원, "MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M=Ni 및 Cu) 혼합 금속 산화물의 환원-산화 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 16, No. 1, pp. 49-57.
- 13) G. Munteanu, L. Ilieva, and D. Andreeva, "Kinetic parameters obtained from TPR data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems", *Thermochim. Acta*, Vol. 291, 1997, pp. 171-177.
- 14) A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub> Part I: low temperature reduction of hematite", *Thermochim. Acta*, Vol. 447, 2006, pp. 89-100.
- 15) J. Kaspar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis", *Catal. today*, Vol. 50, 1999, pp. 285-298.
- 16) P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J.



Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, and M. Graziani, "Rh-loaded  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties", *J. Catal.*, Vol. 151, 1995, pp. 168-177.

17) S. Imamura, R. Hamada, Y. Saito, K. Hashimoto, and H. Jindai, "Decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  on Rh/ $\text{CeO}_2$ / $\text{ZrO}_2$  composite catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 139, 1999, pp. 55-62.