

Fe/Zr/Mo 혼합 산화물 매체의 Redox 반응을 이용한 수소 저장 및 방출

제한솔*, 강은자*, 이수경*, 박주식**, 김영호*[†]

*충남대학교 정밀응용화학과, **한국에너지기술연구원

Hydrogen Storage and Release by Redox Reaction of Fe/Zr/Mo Mixed Oxide Mediums

HANSOL JE*, EUNJEE KANG*, SUGYUNG LEE*, CHUSIK PARK**, YOUNGHO KIM*[†]

**Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

***Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

ABSTRACT

Hydrogen storage and release of Fe/Zr/Mo mixed oxide mediums were investigated by hydrogen reduction and water splitting oxidation($\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$). As the results of TPR/O, Mo was an additive to enhance the reactivity of water splitting oxidation as well as the stability of the medium. On the other hand, it seemed that ZrO_2 additive provided the passway for the diffusion of gaseous chemicals on the medium in repeated redox cycles. Among the Fe/Zr/Mo mediums, a FeZrMo-7 medium (Fe/Zr/Mo=80/13/7mol%) exhibited the best performance with good durability during five repeated redox cycles. The amount of hydrogen evolved on the medium was maintained at ca. 10.7mmol- H_2 /g-medium corresponding to the hydrogen storage amount of ca. 2.2wt%.

KEY WORDS : Hydrogen storage and release(수소 저장 및 방출), Magnetite(마그네타이트), Redox reaction(환원-산화반응), Mo and Zr additives(Mo 및 Zr 첨가제)

1. 서 론

최근 환경 및 에너지 문제에 대한 관심이 증가함에 따라 화석연료 기반의 에너지 시스템을 대체 할 수 있는 친환경적 수소 에너지 시스템에 대한 연구

가 활발히 진행 중에 있다¹⁾. 수소는 연소 시 물만을 생성하고 다른 오염 물질의 형성 없이 물 분해로부터 얻을 수 있기 때문에 미래 청정 에너지원으로 거론되는 에너지 중 하나이다.

수소를 에너지원으로 이용하기 위해 중요한 과제 중 하나는 보다 안전한 방법으로 수소를 저장하는 기술이다. 안전한 수소 저장 방법 중의 하나로

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

[접수일 : 2011.8.5 수정일 : 2011.9.27 게재확정일 : 2011.10.21]

철 산화물의 수소 환원(수소 저장 단계)과 물 분해 산화(수소 발생 단계)반응을 이용하는 수소 저장 방법이 Otsuka 등²⁾에 의해 제안되었다.

1st step : Hydrogen reduction



2nd step : Water splitting oxidation



철 산화물을 이용한 수소 저장기술은 전체 반응식이 수증기-철 공정과 동일하고 가역적인 공정이므로 연속적으로 반응을 수행할 수 있다. 위 반응이 양론적으로 진행될 경우 금속 Fe 1g 당 약 24 mmol의 수소를 저장할 수 있으며, 이 값은 4.8 wt% 수소 저장량에 해당한다. 또한, 물 분해 산화 반응으로부터 생성된 고순도의 수소는 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell)로 직접적인 적용이 가능하다³⁾.

한편, 수소 저장 및 방출을 위한 매체로 철 산화물만을 이용할 경우 (1)식의 수소 환원 단계에서 진행되는 금속 Fe 입자의 소결이 (2)식의 물 분해 산화반응에 대한 반응성을 저하시키는 요인이 된다. Kodama 등⁴⁾은 열 환원과 물 분해 산화 반응에서 금속 페라이트 매체로 첨가된 ZrO_2 가 활성 성분의 소결을 억제하여 내구성을 향상시키는 것으로 보고하고 있다. Takenaka 등⁵⁾과 Lee 등⁷⁾은 철 산화물의 환원-산화반응에서 매체로 첨가된 Rh가 반응성을 향상시킬 뿐만 아니라 물 분해 단계에서 비교적 저온에서의 수소 발생이 가능한 것으로 보고하고 있다. 즉, 철 산화물 매체의 내구성과 반응성 향상을 위하여 첨가제들의 사용은 필수적으로 보인다. 최근 Xiaojie 등⁸⁾은 Mo-Zr, Mo-Cr, Mo-Ni 및 Mo-Ag와 같은 첨가제의 조합을 비교 연구하고 그 중 Mo-Zr의 조합이 철 산화물 매체의 물 분해 반응성 향상을 위해 가장 적절한 것으로 보고한 바 있다. 그러나 ZrO_2 와 Mo의 조성비에 대한 체계적인 연구 및 내구성에 대한 결과는 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 수소 저장 및 방출을 위

한 매체로써 각각 ZrO_2 와 Mo가 단독으로 첨가된 철 산화물 매체의 반응 특성 및 거동을 비교 했으며 이 때 ZrO_2 의 경우 기존 연구결과⁹⁾를 참고했다. 더 나아가 여러 비율의 ZrO_2 와 Mo가 첨가된 철 산화물 매체를 제조하고 5회의 연속적인 등온 환원-산화반응을 통해 반응성과 내구성이 우수한 최적 첨가비율을 확인하고자 했다.

2. 실험

2.1 금속 산화물 매체 제조

화학적 수소 저장 및 방출을 위한 금속 산화물 매체는 공침법을 통해 제조했다. Fe, Mo 및 Zr 금속성분을 포함하는 전구체로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto, 99%), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.98%) 및 ZrCl_4 (Aldrich, 99.5%)를 사용했다. 매체 내 Fe는 80mol%로 고정($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo}+\text{Zr})=0.8$)했고 Mo의 첨가비율을 1, 3, 5, 7, 10 및 20mol%로 변화시키며 Zr의 몰 비를 조절했다. 혼합 수용액을 격렬한 교반 하에서 90°C로 가열한 후 pH가 7이 될까지 요소 수용액(Urea, Samchun)을 천천히 적하했다. 얻어진 침전물을 탈 이온수로 3회 이상 세척 및 여과 후 100°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 매체는 300°C에서 5시간 후 4°C/min으로 승온하여 550°C에서 10시간 동안 공기 분위기로 열처리 되었다. 제조된 매체는 첨가제의 비율에 따라

Table 1 Nomenclature and composition of Fe/Zr/Mo mixed oxide mediums

Nomenclature	Composition (mol%)		
	Fe	Zr	Mo
Fe(only)	100	-	-
FeZr	80	20	-
FeZrMo-1	80	19	1
FeZrMo-3	80	17	3
FeZrMo-5	80	15	5
FeZrMo-7	80	13	7
FeZrMo-10	80	10	10
FeMo	80	-	20

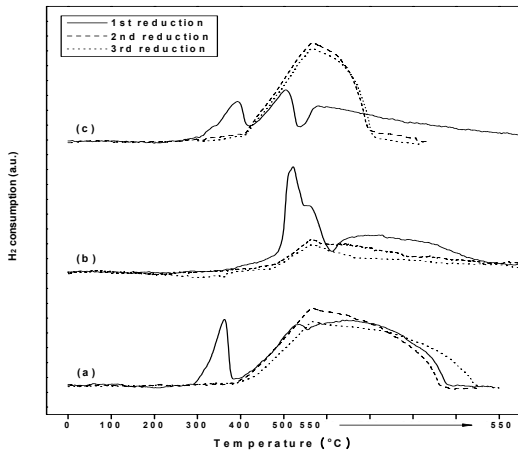


Fig. 1 TPR profiles of (a) Fe(only), (b) FeMo and (c) FeZr mediums using 10% H₂/Ar as reducing agent during three repeated redox cycles

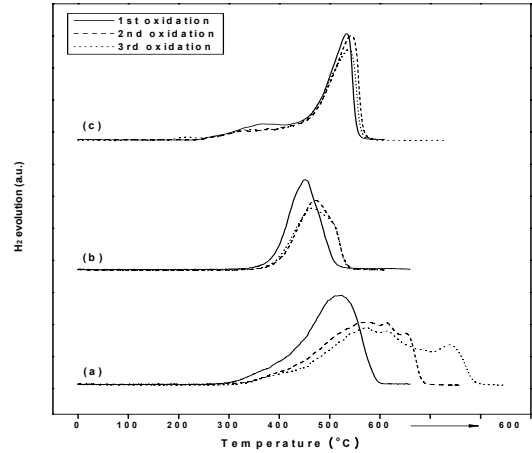


Fig. 2 TPO profiles of (a) Fe(only), (b) FeMo and (c) FeZr mediums using H₂O/Ar as oxidizing agent during three repeated redox cycles

명명하여 Table 1에 나타냈다.

2.2 온도 시차 환원-산화 반응

온도 시차 환원-산화반응(TPR/O, Temperature Programmed Reduction/Oxidation)은 금속 산화물 매체의 수소 환원 및 물 분해 산화반응 특성을 확인하기 위해 이전 연구와 동일한 장치에서 수행했다⁹⁾. TPR/O 반응을 수행하기 위해 180-425 μ m로 선별된 매체 50mg은 내경이 8mm인 석영반응기에 충전시켰다. 반응 전 매체는 400°C에서 비활성 기체인 Ar으로 20분 동안 열처리 후 상온으로 냉각했다. TPR 반응은 40mL/min의 10% H₂/Ar을 이용하여 10°C/min의 승온율로 550°C까지 진행했다. TPR 반응 후, 장치에 남아있는 반응기체는 Ar을 이용하여 제거했고 이어지는 TPO 반응을 위해 반응기의 온도를 상온으로 냉각시켰다. TPO 반응은 TPR 반응과 동일한 승온율로 600°C까지 수행했고 부분압이 31.2kPa인 수증기는 40mL/min의 Ar을 이용하여 반응기로 공급했다. TPR/O를 위한 반응 온도는 수소의 소모 및 형성이 관찰되지 않을 때까지 각각 550°C와 600°C로 유지시켰다. 또한, 매체의 내구성을 확인하기 위한 등온 환원-산화반응의

온도는 매체의 TPR/O 결과를 고려하여 각각 550°C와 400°C로 고정했고 반응온도를 제외한 반응 조건은 TPR/O와 동일하게 고정했다.

TPR/O 및 등온 환원-산화반응 동안 생성되는 기체는 on-line으로 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 GC(gas chromatography, DS-6200)를 이용하여 실시간으로 분석했다. 환원-산화반응 동안 입자의 표면상태 및 매체의 구조변화는 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-4700)과 X선 회절 분석(XRD, Rigaku D/max III-B)을 이용하여 확인했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일 첨가제의 효과

철 산화물 매체에 단일 첨가제의 효과를 확인하기 위해 TPR/O 반응은 각각 ZrO₂와 Mo가 첨가된 FeZr과 FeMo 매체를 이용하여 수행했고 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다. 또한, 비교를 위해 첨가제를 포함하지 않은 Fe(only) 매체의 TPR/O 결과를 함께 나타냈다.

Fe(only) 매체의 경우 첫 번째 환원 동안 550°C

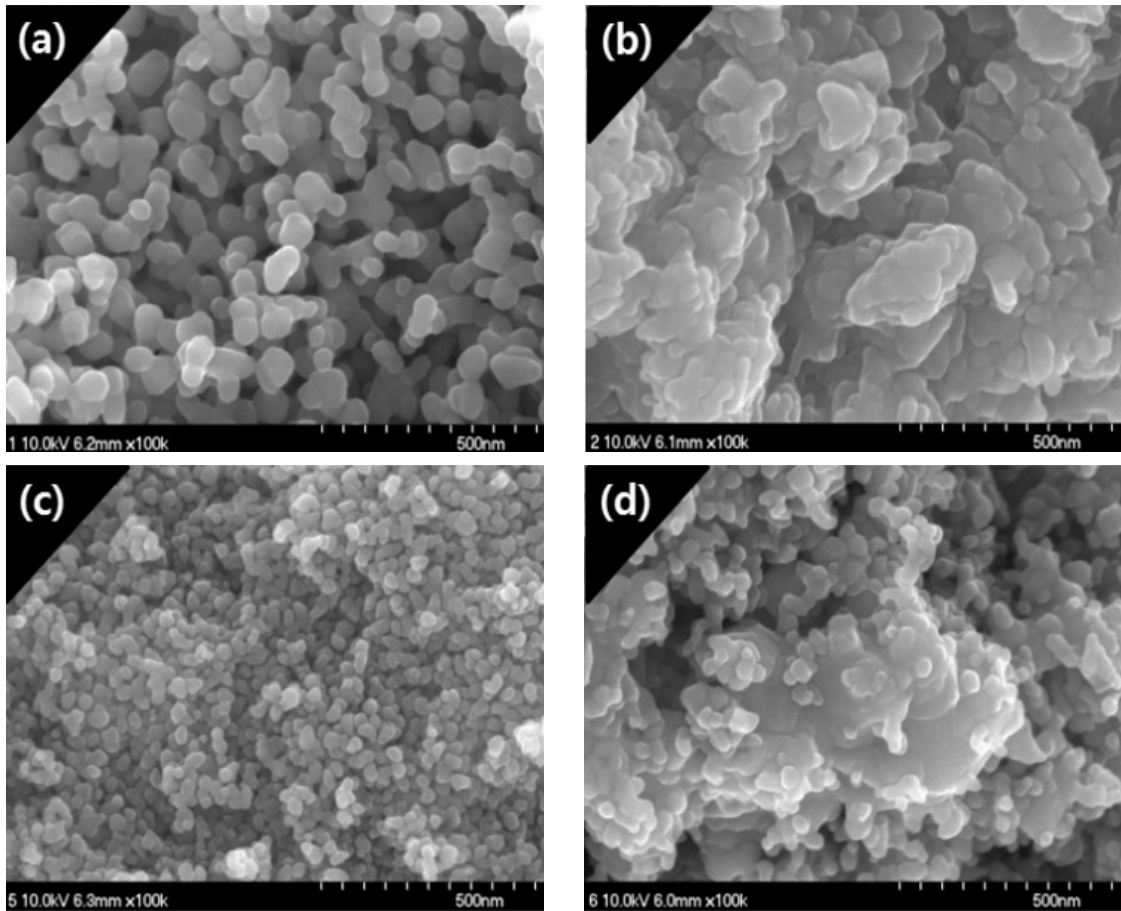


Fig. 3 SEM images of Fe(only) and FeMo mediums before and after three redox cycles; (a) before reaction for Fe(only), (b) after 3rd oxidation for Fe(only), (c) before reaction for FeMo and (d) after 3rd oxidation for FeMo

까지의 승온 과정에서 두 개의 환원 피크(363°C와 532°C)를 나타냈다. 첫 번째 피크는 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 로 환원되는 과정이며 두 번째 피크는 Fe_3O_4 가 FeO 를 경유하여 Fe 로 환원되는 과정으로 알려져 있다¹⁰⁾. 다음의 물 분해 반응에서 Fe 는 Fe_3O_4 로 산화되므로 첫 번째 환원 단계를 제외한 모든 TPR/O 반응에서 Fe_3O_4 와 Fe 의 가역적인 환원-산화반응이 진행된다. Fig. 1의 경우 Fe_3O_4 로부터 Fe 로의 환원을 반영하는 두 번째와 세 번째 환원 반응에서 수소 소모량의 차이는 있을지라도 수소 소모 위치는 첨가제의 유무에 관계없이 유사한 것으로 나타났다. 반면, Fig. 2의 물 분해 산화 반응의 경우 첨가

제의 유무에 따라 차이를 나타내고 있다.

Fig. 2(a)에서 Fe(only) 매체의 경우 사이클 횟수가 증가할수록 수소 발생 속도는 크게 감소했으며, 수소 발생을 위한 온도도 증가함을 관찰할 수 있다. 이것은 환원된 Fe 의 응집으로 인한 소결이 Fe(only) 매체에서 크게 진행되고 있음을 의미하는 것이다. 한편, 첨가제가 첨가된 FeMo 매체의 경우 첫 번째 산화반응보다 두 번째 산화반응에서 수소 발생 위치의 온도 피크가 약간 증가했으나 두 번째와 세 번째 사이에서는 거의 유사한 것으로 나타났다. 이것은 아마도 첫 번째 환원-산화의 사이클 반응과정에서 이후 설명될 Fe 와 Mo 로 구성된

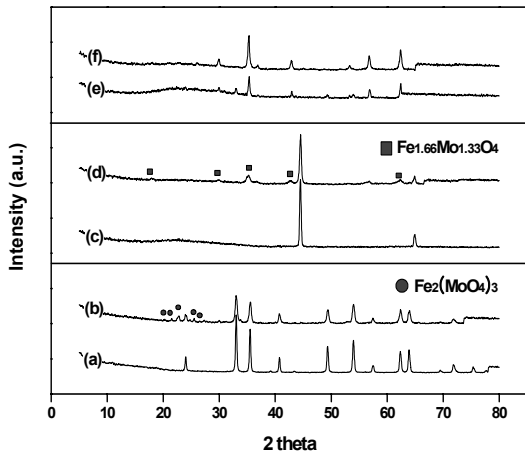


Fig. 4 XRD patterns of Fe(only) and FeMo mediums during three redox cycles; (a) before reaction for Fe(only), (b) before reaction for FeMo, (c) after 1st reduction for Fe(only), (d) after 1st reduction for FeMo, (e) after 3rd oxidation for Fe(only) and (f) after 3rd oxidation for FeMo

화합물 상의 형성에 기인한 것으로 사료된다⁸⁾. FeZr 매체의 경우에는 첫 번째 산화반응부터 세 번째 산화반응까지 거의 동일한 피크를 나타냈다. 이것은 첨가된 ZrO_2 가 반응에는 불활성이며, 반응물과 생성물의 확산을 위한 통로를 제공하는데 효과가 있었던 이전의 연구 결과와 유사하였다⁹⁾. 결론적으로 첨가제로 사용된 ZrO_2 와 Mo가 철 산화물 매체의 물 분해 반응성과 내구성을 향상시키는데 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Mo가 첨가된 FeMo 매체의 환원 및 산화 반응 전과 후 매체의 표면상태 및 구조 변화를 관찰하기 위해 SEM 및 XRD 분석은 수행되었다. Fig. 3(a)와 3(c)는 반응 전 Fe(only)와 FeMo 매체의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 반응 전 Fe(only) 매체는 약 100-200nm의 균일한 크기로 제조된 반면, FeMo 매체는 약 50nm의 균일한 크기를 보였다. 이 결과는 작고 균일한 매체의 제조를 위한 합성 과정에서 Mo의 첨가가 철산화물 입자의 성장에 우호적인 영향을 미친다는 것을 의미한다. 세 번째 사이클의 산화 반응 후 Fe(only)와 FeMo 매체의 SEM 이미지를 각각 Fig. 3(b)와 3(d)에 나타냈다. Fe(only) 매체의 경우 소결이 크게 진행되었음을 나타내듯

이 결정 크기가 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 그러나 FeMo 매체의 경우 부분적으로 결정이 성장되었음을 지시하듯이 아직까지 작은 결정 입자들이 높은 분포로 관찰되었다. 즉, 환원-산화의 사이클 반응과정에서 Mo의 첨가가 철산화물 매체의 소결을 지연하는 것에도 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 환원-산화반응 전과 후 Fe(only)와 FeMo 매체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 반응 전 Fe(only) 매체는 Fe_2O_3 (JCPDS 89-0598)의 특성 피크를 나타냈고 첫 번째 환원 및 세 번째 산화 후 각각 Fe (JCPDS 87-0721)와 Fe_3O_4 (JCPDS 72-2303)의 특성 피크를 나타냈다. 이 때 세 번째 산화 후 생성된 Fe_3O_4 결정상의 피크 강도는 매체의 소결에 기인하여 다소 낮게 관찰되었다. FeMo 매체의 경우 Fe(only) 매체의 경우에 관찰되었던 특성 피크들과 함께 Fe와 Mo의 혼합산화물 결정 피크가 동시에 관찰되었다. 반응 전 FeMo매체는 Fe_2O_3 와 함께 $Fe_2(MoO_4)_3$ 의 결정 피크(20.43° , 21.76° , 22.99° , 25.71° 및 27.50°)를 나타냈다. 첫 번째 환원반응 후 FeMo 매체는 Fe 결정상의 피크와 함께 환원된 $Fe_{1.66}Mo_{1.33}O_4$ 의 결정 피크(17.97° , 29.58° , 34.83° , 42.34° 및 61.39°)를 나타냈다. 세 번째 산화반응 후 FeMo 매체는 Fe_3O_4 와 거의 동일한 결정 피크를 나타냈다. Hui 등^{11,12)}은 환원된 Fe와 Mo 혼합 산화물의 경우 물 분해 산화반응을 통해 $2FeO \cdot MoO_2$ 페라이트 상을 형성하는 것으로 보고하고 있다. 이때 $2FeO \cdot MoO_2$ 상의 주 결정 피크 위치는 Fe_3O_4 와 대부분 동일하고, 단지 28.74° 와 34.32° 의 2θ 값에서 작은 피크를 추가로 관찰할 수 있다고 설명하고 있다. 그러나 Fig. 4의 (f)에서 $2FeO \cdot MoO_2$ 페라이트 상만을 위한 결정 피크는 별도로 관찰되지 않았다. 이것은 아마도 Fe보다 상대적으로 작게 첨가된 Mo가 매체 내에 잘 분산되어 있어 매체의 주 결정상인 Fe_3O_4 상과의 구분이 어려웠던 것으로 보인다. 본 연구에서 물 분해 산화반응 후 FeMo 매체는 Fe_3O_4 와 함께 소량의 $2FeO \cdot MoO_2$ 결정을 포함하고 있을 것으로 추정할 수 있다. 따라서 FeMo 매체의 환원 및 산화 과정에서는

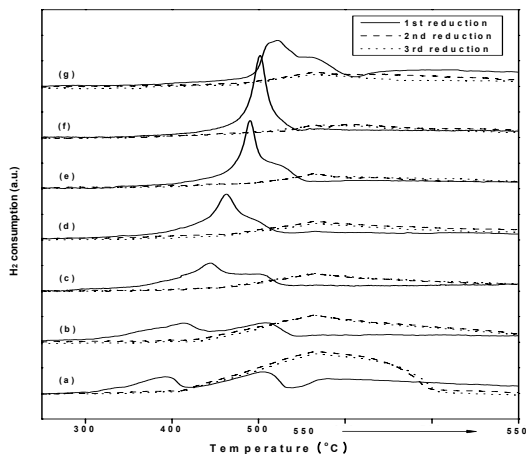


Fig. 5 TPR profiles of (a) FeZr, (b) FeZrMo-1, (c) FeZrMo-3, (d) FeZrMo-5, (e) FeZrMo-7, (f) FeZrMo-10 and (g) FeMo mediums using 10% H₂/Ar as reducing agent during three repeated redox cycles

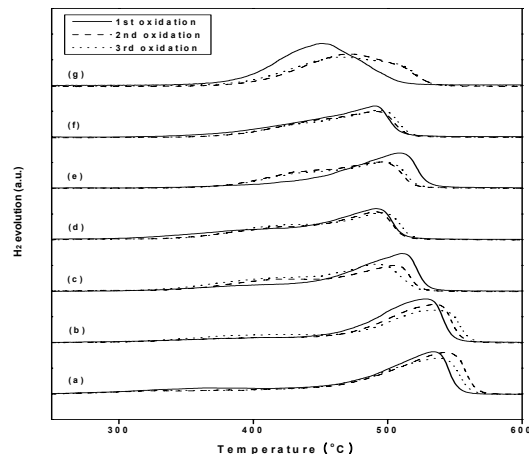


Fig. 6 TPO profiles of (a) FeZr, (b) FeZrMo-1, (c) FeZrMo-3, (d) FeZrMo-5, (e) FeZrMo-7, (f) FeZrMo-10 and (g) FeMo mediums using H₂O/Ar as oxidizing agent during three repeated redox cycles

주로 매체의 주성분인 $Fe_3O_4 \rightleftharpoons Fe$ 의 과정과 함께 미시적으로 $2FeO \cdot MoO_2 \rightleftharpoons Fe_{1.66}Mo_{1.33}O_4$ 의 과정이 포함되는 것으로 결론지을 수 있다.

3.2 복합 첨가제의 효과

ZrO₂와 Mo의 첨가비율이 철 산화물 매체의 환원-산화반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 다양한 비율의 Fe/Zr/Mo 매체를 이용하여 TPR/O 반응을 수행했고 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타냈다.

첫 번째 환원반응에서 Mo의 첨가비율이 증가할수록 첫 번째 환원 피크의 온도는 395°C, 415°C, 445°C, 462°C, 490°C, 502°C 및 519°C로 점차 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. Mo 첨가량 증가는 제조된 상태에서 더 많은 양의 Fe₂(MoO₄)₃ 결정상을 포함하고 있을 것이다. 그러므로 Fe₂(MoO₄)₃의 환원이 Fe₂O₃ 보다 비교적 고온에서 진행된다는 Kuang 등¹³⁾의 보고와 같이 첫 번째 환원 반응의 온도가 Mo 첨가량이 증가함에 따라 증가한 것으로 보인다. 한편, Fe₂(MoO₄)₃의 결정이 존재하지 않는 두 번째와 세 번째 환원반응의 경우 모든 매체는 Mo 첨가량과 관계없이 유사한 환원 피크를 나타냈다.

한편, 환원된 매체의 물 분해 산화반응의 경우, Mo의 첨가비율이 증가할수록 최대 수소 발생 온도(T_{max})는 539°C에서 493°C까지 감소하는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 6). 이전 연구들로부터 철 산화물로 첨가된 Mo는 물 분해 산화반응 동안 Mo(III)로부터 Mo(IV)로 산화되며, 이로 인해 환원된 철 산화물의 물 분해 산화 반응성을 향상시키는 것으로 알려져 있는데, Fig. 6의 결과는 이전의 연구들과 잘 일치하는 결과를 나타냈다^{8,11,12)}. 즉, 매체로 첨가된 Mo는 환원반응보다 특히 물 분해 산화반응의 반응성과 온도 감소에 효과적인 첨가제임을 확인할 수 있었다. 그러나 본 연구에서 매체로 첨가된 Mo의 함량이 증가할수록 상대적으로 ZrO₂의 함량은 감소하므로 등은 환원-산화반응을 통하여 매체의 내구성에 미치는 영향을 확인할 필요성이 요구되었다.

3.3 등은 순환 반응

매체의 내구성을 확인할 목적으로 5회 등은 환원-산화반응을 통하여 모든 매체의 반응 특성을 평가했다. 그 중 반응성에서 명확한 차이를 나타냈던 FeZrMo-1, FeZrMo-7 그리고 FeMo 매체의 수

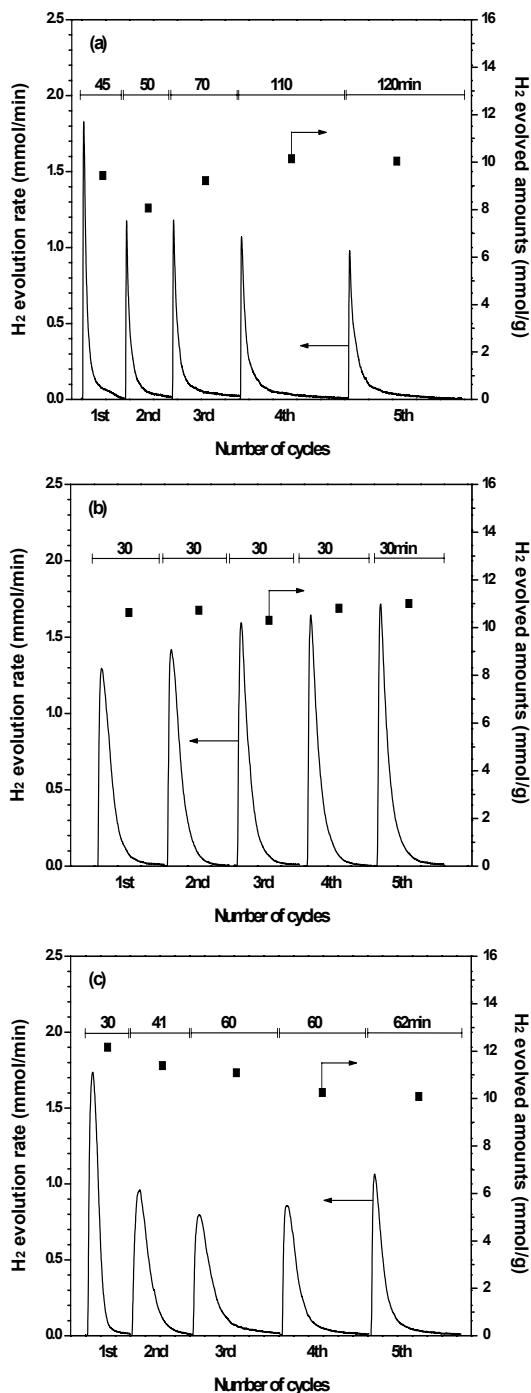


Fig. 7 Total amounts of hydrogen evolution, hydrogen evolution rate and oxidation time at each oxidation step for reduced (a) FeZrMo-1, (b) FeZrMo-7 and (c) FeMo mediums during five isothermal redox cycles

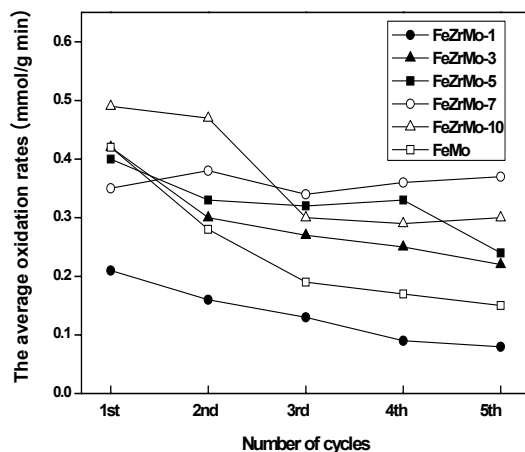


Fig. 8 The average oxidation rate at each oxidation step of Fe/Zr/Mo mixed oxide mediums during five isothermal redox cycles (average oxidation rate = H_2 evolved amounts per oxidation time)

소 발생량, 수소 발생속도 및 산화 반응시간을 Fig. 7에 나타냈다. 5회의 사이클 동안 물 분해 단계에서 약 10-12mmol- H_2 /g-medium의 수소 발생량 범위에 있었으며, 사이클의 진행과 함께 수소 발생속도 및 산화반응 시간은 각 매체 마다 다른 특성을 나타냈다. FeMo 매체의 경우 첫 번째 사이클 이후 최대 수소 발생 속도가 크게 감소했을 뿐만 아니라 산화반응 시간도 30에서 60분 정도까지 지연되는 현상을 관찰할 수 있다. 한편, Mo가 첨가된 매체들 중 가장 많은 양의 ZrO_2 를 포함하는 FeZrMo-1 매체의 경우 사이클 증가에 따라 수소 발생량에서의 변화는 크지 않았을지라도 FeMo 매체보다 수소 발생속도와 산화반응 시간 측면에서 더 큰 비활성화 정도를 나타내고 있다. 한편, FeZrMo-7 매체의 경우 5회의 사이클 동안 비교적 일정한 수소 발생량 및 수소 발생속도 그리고 빠른 산화반응 시간을 나타냈다.

5회의 사이클 동안 모든 매체들의 반응성을 비교하기 위해 수소 발생량과 산화반응 시간을 이용하여 평균 산화반응 속도를 계산했고 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 세 번째 사이클 이후의 평균 산화반응 속도는 FeZrMo-1부터 FeZrMo-7 매체가

지 증가한 반면, FeZrMo-10과 FeMo 매체에서는 다시 감소하는 결과를 나타냈다. 여기서 매체 내 ZrO₂의 함량이 많은 경우에는 사이클 횟수가 증가함에 따라 비활성화가 진행되어 평균 산화반응 속도는 감소되는 경향을 나타냈다. Mo의 함량이 많은 경우에는 세 번째 사이클 이후 유사한 평균 산화 반응속도를 나타냈다. 이 결과로부터 매체로 첨가되는 ZrO₂와 Mo의 최적 비율이 존재하며 각각의 역할도 차이가 있음을 확인할 수 있다. 매체로 첨가된 ZrO₂는 철 산화물의 응집을 원천적으로 억제하기는 어려우며 단지 반응물과 생성물의 확산 통로를 제공하는 역할을 하는 것으로 보인다. 한편, Mo는 완전히 금속으로 환원되지 않는 Fe와의 혼합 산화물 형성을 통하여 철 산화물의 응집을 억제하고 물 분해 반응성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

본 연구에서 가장 우수한 물 분해 산화반응성을 보인 FeZrMo-7 매체는 ZrO₂와 Mo의 첨가제의 비율이 각각의 역할을 가장 잘 나타낼 수 있도록 조합된 매체로 보이며 5회의 사이클 반응 동안 약 10.7mmol-H₂/g-medium의 균일한 발생량을 나타냈다. 이 결과는 수소 저장량 측면에서 약 2.2wt%에 해당되는 값으로서 본 연구실에서 수행된 결과인 7.0-8.3mmol-H₂/g-medium(1.4-1.7wt%) 보다 높은 값에 해당한다^{14,15)}. 그러나 아직 수소 발생을 위한 물 분해 온도가 400℃로서 기존 결과들 보다 다소 높은 단점이 있기 때문에 실용화를 위하여 물 분해 온도를 더 감소시킬 수 있는 방법에 대한 추가 연구가 요구된다.

4. 결 론

본 연구는 첨가제로써 ZrO₂와 Mo가 첨가된 철 산화물 매체의 환원-산화 반응을 이용하여 수소 저장 및 방출 특성을 관찰했고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 단일 첨가제로써 ZrO₂와 Mo가 첨가된 철 산화물 매체의 TPR/O 결과로부터, ZrO₂와 Mo 첨

가제는 각각 반응물과 생성물의 확산 통로를 제공하는 효과와 매체의 물 분해 산화 반응성을 향상하는 효과가 있는 것으로 나타났다.

- 2) ZrO₂와 Mo의 비율을 달리하여 첨가한 철 산화물 매체의 TPR/O 결과로부터, 매체 내 Mo 첨가량이 증가할수록 물 분해 반응성이 향상된다는 것을 의미하듯이 산화 반응의 온도가 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다.
- 3) 5회의 등온 환원-산화의 사이클 반응에서 반응성과 내구성 측면에서 가장 우수한 ZrO₂와 Mo 첨가제 조합을 가진 매체는 FeZrMo-7 매체이며, 이 매체는 약 2.2wt%에 해당되는 높은 수소 저장량을 갖는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) P. Kruger, “Electric power requirement for large-scale production of hydrogen fuel for the world vehicle fleet”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 11, 2001, p. 1137.
- 2) 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, No. 3, 2003, p. 335.
- 3) K.A. Starz, E. Auer, Th. Lehmann, and R. Zuber, “Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC”, J. Power Sources, Vol. 84, No. 2, 1999, p. 167.
- 4) T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, and N. Satou, “Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite”, Solar Energy, Vol. 78, No. 5, 2005, p. 623.

- 5) S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, and K. Otsuka, "Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides", *Appl. Catal., A*, Vol. 282, No. 1-2, 2005, p. 333.
- 6) 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 modified with Mo and Rh species", *J. Catal.*, Vol. 228, No. 1, 2004, p. 66.
- 7) D.H. Lee, K.S. Cha, Y.S. Lee, K.S. Kang, C.S. Park, and Y.H. Kim, "Effects of CeO₂ additive on redox characteristics of Fe-based mixed oxide mediums for storage and production of hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 3, 2009, p. 1417.
- 8) L. Xiaojie, and W. Hui, "Hydrogen production from water decomposition by redox of Fe₂O₃ modified with single- or double-metal additives", *J. Solid State Chem.*, Vol. 183, No. 5, 2010, p. 1075.
- 9) H.S. Kim, K.S. Cha, B.K. Yoo, T.G. Ryu, Y.S. Lee, C.S. Park, and Y.H. Kim, "Chemical hydrogen storage and release properties using redox reaction over the Cu-added Fe/Ce/Zr mixed oxide medium", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16, No. 1, 2010, p. 81.
- 10) A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I: Low temperature reduction of hematite", *Thermochim. Acta*, Vol. 447, No. 1, 2006, p. 89.
- 11) W. Hui, S. Takenaka, and K. Otsuka, "Hydrogen storage properties of modified fumed-Fe-dust generated from a revolving furnace at a steel industry", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, No. 2, 2006, p. 1732.
- 12) W. Hui, W. Gang, W. Xinzhi, and B. Jinbo, "Hydrogen production by redox of cation-modified iron oxide", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, No. 14, 2008, p. 5679.
- 13) W. Kuang, Y. Fan, and Y. Chen, "Structure and reactivity of ultrafine Fe-Mo oxide particles prepared by the sol-gel method", *Langmuir*, Vol. 16, No. 11, 2000, p. 5205.
- 14) 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.
- 15) 김홍순, 차광서, 이동희, 유병관, 강경수, 박주식, 김영호, "Fe-계 산화물 매체의 수소 저장 및 방출을 위한 Cu 및 Ni 첨가제의 효과", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 394-402.