

Modified glycine-nitrate process(MGNP)로 합성한

$BaCo_{1-x-y}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ 산소투과도 및 수소생산성

이은정 · 황해진[†]
인하대학교 세라믹공학과

Oxygen Permeation and Hydrogen Production of $BaCo_{1-x-y}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ by a Modified Glycine-nitrate Process (MGNP)

EUNJEONG YI, HAEJIN HWANG[†]

School of Material Science and Engineering, InHa Univ, 253, Younghyun-dong, Nam-gu, Incheon, 402-751, Korea

Abstract >> A dense mixed ionic and electronic conducting ceramic membrane is one of the most promising materials because it can be used for separation of oxygen from the mixture gas. The ABO_3 perovskite structure shows high chemical stability at high temperatures under reduction and oxidation atmospheres. $BaCo_{1-x-y}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ (BCFZ) was well-known material as high mechanical strength, low thermal conductivity and stability in the high valence state. Glycine Nitrate Process (GNP) is rapid and effective method for powder synthesis using glycine as a fuel and show higher product crystallinity compared to solid state reaction and citrate-EDTA method. BCFZ was fabricated by modified glycine nitrate process. In order to control the burn-up reaction, NH_4NO_3 was used as extra nitrate. According to X-Ray Diffraction (XRD) results, BCFZ was single phase regardless of Zr dopants from $y=0.1$ to 0.3 on B sites. The green compacts were sintered at $1200^\circ C$ for 2 hours. Oxygen permeability, methane partial oxidation rate and hydrogen production ability of the membranes were characterized by using Micro Gas Chromatography (Micro GC) under various condition. The high oxygen permeation flux of BCFZ 1-451 was about $1 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Using the humidified Argon gas, BCFZ 1-433 produced hydrogen about $1 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Key words : Perovskite membrane(페로브스카이트 멤브레인), Oxygen permeation(산소투과), Methane conversion rate(메탄전환 효율), Hydrogen production(수소제조)

1. 서 론

수소에너지는 화석 에너지 자원의 고갈과 환경오염의 문제를 해결하기 위한 대체에너지로 에너지의 수송 및 저장이 용이한 화학적 매체로 주목받고 있다. 현재

수소를 대량으로 생산하는 방법으로는 천연가스, 나프타와 같은 화석연료를 고온 고압에서 수증기로 분해하는 수증기 개질법(steam reforming), 고온에서 산소를 공급하는 부분 산화법(partial oxidation), 수증기 개질과 부분산화를 조합한 자기열 개질법(autothermal reforming)등을 들 수 있다. 이러한 방법은 고효율로 수소를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 대량의 이산화탄소를 발생한다는 점 때문에 궁극적인 수소 생산 방법이 될 수는 없다.

[†]Corresponding author : hjhwang15@inha.ac.kr

[접수일 : 2012.11.28 수정일 : 2013.2.25 게재확정일 : 2013.2.28]

Copyright © 2013 KHNES

물의 전기분해에 의한 수소 제조는 식품 또는 제약 산업과 같이 대규모로 수소를 필요로 하지 않는 경우에 있어서 고순도의 수소를 제조하기 위한 최적의 방법으로 인식되고 있으며 전력이 풍부한 국가에서 많이 사용되고 있다. 물의 전기분해는 수소 제조에 이상적인 방법이기는 하나 전기에너지를 필요로 하기 때문에 수소의 대량생산에 적합하지 않으며 향후 신재생에너지로부터 전력을 공급받는 다는 전제하에서 화석연료고갈 및 환경문제에서 자유로울 수 있다.

한편 고온수증기분해법은 고온에서 수증기의 일부가 수소와 산소로 분해되는 반응($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$)을 응용한 방법이지만 분해율이 매우 낮아 실용적이지 못한 것으로 인식되어 왔다. 최근 산소이온 전도성과 전자전도성을 동시에 갖는 혼합전도성 세라믹 멤브레인을 고온 수증기 분해반응에 이용할 경우, 수증기분해반응의 평형을 제어함으로써 수소 제조 효율을 향상시킬 수 있다는 연구결과가 보고된바 있다¹⁻⁴⁾.

본 연구에서는 glycine nitrate process(GNP)를 이용하여 페롭스카이트 구조의 혼합전도성 $BaCo_{1-x-y}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ (BCFZ) 분말을 합성한 후 이를 공기 중에서 소결하여 치밀한 BCFZ 멤브레인을 제조하였으며, 고온 수증기 분해를 통한 수소 제조 가능성을 탐색하였다. 또한, BCFZ 멤브레인의 산소투과 거동 및 수소제조 특성에 미치는 페롭스카이트 조성의 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Glycine nitrate process(GNP)를 이용한 $BaCo_{1-x-y}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ (BCFZ)분말의 합성

출발 물질로 $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Kanto, 99%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Kanto, 99%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei, 98%), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Kanto, 99%), glycine (Kanto, 99%)를 사용하였다. Extra nitrate를 공급하는 물질로는 NH_4NO_3 를 선택하였다. 금속 양이온, 글리신, NO_3^- 이

Table 1 various condition for experiment

	Feed gas	flow	Sweep gas	flow
[Air Ar]	Air	100	Ar	100
[Air 10% CH ₄ /Ar]	Air	100	10% CH ₄ /Ar	100
[H ₂ O/Ar Ar]	H ₂ O/Ar	100	Ar	100

온의 비율을 변화시켜 전구체 용액을 만들었다. 자발 착화 반응에 의해 만들어진 전구체 ash를 5°C/min의 승온 속도로 1100°C에서 2시간 유지하여 하소하였다. 제조된 분말은 다시 일축 가압프레스를 이용하여 직경 22mm의 디스크 형태로 성형한 후, cold isostatic press(CIP)를 실시하였다. 이렇게 제조한 성형체를 1200°C의 온도에서 소결을 실시하였다. 이때 승온과 냉각 속도는 2°C/min로 하였다. 산소투과도 측정용 샘플은 연마를 통해 1mm의 두께의 디스크 형태로 제조하였다. 디스크의 형태의 멤브레인에 BCFZ 분말과 vehicle을 일정비율로 섞은 후 paste를 제조하여 스크린프린팅을 이용하여 다공성 박막을 코팅하여 1100°C에서 2시간 열처리 하였다. Zr의 도핑량에 따라 합성된 $BaCo_{0.4}Fe_{0.5}Zr_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZ 1-451), $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCFZ 1-442), $BaCo_{0.4}Fe_{0.3}Zr_{0.3}O_{3-\delta}$ (BCFZ 1-433)을 이용하여 멤브레인의 특성 분석을 실시하였다.

2.2 멤브레인의 특성 분석

각 조성별 BCFZ의 상 및 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하여 확인하였다. XRD에 사용된 X-Ray는 Ni filter를 사용한 Cu/K α 선이었으며 scan speed 4°/min으로 20°-80°(2 θ)의 범위에서 측정하였다.

멤브레인의 산소투과도는 수직 튜브로를 이용하여 자체 제작한 산소투과측정 장치와 micro-gas chromatography(Micro GC)를 이용하여 측정하였다. BCFZ 멤브레인의 실링은 링 형태로 가공된 Pyrex 7740을 사용하였다. 멤브레인의 산소투과도와 메탄전환율은 Table 1의 조건에 의해 실시하였다. 산소투과도는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

Table 2 Summary of the various synthesis displaying the precursor molar ratio for BCFZ 1-442 (Gl=glycine, NO₃⁻=extra nitrate (NH₄NO₃), ΣMn⁺=cations)

	Gl: NO ₃ ⁻ :ΣMn ⁺	pH	Auto-ignition	Observation
1	1 : 0 : 1	no pH adjusting	Moderate	Precipitation ^a , impurity phases ^b
2	2 : 0 : 1	no pH adjusting	Good	Over reaction ^a , impurity phases ^b
3	1 : 0 : 1	pH 4	Good	Precipitation ^a , impurity phases ^b
4	1 : 10: 1	no pH adjusting	Good	Clear solution ^a , impurity phases ^b
5	2 : 10: 1	no pH adjusting	Good	Clear solution ^a , over reaction ^a , impurity phases ^b
6	1 : 10: 1	pH 3	Excellent	Clear solution ^a , single phase ^b
7	1 : 10: 1	pH 4	Excellent	Clear solution ^a , single phase ^b
8	1 : 10: 1	pH 6	Good	Precipitation ^a , impurity phase ^b

^a During the thermal evaporation^b After calcination of ash

$$J_{O_2} [\text{ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2] = \frac{F_{\text{permeation}} [\text{ml}/\text{min}] y_{O_2} [\text{vol}\%]}{A [\text{cm}^2]} \quad (1)$$

$F_{\text{permeation}}$ 은 전체 투과된 유체의 유속이며 y_{O_2} 와 A 는 각각 투과한 산소의 양과 멤브레인의 단면적 값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BCFZ 분말의 합성

GNP법을 이용하여 분말을 합성할 경우 전체 반응에서 NO₃⁻이온의 비율에 따라서 자발착화 반응이 다르게 나타난다. 또한 GNP 반응에서 NO₃⁻이온과 연료의 양에 따라서 질소와 이산화탄소의 발생량이 변화하며 반응이 완전히 일어나야만 산화물을 제외한 다른 물질은 모두 기체 상태로 제거된다⁵⁾.

고상반응법과 citrate-EDTA법으로 합성한 BCFZ의 경우 일부 2차상이 발견되는 것을 알 수 있었다^{6,7)}. 본 연구에서는 글리신과 금속 양이온 NO₃⁻이온의 비율을 조절하여 GNP법을 이용하여 BCFZ 분말을 합성하였다. 일반적으로 알려진 GNP법에 의해서 글리신과 금속양이온의 비율을 1:1로 하여 용액을 제조할 경우 금속산화물이 완전히 용해되지 않고 침전물

이 발생하여 자발착화 반응이 일어나더라도 매우 균일하게 전구체 ash를 생성하였다. 단일상의 BCFZ 분말을 얻기 위해서는 금속 질화물이 완전히 용해하여 침전물과 부유물이 생기지 않는 용액을 만들어야 한다.

따라서 본 연구에서는 Table 2와 같이 글리신, 금속 양이온, NO₃⁻이온의 양을 조절하여 단일상의 BCFZ를 얻을 수 있는 비율과 pH를 확인하였다. NO₃⁻이온을 추가적으로 공급하기 위하여 NH₄NO₃를 첨가할 경우 금속 질화물이 완전히 용해되어 침전물이 생성되지 않으며 자발 착화 반응도 매우 균일하게 일어난다. pH를 조절하지 않은 전구체 용액은 pH 2보다 낮은 값을 나타내며 pH를 2,3,4로 조절함에 따라 이차상이 줄어들음을 확인 할 수 있다. 따라서 BCFZ를 단일상으로 얻기 위해서 추가적으로 NO₃⁻이온의 첨가가 필요하며 pH는 3~4 범위로 조절해야 함을 알 수 있었다.

글리신, 금속양이온, NO₃⁻이온의 몰 비율이 1:10:1, pH 3으로 고정하여 Zr도핑에 따른 BCFZ를 합성하였다. Fig. 1은 BCFZ의 Zr 치환량에 따른 결정상을 나타낸 XRD 결과이다. Zr을 전혀 치환하지 않은 BCFZ 1-460의 경우 BaFeO_{3-δ}의 이차상이 나타났으며, BCFZ 1-424에서는 BaZrO_{3-δ}이 생성되어 단일상의 페롭스카이트를 얻을 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 단일상의 페롭스카이트로

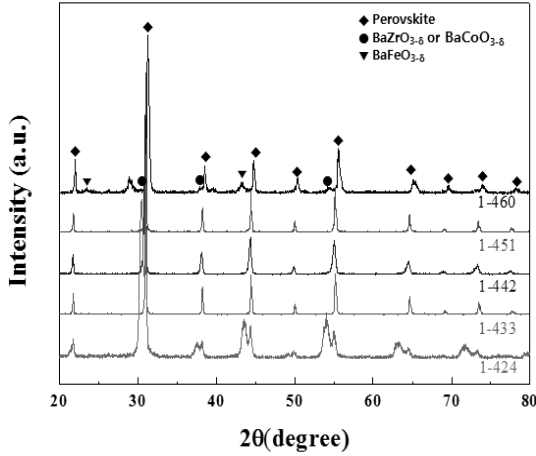


Fig. 1 XRD-patterns of $BaCo_{1-x}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ (BCFZ)

합성이 된 BCFZ 1-451, 1-442, 1-433을 이용하여 상 대밀도 95%이상의 소결체를 제조하여 Zr의 첨가량에 따른 페로브스카이트의 산소투과특성, 메탄전환효율, 수소생산능력을 평가하였다.

3.2 BCFZ 멤브레인의 산소투과 특성

Fig. 2와 Fig. 3에 BCFZ 조성별 산소투과도를 나타내었다. [Air || Ar] 분위기 하에서 산소 투과도를 측정하였을 때 BCFZ 1-451와 1-433는 950°C에서 약 $0.52\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 로 비슷한 값을 나타내었으며 BCFZ 1-442는 $0.42\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 로 나타났다. BCFZ 모든 조성에서 [Air || 10% CH_4/Ar]의 분위기에서 [Air || Ar]의 산소투과도보다 높은 값을 나타내었다. BCFZ 1-451는 950°C에서 $1\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 에 가까운 산소투과도 값을 보였다.

Zr의 도핑은 페로브스카이트 재료의 기계적 강도와 환원안정성이 증가되지만 Zr^{4+} 이온 Co^{3+} 이온과 Fe^{3+} 이온에 비하여 크기가 크기 때문에 B site에 치환하였을 경우 격자 팽창이 일어나게 된다⁸⁾. 기존의 고상 반응법과 Citrate-EDTA법으로 제조한 BCFZ는 Zr의 첨가에 따른 페로브스카이트 구조의 격자 팽창에 의해 2차상이 증가함에 따라 산소투과도가 감소하는 경향을 보인다^{7,8)}. 하지만 MGNP법을 이용하여 합성한

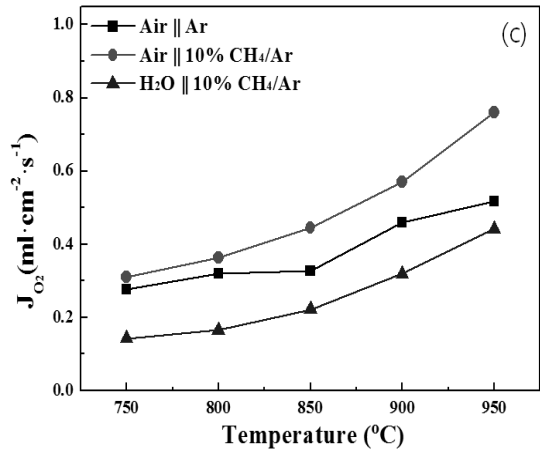
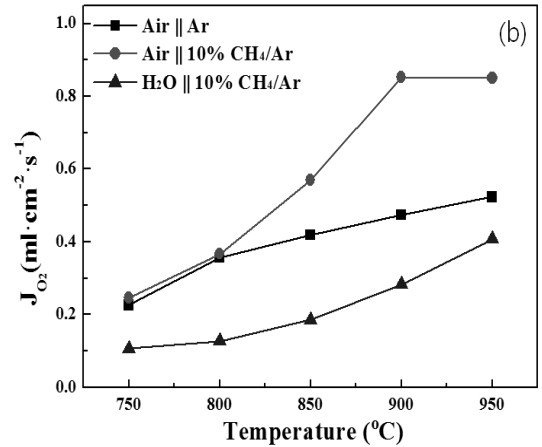
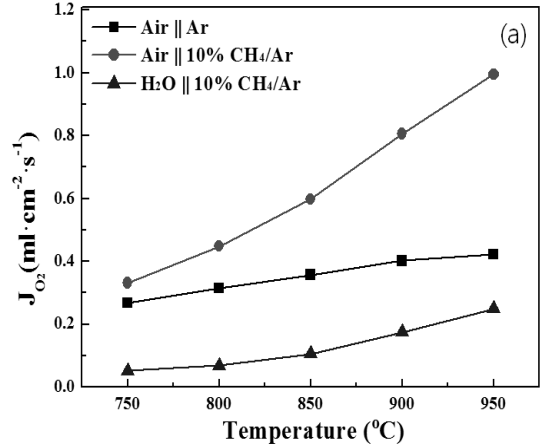


Fig. 2 Oxygen permeation of BCFZ (thickness : 1mm) (a) BCFZ 1-451 (b) BCFZ 1-442 (c) BCFZ 1-433

단일상의 BCFZ의 경우 산소투과도는 크게 변하지 않았다.

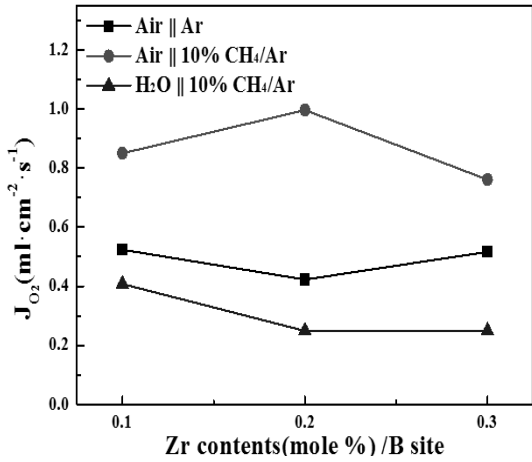


Fig. 3 Oxygen permeation related Zr contents

3.3 BCFZ 멤브레인의 메탄전환 효율

메탄 전환 효율과 수소 선택도는 아래의 식 (2)과 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$CH_4 \text{ Conversion rate}(\%) = \frac{[CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

$$H_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + [H_2O]} \times 100 \quad (3)$$

멤브레인의 산소투과도는 멤브레인의 표면에서의 산소의 흡착 및 전하전달 반응 속도에 따라 매우 민감하게 변화하는 것으로 알려져 있다. 따라서 표면반응을 촉진하기 위한 촉매를 필요로 하는데 본 연구에서는 치밀한 멤브레인 표면에 같은 재료를 이용하여 다공성의 BCFZ를 코팅함으로써 촉매층을 형성하였다.

Fig. 4에서 BCFZ 1-451, 1-442, 1-433에서 [Air || 10% CH₄/Ar]의 분위기하에서 온도가 증가함에 따라 메탄전환효율과 수소선택성이 증가하는 경향을 보였으나 수증기 분해 반응 분위기인 [H₂O/Ar || 10% CH₄/Ar]의 경우에는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을

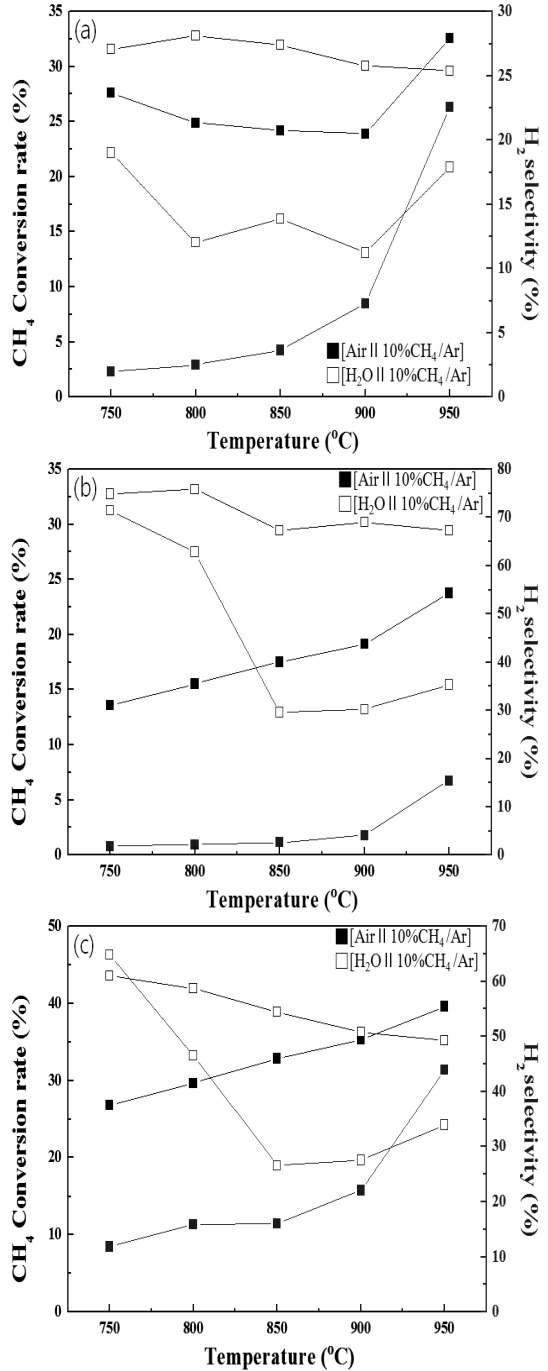


Fig. 4 Methane reforming rate and selectivity of BCFZ, (a) BCFZ 1-451 (b) BCFZ 1-442 (c) BCFZ 1-433

나타내었다. 하지만 메탄 전환효율과 수소선택성은 모두 [H₂O/Ar || 10% CH₄/Ar] 분위기에서 더 높은 값

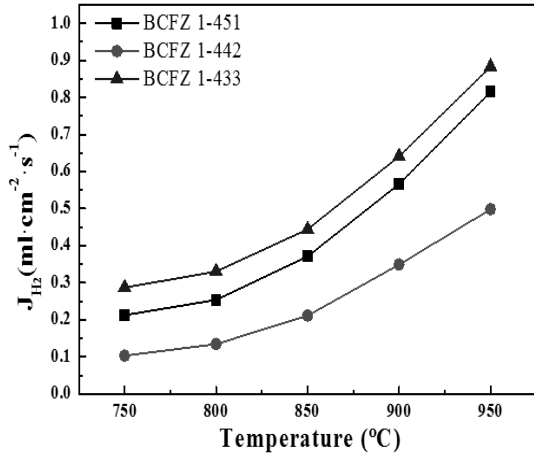


Fig. 5 Hydrogen production of BCFZ [50% $H_2O/Ar \parallel CH_4/Ar$]

을 나타내었다.

메탄 전환효율이 높다는 것은 미반응 산소의 양은 적고 메탄이 고온에서 수소로 변환되어 나오기 때문에 메탄의 부분산화반응에 의해서 생성되는 수소의 양도 증가되었음을 의미한다.

3.4 BCFZ 멤브레인의 고온수증기 분해

수증기의 양이 50 vol%인 Ar을 $100ml \cdot min^{-1}$ 으로 흘렸을 때 투과한 산소의 양을 이용하여 고온 수증기 분해 반응에 의해 발생한 수소의 양을 계산 하여 Fig. 5에 나타내었다. BCFZ 1-433의 경우 $950^{\circ}C$ 에서 약 $0.9ml \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 로 가장 높은 수소생산성을 나타내었으며, BCFZ 1-451과 1-442 경우 0.81, $0.5ml \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 로 측정되었다. Zr 도핑량이 증가함에 따라 수소생산성은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 10% CH_4/Ar 의 환원 분위기 하에서 24시간 노출 후 다시 산소 투과도를 측정하여도 산소투과도의 양은 변화가 없음을 확인하였다. 따라서 Zr이 첨가됨에 따라 페로프스카이트 구조가 환원분위기에서도 안정함을 알 수 있었다^{6,8)}.

4. 결 론

Modified glycine nitrate process(MGNP)를 이용하

여 $BaCo_{1-x}Fe_xZr_yO_{3-\delta}$ (BCFZ) 멤브레인을 제조하여 산소투과특성, 메탄전환효율, 수증기 분해 거동을 평가하였다.

- 1) MGNP법을 이용하여 이차상이 없는 단일상의 페로프스카이트 BCFZ를 합성할 수 있었다.
- 2) 고온에서 BCFZ 1-451은 $1ml \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 에 가까운 산소투과도를 보였으며, 50%의 수증기 분위기에서 BCFZ 1-433의 경우 $950^{\circ}C$ 에서 약 $0.9ml \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 의 수소 생산성을 나타내었다.
- 3) Zr의 도핑량이 증가함에 따라 산소투과도는 거의 변하지 않지만 수소생산성은 다소 증가한다. 또한 Zr의 도핑은 환원분위기에서 상 안정성을 향상시키는 경향이 있으므로 BCFZ 1-433의 경우 수증기 분해 재료로서 적합함을 확인 할 수 있다.

후 기

본 연구는 “원자력연구기반확충사업(2010-0029861)”의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 최미화, 최진혁, 이태희, 유영성, 고재화, “Lab-scale 고온전기분해 수소생산시스템의 장기운전 성능평가”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 22, No. 5, 2011, pp. 641-648
2. P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek, D. M. Taylor, “Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production”, Solid State Ionics 134, 2000, pp. 21-33.
3. T. Ishihara, Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nishiguchi, Y. Takita, “Fe doped $LaGaO_3$ perovskite oxide as an oxygen separating membrane for CH_4 partial oxidation”, Solid State Ionics, 152, 2002, pp. 709-714.
4. S. Hashimoto, Y. Liu, M. Mori, Y. Funahashi, Y. Fujishiro, “Study of steam electrolysis using a

- microtubular ceramic reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No 3, 2009, pp. 1159-1165.
5. Blennow, P., Hansen, K.K., Wallenberg, L.R., Mogensen, M., “Synthesis of Nb-doped SrTiO₃ by a modified glycine-nitrate process”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 13-15, pp. 3609-3612.
 6. Konstantin E., Oliver C., Armin F., “In-situ X-ray diffraction study of carbonate formation and decomposition in perovskite-type BCFZ”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 184, No 5, 2011, pp. 1085-1089
 7. Jianhua Tong, Weishen Yang, Baichun Zhu, Rui Cai, “Investigation of ideal zirconium-doped perovskite-type ceramic membrane materials for oxygen separation”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 203, No. 1-2, 2002, pp. 175-189.
 8. Li Yang, Xuehong Gu, Liang Tan, Lixiong Zhang, Chongqing Wang, Nanping Xu, “Role of ZrO₂ addition on oxygen transport and stability of ZrO₂-promoted SrCo_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-δ}”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 32, No. 1-3, 2003, pp. 301-306.