

## Ni 기반 촉매를 이용한 HI 분해 반응 특성

김지혜<sup>1,2</sup> · 박주식<sup>1</sup> · 김창희<sup>1</sup> · 강경수<sup>1</sup> · 정성욱<sup>1</sup> · 조원철<sup>1</sup> · 김영호<sup>2</sup> · 배기광<sup>†</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>충남대학교 바이오응용화학과

### Characteristics of Hydrogen Iodide Decomposition using Alumina-Supported Ni Based Catalyst

JI HYE KIM<sup>1,2</sup>, CHU SIK PARK<sup>1</sup>, CHANG HEE KIM<sup>1</sup>, KYOUNG SOO KANG<sup>1</sup>, SEONG UK JEONG<sup>1</sup>,  
WON CHUL CHO<sup>1</sup>, YOUNG HO KIM<sup>2</sup>, KI KWANG BAE<sup>†</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>2</sup>Department of Applied Chemical and Biological Engineering, Chung-nam university, Gung-dong,  
Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

**Abstract** >> HI decomposition reaction requires a catalyst for the efficient production of hydrogen as a key reaction for hydrogen production in sulfur-iodine thermochemical water-splitting (SI) cycle. As a catalyst used in the reaction, the performance of platinum catalyst is excellent. While, the platinum catalyst is not economical. Therefore, studies of a nickel catalyst that could replace platinum have been carried out. In this study, the characteristics of the catalytic HI decomposition on the amount of loaded nickel (Ni = 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 wt%) were investigated. As the supported Ni amount increased up to 3 wt%, HI decomposition was found to increase in linear proportion. However, the conversion of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst loaded above 3 wt% was not linear. It was thought that the different HI decomposition characteristics was caused in the size and metal dispersion of Ni particles of catalyst. The physical property of catalyst before and after HI decomposition reaction was characterized by BET, chemisorption, XRD and SEM analysis.

**Key words** : S-I process(황-요오드 공정), HI decomposition(HI 분해반응), Nickel catalyst(니켈계 촉매), Alumina(알루미나)

### 1. 서 론

산업화가 가속화 되어가면서 에너지의 수요가 급격하게 증가하고 있는데 화석에너지는 자원이 제한되어 점차 고갈되고 있으며, 심각한 환경오염을 초래하여 이를 대신할 에너지 중 하나로 청정에너지인

수소에너지의 필요성이 대두되고 있다<sup>1)</sup>. 수소를 얻기 위한 방법 중 하나로 열화학적 수소 제조 기술은 자연에너지의 태양열과 원자력에서 생성되는 열에너지인 1차 에너지를 이용하여 수소를 대량 생산할 수 있는 기술이다<sup>2)</sup>. 특히 친환경적이며 안전성이 검증된 원자력 발전의 고온가스로(High Temperature Gas-cooled Reator:HTGR)와 연계하여 냉각제인 He 가스의 약 1273K의 열을 이용한 황-요오드(SI: Sulfur-Iodine) 열화학 수소 제조 공정이 주목받고 있다<sup>3,4)</sup>.

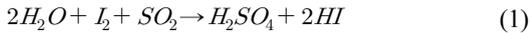
<sup>†</sup>Corresponding author : kkbac@kier.re.kr

Received: 2015.11.30 in revised form: 2015.12.24 Accepted: 2015.12.30

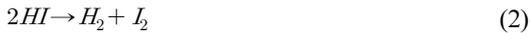
Copyright © 2015 KHNES

1970년대 미국의 GA사로부터 열화학적 수소 제조방법인 SI공정의 연구가 시작되었는데, SI공정은 물로부터 수소를 생산하는 지속 가능한 유망한 공정 중 하나이다<sup>9)</sup>. SI 열화학 수소생산 공정은 크게 아래의 분젠(Bunsen)반응, 요오드화수소(Hydrogen iodide) 분해반응, 황산(Sulphuric acid)분해반응의 세 단계로 구성된다.

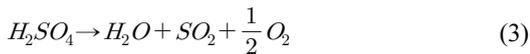
분젠(Bunsen)반응



요오드화수소(Hydrogen iodide) 분해반응



황산(Sulphuric acid)분해반응



여기서, 요오드화수소(HI; Hydrogen iodide) 분해 반응은 분젠반응으로부터 생성되어 공급되는 액상의 HIx상으로부터 HI만을 농축하여 기상의 HI를 생성하는 공정과 이를 분해하는 공정으로 구성되어있다. HI 분해 공정은 수소를 생성하는 공정으로 SI공정 중 수소를 생산하기 위한 주요반응이다.

HI 분해 반응은 재료적 관점과 열효율 측면에서 723K 이하의 분해 온도가 요구된다. 이 온도범위에서 평형전환율은 약 21%이며, 낮은 분해 반응 속도를 갖고 있다. 그렇기 때문에 이를 증가시키기 위해서 촉매의 사용이 요구된다. 낮은 온도에서 반응속도를 높이기 위한 촉매의 사용은 1970년대와 1980년대 초기에 Iida<sup>6)</sup>에 의해 백금계 촉매를 사용한 연구가 시작되었고, 이후 촉매를 제조하기 위해 다양한 지지체들을 사용한 연구가 수행되었다. Sindo 등<sup>7)</sup>과 Wang 등<sup>8)</sup>은 알루미나를 지지체로 사용한 백금 촉매에 대

하여 연구하였고, Wang 등<sup>9)</sup>은 AC, CMS, CNT, graphite를 지지체로 이용하여 백금을 담지한 촉매를 제조하여 HI 분해 반응 특성과 HI 분해 반응 후 촉매의 특성을 비교하였다. Ko 등<sup>10)</sup>은 SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>에 각각 백금을 담지한 촉매를 제조하였다. 선행 연구에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체를 사용할 경우, 백금 분산도와 HI 전환율이 가장 높다고 보고하였다. 최근 백금보다 경제적인 촉매를 이용하고자 Favuzza 등<sup>11)</sup>과 Zhang 등<sup>12)</sup>은 비백금계인 Ni를 이용한 HI 분해반응 촉매 연구를 수행하였다. Ni 촉매는 백금에 비하여 HI 분해 반응 전환율이 좋지 못하고 시간이 지남에 따라 촉매의 비활성화가 일어난다고 보고하였다. Favuzza 등<sup>11)</sup>의 연구에서는 Ni이 500°C의 HI 분해 반응에서 HI와 I<sub>2</sub>가 만나 NiI<sub>2</sub>의 생성되어 비활성화가 발생하였으며, 생성된 NiI<sub>2</sub>는 650°C 이상의 온도에서 분해되어 Ni이 다시 촉매작용을 할 수 있다고 보고하였다. Kim 등<sup>13)</sup>과 Li 등<sup>14,15)</sup>는 낮은 함량의 백금계 촉매를 개발하고자 비백금계인 Ni을 이용한 이원금속 촉매 연구를 하였으며 단일 금속을 이용하였을 때보다 높은 전환율과 낮은 비활성화를 갖는다고 보고하였다.

선행 연구에 의하여 백금을 대체 할 수 있는 비귀 금속계인 Ni은 HI 분해 촉매로서의 가능성을 확인할 수 있었다. 이번 연구는 Ni을 상용 촉매로 이용하기 위해서 담지량에 따른 HI 분해 반응 특성을 관찰하였다. 특히, Ni의 특성으로 인한 요오드화 반응이 담지량의 변화에 따라 HI 분해 특성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 이를 확인하기 위하여 Ni은 0.1~10 wt%까지 담지하였다. 촉매의 물리적 특성을 살펴보기 위하여 BET, Chemisorption, XRD, SEM 등의 분석방법을 이용하였다. 각 촉매들의 HI 분해 반응 전 후의 특성을 분석하였고, 분석 결과를 통해서 HI 분해 반응에 유리한 니켈 촉매를 분별하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매 제조

HI 분해 반응을 위한 촉매로 상용 알루미늄(Alfa-Aesar, 99 %)에 Ni의 담지량이 각 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 그리고 10 wt%가 되도록 Ni 전구체의 양을 정량하여 제조하였다. 촉매 제조에 사용된 니켈 전구체로는 Nickel(II) nitrate hexahydrate(Aldrich)를 사용하였다. 지지체로 사용된 펠렛 형태의 알루미늄은 분쇄와 체분리를 통해 입자크기 300~400  $\mu\text{m}$  (45~50 mesh)로 선별한 후 불순물 제거를 위하여 700°C에서 10시간동안 Air 분위기로 열처리 하였다. 지지체에 담지할 Ni 전구체의 양을 정량하여 탈이온수(deionized water) 400 g에 넣어 1시간동안 초음파처리를 하여 분산시켰다. 이 용액을 회전진공증발기(R-210, BUCHI)의 내부 압력을 0.09 Mpa, 회전속도를 20 rpm으로 유지하여 약 5시간에 걸쳐 용액을 증발시킨 후, 플라스크를 분리하여 100°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 그 후 H<sub>2</sub> gas (5 vol%, H<sub>2</sub>/Ar)를 주입하여 973 K에서 6시간 환원시켰으며 승온 속도는 5°C/min이다.

### 2.2 HI 분해 반응 실험

전체적인 HI 분해 반응 공정 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. HI 분해 반응기의 형태는 내경이 9 mm이고 길이가 200 mm인 석영 고정층 반응기(fixed bed reactor)를 사용하였다. 실험에 사용된 촉매는 0.4 g으로 약 10 mm를 쌓았으며, 유리솜을 이용하여 촉매층을 고정하였다. 촉매 층 상부에 열전대(thermocouple)를 장착하여 반응기 내부의 온도를 측정하였다. 반응 온도는 heating jacket을 이용하여 450°C로 유지하였다. 요오드화수소산용액(Hydriodic acid, 56 wt%, Kanto)은 정량펌프(Cole-Parmer, Masterflex L/S)를 통해 0.2 ml/min의 유속으로 공급되었다. Oil circulator를 사용하여 증발기를 160°C로 유지하였고, 운반기체로는 Ar (99.999%)을

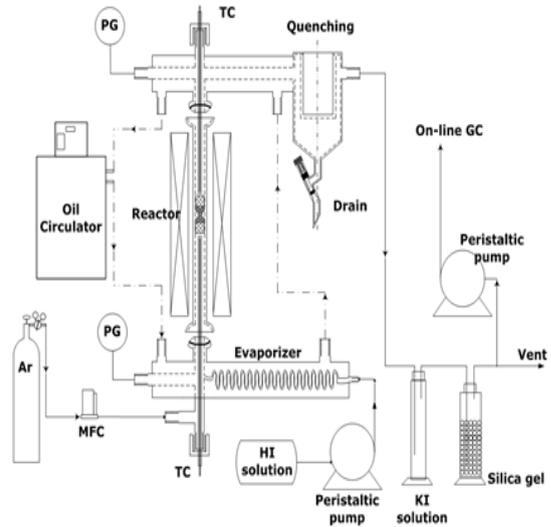


Fig. 1 Schematic diagram for catalytic HI decomposition apparatus

사용하였으며, 50 mL/min의 유속으로 기화된 요오드화수소를 반응기에 혼입시켰다. 반응 후 생성된 기체는 먼저 -5°C로 유지된 응축기 거친 후, 미반응 물질과 수분을 제거하기 위한 요오드화칼륨용액(potassium iodide aqueous solution, 2 M)과 Silica gel을 통과하여 순수한 H<sub>2</sub>로 분리되었다.

### 2.3 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 특성과 HI 분해 반응 후 촉매의 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 분석을 실시하였다. 비표면적과 세공 크기를 측정하기 위해 질소 흡탈착법을 이용한 BET 비표면적 분석(BeL社, BEL-sorpmini)을 수행하였다. 니켈의 분산도는 일산화탄소(10% CO/He)와 수소(10 % H<sub>2</sub>/Ar)가스를 이용한 기체 화학흡착(BEL社, BEL-cat) 방법을 통하여 측정되었다. 담지된 니켈의 결정상 및 결정 크기를 비교하기 위해 X선 회절분석(X-ray diffraction, DMAX-2500, Rigaku)을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과로부터 얻어진 peak의 반치폭을 구해 Sherrer 식으로부터 금속 입자 결정크기를 결정하였다. 또한 HI 분해 반응 전과 후의

촉매 표면 입자 변화를 관찰 하기 위해 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, S-4700, Hitachi)을 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 HI 분해 반응 특성

##### 3.1.1 Ni 기반 촉매의 최적 담지량

HI 분해 반응 전환율은 생성된 수소의 양으로부터 계산되었다. 이때 HI 공급량은 시약의 중량비, 비중 그리고 유량 값을 반영하여 1.48 mmol/min으로 산출되었다. 수소의 양은 GC를 이용하여 측정되었고, HI 분해 전환율은 Ar 추적자법(Ar tracer method)을 통하여 산출하였다.

Favuzza<sup>11)</sup>의 연구 결과에서는 초기 전환율이 평형 전환율에 도달하였기 때문에 반응 초기 변화를 관찰할 수 없었다. 그렇기 때문에 본 연구에서는 초기 전환율을 변화를 보기 위하여 평형 전환율보다 낮게 유지하여 담지량에 따른 비교가 가능한 영역을 설정하였다.

450°C 온도에서 Ni 담지량에 따른 HI 분해 반응 전환율 결과는 Fig. 2에 나타났다. 담지량에 따른 전환율 결과에서 0.1에서 1 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Ni의 담지량을 높여줄수록 전환율이 증가하는 것으로 나타났다. 반면, 3에서 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매들은 Ni의 담지량을 증가시켰음에도 불구하고 HI 분해 전환율의 차이가 크게 나타나지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 5와 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 3 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 다르게 초기 전환율이 상대적으로 높은, 약 13%의 HI 분해 전환율을 나타냈으며, 최고 전환율에 도달한 이후 약 11%로 급격히 감소하는 결과를 보여주었다. 반면, 3 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 전환율이 약 11%로 전환율의 저하가 크게 나타나지 않았다.

5와 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 나타나는 초기 최

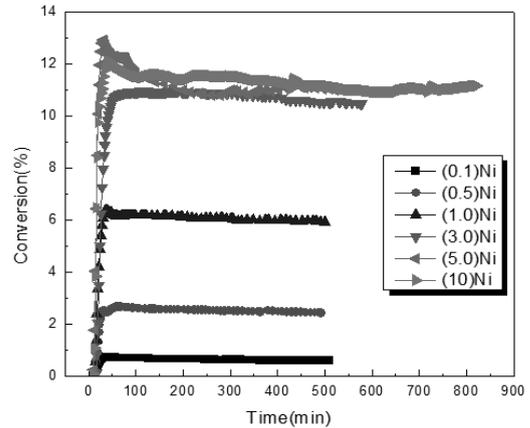


Fig. 2 The effects of the amount of Ni loading on conversion (%) of HI decomposition reaction; HI flow rate = 0.2 mL/min

고 전환율은 반응 할 수 있는 Ni이 충분하다고 가정 하였을 때 르샤틀리에의 원리의 평형 이동에 의하여 높은 전환율을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 초기의 급격한 전환율 감소 현상은 Favuzza<sup>11)</sup> 등의 연구 결과와 유사하다. 그러나 반응 시간이 증가할수록 전환율이 지속적으로 감소하는 Favuzza<sup>11)</sup>의 연구결과와는 달리 일정 반응 시간 이후에는 전환율 저하가 둔화되었다. 이러한 결과의 원인으로서는 요오드화 되지 않은 Ni이 존재하여 계속해서 촉매 역할을 하였거나 반응 후 생성된 NiI<sub>2</sub>가 Ni만큼의 활성은 아니어도 HI 분해 반응 촉매의 역할을 했을 것이라 예상된다.

##### 3.1.2 HI 유량 변화에 따른 HI 분해 반응 특성

Fig. 2에서 3, 5 그리고 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 사용된 HI 분해 전환율은 반응이 시작되고 약 100분 후부터 약 11%로 유사해지는 것을 확인하였다. 5와 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 더 많은 Ni을 담지 하였음에도 불구하고 3 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유사한 반응 전환율이 나타났다. 그 이유는 공간속도 1.88×10<sup>4</sup>/hr의 실험 조건에서 3 wt% 이상 담지량을 갖는 촉매를 사용하는 경우 HI 분해 반응 평형에 도달하는 것이라 사료되었고 평형에 대한 여부를 실험조건을 다르게 하

여 검토해 볼 필요가 있었다. 공간속도의 변화를 주기 위해서 공급되는 HI 유량을 2배로 증가시켰다. 공간속도  $3.76 \times 10^4$ /hr의 조건에서 HI 분해 반응을 수행한 결과를 전환율로 환산하여 Fig. 3에 나타냈다. 이때 전환율의 감소는 HI 유량에 따른 공간속도에 차이가 발생했기 때문인 것으로 보여진다. 즉, 반응기 내 체류시간이 감소되어 HI가 촉매층에서 충분히 반응하지 못하여 전환율이 감소된 것이라 판단된다.

Fig. 2에 나타난 3 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 HI 분해 반응 전환율이 약 11%였지만 공간속도를 2배로 증가시켰을 때 전환율(Fig. 3)은 예상한 것과 같이 반응 시간에 비례하여 약 6%로 감소하였다. 5 및 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 HI 분해 반응 전환율도 공간속도가 증가한 조건에서 약 7과 9%로 감소하는 것으로 나타났다. 3 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 같이 공간속도 변화에 대한 전환율의 차이가 비례하여 감소하지 않았지만 담지량에 따른 전환율의 차이가 발생한 것은 확인 할 수 있었다. 5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 초기 전환율은 3 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 높게 나타났지만, 약 70분 이 후부터 전환율의 큰 차이가 나타나지 않았다. 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 전체적인 HI 분해 반응 전환율이 3과 5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 높은 전환율이 유지되는 것을 확인하였다.

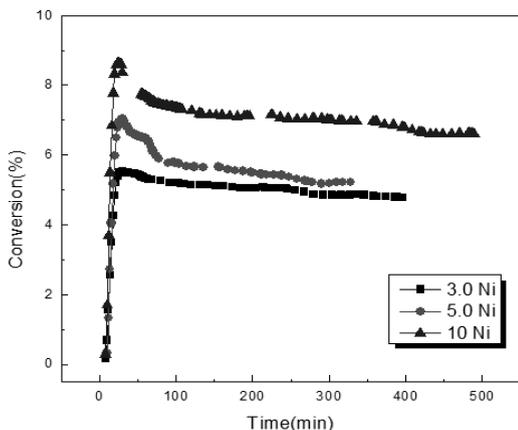


Fig. 3 The effects of the amount of Ni loading on conversion (%) of HI decomposition reaction; HI flow rate = 0.4 mL/min

위 결과를 통해 공간속도  $1.88 \times 10^4$ /hr 조건에서 3 wt% 이상 담지된 촉매에서는 반응이 평형에 도달한 것으로 판단 할 수 있었다. 또한 Ni 담지량이 증가함에 따라 HI 분해 전환율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 Ni 담지량에 따른 HI 분해 전환율은 3 wt%을 기준으로 했을 때 5와 10 wt%의 전환율은 약 1.5와 3배까지 비례적으로 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 원인이 촉매 구조적인 차이 때문이라고 사료되며 촉매 특성 분석이 필요하다고 판단하였다.

### 3.2 촉매의 특성분석

앞선 실험에서 Ni 담지량을 증가시켰음에도 불구하고 담지량에 비례하는 HI 분해 전환율의 결과가 나오지 않은 원인을 찾고자 chemisorption, BET, XRD, SEM 등의 분석을 수행하였다. BET와 chemisorption을 통해 Ni 담지량에 따른 촉매 표면 특성 분석을 수행하였고, 그 결과를 Table 1에 나타냈다.

지지체의 비표면적과 Ni을 담지한 후 촉매의 비표면적을 측정하였을 때 Ni 담지량이 증가면서 비표면적은 218~161 m<sup>2</sup>/g으로 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 위와 같은 형상은 Ni 입자가 알루미늄이나 지지체의 기공을 덮음으로써 발생하는 것으로 판단된다.

촉매 표면의 Ni 분산도를 확인하기 위해 CO-chemisorption (BEL, BEL-cat)을 이용하였다. CO-chemi-

Table 1 Surface characteristics of each Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Sample	BET (m <sup>2</sup> /g)	chemisorption	
		CO	H <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218	-	-
0.1 wt%Ni	193	-	-
0.5 wt%Ni	191	0.272	-
1.0 wt%Ni	187	0.187	-
3.0 wt%Ni	183	0.741	-
5.0 wt%Ni	176	2.349	1.815
10 wt%Ni	161	3.207	1.624

sorption의 전처리에는  $O_2$  (99.999%)와  $H_2$  (99.999%)를 사용하여  $400^\circ C$ 에서 수행되었다. Reference gas로 He (99.999%), Sample gas로 10% CO/He을 사용하였다. 0.1 wt% 이하에서는 화학 흡착에 의한 CO 변화량을 측정할 수 없었다. 그러나 1 wt% 이상 담지된 Ni/ $Al_2O_3$  촉매는 담지된 Ni 양이 많아질수록 금속 분산도가 증가하는 결과를 보여주었다.

일반적으로 활성 금속이 담지된 촉매의 경우에 담지량이 증가함에 따라 금속 입자의 응집, 문침현상에 의해서 금속 분산도가 감소한 것으로 나타난다<sup>16,17)</sup>. 일반적인 현상과는 다르게, 본 실험 결과에서는 Ni의 담지량이 증가할수록 금속 분산도 값이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 Ni 입자와 CO 화학흡착에는 여러 가지 요인들이 작용되는 것으로 사료되며 Ni 분산도 측정에 CO 흡착 방법을 사용하는 것이 적합하지 판단해 볼 필요가 있었다. Bartholomew 등<sup>18)</sup>은 금속 Ni의 가스 화학 흡착 연구 결과에서 CO 가스를 이용한 화학흡착은 금속의 담지량과 입자 크기의 영향을 받는다고 보고하였다. 그에 반하여  $H_2$  가스를 이용한 화학흡착의 경우에는 촉매 표면의 Ni 원자 한 개에 H 원자 한 개가 흡착된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 담지량에 따라 제조된 Ni 촉매의 경우 CO-화학흡착이 아닌  $H_2$ -화학흡착이 적

합하다고 판단하여  $H_2$ -화학흡착을 하여 분산도 측정을 수행하였다.

5와 10 wt%에서는 Ni의 분산도가 1.815에서 1.624%로 측정되었고 담지량이 증가함에 따라 분산도가 감소되는 일반적인 현상이 나타났다. CO-화학흡착 결과와 상반되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 3 wt% 이하에서는  $H_2$ -화학흡착에 의한 분산도가 검출되지 않았다. 3 wt% 이하에서는 측정되지 않은 이유는 분석 장비의 검출한계로 인한 것으로 판단된다.

이번 연구에서 제조된 Ni/ $Al_2O_3$  촉매들의 결정 구조를 확인하고, 촉매 제조 시  $H_2$  분위기 열처리 과정에서 촉매가 균일하게 환원되었는지 여부와 HI 분해 반응 시 변화를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. 반응 전과 후의 촉매를 이용하여 XRD 분석 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 반응 전 XRD 결과를 통하여 제조된 촉매는 표면 위에 금속의 Ni 형태로 존재하는 것을 확인하였고, NiO peak가 없는 것을 통해 환원이 균일하게 이뤄진 것을 알 수 있었다. HI 분해 반응 실험에서 NiO의 영향이 없다는 것을 XRD 결과를 통하여 보여주었다. Ni 촉매를 이용하여 HI 분해 반응을 수행하였을 때, 5와 10wt% Ni/ $Al_2O_3$  촉매의 초기 전환율이 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 촉매 표면에 Ni이 넓게

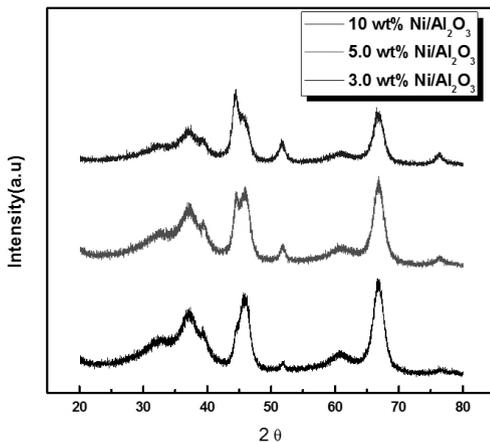


Fig. 4 XRD pattern each catalyst before HI decomposition reaction

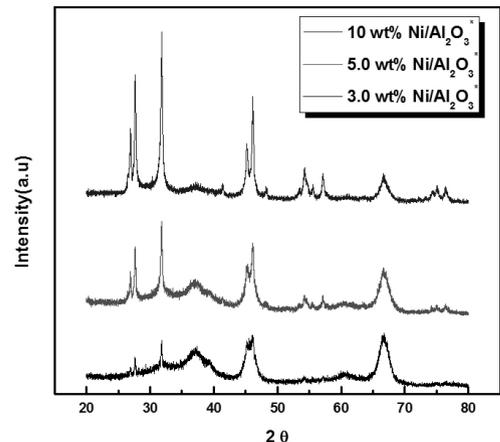


Fig. 5 XRD pattern each catalyst after HI decomposition reaction

분산되지 못하고, Grain size가 크게 형성 됐을 것으로 예상하였다.

금속 Ni의 입자크기를 측정하기 위해서 XRD peak에서 Ni의 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 측정하고 Scherrer 식을 이용하여 계산하였다. Ni의 primary peak ( $2\theta = 44.5^\circ$ )를 이용하여 계산하고자 하였으나  $Al_2O_3$ 의 peak와 중첩되어 정확한 계산이 어려워 secondary peak ( $2\theta = 51.8^\circ$ )를 이용하여 결정크기를 계산하였다. 3, 5 그리고 10 wt% Ni/ $Al_2O_3$  촉매의 Ni 입자 크기는 각각 7.30, 10.0 그리고 10.9 nm로 계산되었다.

5와 10 wt% 촉매가 3 wt% 촉매를 기준으로 동일한 분산이 이루어졌다고 가정한다면 Ni 결정크기는 7.3 nm로 동일하게 나타났을 것이다. 위의 XRD로부터 산출된 결과는 담지량이 증가함에 따라 Ni 입자 크기가 증가하는 것으로 나타났으며 Ni의 분산도가 나빠진 것을 보여준다. 따라서 이러한 결과는  $H_2$  화학흡착 결과와 일치하는 것을 보여준다.

5와 10 wt% 촉매가 3 wt% 촉매와 동일한 Ni의 입자 수를 갖는다고 가정하였을 때, Ni의 담지량이 증가 할수록 입자의 크기는 8.66과 10.3 nm로 계산된다. XRD peak를 이용한 결과값과 비교해 보았을 때

10 wt% Ni/ $Al_2O_3$ 의 Ni 입자 크기는 가정에 의해서 계산된 입자 크기와 유사하게 성장하였지만, 그에 반하여 5 wt% Ni/ $Al_2O_3$ 의 경우에는 가정한 값보다 훨씬 큰 입자크기로 성장된 것을 관찰하였다. 이러한 결과를 통해 이번 실험에서 10 wt% Ni/ $Al_2O_3$ 의 분산도도 좋지 않지만 5 wt% Ni/ $Al_2O_3$ 의 분산도도 좋지 않은 것으로 예상된다.

Favuzza<sup>11)</sup> 등은 Ni 촉매를 이용한 HI 분해 반응에서 촉매의 비활성화를 일으키는  $NiI_2$ 가 형성된다고 보고하였다. Fig. 5의 HI 분해 반응 후 XRD 결과에 따르면, 모든 촉매에서 Ni peak가 관찰되지 않았으며  $NiI_2$ 의 peak를 관찰할 수 있었다. Ni peak ( $2\theta = 44.5, 51.8, 76.3^\circ$ )와  $NiI_2$  peak ( $2\theta = 31.8, 27.6, 26.9^\circ$ )는  $2\theta$  값이 중첩되지 않으며 Fig. 5에서 Ni peak를 관찰할 수 없었기 때문에 반응 전 촉매 표면의 Ni 입자는 모두  $NiI_2$ 를 형성한 것으로 사료된다.

Ni 담지량이 3, 5, 10 wt%로 증가함에 따라  $NiI_2$  peak의 강도가 증가하는 것으로 나타났다.  $NiI_2$ 의 결정 크기는 Ni 결정 크기를 구하는 것과 동일하게 Scherrer 식을 이용하였으며 각각 17.58, 22.33, 27.54 nm로 계산되었다. 이러한 결과를 통해 담지된 Ni의 양이 증가할수록 HI 분해 반응 후 생성된  $NiI_2$ 의 결정크기

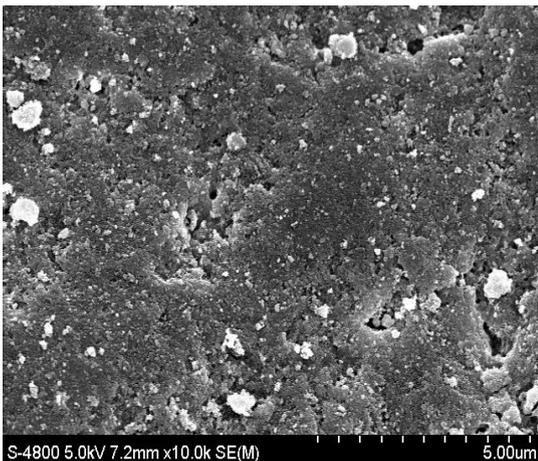


Fig. 6 SEM photograph; before HI decomposition reaction. 5 wt% Ni/ $Al_2O_3$

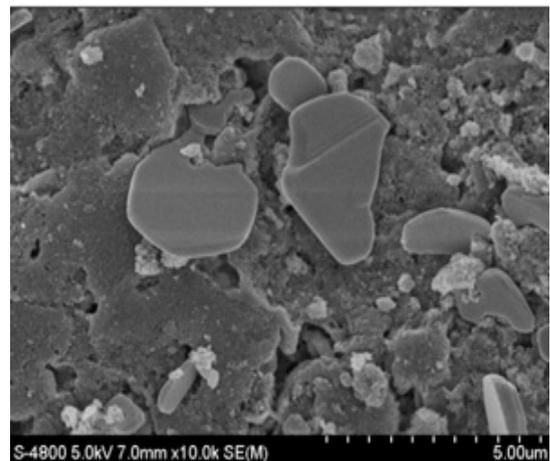


Fig. 7 SEM photograph; after HI decomposition reaction. 5 wt% Ni/ $Al_2O_3$

가 증가하는 것을 확인하였다.

반응 전과 후의 촉매 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. SEM 분석은 제조된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 대표할 수 있는 5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하였으며 반응 전과 후의 SEM image를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타냈다. 반응 전의 촉매 표면을 보여주는 Fig. 6에서 담지된 Ni 입자를 EDS scattering mapping을 이용하여 확인하였다. 담지된 Ni 입자 크기는 일반적으로 측정 가능한 SEM 분석 영역보다 작아 측정하기 어려웠다. 반응 전과 후의 SEM image를 비교해 볼 때 HI 분해 반응 후에 NiI<sub>2</sub>가 촉매 표면에 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 HI 분해 반응 후 촉매의 XRD 분석 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

Ni 촉매를 이용한 HI 분해 반응 전과 후의 XRD와 SEM 결과를 통해 다음과 같은 평형 반응이 HI 분해 반응에서 발생하는 것으로 판단 할 수 있었다.



HI 분해 반응에서 공급된 HI 가스는 촉매 표면의 금속 Ni 입자 표면에서 H<sub>2</sub>와 I<sub>2</sub>로 분해된다. 분해 생성물 중 하나인 I<sub>2</sub>는 XRD와 SEM 결과와 동일하게 촉매 표면의 금속 Ni과 결합하여 NiI<sub>2</sub>를 형성하게 된다. NiI<sub>2</sub>는 1 atm, 680°C에서 Ni과 I<sub>2</sub>로 분해된다. 그러나 본 실험과 같이 반응에 참여하지 않는 Ar 가스와 HI와 함께 공급된 5배의 H<sub>2</sub>O가 존재하는 경우에 기상의 I<sub>2</sub> 분압이 낮춰지는데 분압의 정도에 따라 분해 온도가 680°C이하로 낮아진다. 이러한 경우에는 HI 분해 평형에도 영향을 주어 전환율이 낮아지는 방향으로 평형이 이동한다.

5와 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에 초기 HI 분해

반응에서는 NiI<sub>2</sub>가 생성되면서 HI 전환율이 높아지는 쪽으로 반응 평형이 이동한다. 이 후 전환율이 감소되는 영향은 NiI<sub>2</sub>가 형성되면서 촉매의 활성점이 사라지는 현상과 전환율이 감소하는 방향으로 반응 평형이 이동하는 것으로 인해 전환율 감소가 일어나는 것으로 판단되어진다.

## 4. 결 론

본 연구는 HI 분해 반응에서 니켈을 이용한 촉매의 특성을 확인하고자 하였다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 함침 방법으로 제조하여 HI 분해 반응을 수행하였으며. 반응 전과 후의 촉매 특성 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 HI 분해 반응을 수행 한 결과 0.1에서 1.0 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 전환율이 비례적으로 증가하는 것을 보였지만, 3.0에서 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 전환율은 크게 차이를 보이지 않았다.
- 2) HI의 공간속도를 증가시켜 반응을 수행한 결과 3, 5, 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 전환율의 차이가 발생했으며, Ni의 담지량이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 것으로 나타났다.
- 3) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 XRD 분석을 통해 Ni 입자 크기를 계산한 결과 3 wt% < 5 wt% < 10 wt%의 순서대로 결정입자가 증가한 것으로 나타났으며 담지량이 증가할수록 Ni 분산도가 감소되는 것을 확인하였다.
- 4) 반응 후 XRD와 SEM 분석을 통해 Ni 입자는 관찰되지 않았고, NiI<sub>2</sub>가 생성된 것을 확인하였다. NiI<sub>2</sub> 형성으로 인하여 전환율이 감소가 일어나는 것으로 판단된다.
- 5) 3 wt% 이상 Ni을 담지하는 것은 HI 분해반응에 큰 영향을 미치지 않았고, 추후 촉매 내 Ni과 지지체의 상호작용에 대한 연구가 필요하다고 사료된다.

## 후 기

본 연구는 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다 (미래형원자로시스템, 2012M2A8A2025688).

## References

1. X Lin, Y Zhang "Hydrogen production by HI decomposition over nickel-ceria-zirconia catalysts via the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle". *Energy Conversion and Management*. vol. 84. 2014. pp.664-670.
2. J. E. Funk, "Thermochemical production of hydrogen via multistage water splitting process", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 1, 1976. pp. 33-43.
3. K. Onuki, Y. Inagaki, R. Hido, and Y. Tachibana, "Research and development on nuclear hydrogen production using HTGR at JAERI", *Progress in Nuclear Energy*, 47, 2005, p. 496.
4. D. O'keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, and R. Sharp, "Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle", *Int hydrogen Energy*, 7, 1982, p. 381.
5. K. D. Jung "Thermochemical Cycle for Hydrogen Production", *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol. 9, No. 4, 2006, pp. 15-22.
6. I. Iida, *Z. phys. Chem. N. F.*, 1978, 109, 221.
7. Y. shindo. "Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the thermochemical hydrogen production", *Hydrogen energy*, Vol 9, No 8, 1984, pp. 695-700.
8. Z. C. Wang, L. J. Wang, P. Zhang, S. Z. Chen, J. M. Xu, J. Chen, "Effect of preparation methods on Pt/alumina catalysts for the hydrogen iodide catalytic decomposition", *Chinese Chemical Letters*, Vol 20, 2009 pp. 102-105.
9. L Wang, Q Han, D Li, Z Wang, J Chen. Comparisons of Pt catalysts supported on active carbon, carbon molecular sieve, carbon nanotubes and graphite for HI decomposition at different temperature. Vol 38, 2013 p. 109.
10. Y. K. Ko, C. S. Park, K.S. Kang, K. K. Bea, and Y. h. Kim, "Effect of Support in HI Decomposition Reaction using Pt Catalyst", *Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, Vol 22, No. 4, 2011, pp. 415-423.
11. P. Favuzza, C. Felici, M. Lanchi, R. Liberatore, C.V. Mazzocchia, A. Spadoni, P. Tarquini, A.C. Tito, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 4049, 2009.
12. Y Zhang, J Zhou, Y Chen, Z Wang. hydrogen iodide decomposition over nickel-ceria catalysts for hydrogen production in the sulfur-iodine cycle. Vol 33, 2008. pp. 5477-5483.
13. S. Y. Kim, Y. K. Ko, C. S. Park, K.S. Kang, K. K. Bea, and Y. h. Kim, "Characteristics of Hydrogen Iodide Decomposition using Ni-Pt Bimetallic Catalyst in Sulfur-Iodine Process", *Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, Vol 23, No. 1, 2012, pp. 1-7.
14. D Li, L Wang, P Zhang, S Chen, J Xu. HI decomposition over active carbon supported binary Ni&#8211;Pd catalysts prepared by electroless plating. Vol 38, 2013 pp. 32-35.
15. D Li, L Wang, P Zhang, S Chen, J Xu. HI decomposition over PtNi/C bimetallic catalysts prepared by electroless plating. Vol 38, 2013, pp. 10839-10844.
16. P. Betancourt. Rivesb, R. Hubautb, C.E. Scotta, J. Goldwasser "A study of the ruthenium=alumina system". *Applied Catalysis A: General* 170, 1998, pp. 307-314.
17. E. J. Park, Y. K. Ko, C. S. Park, K.S. Kang, K. K. Bea, and Y. h. Kim, "The Characteristics of HI Decomposition using Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Heat Treated in Air and Hydrogen Atmosphere". *Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*. vol.25, 2014. pp. 219-226.
18. C. H. bartholomew, R. B. pannell. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. 65, 390-401, 1980.