

# 페로브스카이트 촉매에 의한 액화수소의 올소-파라 수소변환특성에 관한 연구

나인욱 · 김정현 · Taraknath Das · 권순철 · 오인환<sup>†</sup>  
한국과학기술연구원 녹색도시기술연구소

## A Study on the Ortho-para Hydrogen Conversion Characteristics of Liquefied Hydrogen by Perovskite Catalysts

IN WOOK NAH, JUNG HYUN KIM, TARAKNATH DAS, SOON-CHEOL KWON, IN-HWAN OH<sup>†</sup>  
Green City Technology Institute, Korea Institute of Science and Technology 5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul,  
136-791, Korea

**Abstract** >> During the liquefaction of hydrogen, the ortho hydrogen is converted into the para form with heat release that evaporates the liquefied hydrogen into the gaseous one backwards. The ortho-para conversion catalysts are usually used during liquefaction to avoid such boil-off. In order to compare and analyze the performance of the ortho-para hydrogen conversion catalysts, in-situ FT-IR device was designed and manufactured to measure the para hydrogen conversion rate in real-time.  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  perovskite catalysts were prepared by the citrate sol-gel method and their spin conversion characteristics from ortho to para hydrogen were investigated by in-situ FTIR spectroscopy at 17K. It was found that the spin conversion was affected by surface area, particle size, and crystallite size of the catalysts. Thus, the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  perovskite catalyst that had higher surface area, higher crystallite size, and smaller particle size than  $\text{LaFeO}_3$  showed the better spin conversion property of 32.3% at 17K in 120min interaction with the perovskite catalysts.

**Key words** : Hydrogen Liquefaction(수소액화), Ortho-Para(올소-파라), Spin Conversion(스핀변환), Perovskite Catalyst(페로브스카이트 촉매), in-situ FT-IR(실시간 적외선흡수 분광법)

### 1. 서 론

액체 수소는 수소의 저장 방법 중 무게 또는 체적 당 저장 에너지의 크기가 가장 우수하다고 알려져 있어 우주발사체, 자동차, 초음속기의 연료로 주로 사용되고 있다<sup>[1-3]</sup>. 수소는 임계온도가 33K이고 삼중

점의 온도가 13K이어서 상온상압의 수소를 냉각하면 20K에서부터 액화되기 시작하여 14K에 이르러서는 고체 상태가 된다. 따라서, 액체수소는 14K와 20K 사이에 존재하게 된다. 수소분자는 Fig. 1과 같이 두 수소원자의 핵 스핀의 방향에 따라 올소 수소와 파라 수소로 구분된다. 300K의 수소는 올소-파라 수소의 비가 75대 25의 체적비를 유지하고 있으나, 20K의 저온에서는 0.2대 99.8의 비로 변환된다<sup>[4]</sup>. 올소-파라 변환시 발생하는 열은 액화된 수소에 열을 가

<sup>†</sup> Corresponding author : oih@kist.re.kr

Received : 2015.02.07 in revised form 2015.02.26 Accepted: 2015.02.28  
Copyright © 2015 KHNES

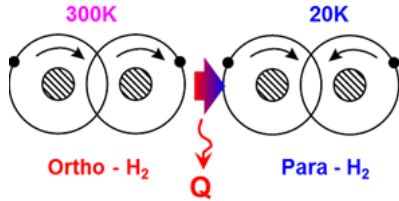


Fig. 1 Comparison of molecule state of ortho-and parahydrogen

하여 증발 시키므로 파라변환 촉매를 사용하여 변환 속도를 조절하는 것이 필수적이다. 기체수소를 액화 하는데 필요한 단위 질량당 필요한 에너지를 3단계 온도 강하에 따라 나누어 보면, 1) 300K에서 20K로 온도를 내리는데 1kg의 수소당 4,000 kJ의 현열 (sensible heat)이 제거되고, 2) 20K에서 기체수소로부터 액체수소로 상변환(phase change) 할 때 1kg의 수소당 450 kJ의 잠열(latent heat)이 제거 되며, 3) 20K에서 였소-파라 수소변환에 1kg의 수소당 703 kJ의 에너지가 제거된다. 따라서 기체수소에서 파라 액체수소로 변환하는데, 300K의 1kg 수소당 총 5,153 kJ의 에너지가 제거된다. 이 중에서 촉매를 이용하여 빠르게 파라변환 함으로 제거되는 에너지 비율은 약 13.6%(703kJ)에 해당한다<sup>[5]</sup>.

현재까지 다양한 파라변환 촉매가 개발되었는데, 대표적으로 CrO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-gel, chromic anhydride, nickel silica gel, Fe-Ni alloys, activated charcoal, Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이다. 그러나, 고온에서 제조된 페로브스카이트 촉매에 대한 파라수소변환은 극히 적게 보고되고 있다<sup>[6]</sup>.

파라수소의 질량분율을 분석하는 방법에는 등온 변환을 통한 파라수소의 질량분율을 계산하는 방법<sup>[7]</sup>, NMR 분석<sup>[8]</sup>, FT-IR<sup>[9]</sup> 분석법이 있다.

등온변환을 통한 파라수소의 질량분율을 계산하는 방법은 액체질소를 이용하여 등온 77K를 유지하면서 normal 수소를 촉매 반응기를 통과시킬 때 발생하는 변환열을 측정하고 이를 통하여 열역학적인 물성치들과 식(1)을 이용하여 파라수소의 질량분율을 계산하는 방법이다.

$$x = \frac{h_x(P) - \frac{h_n(P) - x_n h_p(P_{x_n})}{1 - x_n}}{h_p(P_x) - \frac{h_n(P) - x_n h_p(P_{x_n})}{1 - x_n}} \quad (1)$$

$$h_x(P) = h_n(P) - \frac{Q_{conversion\ heat}}{mH_2}$$

측정된 변환열과 수소의 질량유량 및 온도, 압력 등의 열역학적인 물성을 통해, 임의의 파라수소 질량분율을 갖는 수소의 엔탈피를 알고 있으면 그 때의 파라수소 질량분율, x를 식(1)로부터 계산하여 얻을 수 있다. 이 방법은 수소의 엔탈피가 압력에 거의 영향을 받지 않는 점에 착안하여, 노말 수소와 였소 수소의 엔탈피가 같다고 가정하여 파라수소 질량분율을 얻는 방법이다. 따라서 극저온에서는 수소분자 간의 거리가 상당히 가까워져서 압력에 영향을 받지 않는다고 가정할 수 있으나, 더 정확한 분석법이 필요하다.

NMR 분석법은 NMR 튜브에 포집된 수소를 일정량의 외부 자기장을 통해 측정하여 proton-peak의 높이차로 파라변환율을 측정하기 때문에 더 정확한 분석법이다.

NMR 분석법이 300K에서 20K의 기체상태 수소에 대한 파라변환 분석법이라면, FT-IR 분석법은 액체 상태의 수소에 대한 분석법이다. 특히, 액체수소가 파라변환할 때 peak 변화를 실시간으로 분석할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 였소-파라 수소변환촉매에 의해 파라변환되어 액화된 액체수소의 파라변환율을 실시간으로 분석하기 위해 in-situ FT-IR이 장착된 수소액화기를 설계, 제작하였다. Citrate sol-gel method를 이용하여 페로브스카이트 촉매를 합성하였으며 이 촉매가 17K의 저온에서 수소가 액화될 때 파라변환에 미치는 영향에 대하여 in-situ FT-IR를 사용하여 실시간으로 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매합성

LaFeO<sub>3</sub> 및 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 citrate sol-gel method에 의해 합성되었다. 사용된 전구체로는 citric acid anhydrous(99.5%, Hayashi), lanthanum (III) nitrate hexahydrate(98%, Samchun), strontium nitrate(98%, Kanto), copper (II) nitrate trihydrate (99%, Hayashi), iron (III) nitrate nonahydrate(98.5%) 이었다. 25 ml 증류수에 29.82mg의 citric acid precursor를 넣어 25ml 0.00375M citric acid solution을 제조하였다. 일정량의 La, Sr, Fe, Cu nitrate precursor를 25ml 증류수에 넣어 precursor solution을 제조하였다. 초기 5분 동안 298K에서 200rpm으로 precursor solution을 회전시키면서, citric acid solution을 한방울씩 추가하였다. 250rpm회전속도로 온도를 348K로 상승시키면서 계속 교반을 하면 젤이 만들어지는데, precursor 혼합젤은 진공오븐(OV-11, Jelo Tech)에 넣고 16시간동안 393K에서 건조시켰다. 건조된 젤을 고운 가루로 분쇄한 후, tubular furnace (Ajeon Heating Ind. Co, Ltd)에 넣고 약 6시간 동안 1173K에서 소결시켰다. 이때, 40ml/min의 유량의 대기공기를 furnace 내부로 흘려 주어 산화반응이 원활히 이루어지도록 하였다.

### 2.2 물성측정

제조된 분말의 형상은 Field-Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, HiTACHI-S4200)으로 측정하였고, 결정구조는 X-ray diffraction(Bruker D8 Advance)를 사용하였으며, CuK $\alpha$  irradiation을 이용하여 분당 2도의 간격으로 2 $\theta$ 값을 측정하였다. 옘소파라 스핀변환을 측정은 in-situ FT-IR spectrometer (Therm oscientific, Nicolet iS10)을 사용하였다. FT-IR의 파장은, 4000에서 5000cm<sup>-1</sup> 대역에서 약

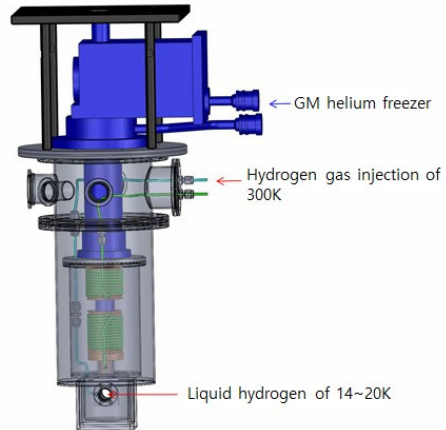


Fig. 2. Schematic diagram of In-Situ FT-IR for analysis of parahydrogen spin conversion in liquid hydrogen

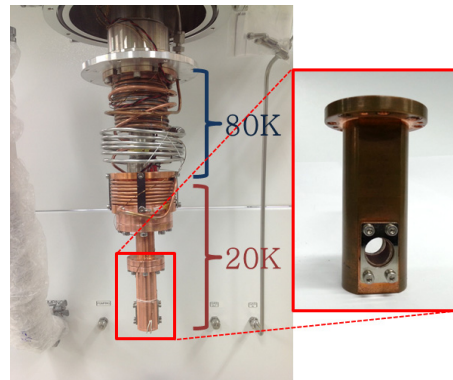


Fig. 3 In-Situ FT-IR port for real-time monitoring of parahydrogen conversion

4cm<sup>-1</sup>의 resolution rate으로 측정하였다.

### 2.3 In-situ FT-IR이 장착된 수소액화기 제작

액체수소를 생성하고 in-situ FT-IR분석을 위하여 Fig. 2과 같은 cryocooler를 이용한 수소액화기를 설계하였다. Cryocooler는 20K에서 약 5W의 냉동능력을 갖는 것으로 하였으며 공급되는 300K의 기체수소 유량을 최대 2,000cc/min으로 설계하였다. 수소액화기 하부에 Fig. 3와 같이 액체수소의 파라변환에 따른 FT-IR의 피크변화를 실시간으로 관찰할 수 있도록 quartz eye-piece가 부착된 port를 제작하였다.



Fig. 4 Photograph of catalyst reactor without and with pellet-form catalyst

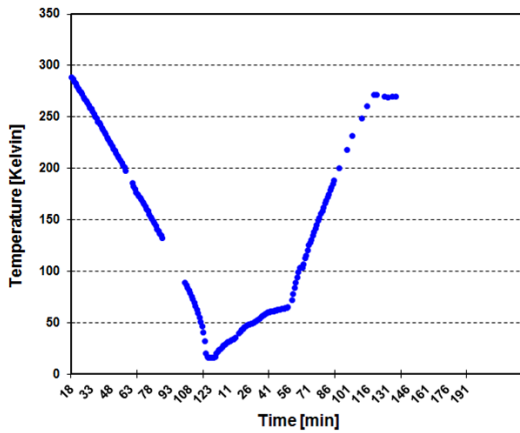


Fig. 5 Hydrogen temperature change according to reaction time

Fig. 3에서 2단으로 구성된 cryocooler(350CS GM)의 헤드는 상부가 80K를 유지하고 하부는 14~20K를 유지하며, 헤드를 감싸고 있는 동관을 통해 흘러가는 기체수소는 액화하여 최종 FT-IR용 port에 액체상태로 쌓이게 된다. 액체상태로 쌓인 port 내부에 Fig. 4에서 제작된 파라변환 촉매 pellet을 장착하고 FT-IR 분광기를 작동시키면 특정 파장에서의 피크를 관찰할 수 있다. Fig. 5는 본 in-situ FT-IR 분석장치를 통한 액체수소 생성에 따른 수소의 시간대별 온도변화를 나타낸 것이다. Fig. 3의 하부를 17K로 설정하고, 상온 기체 수소를 약 500cc/min의 유량으로 공급하였다. 이 때, 액체수소를 생성하는 데에 약 120분의 냉동시간이 소요되었다.

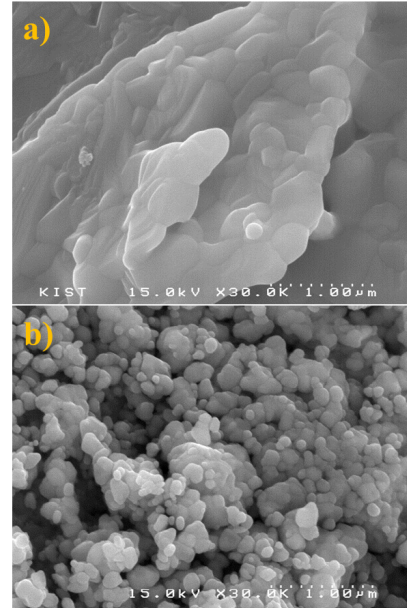


Fig. 6 SEM images of a) LaFeO<sub>3</sub>, b) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>

### 3. 결 과

Fig. 6는 citrate sol-gel method에 의해 합성된 LaFeO<sub>3</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 분말의 SEM사진을 나타낸다. LaFeO<sub>3</sub> 분말은 입자의 응집이 심한 반면, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 분말은 응집이 없는 비교적 균일한 형태를 나타내었다. 일차입자의 평균 크기는 LaFeO<sub>3</sub> 분말, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 분말 각각 0.7 $\mu$ m, 0.3  $\mu$ m 이었다. 응집이 없는 분말은 응집이 심한 분말에 비해 비표면적이 넓기 때문에 입자의 크기가 작고 고르게 분산되어 있는 특성은 좋은 촉매 특성을 나타낼 수 있다.

Fig. 7은 citrate sol-gel method에 의해 합성된 LaFeO<sub>3</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 분말의 XRD 패턴을 나타낸다. 두 분말 모두 구성에 관계없이 페로브스카이트(JCPDS card no. 15-0148) 구조를 나타내며 불순물 없이 순수한 분말로 합성이 되었다. 결정자의 크기는 LaFeO<sub>3</sub>는 19 nm에 반해 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>은 33 nm로 더 높은 결정성을 가졌다.

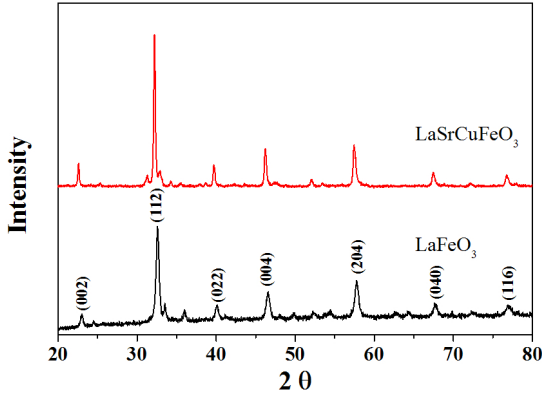


Fig. 7 XRD patterns of LaFeO<sub>3</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 8은 17K에서 LaFeO<sub>3</sub> 와 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub> Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 파라변환 in-situ FT-IR spectra를 보여준다. 액체수소가 생성된 이후 2분, 120분이 경과한 후 FT-IR을 측정하였다. 4152 cm<sup>-1</sup> 파장의 영역은 올소 수소의 진동 영역(vibrational band)을 보여주고, 4739 cm<sup>-1</sup> 파장의 영역은 올소 수소의 회전 영역(rotational band)을 보여준다. 또한, 4505cm<sup>-1</sup>의 영역은 파라수소의 진동 영역을 보여주고, 4842cm<sup>-1</sup>의 영역은 파라수소의 회전영역을 보여준다. 두 촉매 모두 최초 액체수소가 생성된 후 보다 120분이 경과한 후 올소 수소의 진동영역을 나타내는 4152cm<sup>-1</sup>의 영역이 감소한 결과를 확인 할 수 있었다. 또한, 그에 따라 파라수소의 영역의 peak이 점점 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 17K에서 시간이 지남에 따라 촉매 표면의 올소수소가 파라 수소로 변환됨을 의미한다.

Fig. 9은 in-situ FT-IR spectra를 근거로 하여 올소-파라 변환율을 정량화한 그래프이다. LaFeO<sub>3</sub>는 8.6%, Sr과 Cu를 도핑한 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub> Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>은 32.3%의 올소 수소를 파라 수소로 변환하였다. 따라서 높은 비표면적과 높은 결정성을 갖는 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 17K에서 보다 높은 올소-파라 수소변환율을 보임을 알 수 있었다.

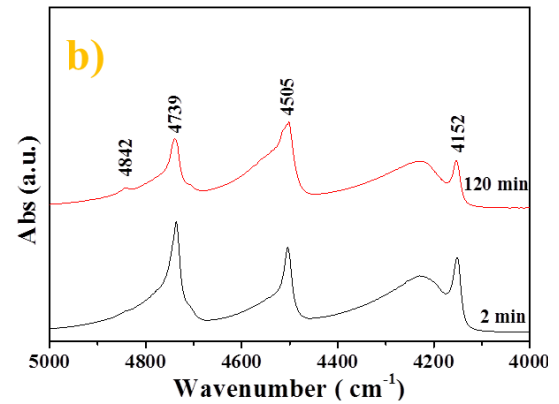
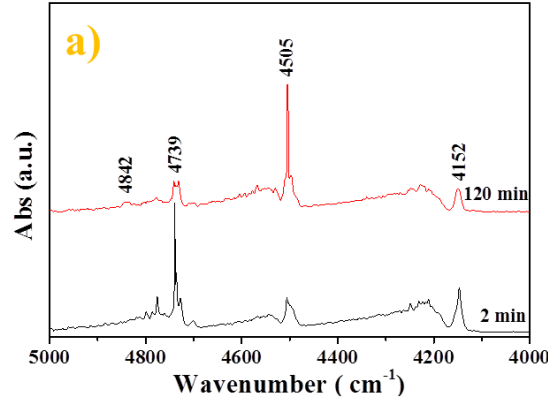


Fig. 8 In-Situ FT-IR spectra of liquid hydrogen according to reaction time a) LaFeO<sub>3</sub>, b) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>

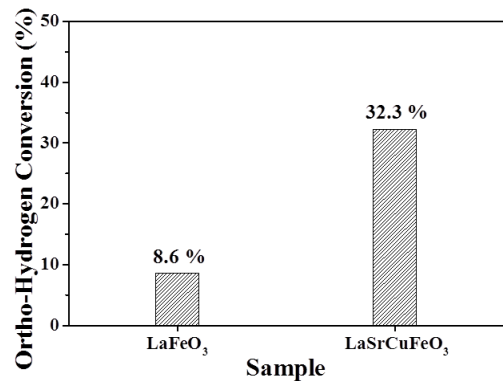


Fig. 9 Comparison of ortho- to parahydrogen conversion of LaFeO<sub>3</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>

## 4. 결 론

본 연구에서는 파라변환 촉매의 성능을 비교 분석하기 위해 파라변환된 액체수소에 대한 파라변환율을 실시간으로 측정할 수 있는 in-situ FT-IR 장착 수소액화기를 설계 및 제작하였다. Citrate sol-gel method 방법으로  $\text{LaFeO}_3$ 와  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  페로브스카이트 촉매를 합성하여 촉매의 형상과 결정구조를 SEM 및 XRD로 측정하였으며 촉매의 파라변환특성을 in-situ FT-IR을 사용하여 분석하였다. 17K 극저온에서 파라변환을 in-situ FT-IR로 측정함으로써 시간에 따라 실시간으로 올소-파라 변환율을 측정 할 수 있었다. 파라수소변환율은 촉매의 비표면적, 입자크기, 결정성에 영향을 받음을 알 수 있었다.  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  가  $\text{LaFeO}_3$ 에 비해 응집이 적고 균일한 입도를 가지고 있었으며 XRD결과 더 높은 결정성을 가지고 있었다. 따라서 높은 비표면적과 높은 결정성을 갖는  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  촉매가 17K에서 보다 높은 32.3%의 올소-파라 변환율을 보임을 알 수 있었다.

## 후 기

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 신기술융합형 성장동력사업 “자기냉각 액화물질 융합연구단”의 지원을 받아 수행된 연구임.

## References

1. L. Schlapbach, and A. Zuttel, “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, *Nature*, Vol. 414, 2001, p. 353.
2. M. S. Habersch, C. T. Nguyen, R. J. Stochl, T. Y. Hui, “Development of no-vent liquid hydrogen storage system for space applications”, *Cryogenics*, Vol. 50, No. 9, 2010, p. 541.
3. A. W. C. Van den Berg, C. O. Arian, “Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives”, *Chem. Commun.*, Vol. 6, No. 6, p. 668.
4. J. Essler, Ch. Haberstroh, “Construction of a Para-Ortho hydrogen test cryostat”, CP1218, *Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference-CEC*, American Institute of Physics, Vol. 55, 2010, p. 305.
5. R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello and E. W. Lemmon, "Thermodynamic properties of cryogenic fluids," Plenum Press, New York, 1997.
6. T. Das, S.-C. Kweon, J.-G. Choi, S. Y. Kim, I.-H. Oh, “Spin conversion of hydrogen over  $\text{LaFeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts at low temperature: Synthesis, characterization and activity,” *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 40, 2015, p. 383.
7. K. D. Timmerhaus, T. M. Flynn, *Cryogenic Process Engineering*, Plenum Press, 1989.
8. B. A. Tom, S. Bhasker, Y. Miyamoto, T. Momose, B. J. McCall, “Producing and quantifying enriched para- $\text{H}_2$ ”, *Review of Scientific Instrument*, Vol. 80, 2009, p. 016108.
9. G. Spoto, E. N. Gribov, G. Richiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, “Carbon monoxide MgO from dispersed solids to single crystals: a review and new advances”, *Progress in Surface Science*, Vol. 76, 2004, p. 71.