

열화학싸이클 수소제조를 위한 금속산화물의 개발  
Development of metal oxide for H<sub>2</sub> generation with thermocycle

한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

## 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “열화학사이클 금속산화물에 관한 연구”과제의 보고서로 제출합니다.

2003. 10. 12

주관연구기관명 : 한구과학기술연구원

주관연구책임자 : 정 광 덕

연 구 원 : 주 오 심

” : 조 성 훈

” : 오 준 우

” : 신 현 창

” : 한 상 범

” : 김 진 응

위탁연구기관명 : 국민대학교

위탁연구책임자 : 김 철 성

# 여 백

## 보고서 초록

과제관리번호		해당단계 연구기간	00.10.23-03.10.22	단계 구분	(1단계) / (총1단계)
연구사업명	중 사업명	국책연구개발사업			
	세부사업명	고효율수소제조사업			
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명	열화학싸이클 수소제조를 위한 금속산화물의 개발			
연구책임자	정 광 덕	해당단계 참여연구원수	총 : 7 명 내부 : 4 명 외부 : 3 명	해당단계 연구비	정부: 300,000 천원 기업: 천원 계: 300,000 천원
		연구기관명 및 소속부서명	한국과학기술연구원 나노환경센터	참여기업명	
국제공동연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
위탁연구	연구기관명 :	국민대학교 연구책임자 : 김철성			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
<p>o Fe<sup>3+</sup>와 치환시킬 전이 금속으로 일부는 산화-환원 반응이 우수하게 나타난 Cu와 Co를 선정하였다. 또한 치환된 금속의 원자 크기 차이에 의해 산소의 이동도가 달라짐으로 Fe<sup>2+</sup>의 나머지 부분은 전이 금속 중 비교적 원자 크기간 큰 Mn으로 치환시켜 3원계 스피넬 구조의 페라이트를 설계</p> <p>o 최대의 수소생산능을 나타낸 NiMnferrite 보다 우수한 CuMnFerrite를 개발함.</p> <p>o 환원된 다성분계 금속산화물을 이용하여 여러 온도에서 물분해 실험을 통한 최적의 물 분해 온도를 설정</p> <p>o 제조된 금속산화물의 산화-환원특성을 TGA, XRD, 뫼스bauer로 규명함.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 제조된 스피넬구조인 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 구조를 규명하였고 CH<sub>4</sub> 환원 및 CO<sub>2</sub> 산화과정에서 구조 변화에 대한 Mössbauer 연구결과 산화 및 환원과정이 FeO 와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 couple에 의한 redox 임을 규명하였다. 또한, 상온에서 이미 paramagnetic 성질을 나타내는 환원과정 및 산화과정의 경우, 극저온(13 K)에서의 Mössbauer 스펙트럼을 관측하여 명확한 구조변화를 규명하였다.</li> <li>- 활성화 실험을 거친 여러 종류의 촉매들의 Mössbauer 실시하여, 가장 높은 활성을 보인 Fe/MgO시료를 중심으로 Fe의 이온가 변화를 분석하였으며, 상대적으로 활성이 약한 다른 시료들의 Fe이온가의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다.</li> <li>- 열적 환원 반응시 방출되는 산소의 거동을 Mössbauer spectrum을 이용하여 관찰한 결과, 페라이트의 산소 방출은 페라이트 내 B site에 존재하는 Fe<sup>3+</sup>와 결합한산소가 방출된 것이 관찰되었다.</li> </ul>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	페라이트, 열화학싸이클, 산화-환원, 뫼스bauer, 열환원, 수소생산			
	영 어	Ferrites, Thermocycle, redox, Mössbauer, Themo-reduction, Hydrogen production			

# 여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

열화학사이클 수소제조를 위한 금속산화물의 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### o 연구개발의 목적

태양열을 이용하여 열화학사이클에 의해 물로부터 수소를 제조하기 위한 금속산화물의 개발

### o 연구개발의 필요성

물로부터 수소를 생산하는 기술은 에너지 및 환경문제를 해결하는 궁극적인 과제이다. 또한, 물분해에 의한 수소생산기술은 수소이용기술인 연료전지의 기술개발과 병행하여 추진되어야하는 기반기술이다. 연료전지기술이 본래의 완전한 청정기술이 되기 위해서는 물분해에 의한 수소생산기술이 필수적이다.

미국, 유럽, 일본등에서는 태양에너지 및 기타 대체전원을 이용한 수소의 생산기술에 대한 장기적인 프로그램들을 가지고 있다. 수소생산기술은 각 나라의 환경에 따라 다른 선택을 하고 있다. IEA는 태양에너지의 개발조직인 SolarPACES를 구성하여 유럽연합체, 미국, 러시아, 브라질, 남미, 스위스, 스페인등 14국가가 조직을 구성하여 각각 태양에너지를 이용한 물로부터의 수소제조연구를 수행하고 있다. 독일(DLR)은 전기분해기술을 위주로 물로부터 수소생산을 하고 있고 스위스(PSI)는 금속산화물의 산화-환원 사이클을 이용해 수소를 제조하는 기술을 개발하고 있다. 이와 같이 유럽지역의 국가, 남미, 남아프리카의 지역은 주로 태양을 이용한 수소생산기술에 대한 개발을 수행하고 있다. 미국은 DOE산하 수소프로그램에서 열화학적 수소생산기술로서 바이오매스를 이용한 수소생산기술에 주력하고 있음. 이는 미국이 풍부한 바이오

매스 자원을 보유하고 있다는 데 기인하는 것으로 판단된다. 일본은 이와는 독자적으로 태양에너지를 이용한 수소생산기술 및 원자력발전소에서 발생하는 열을 이용해서 수소를 생산하는 기술에 주력하고 있다. 태양에너지를 이용한 수소생산기술은 주로 금속산화물을 이용한 2단계의 열화학 사이클을 이용한 기술에 대한 연구, 원자력발전소의 열을 이용해 수소를 생산하는 기술인 UT-3 사이클 및 SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub> 사이클에 대한 연구를 수행하고 있다. 위치상 일본과 유사한 지역에 위치한 우리나라는 일본의 수소생산모델을 참고할 필요가 있다. 태양에너지를 이용하는 기술은 우리나라의 지리여건상 불리함에도 불구하고 무제한의 에너지 자원을 이용할 수 있다는 측면에서 이를 이용하는 기술에 대한 연구가 중요하다. 수소생산기술은 수소의 저장 및 이용기술과 함께 미래의 에너지생산기술로써 장기적인 안목에서 집중적이고 지속적인 연구투자가 요망되는 분야이다. 특히, 열화학 사이클에 의한 물분해에 의한 수소의 생산기술은 국내의 여건상 선택할 수 있는 중요한 물분해기술이라 할 수 있다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

- 수소생산에 적합한 금속산화물의 구조선정
  - 금속산화물의 산화-환원 특성연구
  - 금속산화물의 열적 안정성
  - 가역성 구조의 금속산화물의 제조
- 금속산화물의 최적화
  - 최대 가용 산소함량을 갖는 다성분계 금속산화물의 시스템 선정
  - 다성분계 금속산화물의 최적 제조조건 확립 및 특성분석]
- 50회 이상의 가역성을 갖는 금속산화물의 개발
  - 반응의 물질 및 열전달 특성연구
  - 반응 메카니즘 연구

### IV. 연구개발결과

- 금속 산화물의 산화-환원 특성
 

공침법과 고상법을 이용하여 페라이트를 제조하여 산화-환원특성을 비교한 결과, 공침법으로 제조한 금속 산화물의 산화-환원 반응이 고상법으

로 제조한 것 보다 더 활발하게 진행되었다. 스피넬 구조와 마그네토프롬바이트 구조를 이용하여 산화-환원 특성을 비교한 결과, 스피넬 구조가 우수한 반응성을 나타내면서 훨씬 많은 양의  $H_2$ 를 제조하였다. 스피넬 구조와 마그네토프롬바이트 구조를 이용하여 산화-환원 특성을 비교한 결과, 스피넬 구조가 우수한 반응성을 나타내면서 훨씬 많은 양의  $H_2$ 를 제조하였다. 제조된 페라이트는 환원반응시 온도가 증가함에 따라 2가 금속양이온과 스피넬 구조의  $Fe_3O_4$ 로 상분리가 일어났다. 환원반응이 계속 진행될 경우  $Fe_3O_4$ 에서 환원이 일어나 산소부족형 철산화물( $FeO_{1-\delta}$ ,  $0 \leq \delta \leq 1$ )을 형성하게 된다. 환원된 페라이트의 산화반응은 환원반응의 역순으로 일어나 산소부족형 철산화물이 스피넬 구조의  $Fe_3O_4$ 로 산화되었다. 이 과정에서 물이 분해되어  $H_2$ 를 발생하였다. TGA를 이용하여 Ar 분위기에서 온도 증가에 따른 무게 변화를 측정 한 결과,  $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 는  $480^\circ C$ 부터 무게가 감소하기 시작하였으며,  $600^\circ C$  이상부터 급격하게 감소하였다. 무게 감소는  $1100^\circ C$ 까지 꾸준히 진행되어 약 1.6 wt%의 무게가 감소하여 매우 많은 양의 산소가 격자 내에서 방출되는 우수한 환원 반응 특성을 나타내었다. Mass Spectrometry를 이용한 방출되는 산소의 농도는 TGA 결과와 같이 약  $480^\circ C$ 에서부터 증가하기 시작하였으며,  $670^\circ C$ 에서 가장 활발히 진행되었다.

고상법으로 제조된 페라이트를 이용한 열적환원 반응에서 하소온도가 높을수록 환원반응이 시작되는 온도는 증가하였다. 비교적 저온에서 하소한 페라이트에서는 환원반응이 명확한 두 단계로 발생한 반면, 스피넬 단일상을 형성한 페라이트에서는 단일반응으로 환원반응이 진행되었다.  $1200^\circ C$ 에서 하소한  $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 경우 산소는  $650^\circ C$ 부터 방출되기 시작하였으며,  $1300^\circ C$ 에서 하소한  $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 는  $50^\circ C$  더 높은  $700^\circ C$ 에서부터 환원반응이 시작되었다. 반면,  $(Cu_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 는  $1100^\circ C$ 에서 하소한 것이  $650^\circ C$ 에서 산소가 방출되기 시작하였으며, 하소온도가  $100^\circ C$ 씩 증가함에 따라 산소가 방출되기 시작하는 온도는  $50^\circ C$ 씩 증가하는 경향이 관찰되었다.



이 반응을 통하여  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 3원계 페라이트는  $900^\circ\text{C}$  이하에서 산소부족형 페라이트를 제조할 수 있으며, 비교적 저온에서 물분해를 통해  $\text{H}_2$  제조의 가능성을 확인 할 수 있었다.

#### o 반응 메카니즘

페라이트를  $\text{CH}_4$ 로  $800^\circ\text{C}$ 까지 환원하면, 페라이트는 2가 양이온 금속과 산소부족형 철산화물( $\text{FeO}_{1-\delta}$ ,  $0 \leq \delta \leq 1$ )의 혼합물 형태로 존재한다. 환원된 페라이트와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 산화반응에서 산소부족형 철화물이 산화되면서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 형성하고  $\text{H}_2\text{O}$ 는 환원되어  $\text{H}_2$ 를 발생시킨다. 이 반응에서 첨가된 2가 양이온 금속은 산화반응에는 참여하지 않지만, 종류에 따라 반응성에 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다.

#### o 열화학싸이클의 물성변화

He 분위기에서  $1000^\circ\text{C}$ 까지 가열을 하면서  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 환원반응을 관찰한 결과,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는  $650^\circ\text{C}$ 라는 비교적 저온부터 산소가 격자에서 빠져나가 약 2.5 wt%의 무게가 감소되었다. 이 환원온도는 현재까지 연구되어온 금속산화물보다 훨씬 우수한 환원반응 특성을 나타내었다. 그러나, 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응에서는  $\text{H}_2$ 가 제조되지 않아,  $\text{H}_2$ 를 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 는  $1000^\circ\text{C}$ 의 고온에서도 환원반응이 관찰되지 않았다. 공침법으로 제조된 스피넬 단일상  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 격자상수는  $8.41 \text{ \AA}$ 이었다. 이 페라이트를  $1000^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열적환원을 시켜 제조된 산소부족형  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 스피넬 구조를 그대로 유지하면서 구조적 안정성을 보였다. 이 페라이트의 격자상수는  $8.45 \text{ \AA}$ 으로 환원 반응을 통하여 격자상수가 약간 더 커진 것을 관찰할 수 있었다. 열적 환원 반응시 방출되는 산소의 거동을 Mössbauer spectrum을 이용하여 관찰한 결과, 페라이트의 산소 방출은 페라이트 내 B site에 존재하는  $\text{Fe}^{3+}$ 와 결합한산소가 방출된 것이 관찰되었다.

#### o 금속 산화물 결정구조의 열적 안정성 및 가역성 관찰

환원된 스피넬 구조나 마그네토프롬바이트 구조 모두 산화반응 후의 결정구조는 2가 양이온 금속과 스피넬 구조의 혼합물 형태로 존재함이 관찰되었다. 그러므로 페라이트를 이용한  $\text{H}_2$  제조에는 스피넬 구조를 이용하는 것이 좋으며, 이 구조가 열적으로 안정한 물질임을 확인 할 수

있었다. 가장 일반적인 분말제조방법인 고상법으로 제조된  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는  $1100^\circ\text{C}$ 의 하소 온도에서  $\alpha\text{-Fe}$ 가 존재하는 혼합상이 관찰되었으나,  $1200^\circ\text{C}$  이상에서는 스피넬 단일상이 관찰되어 공침법으로 제조된 페라이트 보다 하소온도가 높았다.  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 경우  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  보다 낮은 온도인  $1100^\circ\text{C}$ 에서 16시간 하소하였을 때 스피넬 단일상이 관찰되어 Co 보다는 Cu로 치환한 것이 스피넬 단일상을 제조하는데 더 용이한 것으로 관찰되었다.

#### o 페라이트 금속산화물의 피스바우어 연구

제조된 스피넬구조인  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 에 대한 구조를 규명하였고  $\text{CH}_4$  환원 및  $\text{CO}_2$  산화과정에서 구조 변화에 대한 Mössbauer 연구결과 산화 및 환원과정이  $\text{FeO}$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 couple에 의한 redox 임을 규명하였다. 또한, 상온에서 이미 paramagnetic 성질을 나타내는 환원과정 및 산화과정의 경우, 극저온(13 K)에서의 Mössbauer 스펙트럼을 관측하여 명확한 구조변화를 규명하였다. 활성화 실험을 거친 여러 종류의 촉매들의 Mössbauer 실시하여, 가장 높은 활성을 보인 Fe/MgO시료를 중심으로 Fe의 이온가 변화를 분석하였으며, 상대적으로 활성이 약한 다른 시료들의 Fe이온가의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다.  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 열적 환원반응을 통하여 처리된  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 극저온 Mössbauer 실험결과 spectrum은 유사한 형태로 나타나지만, A-site와 B-site 간의 상대적 면적 비는 64.7:35.5에서 69.7:30.3으로 A-site가 더 커짐을 보였으며, 이는 B-site내  $\text{Fe}^{3+}$ 의 환원으로 인해 A-site로 변함. 즉, 환원 반응시 B-site내의 산소가 방출됨을 보이는 증거라 할 수 있다.

### V. 연구개발결과의 활용계획

o 본 연구의 목적의 하나는 선진국 수준의 열화학사이클 수소제조기술에 근접하는 기술의 확보에 있다.

o 금속산화물의 열화학사이클 수소제조를 위한 금속산화물의 연구결과 선진국에서 가장 좋은 성능을 보이는 NiMnferrite보다 우수한 성능을 보이는 페라이트 금속산화물을 개발하였으나 성능평가지 보고된 값보다 약 1/6 낮은 값의 수소생산능을 보이고 있다. 따라서, 금속산화물에 의한 수소생산기술의 현 수준에 대한 확실한 기술적 지표 마련하고 최적의 금속산화물을 개발하여 이를 바탕으로 실용화를 위한 엔지니어링측면의 기술기반을 마련하기 위해 수소프론티어 사업으로 본 연구를 계속 수행하고자 한다.

# 여 백

# S U M M A R Y

## I. Title

Development of metal oxide for H<sub>2</sub> production with thermochemical cycle

## II. Purpose and Necessity of Research and Development

### o Purpose of research

The purpose of this research is to develop the metal oxide to produce water by water splitting by thermochemical method

### o Necessity of research

The technology to produce H<sub>2</sub> from water is important to get clean energy and to solve environmental issues such as greenhouse effects. It should be proceeded in parallel with the fuel cell technology, because the fuel cell technology will lose the environmental benign effects if H<sub>2</sub> is not produced from water, but from fossil resources. There are many technology such as photocatalytic water splitting, biological water splitting, electrolysis via PV, PEC (photoelectrochemical water splitting) to produce H<sub>2</sub> from water. Those water splitting technologies are challenging to produce H<sub>2</sub> from water, but requires advanced engineering technology and large for mass H<sub>2</sub> production. The efficiency of the thermochemical cycle has been calculated to be in the range from 15 to 50 %. In addition to the high theoretical efficiency, the thermochemical cycle is effective for mass H<sub>2</sub> production in the engineering points of view. The thermochemical cycle using metal oxide (two step) is simple, and easily operated as compared with IS cycle (three steps) and UT-3 cycle (four steps). Therefore, the two step thermocycle is proper for H<sub>2</sub> production using solar energy, while IS and UT-3 cycles are proper for H<sub>2</sub> production using nuclear energy of HTTR or VHTTR. The system using solar energy should not only be easily started and shut down, but also be insensitive for the fluctuation of temperature. In those points of view, IS and UT-3 cycles are not proper for the thermocycle using solar energy.

## III. Contents and Range of Research and Development

- o The selection of metal oxides with proper structure for producing H<sub>2</sub> by thermocycle
  - Redox behaviors of metal oxides during thermocycle
  - Thermal stability of metal oxide during thermocycle
  - The preparation of metal oxides with reversibility during thermocycle

- o Optimization of metal oxide to produce H<sub>2</sub>
  - The selection of metal oxide systems for the optimization to produce H<sub>2</sub>
  - Preparation and Characterization of the optimized metal oxides
- o Development of metal oxide with high reversibility

#### IV. Results of Research and Development

The ferrites were prepared and compared by a coprecipitation and a solid method. The ferrites prepared by a coprecipitation showed the better redox behavior than those by a solid method. The ferrites with spinel structure can produce more H<sub>2</sub> than those with magnetoplumbite. The ferrites was separated into metal with +2 valence state and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with spinel structure in high temperature. The further temperature increase resulted in oxygen deficient iron oxides (FeO<sub>1-δ</sub>). The oxygen deficient metal oxides could be oxidized by H<sub>2</sub>O to produce H<sub>2</sub>. TGA experiments with CoMnferrite, the highest stable among tested ferrites, showed that the weigh started to decrease at 480 °C and rapidly decreased above 600 °C. The weigh change continued until 1100 °C and approached to 1.6 wt% weight loss. A mass spectrometer analysis confirmed the weigh loss was due to oxygen evolution. TGA experiments with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> started to be reduced at 650 °C and the weight lost upto 2.5 wt%, indicating that CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> can produce higher H<sub>2</sub> than CoMnferrite.

The reduction temperature increased with increase in the calcination temperature. The ferrites calcined at low temperature showed two stage reduction, but those at high temperature showed one stage reduction. The redox behavior indicated that the ferrites calcined at high temperature had a single well crystalline phase. Similary to thermal reduction, the ferrites formed two phase (metal oxide with +2 valence state and oxygen deficient iron oxides (FeO<sub>1-δ</sub>)) in CH<sub>4</sub> reduction. The ferrites reduced with methane also produced H<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. The metal oxide with +2 valence state such as Cu and Ni did not participated in the redox reaction.

#### V. Plan for the future

The results showd the ferrite system was highly effective for the H<sub>2</sub> production by thermocycle methods as expected, although the specific H<sub>2</sub> production capacity in this report was lower than that in the paper by Namura. However, new ferrite system showed higher H<sub>2</sub> production than ferrite by Namaura in our test system. The further research is required for the clarification of these discrepancy. Ther research will be proceeded in Frontier program for H<sub>2</sub> production.

# C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction .....	17
Chapter II Trends of R & D in the world .....	23
Chapter III. Experimental, results and discussion .....	31
1. Background of thermochemical cycle using ferrites .....	31
2. Ferrites preparation and experimental methods .....	36
3. Results and discussion .....	46
Chapter IV. Achivements and Contributions .....	101
Chapter V. Further works and contributions .....	103
Chapter VI. References .....	105

# 여 백

## 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 .....	17
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	23
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	31
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....	101
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 .....	103
제 6 장 참고문헌 .....	105



# 여 백

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구개발의 목적 및 범위

최근, 에너지를 이용하는 기술은 연료전지기술의 실용화가 시도되고 있는 점에서 보듯이 수소를 이용하는 분야로 전이되고 있다. -이러한 에너지이용구조가 화석연료로부터 수소를 이용하는 기술로 전이되는 것은 청정에너지의 중요성이 점차 증대하기 때문이다. 궁극적인 청정에너지로서 수소에너지가 의미를 갖기 위해서는 물로부터 수소를 제조하는 기술의 개발이 중요하다. 물로부터 수소를 제조하는 기술중 대용량화 할수 있는 기술로 열화학사이클이 매우 중요한 과제로 인식되고 있다.

최근까지 제안된 열화학 사이클은 수백가지에 이르지만 이들은 크게 금속산화물의 산화-환원반응, 유황화합물을 이용한 반응과 할로젠화합물을 이용한 반응 사이클로 크게 나눌수가 있다. 이들 열화학 사이클 중 지금까지 연구대상이 되고 있는 시스템은 페라이트의 산화-환원 사이클(금속산화물의 산화-환원반응), SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub> 사이클(유황화합물/할로젠), UT-3(할로젠 화합물)이 있다. 이들 사이클 중 금속산화물의 산화-환원시스템은 자연열을 이용해 수소를 제조하는 열화학 사이클로서 i) 단순한 공정으로 태양열이 조사되는 8시간동안 가동 및 중지가능하다, ii) 환경친화적이다, iii) 재질의 선정이 가장 용이하다는 등의 이유로 가장 적합한 것으로 평가되고 있다.

열화학사이클을 이용한 수소제조기술중 페라이트는 비교적 저가의 물질로 대량의 수소제조가 가능하다는 장점을 갖고 있다. 페라이트는 3가의 철이온을 함유하는 산화물의 총칭으로 결정상에 따라 다음의 구조로 대별된다.

-스피넬구조

-마그네토프롬바이트구조

-가넷구조

-페로브스카이트구조

이 페라이트는 철이온이 자유롭게 +2가 +3가로 전이되는 성질을 가지고 있어 산화-환원이 용이하다는 특징을 가지고 있다. 특히, 물로부터 수소생산에 가장 우수한 것으로 알려진 cation excess ferrite는 니켈 페라이트의 니켈의 일부분을 니켈보다 큰 망간으로 치환함으로 니켈의 움직임이 원활해져 산화-환원반응이 용이하게 일어난다. 이와같이 oxygen defect의 농도를 높이며 구조의 가역성이 용이한 페라이트의 개발이 본 기술의 성공을 위해서는 매우 중요하다.

## 제 2 절 연구개발의 필요성

### 1. 기술적 측면에서의 필요성

직접 물을 분해해서 수소를 제조하는 기술은 고온 (> 3000 K) 이 요구되어 고온에서 견디

는 재질문제, 물분해시 증기발생으로 인한 태양열 흡수감소등 근본적으로 해결하기 어려운 기술적 과제를 가지고 있다. 이를 회피하고자 하는 기술로 PV (photo-voltaic)에 의한 전기분해, 광촉매기술, 생물학적 물분해기술등이 연구되고 있으나 현실적인 규모로 수소를 제조하기에는 역시 기술적으로 해결해야할 많은 문제점을 내포하고 있다.

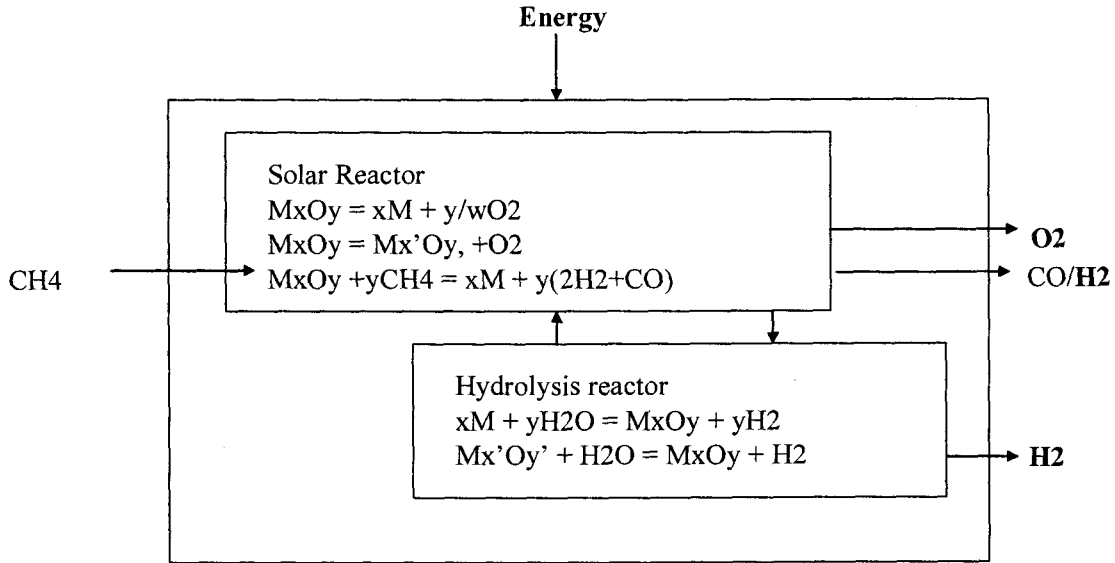
열화학사이클에 의한 물분해기술은 매개물질을 사용해서 직접 물분해의 온도를 1000 °C 이하로 낮추어 직접 물을 분해해서 수소를 제조하고자 하는 열화학적 기술로 핵심기술이 확보되면 현실적인 규모 물분해에 의해 수소를 제조하기 적합한 기술이다. 여기서 1000 °C의 의미는 자연에너지로부터 얻을 수 있거나 (태양열), 고온 원자로 또는 폐열로부터 이용할 수 있는 온도를 의미한다. 이러한 목적으로 예상되는 매개체로는 금속산화물, 염화물, 황화물등이 대표적인 물질이며 이들 물질들의 조합에 따라 수 백개의 열화학 사이클의 구성이 이론상 가능하게 된다.

황화물 또는 염화물을 이용하여 물을 분해하는 대표적 실증기술로는 (벤치규모) IS 사이클 및 UT-3 사이클이 있다. IS 사이클은 GA (general atomic)에서 개발한 3단계 열화학사이클 기술로 고온원자로에서 발생하는 열원을 이용하는 기술로 현재 시간당 50L 규모의 실험을 준비중에 있고 미국의 DOE에서 고온원자로를 이용한 수소생산기술로 채택한 기술이고 UT-3사이클은 일본 동경대에서 개발한 4단계 열화학사이클 기술로 현재, 역시 고온원자로를 이용하기 위해 미국의 Argonne National Laboratory에서 개량기술을 연구 중에 있다. 그러나 이 기술들은 유해성 물질들을 매개물로 사용하므로 완벽한 폐 사이클을 구성해야 하며, 그를 위해 반응온도제어 및 유량제어 등이 매우 정밀해야하고, H<sub>2</sub> 및 HCl등의 강산이 매개물로 부식성 및 고온에 견디는 재질로 시스템을 구성해야 하므로 태양열같이 일조량의 변화가 심해 온도의 제어 및 시스템제어가 어려운 열원의 사용에는 적합하지 않다. 특히, 기술적으로 완벽한 폐사이클 구성이 쉽지도 않지만 기술적으로 이러한 폐사이클이 기술적으로 가능하다 해도 유해성물질의 누출에 대한 혐오적인 분위기에서 또는 향후 점차 환경적인 척도가 중요해지는 상황에서 적합하지 않은 기술로 인식된다.

이러한 이유로 태양열을 이용한 열화학사이클에 대한 연구를 수행하는 PSI (Paul Sherrer Institute)에서는 금속산화물을 매개로하는 열화학사이클에 대한 연구를 수행하고 있고 국내에서도 고효율 수소제조사업단에서 금속산화물을 매개로하는 물분해에 의한 수소제조기술에 대한 연구를 수행한 바가 있다. 금속산화물을 매개로 하는 경우 제어의 정밀성이 요구되지 않으며, 제한된 일조시간에 이용이 가능하고, 2단계 기술로 단순하며, 순환되는 물질이 물과 수소로 무해하여 환경적 비용부담이 없고, 재질선정에 있어 부식성이 요구되지 않는다. 금속 산화물을 매개로 하는 수소생산의 개념도는 아래의 그림과 같다.

환원제로 메탄을 이용하는 경우는 금속산화물을 환원하면서 합성가스를 제조하고 환원된 금속산화물과 물과 반응에 의해 수소를 제조하거나, 열에 의해 환원하는 경우는 산소가 발생하고 환원된 금속산화물과 물과의 반응에 의해 수소를 생산하는 사이클로 구성이 가능하게 된다.

이 경우 중요한 핵심기술은 열적안정성이 높고, 가역적인 산소의 함유량이 큰 금속산화물을 개발하는 것과 열효율을 높게 유지하기 위해 고온에서 물-수소를 분리하거나 산소를 분리해냄으로써 손실되는 열량을 최소화 시키는 반응분리 시스템이 된다. 본 연구에서 주로 다루는 핵심기술인 금속산화물의 개발에 있어서 열역학적으로 저온에서 환원되는 금속산화물로는 Pb, Sn, Hg등



이 있으나 이들 물질은 가역적이지 못해 환원은 용이하나 물과의 반응에서 가역적으로 수소를 생성하지 못한다. 이러한 이유로 가장 적합한 핵심금속산화물은  $Fe_2O_3$  및  $ZnO$ 를 들 수가 있다. 그러나  $ZnO$ 의 환원온도는  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  이상으로 열적환원이 어려워 현실적으로  $Fe_2O_3$ 가 가장 적합한 금속산화물로 고려된다. 이 물질은 다양한 혼합상이 가능하고 고온에서 안정한 것으로 알려진 물질들이 많아 물분해에 적합한 우수한 특성의 물질을 개발할 가능성이 매우 높은 것으로 고려된다. 현재, 실험실 규모에서는  $CuMn$ -Ferrite가 가장 우수한 것으로 인식되어 약  $0.3\text{-}3.0\text{ mL/g.cycle}$  정도의 수소가 생성되고 있으나 고온 안정성의 새로운 Ferrite 소재개발, 물질전달 및 열전달이 용이하며 소결을 억제하기 위한 입자성형기술개발, 연속수소생산을 위한 모듈시스템 개발등 체계적인 연구가 수행된다면 물분해에 의한 수소생산목표의 달성이 무난한 핵심물질로 인식된다. 특히, 이들 물질은 졸-겔법, 스퍼터링법, CVD법, 고상법등 다양한 제조기술을 도입할 수 있어 구조제어기술확보가 매우 용이하다는 장점을 가지고 있다.

## 2. 경제·산업적 측면에서의 필요성

물분해에 의한 수소생산기술은 가장 이상적인 자연순환형 에너지 기술이지만 매우 안정한 물로부터 수소를 제조하는 기술로 열역학적으로 역행하는 기술로 에너지 다소비형 기술이다. 따라서 기존의 화석연료를 이용한 수소제조기술에 비해 경제성면에서 취약할 수 밖에 없다. 그러나 에너지원을 수입에 의존하는 우리나라의 에너지자원구조로는 향후 화석에너지의 제한적 사용에 따른 에너지자원의 비용부담가중 더 나아가 에너지자원이 없는 우리나라가 겪을 수 밖에 없는 세계 에너지 시장의 급작스런 변화에 따른 의존적 에너지구조에 따른 경제적 변동심화등은 앞으로 점차 2020년에 예측되는 화석자원의 감소시점에서 더욱 심각해질 것으로 예상된다. 또한 화석연료제한의 한 방법으로 예상되는 환경부담비용의 가중은 중공업비중이 매우 큰 우리나라로서는 잠재적 경제적 부담이 아닐 수 없다. 따라서 세계의 에너지시장변화에 적극적으로 대처하기 위해서는 그 비중이 작으나 대체에너지의 개발이 매우 중요한 시점이고 이러한 관점에서 자연에너지를 이용한

궁극적 청정에너지원인 수소를 제조하는 기술은 미래의 지향적인 중요한 기술로 인식될 수 밖에 없다. 현재의 시점에서 화석연료를 이용하는 기존의 기술과의 경제성의 비교를 논하는 것은 어려울지라도 자연에너지를 이용하게 되므로 이를 위한 투자비가 절감되고 화석연료의 사용제한에 따른 비용상승, 지구온난화의 주범인 이산화탄소세의 부가등 세계의 에너지 체계가 개편된다는 가정하에 이 기술의 경제성을 논하는 것은 가능할 것으로 판단된다. 이러한 관점에서 다음의 표에 기존의 수소생산공정과 열화학사이클에 의한 수소생산비용을 나타내었다. 이러한 비교는 절대적이 아니며 각 기술에 대한 경제성의 평가는 order of magnitude의 차이가 있을 수 있다.

표에 나타난 바와 같이 금속산화물의 산화-환원기술은 전기분해기술 과 유사한 비용가는 수소생산비용을 보이고 있어 이 기술이 확립되면 중요한 물분해기술로 기대된다. 특히, 전기분해의 경우 대량생산에 따른 비용감소효과가 없으나 금속산화물의 산화-환원기술은 대량생산에 따른 비용감소효과가 클 것으로 기대되므로 대량의 물분해시 수소생산비용이 전기분해에 비해 낮을 것으로 기대된다. 산업적인 측면에서 볼 때 상당기간 물로부터 수소를 생산하는 기술이 기존의 화석연료에 의한 대용량의 수소생산기술을 대체하기는 어려울 것으로 예상된다.

Table 1. Economic Analysis of Thermo-Chemical Cycle for H2 production

수소생산공정	수소 Nm3당 생산비용 (\$)	비고
천연가스의 개발반응	0.07 0.11	0.023\$/Nm3의 천연가스비용기준 0.06\$/Nm3의 천연가스비용기준
전기분해	0.1-0.2 0.38-0.66 0.6-0.7	미국, 풍력의 전기에너지(1999년) 독일, Caloric GmbH사 평가(1993년) 일본, 일본 원자력 (1989년)
Phtovoltaic/electrolysis	0.6-1.1	9th world energy conference 자료
금속산화물의 산화-환원의 열화학 사이클	0.19-0.33	Swiss, PSI National Lab (1996년)
SO <sub>2</sub> -I <sub>2</sub> 열화학 사이클	0.31	Sandia Report (1982)
UT-3 열화학 사이클	0.33	Int. J. Hydro. Ener., 14 (1989) 421

다만 수소 이용기술인 연료전지분야의 기술의 확보와 연계하여 소형의 연료전지를 위한 환경오염이 전혀 없는 수소생산기술인 물분해 기술이 확보되면 청정에너지 관련 분야의 산업적인 측면의 시너지 효과가 극대 될 것으로 기대된다.

### 3. 사회·문화적 측면에서의 필요성

화석연료의 이용에 따른 지구온난화의 영향으로 빈번한 자연재해가 발생하고 있고

사스등 각종 환경오염에 기인한 새로운 질병이 발생하며 생태계가 파괴되는 등 심각한 문제점등을 노출하고 있다. 또한 미래 화석연료의 제한적 사용에 따른 경제적 부담의 가중등 주변국의 에너지의 정책의 변화는 바로 국내의 경제정책에 큰 타격을 줄 수 밖에 없고 이는 사회 문화적으로도 큰 종속적인 관계를 가질 수 밖에 없게 된다. 이러한 이유로 다양한 에너지원의 개발은 매우 중요한 과제로 인식되며 청정에너지의 사용의 확대는 그에 따른 큰 사회 문화적인 환경의 변화를 가져올 것으로 예측된다.

# 여 백

# 제 2 장 국내외의 기술개발 현황

## 제 1 절 국내외의 열화학사이클 연구현황

### 1. 외국의 경우

수백가지의 열화학사이클이 알려져 있으나 최근의 계산결과 다음의 25가지가 가장 유망한 기술로 선정되었으나 실제로 운전될 만큼 유망한 기술은 다음의 네 가지 기술로 압축될 수 있다. 여기 기술된 4가지 외에 고려될 수 있는 기술로는 Ispra Mark 9 와 Ispra Mark 13을 들 수가 있다.

## The top 25 thermochemical cycles for nuclear energy

NH2

Nuclear Hydrogen

Cycle	Name	T/E*	T, °C	Reaction	E†
1	Westinghouse [12]	T	850	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) → 2SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g) + O <sub>2</sub> (g)	1
		E	77	SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g) → H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g)	1
2	Ispra Mark 13 [13]	T	850	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) → 2SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g) + O <sub>2</sub> (g)	1
		E	77	2H <sub>2</sub> O(g) → H <sub>2</sub> (g) + 1/2 O <sub>2</sub> (g)	1
		T	77	Br <sub>2</sub> l + SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g) → 2HBr(g) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	1
3	UT-J Univ. of Tokyo [8]	T	600	2Br <sub>2</sub> (g) + 2CaO → 2CaBr <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	600	3FeBr <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 6HBr + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	750	CaBr <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → CaO + 2HBr	1
		T	300	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8HBr → Br <sub>2</sub> + 3FeBr <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O	1
4	Sulfur-Iodine [14]	T	850	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) → 2SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g) + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	450	2HI → I <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	120	I <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O → 2HI(g) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	1
5	Julich Center BOS [15]	T	800	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6FeSO <sub>4</sub> → 6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	3FeO + H <sub>2</sub> O → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	200	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> → FeO + FeSO <sub>4</sub>	1
6	Tokyo Inst. Tech. Ferrite [16]	T	1000	2MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 3Ni <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → 2Ni <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 3CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	600	4Ni <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 6CO <sub>2</sub> (g) → 4MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 6Ni <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
7	Hallam Air Products 1965 [15]	T	800	2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrO <sub>2</sub> (g) + O <sub>2</sub> (g)	1
		E	25	2HCl → Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g)	1
8	Gardol France [15]	T	725	2K + 2KOH → 2K <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	825	2K <sub>2</sub> O + 2K + K <sub>2</sub> O → 4K	1
		T	125	2K <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O → 4KOH + O <sub>2</sub> (g)	1
9	Nickel Ferrite [17]	T	800	NiMn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 2H <sub>2</sub> O → NiMn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> (g)	1
		T	800	NiMn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> → NiMn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
10	Aachen Univ. Julich 1972 [15]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	170	2CrCl <sub>2</sub> + 2HCl → 2CrCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	800	2CrCl <sub>3</sub> → 2CrCl <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub> (g)	1
11	Ispra Mark 1C [13]	T	100	2CaBr <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> → 2CaO + 2CaBr <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1
		T	900	4CaO(s) → 2Ca <sub>2</sub> O(s) + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	730	CaBr <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O → Ca(OH) <sub>2</sub> + 2HBr	2
		T	1000	Ca <sub>2</sub> O + 4HBr → 2CaBr <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O	1
12	LASL-U [15]	T	25	CO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 3C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	250	3C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> → 3CO <sub>2</sub> (g) + 3C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
		T	700	6C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (s) → 2C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s) + O <sub>2</sub> (g)	1
13	Ispra Mark 8 [13]	T	700	3MnCl <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O → Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6HCl + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	600	3MnO <sub>2</sub> → Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	100	4HCl + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 2MnCl <sub>2</sub> (g) + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1
14	Ispra Mark 6 [13]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	170	2CrCl <sub>2</sub> + 2HCl → 2CrCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	2CrCl <sub>3</sub> + 2FeCl <sub>2</sub> → 2CrCl <sub>2</sub> + 2FeCl <sub>3</sub>	1
		T	420	2FeCl <sub>3</sub> + Cl <sub>2</sub> (g) → 2FeCl <sub>4</sub>	1

Cycle	Name	T/E*	T, °C	Reaction	E†
15	Ispra Mark 4 [13]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	160	2FeCl <sub>3</sub> + 2HCl + S → 2FeCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	1
		T	420	2FeCl <sub>3</sub> + Cl <sub>2</sub> (g) → 2FeCl <sub>4</sub>	1
		T	800	H <sub>2</sub> S → S + H <sub>2</sub> (g)	1
16	Ispra Mark 3 [13]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	130	2VOCl <sub>2</sub> + 2HCl → 2VOCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	290	2VOCl <sub>3</sub> → Cl <sub>2</sub> (g) + 2VOCl <sub>2</sub>	1
17	Ispra Mark 2 (1972) [13]	T	100	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2NiO + MnO <sub>2</sub>	2
		T	487	4MnO <sub>2</sub> (s) → 2Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + O <sub>2</sub> (g)	2
		T	800	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4NaOH → 2Na <sub>2</sub> O + MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1
18	Ispra CV36034 [18]	T	877	6MnO <sub>2</sub> → 4Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g) → Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
19	Ispra Mark 7B [13]	T	1000	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 4FeCl <sub>3</sub> + 3O <sub>2</sub> (g)	1
		T	420	2FeCl <sub>3</sub> → Cl <sub>2</sub> (g) + 2FeCl <sub>2</sub>	1
		T	650	3FeCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 6HCl + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	350	4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> (g) → 6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
		T	400	4HCl + O <sub>2</sub> (g) → 2Cl <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O	1
20	Vanadium Chloride [19]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	25	2HCl + 2VCl <sub>3</sub> → 2VCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	2VCl <sub>4</sub> → VCl <sub>3</sub> + VCl <sub>5</sub>	1
		T	25	2VCl <sub>3</sub> → Cr <sub>2</sub> (g) + 2VCl <sub>4</sub>	1
21	Mark 7A [13]	T	420	2FeCl <sub>3</sub> → Cr <sub>2</sub> (g) + 2FeCl <sub>2</sub>	1
		T	650	3FeCl <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O(g) → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 6HCl + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	850	4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> (g) → 6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
		T	600	6CrCl <sub>3</sub> + 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 4FeCl <sub>3</sub> + 3O <sub>2</sub> (g)	1
		T	120	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6HCl → 2FeCl <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	1
22	GA Cycle 23C2H	T	800	H <sub>2</sub> (g) → S(g) + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	850	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) → 2SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(g) + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	3S + 2H <sub>2</sub> O(g) → 2H <sub>2</sub> S(g) + SO <sub>2</sub> (g)	1
		T	25	3SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O → 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) + S	1
		T	25	S(g) + O <sub>2</sub> (g) → SO <sub>2</sub> (g)	1
23	US Chlorine [15]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	200	2CrCl <sub>2</sub> + 2HCl → 2CrCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	800	2CrCl <sub>3</sub> → 2CrCl <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub> (g)	1
24	Ispra Mark 9 [13]	T	420	2FeCl <sub>3</sub> + 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2FeCl <sub>2</sub>	1
		T	150	3Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2HCl → 6FeCl <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	550	3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4H <sub>2</sub> O → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4HCl + H <sub>2</sub> (g)	1
25	Ispra Mark 6C [13]	T	850	2CrCl <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O(g) → 4HCrCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (g)	1
		T	170	2CrCl <sub>2</sub> + 2HCl → 2CrCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> (g)	1
		T	700	2CrCl <sub>3</sub> + 2FeCl <sub>2</sub> → 2CrCl <sub>2</sub> + 2FeCl <sub>3</sub>	1
		T	500	2CrCl <sub>3</sub> → 2CrCl <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub> (g)	1
		T	600	CrCl <sub>3</sub> + FeCl <sub>2</sub> → CrCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>	1

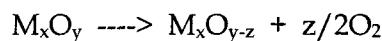
\* T = thermochemical, E = electrochemical

† Multiplier for one mole of H<sub>2</sub> decomposed



### 가. 금속 산화물 시스템 : 스위스 PSI (Paul Sherrer Institute)

#### (1) 기술개요







이 반응은 금속산화물을 열에 의해 산소를 발생하면서 환원을 시키고 환원된 금속 혹은 금속산화물을 물과 반응시킴으로써 수소를 발생시키는 기술이다.

## (2) 국외의 연구동향

1970년대 초 금속산화물로서 철, 카드뮴, 아연등을 이용한 경우 2200K 이상의 온도가 필요하였고 반응성 및 안정성이 우수한 금속/금속산화물 시스템의 연구가 주로 진행었고 이들 연구결과중 카드뮴은 비교적 산화-환원 반응성이 낮고 철, 망간등의 산화-환원의 반응성이 좋은 것으로 나타났다. 이중 아연은 고온에서 기상인 금속으로 취급이 용이하다는 장점이 있지만 산화-환원온도가 높은 것이 단점으로 지적되었고 1980년대 들어 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO redox cycle의 중요성이 부각되었다.

### o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO redox cycle

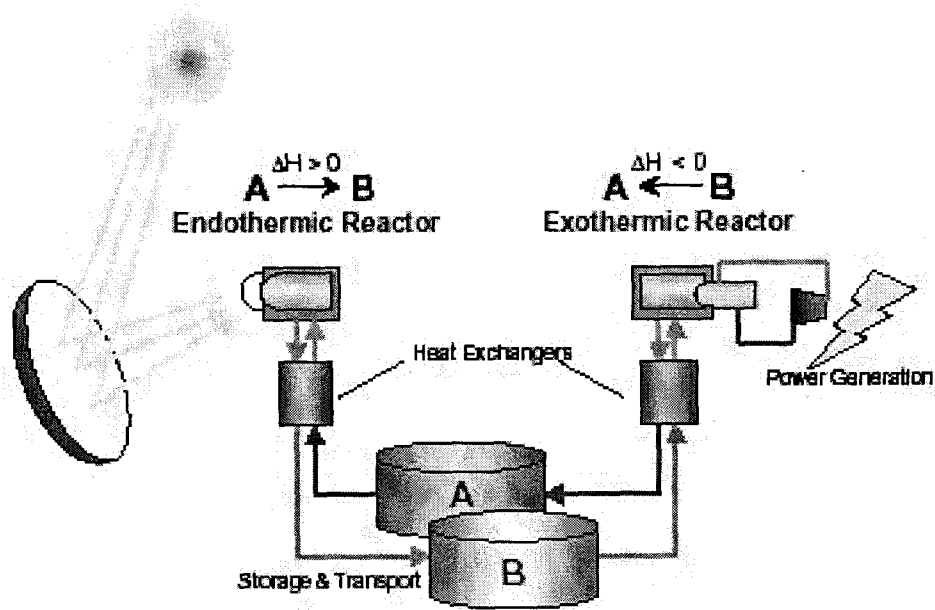
- 1977년 일본의 Nakamura에 의해 제안됨 (Solar Energy 19 (1977) 467).
- 1980년 TOfighi and Sibieude 에 의해 2300 K에서 실험이 수행됨 (Int.Hydrogen Energy, 5 (1980) 375)
- 1984년 2kW의 solar energy를 이용해서 58.3 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>의 실험값이 얻어짐 (태양광에 의한 전기분해를 이용한 경우 28.6 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) (Int. Hydrogen Energy, 9 (1984) 293)

### o Ferrite의 redox cycle

- 1990년 일본의 TIT (Tokyo Institute of Technology)의 Tamaura와 Tabata에 의해 Ni cation-excess Ferrite가 290 °C에서 이산화탄소를 탄소로 100%전환됨을 보임. 물에서 수소생산도 가능함을 제시 (Nature, 346 (1990) 255).
- 1995년 스위스의 PSI연구소에서 Mn-ferrite를 이용하여 1073K의 비교적 저온에서 열적 환원이 가능하고 물로부터의 수소발생이 용이하는 것을 보였다.(Solid State Ionics, 78 (1995) 151)
- 1996년 Kojima등 (TIT)은 Ni cation-excess ferrite상에서 1273 K 이하의 온도에서 약 5 ccH<sub>2</sub>/gcat.cycle을 생산하였다 (J. Phys. Chem. Solids, 57 (1996) 1757).
- 1996년 PSI에서 페라이트 시스템을 이용해서 태양열을 이용해서 물로부터 수소를 1 m<sup>3</sup> 제조할 때 에너지 소비비용을 약 19.9 kWh로 추산함.
- 1999년 일본의 TIT는 Ca, Na를 사용하여 Ni excess ferrite개선연구를 수행중임 (Solar Energy, 65 (1999) 55).

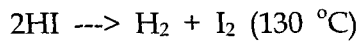
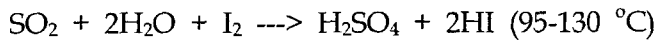
### o ZnO/Zn redox cycle

PSI 는 2003년부터 Task II에서 ZnO/Zn redox couple을 이용한 메탄-물분해 및 고온 열-물분해연구를 수행중에 있다. ZnO 환원온도가 1200 °C 이상의 초고온 태양로의 개발이 중요하다.



나. IS process: 미국 (G.A.) / 일본(JAERI)

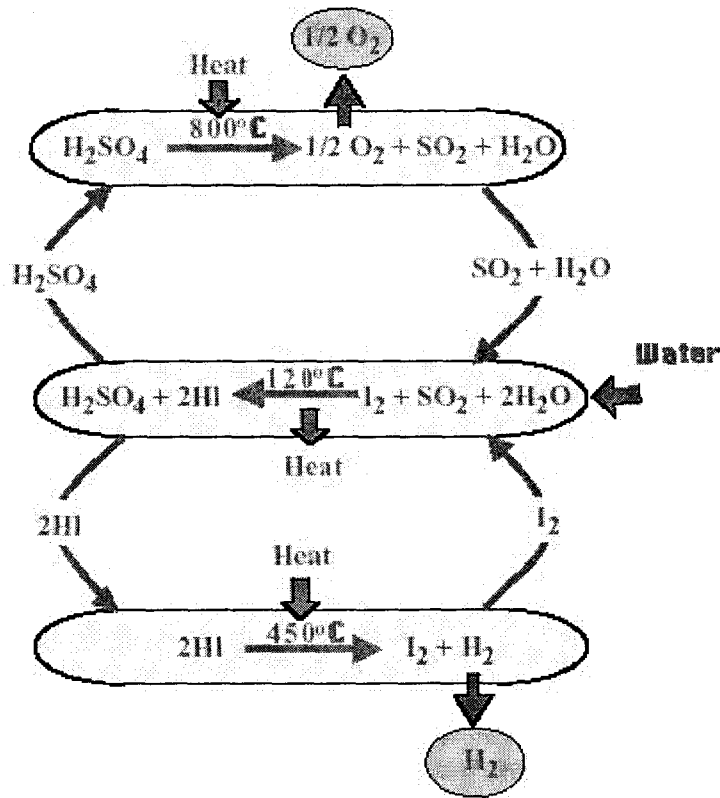
(1) 기술 개요



(2) 국내외 기술개발 동향

- 이 반응은 1976년 미국의 General Atomic사에 의해 제안되었으며 미국의 Sandia National Laboratory에서 실증실험을 통한 평가를 1987년 수행한 바가 있다. 이론상

## Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle

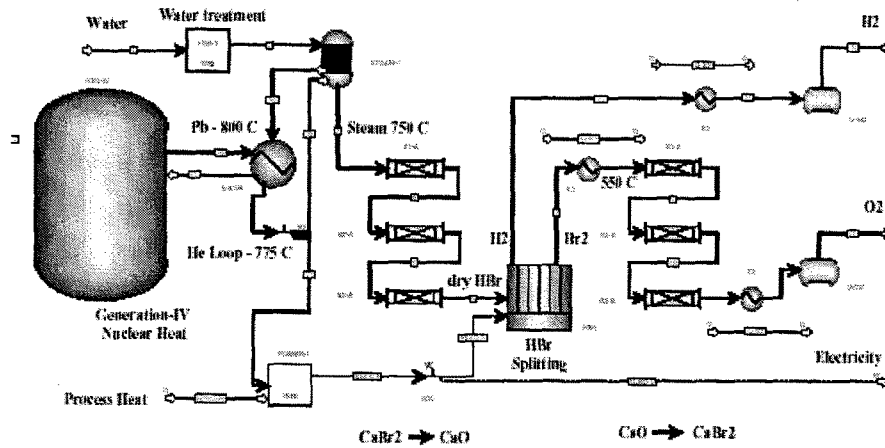
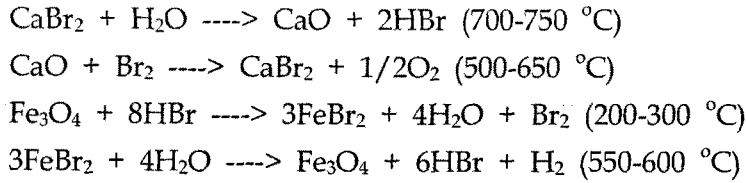


열효율은 80 % 이상으로 매우 높으나 1985년 Sandia National Laboratory에서 열효율이 40로 평가되고 있다. 그러나 이 공정은 매개물질의 분리공정이 매우 복잡해서 이를 위해 23개의 단위공정이 필요하다. 현재 일본의 JAERI에서 연구를 수행하고 있으나 기술적 난이도가 매우 높고 강산성의 물질들을 사용하므로 환경적인 측면에서의 평가가 중요하게 이루어져야 한다.

- o 현재 기반기술은 General Atomic사와 Sadia national laboratory 및 일본의 JAERI사가 보유하고 있으며 일본의 bench 규모로 1-10 L/h의 수소생산실적이 최대의 결과인 것으로 알려져 있다.
- o 2002년 이후 미국의 고온 원자로를 이용한 수소제조기술에 대한 검색이후 이 공정이 가장 경제적이고 현실성 있는 공정으로 평가하고 있으며 최근의 AIChE에 발표된 결과로 효율이 약 50%인 것으로 알려져 있고 경제성 평가결과 약 1.42\$/kgH<sub>2</sub>로 추산하고 있다.

다. UT-3 Cycle: 일본 동경공대/미국 Argonne National Laboratory

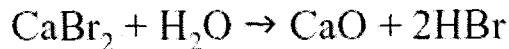
(1) 기술의 개요



## (2) 연구개발동향

- 이 기술은 동경대에서 1985년 UT-2를 개선하여 개발된 시스템이다.
- 1984년 bench scale의 장치가 설치되고 운전되었음
- 1989년 20,000 m<sup>3</sup>/h 규모의 실증 pilot가 MASCOT라는 이름으로 고온 수소 생산을 위한 것으로 하여 설계되었었다.
- 현재, 공정기술 및 철산화물의 제조기술 개선연구를 수행하고 있음
- 미국의 Argonne national laboratory 에서는 아래의 Modified calcium bromine 방법을 사용할 것을 제안하고 있다. 여기서 수소생산시 plasma를 사용하는 방법을 제안하고 있다.

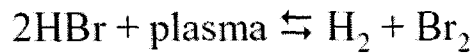
[1] Water splitting with HBr formation (1000 K)



[2] Oxygen formation (823 K)



[3] Bromine regeneration (non-thermal plasma)



-현재 이 기술은 효율이 39.2 %로 제안자인 동경공대는 기술하고 있다.

-고온가스로를 열원으로 하여 공정연구가 진행되고 있다.

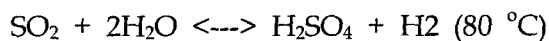
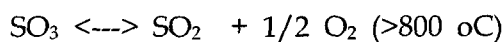
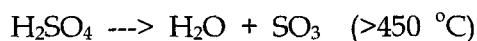
-수소생산규모가 증가함에 따라 요구되는 수소생산단위당 고온가스로의 열에너지가 감소하고 따라서 열효율이 선형으로 증가하는 것으로 평가되고 있다.

-동경대를 중심으로 일본의 JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) 및 TEC (Tokyo Engineering Corporation)과 협동연구를 수행하고 있다.

-열원으로는 고온가스로를 이용하는 것으로 연구되고 있다.

라. Westinghouse process:스위스, 미국

(1) 기술의 개요



(2) 연구개발동향

- 1975년 westing house에서 처음 개발

- 스위스의 RCJ 와 JRC Ispra와 공동연구 수행

- 80 °C 및 1.5 Mpa의 압력에서 600시간동안 10L/h의 수소를 실증생산

- IS cycle과 비교해 stream을 줄일수 있고 전기분해에 비해 전기에너지의 소모를 수분의 1정도로 절감할 수 있다.

나. 국내의 경우

국내에서는 고효율수소제조사업단에서 3년간 금속산화물에 의한 수소제조기술에 대한 연구를 수행하였으며 동일한 시스템에서 평가결과 기존의 Ni Cation excess ferrite 보다 성능이 우수한 소재를 개발하였으나 보고된 수소생산량에 비해 낮은 값을 보여주고 있다. 이러한 결과가 시스템의 불완

전성에 기인한 것인지 보고된 수치 자체의 신뢰성이 문제인지에 대한 검토가 진행되고 있다. 고온 원자료가 없어 고온열원에 대한 제한된 국내의 여건에서, 또한 지역적인 제한으로 환경친화적인 공정이 요구되는 국내의 여건에서 금속산화물에 의한 열화학사이클 수소제조기술의 개발은 가장 현실적인 선택이다.

## 2.. 연구결과가 국내외 기술개발현황에서 차지하는 비율

### 가. 국내외 기술수준 비교표

기술분야	국외	국내
소재분야	100	60
분리공정분야	100	20
반응기설계분야	100	10
태양로 이용분야	100	10
열회수공정분야	100	60

### 나. 외국의 경우

금속산화물의 소재분야에서 특성 구조의 금속산화물을 제조하는 기술은 아직 실용화를 100으로 본다면 35수준에 머무르고 있다고 할 정도로 선진국에서도 소재의 분야에 대한 기술수준이 높다고 할 수는 없을 정도로 이 분야는 장기적인 관점에서 접근해야 할 것이다.

분리 및 회수분야는 고온에서의 기술이 중요하다. 즉 열효율을 높이기 위해서는 고온에서 상분리 없는 기술, 즉 막기술의 적용이 중요하며 선진국에서 역시 이 분야에 대한 연구가 중요한 이슈가 되고 있다.

이 분야는 유럽에서 가장 우수한 기술을 가지고 있어 분야별로는 선진국에서 가장 실용화에 근접한 기술이라고 할 수 있다.

### 다. 국내의 경우

소재분야는 본 연구의 수행결과 선진국에 비해 크게 뒤떨어져 있다고 보지 않는 것으로 평가된다. 실제로 제한적인 연구비 측면에서 우리나라가 가장 경쟁력을 갖출수 있는 분야로 판단되며 이러한 이유로 집중적인 연구투자가 요망되는 분야이다.

공정분야는 최근, 막분리기술의 개발에 다양하게 수행되고 있지만 아직 실용화에 근접하기는 장기간의 연구투자가 요구되는 분야이다.

### 라. 주요 관련기술의 검토

본 연구에 사용된 금속산화물은 주로 페라이트계열의 소재가 된다. 이 소재는 자성체로 주로 많이 사용되며 최근, 전자차폐용으로 많은 연구가 수행되어 왔다. 다만 이들 적용분야는 저온

의 자성특성에 관점이 있으나 구조연구가 많이 수행되어 구조와 열적안정성 및 수소생산성에 대한 관계가 규명되면 새로운 소재로 개발을 위한 많은 정보를 제공해 줄수 있다. 본 연구결과 기존의 가장 유망한 NiMn ferrite보다 우수한 ferrite가 개발된 것으로 판단되나 외국의 연구결과에 실험 치에 이르지 못한 것은 외국의 수소생산 성능결과가 제대로 평가된 것이 아니거나 본 연구의 시스템상의 문제로 볼수 있으나 분명한 것은 기존의 최고성능의 ferrite에 비해 본 연구에서 개발된 CuMn ferrite 또는 Ni ferrite의 성능이 같은 시스템에서 더 우수한 수소생산능을 보였다는 것이다.

# 제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

## 제 1 절 열화학 사이클을 위한 페라이트의 이론적 배경

### 1. 페라이트의 활용

페라이트는  $Fe_2O_3$ 를 주성분으로 하는 자성 산화물로 자성재료 중 가장 많이 사용되는 대표적인 물질이다. 페라이트는 여러 형태로 제조되고 있으며, 사용되는 용도도 다양하다(Table 1)<sup>1)</sup>. 페라이트가 가장 일반화된 제품으로는 페라이트 코어와 스피커, 모터 등이 있다. 또한 자기기록매체로 매우 우수한 특성을 가지고 있어 테이프, 디스크, 카드 등으로 우리 일상 생활에서 많이 사용되어지고 있다. 이외에도 거대자기저항(Giant magnetoresistance, GMR), 자기헤드, 칩인덕터, 전파흡수체, 자기광학재료, 전자·이온 가속기, 발전기, 복사기용 캐리어, 자성유체, 센서 등 페라이트는 현재 가장 많이 사용되어지고 있는 재료 중하나이다.

Table 1. Classification and application by preparation

형태	주요용도
단결정	자기헤드, 버블 디스크, 마이크로파 소자, 광소자
다결정	자심재료, 자석재료, 자기헤드, 전파 흡수체, 자왜재료, 비선형소자, 마이크로파 소자, 자성기판, 전극
복합체	자기 테이프, 자기 디스크, 자기 카드, 압분자심, 복합자석, 전파 흡수체, 방진재
박막	자기 디스크, 마이크로파 IC, 허블 디스크
비정질	광자기 기록매체

현재 국내에서 연구되어지고 있는 페라이트는 Table 2에서와 같이 자성 특성을 이용한 전자재료 분야와 분말제조 공정 등의 연구가 대부분이다. 그러나, 페라이트는 전자재료로 사용될 수 있는 특성 외에도 여러 가지 특성을 가지고 있어 폭 넓은 연구 분야를 가지고 있다. 그중 대표적인 것이 자성유체이다. 자성유체란 미크론 단위 이하인 자성미립자의 입자표면을 오레인산과 같은 불포화 지방산으로 피복하고, 계면 활성제를 사용하여 용매 속에 분산시킨 연자성재료로 자기특성과 액체의 유동성을 갖고 있다<sup>2)</sup>. 이 연구가 주목 받고 있는 이유로는 암이나 다른 질병 등을 국부적으로 치료하는데 매우 유용하게 사용되어질 수 있기 때문이다.



Table 2. Research trend of domestic ferrite

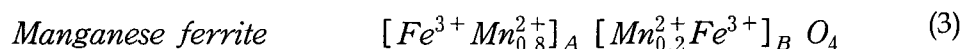
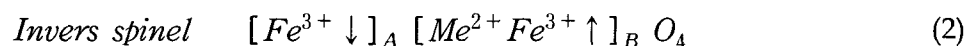
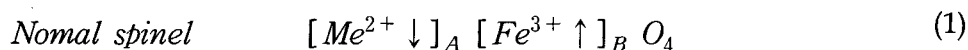
년 도	내 용
1976	육방정 페라이트의 자왜특성
1977	Mn-Zn 페라이트 희토류첨가에 따른 자기특성
1979	Li 페라이트 메모리코어
	NiCuCo페라이트의 자왜특성
1980	NiZn페라이트 소결온도 따른 자기특성
1982	Ba페라이트 습식합성
1985	수열합성 Ba페라이트
	육방정 페라이트의 단결정 성장
	YFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 단결정 자벽이동연구
1990	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 강자성체 제조와 특성
1991	Ferrite-유전체 적층형 전파흡수체
	Ferrite-Ferrite복합형 전파흡수체의 거동
	Ni-Zn페라이트를 이용한 고주파대역 전파 흡수체 연구
1992	Co-Y-Ba페라이트 재료
	Ni-Zn-Cu페라이트 박막제조와 자기특성
	연속성장법에 의한 Mn-Zn단결정페라이트 재료
	유기금속전구체를 이용한 초미립자 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 합성
1993	Y <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 의 자기특성
1995	Seed 첨가에 따른 Sr페라이트의 미세구조 제어
1996	초미립자 마그네타이트 유상자성유체의 제조와 분산
	Cu계 스피넬페라이트 자기특성
1997	졸겔법에 의한 Ba페라이트박막제조
1998	Cu첨가 Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 의 미세구조와 자기물성
1999	칩인덕터의 제조기술
	YIG막막제조

\* 1971-2001년 한국세라믹학회지 참조

자성유체 외에도 최근에는 페라이트를 환경 재료로 사용하여 지구온난화의 주요 원인으로 밝혀진 CO<sub>2</sub> 분해는 물론 H<sub>2</sub>O를 비교적 낮은 온도에서 분해하여 청정연료인 H<sub>2</sub>를 제조하는 연구가 진행되고 있다. 특히, CO<sub>2</sub> 가스의 분해 기술은 앞으로 다가올 탄소세 부과 등으로 인한 무역장벽을 해결할 수 있는 매우 중요한 기술로 기대되어지고 있다.

## 2. 페라이트를 이용한 물분해의 장점

페라이트는 조성에 따라 Table 3에서 분류한 것처럼 4가지 결정구조를 가지고 있다<sup>1)</sup>. 이 중에서 CO<sub>2</sub> 분해를 위해 주로 사용되어지고 있는 것은 스피넬 구조이다. 스피넬 구조 페라이트의 화학식은 Me<sup>2+</sup>O · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Me는 전이금속)로 나타낼 수 있으며, 단위정의 격자상수는 8.3-8.6 Å이다<sup>3)</sup>. 스피넬 구조는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 이온 반경이 큰 산소 이온(1.40 Å)이 면심입방최밀충진(Face Centered Cubic)으로 되어있고, 단위정은 24개의 금속이온(Fe<sup>3+</sup> 이온과 Me<sup>2+</sup> 이온)과 32개의 산소이온으로 구성되어있다<sup>4)</sup>. 금속이온이 들어 있는 위치는 4개의 산소에 의해 4면체로 둘러싸여 있는 4배위의 A site와 6개의 산소에 의해 8면체로 둘러싸여 있는 B site의 2 종류가 있고, 그 수는 A site가 8개, B site가 16개가 존재한다. 여기서 2가의 이온(Me<sup>2+</sup>)이 A site에 들어가는 것을 정스피넬(normal spinel), B site에 들어가는 것을 역스피넬(invers spinel)이라고 한다. 이들의 화학식을 site별로 다시 쓰면 Eq. (1), (2)와 같다.



**Table 3.** Classification for crystal structure of ferrite

결정구조	화학명	비고
스피넬 (Spinel)	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.52 Å (Normal or Inverse)
	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.39 Å (Inverse)
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.38 Å (Inverse)
	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.34 Å (Inverse)
	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.37 Å (Inverse)
	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.35 Å (Inverse)
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.44 Å (Normal)
마그네토프롬바이트 (Magnetoplumbite)	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	
	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	
가넷트 (Garnet)	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	
	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	
페로브스카이트 (Perovskite)	YFeO <sub>3</sub>	
	SrFeO <sub>3</sub>	

일반적으로 전이금속인 Me<sup>2+</sup>가 Zn, Cd 일 때 정스피넬 구조를 형성하며, Me가 Ni, Co, Fe, Cu 일 때 역스피넬 구조를 형성하게 된다. 그러나, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 Mn은 20%는 B

site에, 80%는 A site에 위치하는 특이한 배열을 하고 있다<sup>3)</sup>.

페라이트의 4가지 결정 구조 중에서 스피넬 구조가 CO<sub>2</sub> 분해에 주로 사용되어지는 이유는 전이 금속으로 구조가 이루어져 원자가수의 변화가 쉬워 산화-환원 반응에 유리하기 때문이다. 이러한 특성을 이용하면 물분해는 물론 산소원자를 함유하고 있는 유해 물질인 NO<sub>x</sub>나 SO<sub>x</sub> 등도 분해가 가능하다. 또한 비교적 저온에서 CO<sub>2</sub>를 분해시켜 중요한 화학원료인 CO 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

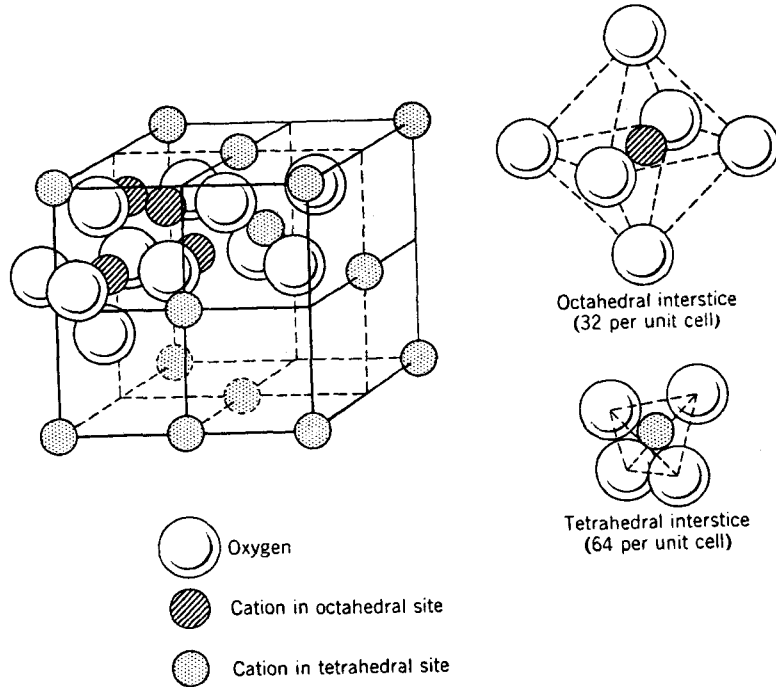
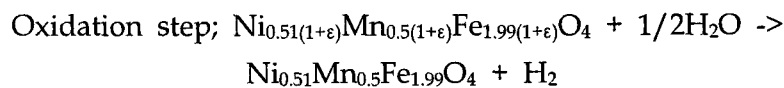
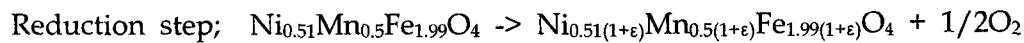


Fig. 1. Unit cell for spinel structure with tetrahedral and octahedral site

특히, 물분해에 있어서 cation excess ferrite가 매우 유용한 페라이트로 알려져 있다. Cation excess ferrite는 Fe<sub>3+ε</sub>O<sub>4</sub>의 구조 및 다른 금속산화물을 함유하는 구조로 되어있다. 특히, 이들 cation excess ferrite중 Ni<sub>0.51</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.99</sub>O<sub>4</sub>의 구조가 물분해에 효과적인 페라이트로 알려져 있고 다음과 같은 step에 의해 반응이 진행된다.



위의 환원단계에서 excess cations는 격자내에 재분포되게 되고 A site에 있는 Fe<sup>3+</sup>은 환원단계에서 B site로 이동하게 된다. 여기서 Mn<sup>2+</sup>는 크기가 커서 격자내에 이동이 자유롭지 못하므로 고정된 위치를 가지게 된다. 따라서 Fe와 Ni만이 자유로운 이동공간내에서 산화-환원반응이 진행된다. 위와같은 물분해외에 페라이트는 환원후 CO<sub>2</sub>의 환원반응에 응용이 가능하다. 여기서, 치환된 2가 금속양이온의 종류에 따라 CO나 C가 부산물로 생산된다는 것이다. CO는 매우 불완전한 물질이지만 다른 화합물로 제조가 쉬워 매우 유용하게 활용될 수 있는 물질이다. 또한 CO<sub>2</sub>가 과도하게 환원되면 페라이트 표면에 C가 생성된다. 일반적인 촉매를 사용하여 CO<sub>2</sub>를 처리할 경우 C이 생성되면 촉매의 반응에 매우 좋지 않은 영향을 준다. 그러나, 페라이트의 경우 흡착된 탄소는 Fig. 2과 같이 H<sub>2</sub>로 재환원할 때, C와 H<sub>2</sub>가 반응하여 CH<sub>4</sub>로 전환되는 Methanation 반응이 일어나 재활용이 가능하다<sup>5)</sup>. 이 반응에서 magnetite는 재환원시 표면에 흡착된 C는 높은 전환율을 나타내면서 CH<sub>4</sub>로 전환되었으며, 활성화 Rh-magnetite를 사용하면 C는 300°C에서 CH<sub>4</sub>로 98%가 전환되었다.<sup>6,7)</sup> 또, Ni-페라이트를 사용한 연구에서 페라이트 내에 치환된 양이온 금속들은 흡착된 C와 H<sub>2</sub>의 반응을 촉진시켜 CH<sub>4</sub>로 전환을 촉진시키는 역할을 하였으며, Ni의 치환 양이 증가할수록 효율도 증가하였다<sup>8)</sup>.

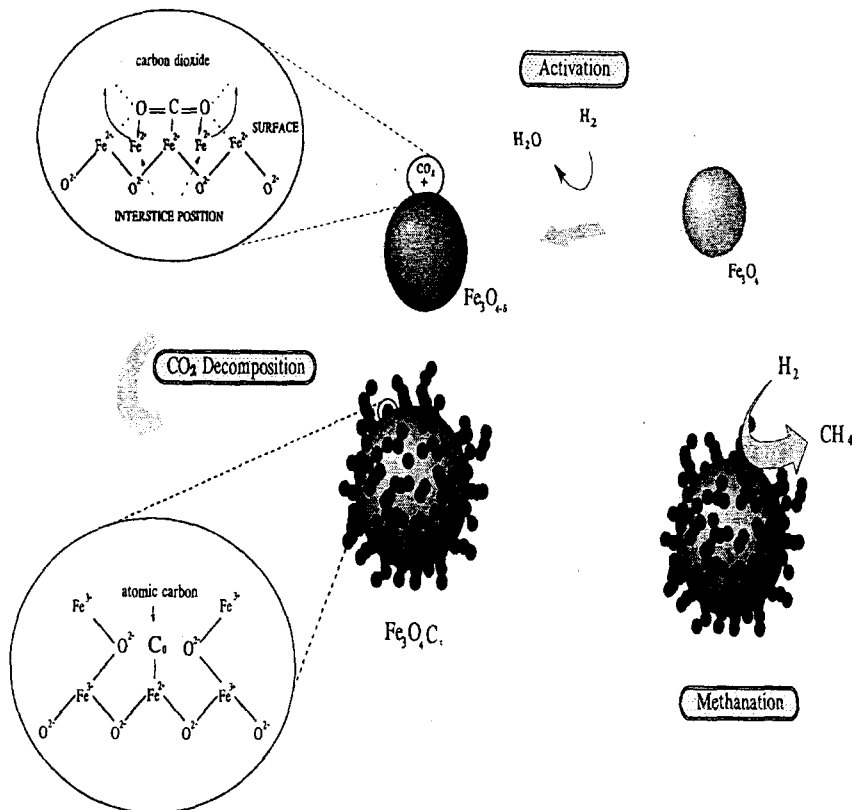


Fig. 2. CO<sub>2</sub> decomposition reaction and methanation with reduced magnetite

## 제 2 절 페라이트의 제조 및 실험방법

### 1. 페라이트의 제조

#### 가. 공침법 및 고상법에 의한 페라이트의 제조

페라이트 분말은  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ (First Grades, Kanto Chemical Co.)를 출발 원료로 하여, Fig. 4와 같은 제조 공정으로 스피넬 구조의  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를 제조하였다. 먼저 각각의 조성에 맞게 시약을 측량한 후, 증류수에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 공침제로 2.5M KOH 용액을 사용하여 pH 10까지 혼합용액을 공침시켰다. 공침 반응물은 80 °C 온도에서 pH 10을 유지하면서 6시간 동안 교반을 통하여 충분히 반응시켰다. 반응 후 공침물 내에 존재하는  $\text{K}^+$  이온과  $\text{Cl}^-$  이온을 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 세척 및 여과 공정을 반복하였다. 세척 후 120 °C에서 12시간 건조시킨 후, 900 °C에서 2시간 동안 하소하여 분말을 제조하였다. 하소된 분말은 XRD(McScience, M18SHF-SRA X-ray diffractometer, Cu K $\alpha$ , 40kV 20mA)를 이용하여 결정구조를 관찰하였다. Cation excess ferrite 역시 위의 방법과 동일하게 제조하였다.

공침법은 비교적 일정한 조성으로 제조하기가 어려운 반면 고상법 즉, 금속산화물을 불밀로 장시간 kneading 하여 하소하여 페라이트를 제조하는 방법은 대량생산이 용이하고 원하는 조성의 페라이트를 쉽게 얻을 수 있다는 장점이 있다. 일정한 양의 금속산화물을 지크코니아 용기에 넣고 수일간 불밀을 돌린 후 900 °C- 1200 °C에서 하소하여 열화학싸이클 실험에 사용하였다.

#### 나. 초음파를 이용한 페라이트 분말의 결정화

##### (1) 초음파 분말결정화개념

페라이트를  $\text{H}_2\text{O}$  분해는  $\text{Fe}^{2+}$  대신 치환된 2가 양이온 금속에 따라 반응 속도와 양이 차이가 나타난다. 그러나, 같은 조성이라 하여도 분말의 크기에 따라서 그 반응 속도가 달라진다<sup>9)</sup>. 그러므로 많은 연구자들은 미세한 분말을 얻기 위하여 여러 가지 분말제조방법을 연구하였다. 현재까지 우수한 특성의 세라믹 미분말을 제조하기 위한 방법으로는 수열합성법과 졸-겔법, 스프레이 드라이법, 화학증기증착(CVD)법, 고상법, 공침법 등이 있다.

수열합성법은 고압상태에서 분말을 제조하므로 높은 온도까지 온도를 올리지 않아도 분말을 결정화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다<sup>10)</sup>. 그러므로, 이 방법을 이용하여 제조한 분말은 나노 사이즈의 미세하고, 특성이 우수한 분말을 제조할 수 있다. 그러나, 고압으로 올려야 하므로 특별한 장치가 필요하여 분말 제조 단가가 증가하며 대량생산에 문제점을 가지고 있다. 또한, 졸-겔법은 공정 변수가 많고, 원료의 취급에 위험성이 따르는 문제점을 가지고 있다<sup>11)</sup>. 그 외, 스프레이 드라이법, 화학증기증착(CVD)법 등은 고순도의 품질이 우수한 분말을 제조할 수 있으나, 제조 단가가 비싸며, 대량 생산에 문제점이 있다<sup>12)</sup>. 그러므로, 일반적으로 미세한 세라믹 분말을 대량 생산하기 위한 상용화된 방법은 고상반응법과 공침법이 있다. 고상반응법은 고체 원료를 물리적으로 분쇄 및 혼합한 후, 고온에서 열처리를 통하여 분말을 제조하는 것으로 원료의 분쇄크기에 따라 사용이

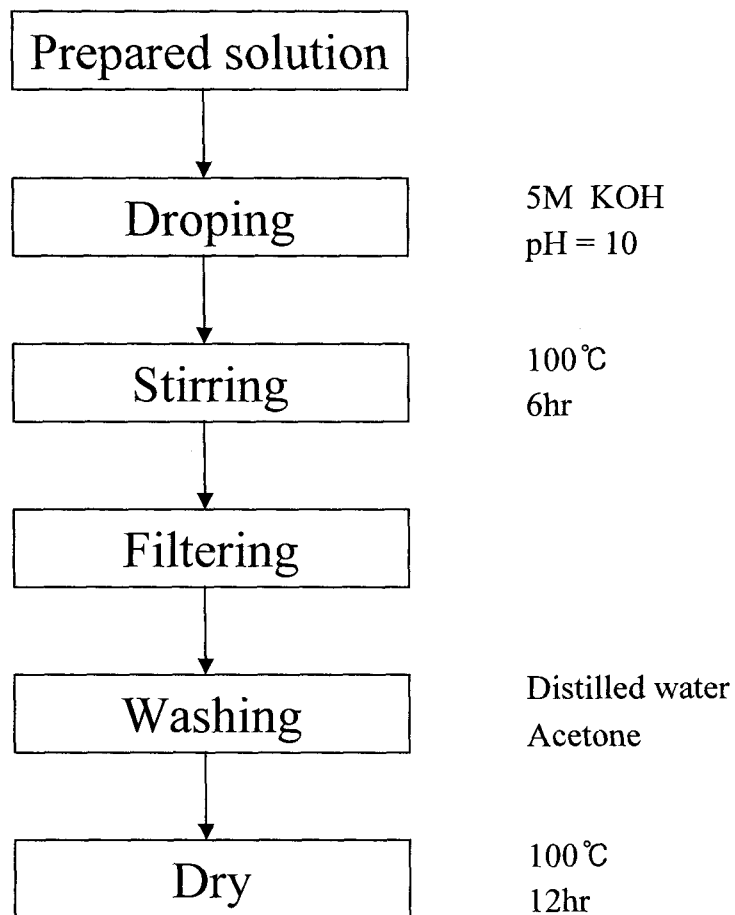


Fig. 3. Flow chart for preparation of ferrite powder using co-precipitation

달라진다<sup>13)</sup>. 그 중 10~3mm의 원료를 150 $\mu$ m이하의 크기로 분쇄하는 미분쇄기로는 볼밀과 제트밀 등이 사용된다. 특히, 세라믹스 제조용 미분체는 주로 미분쇄기를 이용하여 제조하는데, 주로 볼밀을 가장 많이 사용한다. 그러나, 고상법은 고온에서 하소공정을 거쳐야하고, 분말을 분쇄하는 공정 중에 불순물의 혼입이 많아서 미세 분말을 제조하는데 제약이 많이 따른다.

그러므로, 품질이 우수한 미세 분말의 대량 생산이 가능한 공침법이 많이 연구되어지고 있다. 공침법은 고상반응법에 비해 합성된 분말의 조성이 균일하며, 순도가 높고, 불균일한 결정립 성장이 일어나지 않아 소결 특성이 우수할 뿐만 아니라, 화학조성의 조절이 용이하다<sup>14-15)</sup>. 그러므로, 최근 제조 방법이 간단하고, 우수한 분말 특성을 나타내는 공침법을 통하여 분말을 제조하려는 시도가 많이 이루어지고 있다.

그러나, 공침법에 의해 제조된 세라믹 분말은 대부분이 비정질상을 가지고 있다<sup>12)</sup>. 그러므로 세라믹 분말을 결정화시키기 위해서는 앞선 실험에서 제조된 것처럼 하소와 같은 열처리 공정을 거쳐야만 한다. 하소 공정은 일반적으로 800 $^{\circ}$ C 이상의 높은 온도에서 일정 시간 동안 유지해야만 한다. 높은 온도에서 열처리를 한 세라믹 분말은 분말의 입자의 크기가 증가하여 미세 분말을 제조하는데 어려움이 있으며, 반응성도 떨어진다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 공침법으로 제조된 슬러리에 초음파를 조사하여 상온에서 분말을 결정화시킴으로 미세분말을 제조하는 새로운 연구를 행하였다. 상온에서 분말을 결정화시킬 경우 미세한 분말을 제조할 수 있으므로 우수한 산화-환원 반응 특성을 기대할 수 있다.

### (3) 초음파에 의한 페라이트 제조방법

5% H<sub>2</sub>/Ar으로 환원 후, CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 우수한 특성을 나타낸 스피넬 구조의 (Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 초음파 조사를 통하여 Fig. 4와 같은 공정으로 분말을 제조하였다. NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O와 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O를 출발물질로 하여 조성에 맞게 수용액을 제조한 후, 삼구플라스크에서 혼합하였다. 이 혼합용액에 2.5 M KOH 수용액을 침전제로 사용하여 pH 10이 될 때까지 적가시킨 후, 상온에서 pH 10을 유지하면서 3시간 동안 교반하였다.

초음파 조사가 페라이트 분말의 결정화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 공침법으로 제조된 공침물에 Fig. 5과 같은 실험 장치를 이용하여 초음파를 조사하였다. 이때 사용한 초음파의 주파수는 38.5 kHz, 용량은 최대 270 W의 초음파 기기를 사용하였다. 초음파 기기는 248×146×229 mm의 용적을 가지며, 공침물이 들어있는 내부 용기의 크기는 지름이 90 mm인 비이커를 사용하였다. 초음파 연속 조사시 발생하는 온도상승을 방지하기 위해 용기 내에 냉각수를 계속 공급하여 온도를 40 $^{\circ}$ C이하로 유지시켰다. 초음파 조사시간은 1시간 간격으로 증가시켰으며, 결정화가 이루어진 이후에는 10시간 간격으로 조사하였다. 초음파를 조사한 후, 공침물을 증류수로 세척, 여과를 반복하였다. 여과된 공침물을 100 $^{\circ}$ C의 진공건조기에서 충분히 건조시켰으며, 건조된 분말을 XRD 분석을 통하여 초음파조사에 의한 결정상의 변화를 관찰하였다.

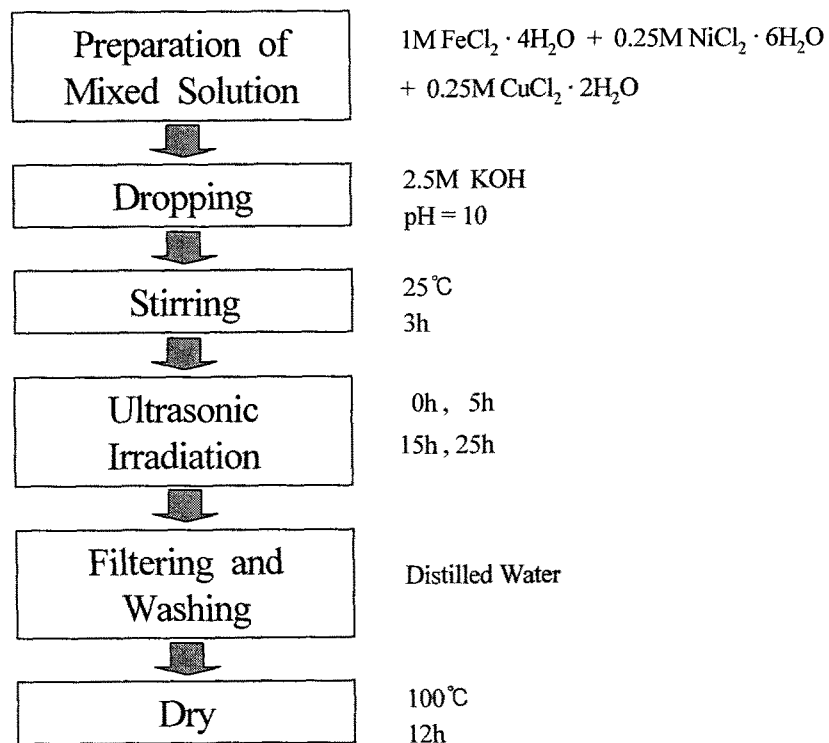


Fig. 4. Flow chart of experimental method



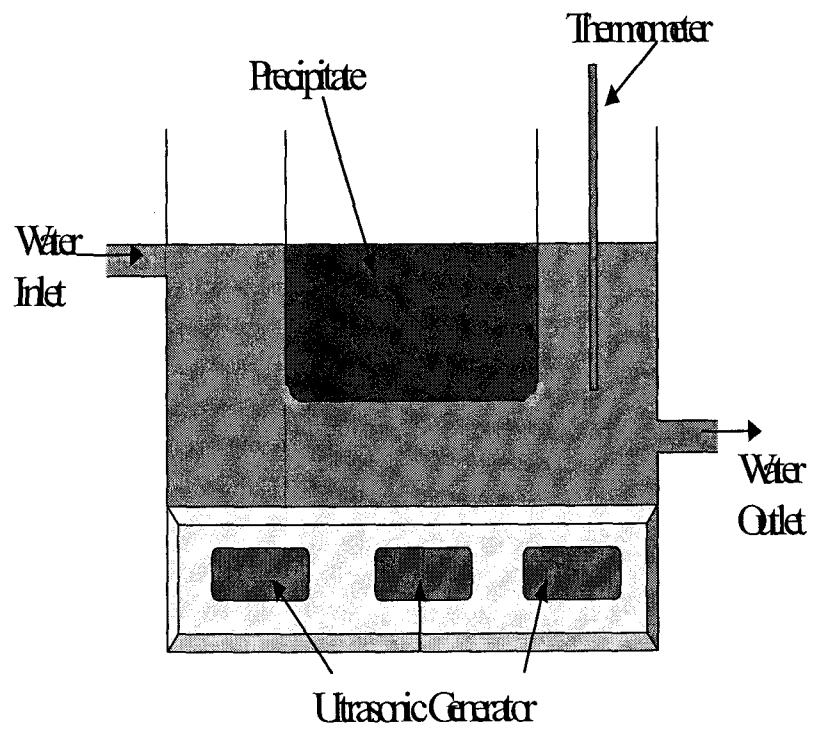


Fig. 5. Ultrasonic apparatus

## 2. 페라이트 환원과 산화반응장치 및 방법

먼저, 수소환원 및 이산화탄소 사이클 실험은 다음과 같다. 제조된 페라이트는 Fig. 6와 같은 실험 장치를 사용하여 산화-환원 반응을 측정하였다. 먼저, 페라이트를 환원시키기 위하여 페라이트 분말을 quartz tube에 50 mg 장착하고, 내부를 진공펌프로 감압한 후, 5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스를 60 ml/min로 일정하게 주입시켜 환원 분위기를 만들었다. 환원분위기 상태에서 할로겐 램프로를 이용하여 상온부터 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하였으며, 페라이트의 환원반응에 의해 나타나는 온도에 따른 무게 변화를 열분석기(TGA, Cahn 2000 Electrobalance)로 측정하였다. 또, 5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스와 페라이트와의 환원반응에 의해 나타나는 반응가스와 생성가스의 농도변화를 가스질량분석기(MS, Balzers MSC 200 MS-Cube)로 관찰하였으며, 반응후 각 분말의 결정상 변화를 XRD로 관찰하였다.

메탄환원-물 및 이산화탄소 산화반응은 다음과 같이 수행하였다. 5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스와 반응에 의해 환원된 페라이트가 들어있는 quartz tube를 환원반응 때와 같은 방법으로 CO<sub>2</sub>(99.9%) 분위기로 조절한 후, CO<sub>2</sub> 유량을 60 ml/min으로 일정하게 유지하였다. 상온부터 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 CO<sub>2</sub>와 환원된 페라이트의 반응에 의해 일어나는 환원된 페라이트의 무게변화와 생성가스의 농도 변화를 TGA와 MS로 관찰하였으며, 반응 후 각 페라이트의 결정상의 변화를 XRD로 관찰하였다.

환원된 페라이트가 들어있는 quartz tube를 환원반응 때와 같은 방법으로 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>(99.9%) 분위기로 조절한 후, H<sub>2</sub>O(g) 및 CO<sub>2</sub> 유량을 60 ml/min으로 일정하게 유지하였다. 상온부터 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>와 환원된 페라이트의 반응에 의해 일어나는 환원된 페라이트의 무게변화와 생성가스의 농도 변화를 TGA와 MS로 관찰하였으며, 반응 후 각 페라이트의 결정상의 변화를 XRD로 관찰하였다. CH<sub>4</sub>에 의해 환원된 페라이트가 들어있는 quartz tube에 CO<sub>2</sub>를 60ml/min의 속도로 일정하게 흘려보내면서 산화분위기를 만들었다. 상온에서 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 환원된 페라이트와 CO<sub>2</sub>의 반응에 의한 무게변화를 열분석기로 관찰하였다. 또한, CO<sub>2</sub> 분해시 발생하는 CO의 농도 변화를 MS로 관찰하였다.

H<sub>2</sub>O 분해 반응은 Fig. 7와 같이 얼음을 이용하여 외부온도를 최대한 낮춘 후, H<sub>2</sub>O에 Ar 가스를 60 ml/min의 속도로 주입시켜 포화 수증기를 만든 후, 환원된 페라이트가 위치한 quartz tube 내로 포화 수증기가 유도될 수 있게 반응기를 설치하였다. H<sub>2</sub>O 분해 반응은 CO<sub>2</sub> 분해 반응과 같은 조건인 상온에서 800 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하면서 진행시켰으며, H<sub>2</sub>O 분해 반응에 의한 페라이트의 무게변화를 열분석기로 측정하였다. 또한, H<sub>2</sub>O 분해시 발생하는 H<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub> 농도 변화를 MS로 관찰하였다.

제조된 페라이트와 산화-환원반응 후 각 분말의 결정상 변화는 XRD로 분석하였으며, 페라이트의 산화-환원반응이 진행될 때 Fe 원자의 site 변화는 Mössbauer spectrum을 이용하여 실온에서 관찰하였다. Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며,  $\nu$  선원은 Dupont사의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의

30 mCi의  $^{57}\text{Co}$  단일선을 사용하였다. 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005 in, 직경 1 in의 Be 막을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며, 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 저온 온도측정은 Lake Shore사의 DRC-91C형 온도조절기를 이용하여  $\pm 0.05$  K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. Mössbauer spectrum 측정시 진공도는  $10^{-6}$  torr 이상을 유지하였다.

$(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  분말을 이용한  $\text{CO}_2$  분해반응 연구는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{CO}_2$  분해 반응 연구와 동일한 방법으로 행하였다.

$(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응은 Fig. 8과 같은 실험장치를 사용하여 진행하였다. Quartz 튜브에 0.2 g의 페라이트를 장착한 다음 He(99.999%)가스를 60 ml/min의 속도로 흘렸다. 페라이트를 환원시키기 위하여 실온에서 1000 °C까지의 온도를 10 °C/min의 속도로 승온시킨 후, 1000 °C에서 30분 유지함으로써 페라이트가 열적 평형상태에 도달하도록 하였다. 이렇게 환원된  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 XRD를 이용하여 관찰하였다. 격자상수  $a$ 는 XRD 결과를 토대로 격자상수  $a_0$  대 Nelson-Riley 함수  $(\cos^2\theta / \sin\theta + \cos^2\theta / \theta)$ 로 계산하여 구하였다.

1000 °C에서 열적으로 환원된 페라이트를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응은 800 °C와 700 °C에서 행하였다.  $\text{H}_2\text{O}$ 는 펌프를 이용하여 0.3 ml/min의 유속으로 400 °C로 가열된 튜브 내로 주입시켜 스팀을 만든 후 반응기로 들어가도록 설계하였다. 반응기를 통과한 후 남아 있는 잔류  $\text{H}_2\text{O}$ 는 trap을 이용하여 제거하였다. 이때 생성되는  $\text{H}_2$ 는 Mass spectrometry (Balzers MSC 200)를 이용하여 관찰하였다.

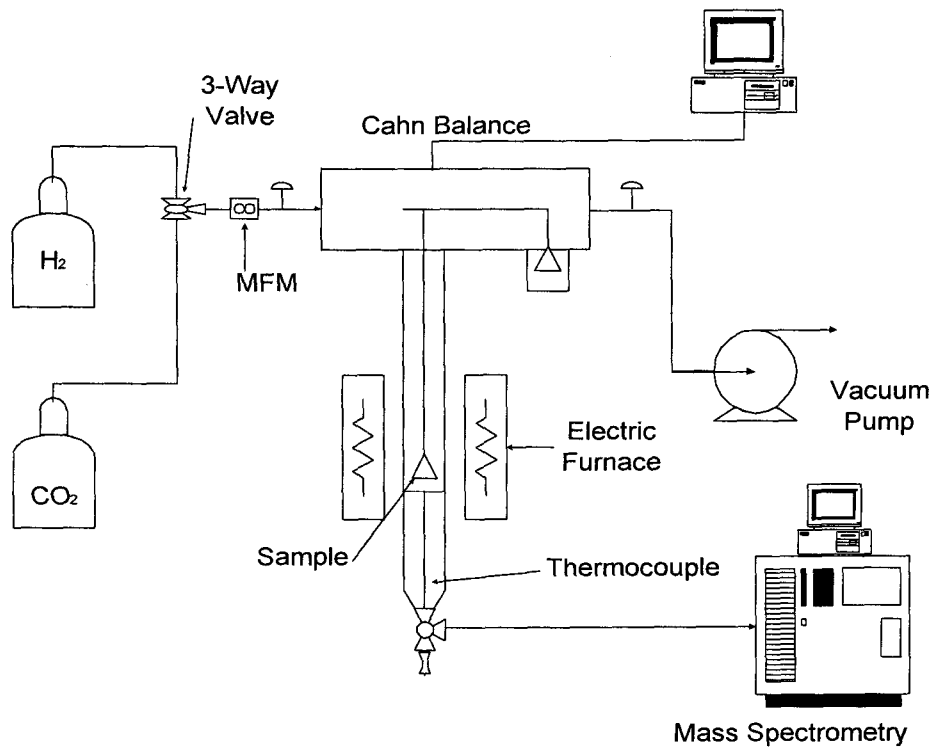


Fig. 6. Experimental apparatus for CO<sub>2</sub> decomposition

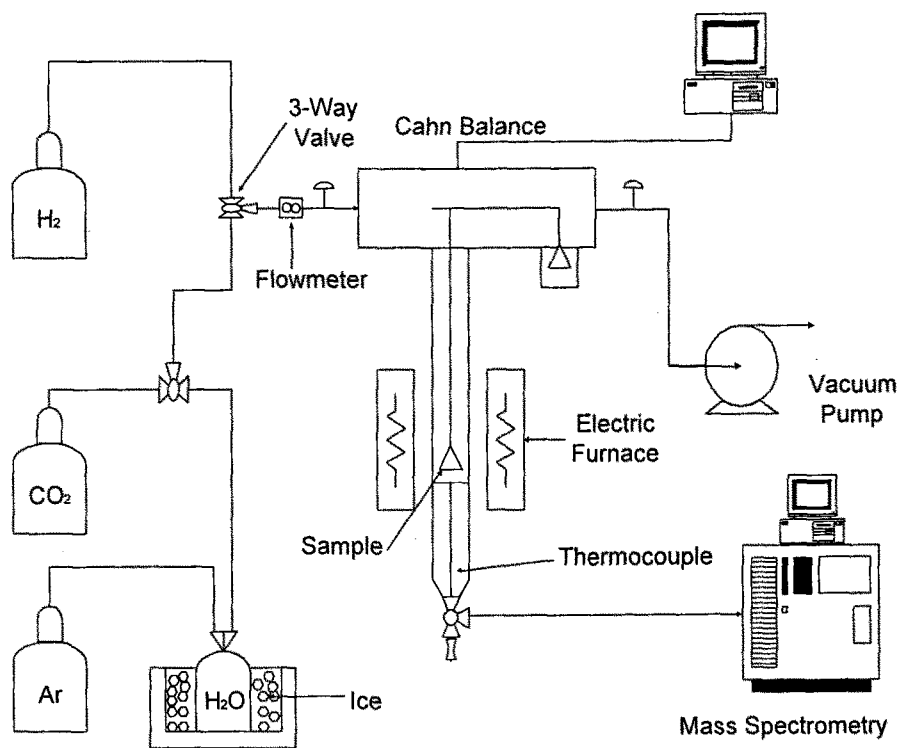


Fig. 7. Experimental apparatus for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O decomposition

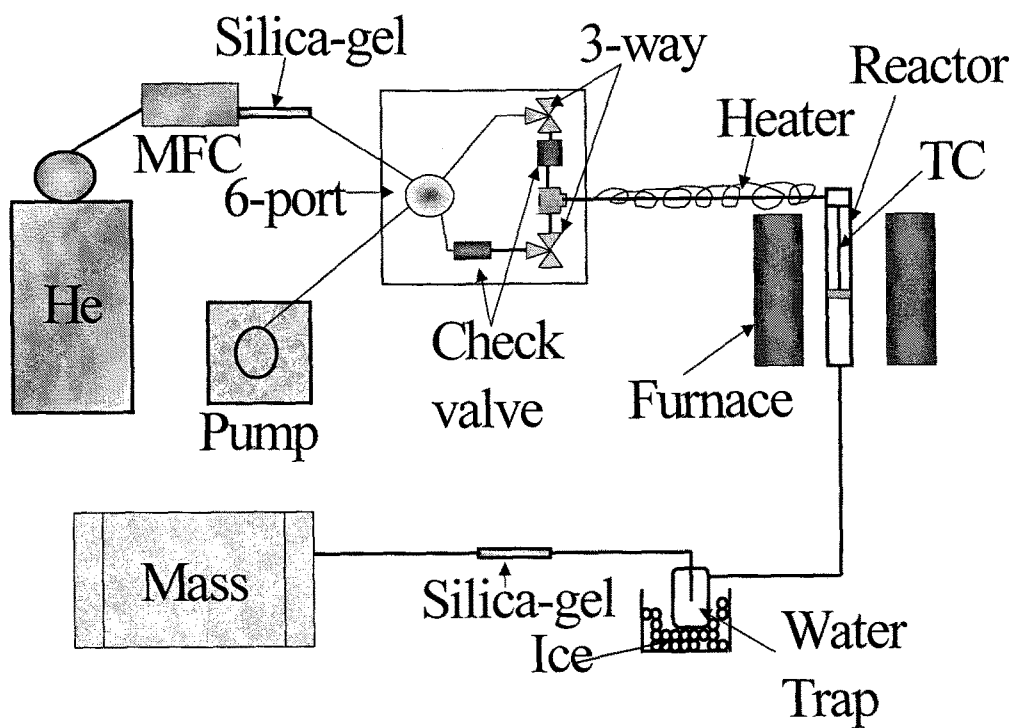


Fig. 8 Experimental apparatus

### 제 3 절 실험결과 및 고찰

#### 1. 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>환원-CO<sub>2</sub>산화 싸이클

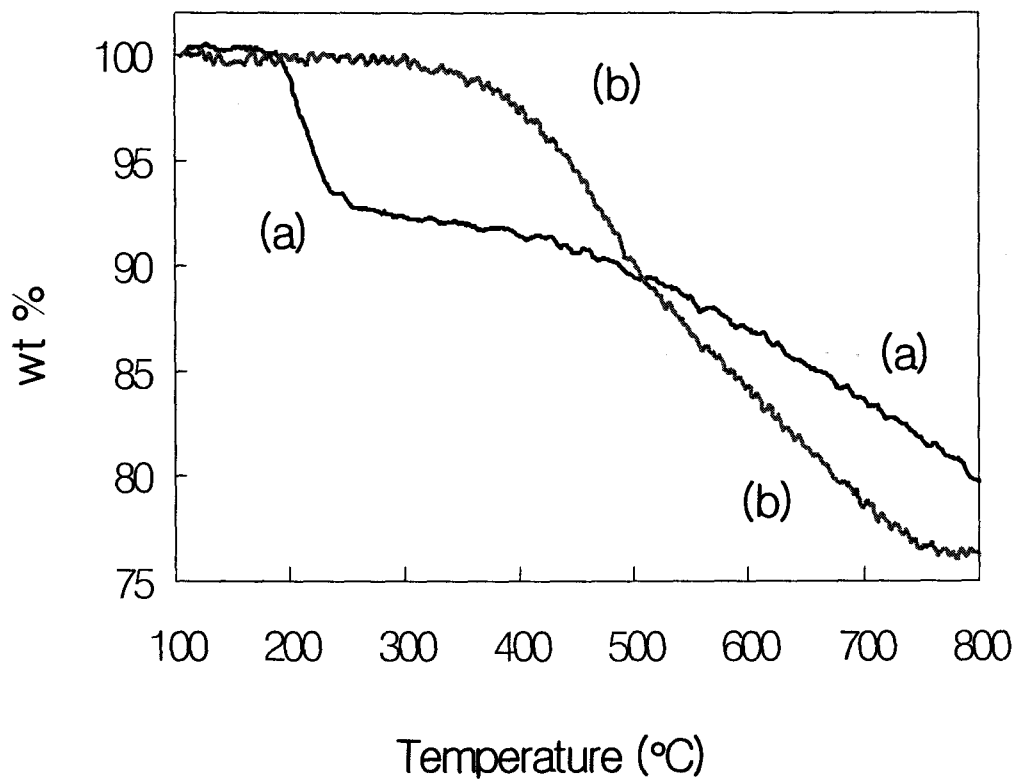
##### 가. 5% H<sub>2</sub>/Ar을 이용한 페라이트의 환원 반응

5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스를 사용하여 800 °C까지 페라이트를 환원시켰을 때 온도에 따른 무게변화를 Fig. 9에 나타내었다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 약 350 °C부터 무게가 감소되기 시작하였으며, 800 °C까지 단일 반응으로 무게가 감소하였다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 무게감소는 400 °C까지는 느리게 진행되다가 400 °C 이상부터 빠르게 감소하였으며, 750 °C 이상부터는 더 이상의 무게감소가 관찰되지 않았다. 800 °C까지의 환원반응에서 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 전체무게의 약 24 wt%의 무게가 감소하였다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 격자내 산소의 무게는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전체무게의 약 27.2%를 차지하므로, 산소원자 하나의 무게는 6.8 wt%가 된다. 그러므로, 24 wt%의 무게감소는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 내 3.5개의 산소가 격자를 빠져나간 것이 되어 거의 대부분의 산소가 격자를 빠져 나온 상태라 할 수 있다.

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스와의 환원반응에서 2단계의 명확한 무게감소가 관찰되었다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와는 달리 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 명확한 2단계의 환원반응이 진행되는 것은 내부 에너지가 높기 때문이며, 뒤에서 언급될 XRD 결과로 설명될 수 있다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 첫 번째 무게감소는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 150 °C 더 낮은 200 °C부터 무게가 감소하기 시작되었으며, 250 °C까지 급격히 무게가 감소하였다. 이 단계에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 약 7 wt%의 무게가 감소하였다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 격자 내에서 산소원자 하나가 차지하는 무게는 6.7 wt%이므로, 첫 번째 환원반응에서 감소한 7 wt%의 무게는 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 내에서 1개의 산소원자가 빠져나온 것이 된다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 두 번째 환원반응은 450 °C부터 진행되었으며, 800 °C까지 꾸준히 무게가 감소하였다. 800 °C까지의 환원반응에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 약 20 wt%의 무게가 감소하였고, 이것은 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 가지고 있는 4개의 산소원자 중 3개가 격자 내에서 방출된 것이 된다. MS를 이용하여 페라이트와 5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스가 반응할 때 발생하는 반응가스와 생성가스의 농도 변화는 Fig. 10과 같다. 5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스를 이용한 환원 반응에서 H<sub>2</sub>는 페라이트의 격자내 산소와 반응하여 H<sub>2</sub>O를 생성하면서 감소하였고, 이 반응에 의해 페라이트가 환원되면서 무게가 감소하는 것임을 확인 할 수 있었다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 환원 반응에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 반응 초기에 격렬한 반응을 일으키며 두 단계의 반응이 명확하게 나타나는 반면, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 명확한 반응 단계의 구분 없이 환원 반응이 일어나고 있으며, 온도가 높아질수록 반응이 급격히 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

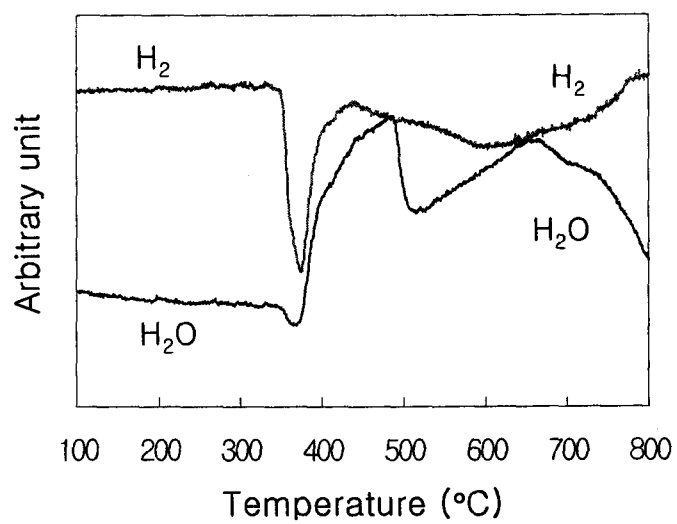
##### 나. 환원된 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해

5% H<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스와의 환원반응에 의해 환원된 페라이트에 CO<sub>2</sub>를 60 ml/min의 속도로 흘리면서 CO<sub>2</sub> 분해 반응을 행하였다. 이때, 페라이트의 온도변화에 따른 무게변화를 Fig. 11에 나타내었다. 환원된 페라이트는 식(5)와 같이 CO<sub>2</sub> 가스로부터 산소를

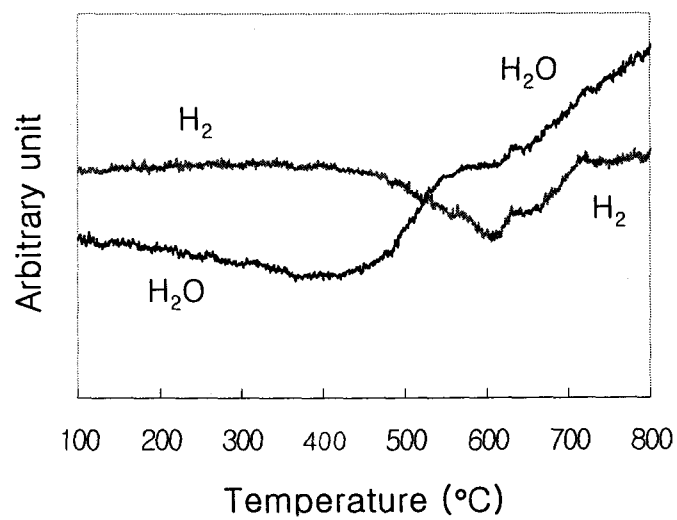


**Fig. 9.** TGA curves of ferrites while heating up to 800 °C under 5% H<sub>2</sub>/Ar gas atmosphere; (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>





(a)



(b)

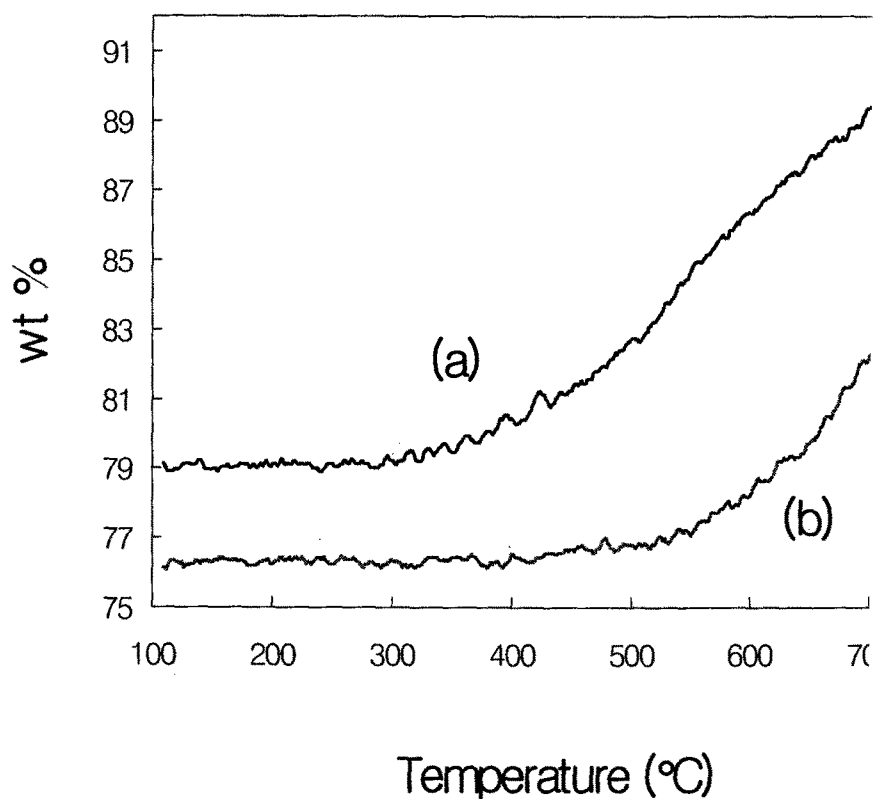
**Fig. 10.** Variation of gas concentration for reduction of ferrites up to 800 °C under 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  gas atmosphere; (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , and (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

받아 산화되면서 무게가 증가하고, CO<sub>2</sub> 가스는 환원된 페라이트의 산화에 의해 CO나 C의 형태로 분해된다. 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 CO<sub>2</sub>와 약 500 °C에서부터 반응이 시작되고 있으며, 800 °C까지 꾸준히 반응이 일어나고 있는 것이 관찰되었다. 800 °C까지의 산화반응에서 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 약 9 wt%의 무게가 증가하여 환원반응전 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 무게의 85% 밖에 회복되지 않았다. 산소원자 하나의 무게가 6.8 wt%를 차지하는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 9 wt%의 무게 증가는 1.3개의 산소가 증가한 것이 된다.

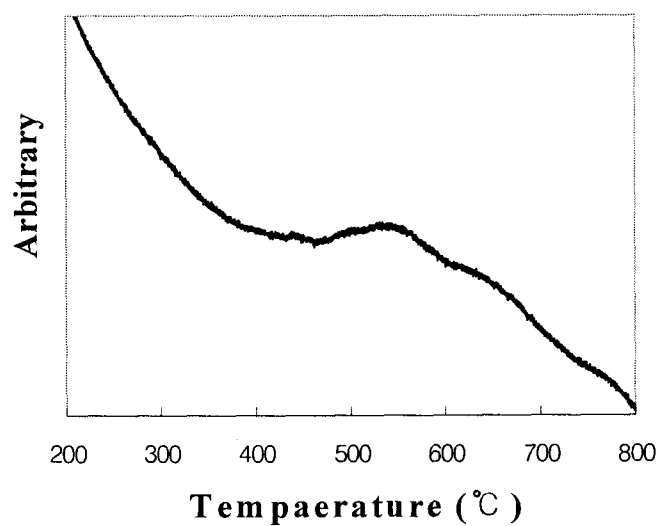
환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 200 °C 더 낮은 300 °C부터 CO<sub>2</sub> 분해 반응이 진행되기 시작하였다. 이 반응은 400 °C부터 급격하게 무게가 증가하였으며, 700 °C 이상부터 반응속도가 현저히 감소하는 현상을 나타내었다. 800 °C까지의 CO<sub>2</sub> 분해반응 결과 환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 12 wt%의 무게가 증가하여 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 더 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 분해하였다. 환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 증가한 12 wt%의 무게는 산소원자 1.8개가 격자 내로 들어갔다는 것을 의미하며, 환원반응전 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 무게의 92%까지 무게를 회복하여 반응전 산소의 양보다 1.2개 부족한 상태가 된다. 이 상태는 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 첫 번째 환원반응이 끝난 상태와도 같다. 환원된 페라이트와 CO<sub>2</sub>와의 산화반응에서 환원된 페라이트는 CO<sub>2</sub>로부터 산소를 공급받아 산화되고, CO<sub>2</sub>는 CO나 C로 분해된다. 이와 같은 반응은 치환된 2가 양이온 금속의 종류에 따라 달라지게 되는데, 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 발생하는 CO(m/e=28)의 농도변화를 Fig. 12에 나타내었다. 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 급격히 무게가 증가하기 시작하는 550 °C부터 약간의 CO가 생성되기 시작하며 650 °C까지 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나, 700 °C 이후에도 꾸준히 무게가 증가하는 TGA 결과와 같이 약간의 CO가 생성되어지고 있는 것을 관찰할 수 있다.

환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서는 CO가 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 훨씬 낮은 온도인 300 °C부터 서서히 증가하기 시작하다가 급격한 무게증가가 일어나는 400 °C부터 농도가 급격히 증가하여 TGA와 유사한 결과를 나타내었다. CO는 무게 증가가 급격히 감소하기 시작하는 700 °C 이상부터는 생성되는 양이 현격히 줄어들고 있다.

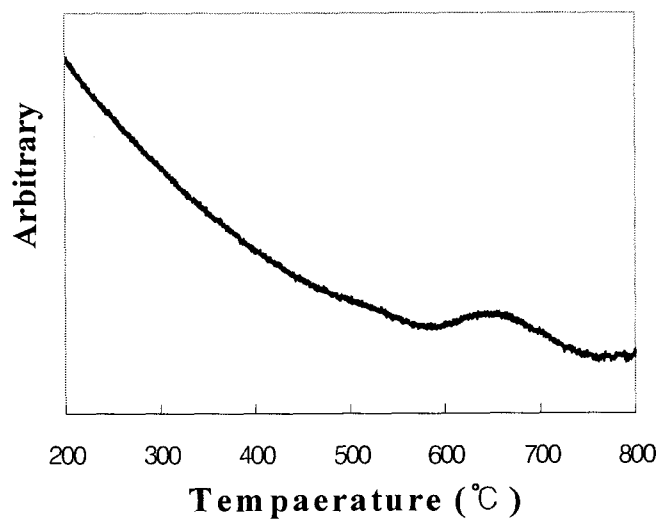
페라이트 표면에서 C의 생성은 산화반응에 장애를 줄 수 있다. 산화반응 중 C이 페라이트 표면을 덮게되면, 반응 가스의 확산을 막아 CO<sub>2</sub> 분해 반응을 제한하게 된다. 따라서, 환원된 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해과정에서 CO의 형성은 페라이트 표면에 C의 흡착을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 더욱이, CO는 화학공업에서 메탄올 합성 등 유용하게 사용되어지는 물질이다. 그러므로, 반응중 CO가 생성되는 페라이트는 CO<sub>2</sub> 분해 반응을 위한 산화-환원 시스템에 실제적으로 적용할 수 있는 물질이고, 특히, 낮은 온도에서도 다량의 CO가 생성되는 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 이 반응에 유용하게 사용될 수 있는 재료이다.



**Fig. 11.** TGA curves of reduced ferrites while heating up to 800 °C under CO<sub>2</sub> gas atmosphere; (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



(a)



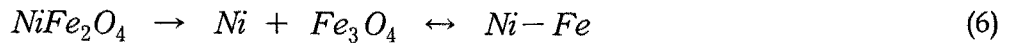
(b)

**Fig. 12.** Mass signal intensities of CO during CO<sub>2</sub> decomposition with reduced ferrite (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

다. 페라이트 결정구조의 변화

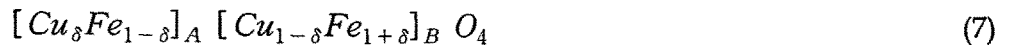
페라이트의 산화-환원반응을 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응시 나타나는 상변화를 XRD로 관찰하였다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화-환원 반응시 나타나는 결정상의 변화는 Fig. 13과 같다. 공침법으로 제조한 후, 900 °C에서 2시간 하소한 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 스피넬 구조를 형성하고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 13(a)). 스피넬 구조의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 5% H<sub>2</sub>/Ar으로 800 °C까지 환원반응한 결과 스피넬 상은 사라지고, Ni-Fe 합금만 관찰되었다(Fig. 13(b)). 이 Ni-Fe 합금의 형성은 TGA 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 5% H<sub>2</sub>/Ar에 의해 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 무게는 24 wt%가 감소하였고, 이 무게는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 내 4개의 산소원자 중 3.5개가 격자내에서 방출된 양이다. 그러므로, XRD 결과, 환원반응 후에는 Fe-Ni 합금의 안정한 상종 하나인 Fe<sub>0.64</sub>Ni<sub>0.36</sub>이 형성되었다. TGA 결과를 기초로하여 800 °C까지 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 방출된 산소 양으로 계산된 이론적인 조성은 Fe<sub>0.62</sub>Ni<sub>0.38</sub>이 된다. 그러므로, XRD 결과와 TGA 결과가 거의 일치함을 알 수 있다.

환원 반응에 의해 제조된 Ni-Fe(Fe<sub>0.64</sub>Ni<sub>0.36</sub>) 합금은 800 °C까지의 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 금속상태의 Ni과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변하였다(Fig. 10(c)). TGA 결과 CO<sub>2</sub> 분해 반응에 의해 증가한 무게는 9 wt%로 산소가 1.3개 증가한 것이 되고, 이것은 금속 상태의 Fe가 산화되어 Fe 산화물을 형성하면서 증가한 무게이다. 반면, Ni은 800 °C의 산화반응에서도 산화되지 않고 Ni 금속상태를 유지하였다. 이 결과로서 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응은 Fe의 산화에 의해 진행된다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 5% H<sub>2</sub>/Ar과 CO<sub>2</sub>를 이용한 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화-환원반응시 나타나는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 상변화는 Eq. (6)과 같이 표현할 수 있다.

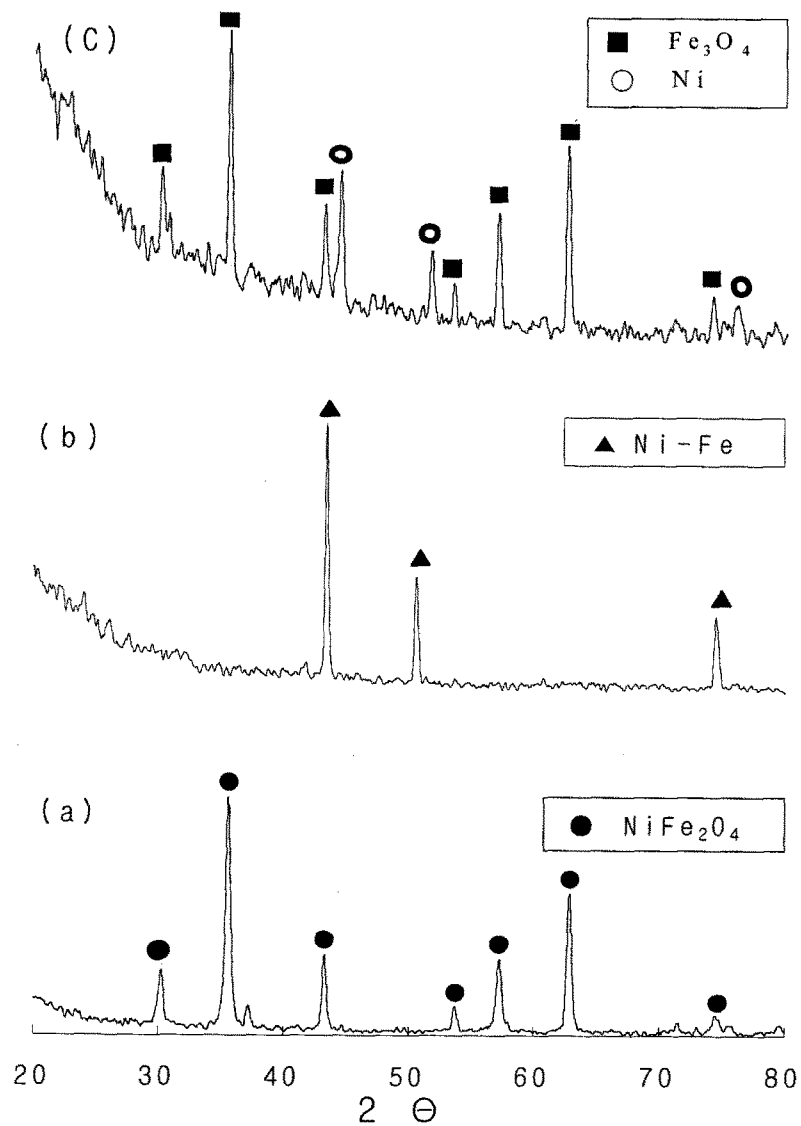


CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화-환원 반응때 나타나는 결정상의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 공침법으로 제조한 후, 900 °C에서 2시간 하소한 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 정방정(tetragonal) 형태의 스피넬 구조를 형성하고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 14(a)). 일반적인 페라이트의 스피넬 구조는 입방정(cubic) 형태를 하고 있으나, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 열처리 후 온도를 매우 빠르게 냉각하지 않으면 정방정 형태의 스피넬 구조가 나타난다<sup>16)</sup>.

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 구조식을 site 별로 나타내면 Eq. (7)과 같이 나타낼 수 있다<sup>17)</sup>.



높은 열처리 온도에서 느리게 냉각되면 0.1-0.2 사이의 δ 값을 가지게 되며, 이 결과로 인하여 Jahn-Teller distortion이 일어나 결정이 입방정에서 정방정으로 변하게 된다. 이러한 원인으로 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 내부 응력 에너지가 존재하게 된다.



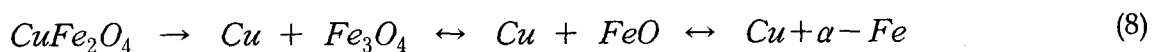
**Fig. 13.** XRD patterns of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prepared by (a) co-precipitation, (b) reduction at 800 °C and (c)  $\text{CO}_2$  decomposition at 800 °C

그러므로 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 낮은 온도에서 환원반응이 일어나기 시작하며, 명확한 두 단계의 환원 반응이 관찰된 것이라 사료된다.

5% H<sub>2</sub>/Ar를 이용하여 첫 번째 환원반응이 완전히 끝나는 300 °C에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 스피넬 상이 사라지고, 금속상태의 Cu와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 혼합상이 존재하였다(Fig. 14(b)). TGA 결과에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 300 °C까지 8 wt%의 무게가 감소한 것을 관찰하였다 (Fig. 9). 8 wt%는 산소원자 1.2개에 해당하므로, 환원반응은 Cu와 결합하고 있는 산소원자가 H<sub>2</sub>와 먼저 반응해서 격자내에서 빠져나가고, 그 다음으로 Fe와 결합하고 있는 산소원자 중 미량이 H<sub>2</sub>와 반응하여 스피넬 구조인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 형성하는 것으로 관찰되었다. 환원반응을 800 °C까지 계속 진행시키면, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 환원되기 시작하여 FeO와 α-Fe까지 환원되는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 14(c)). CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 TGA 실험에서 800 °C까지 20 wt%의 무게가 감소하였다. 20 wt%는 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 내의 4개의 산소 중 3개에 해당하는 양이다. 그러므로, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 800 °C까지의 환원반응에서 FeO와 α-Fe, Cu의 혼합상이 존재하게 되며, 이 또한 XRD 결과와 매우 잘 일치한다.

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원반응 후 XRD 결과에서 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 다른 점은 Cu와 α-Fe가 합금을 형성하지 않고 혼합상으로 존재하고 있다는 것이다. 앞선 결과에서 알 수 있듯이 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 800 °C까지의 환원반응에서 Fe-Ni의 합금이 형성되었다. 이와 같이 금속 Ni은 금속 Fe와 합금을 형성하지만, 금속 Cu의 경우 금속 Fe와 합금을 형성하지 않고 혼합상으로 존재하는 이유는 상태도를 통하여 알 수 있었다<sup>18)</sup>. Ni과 Fe의 상태도를 보면 800 °C의 온도에서 서로 전용고용체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 그러므로 Ni과 Fe는 합금을 형성하지만, Cu와 Fe 사이에는 공용간극(miscibility gap)이 존재하기 때문에 800 °C의 온도에서도 합금을 형성하지 못하고, 두 상으로 분리되어 존재하게 된다.

환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 혼합상은 800 °C까지 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 환원된 α-Fe와 FeO는 산화되어 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 존재하고 있는 반면, Cu는 CO<sub>2</sub> 분해반응에 의해서는 산화되지 않고 금속상태로 그대로 존재하였다. 그러므로, 환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해반응 역시 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용할 때와 마찬가지로 α-Fe와 FeO의 산화에 의해 진행된 것임을 알 수 있었다(Fig. 14(d)). 이와 같은 결과로 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해 반응에서 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화·환원 반응 중 나타나는 결정상의 변화는 Eq. (8)과 같이 요약될 수 있다.



이와 같이 800 °C까지의 산화-환원 반응을 통하여 페라이트의 거동을 요약하면 다음과 같이 나타낼 수 있다. 페라이트와 H<sub>2</sub>와의 반응에서 H<sub>2</sub>는 치환된 2가 양이온 금속과 결합하고 있는 산소와 반응하여 산화되면서 페라이트를 환원시키게 된다. 계속하여 온도를 높이면서 반응을 진행시키면 Fe와 결합하고 있던 산소가 H<sub>2</sub>와 반응하여 페라이트는 α-Fe와 일부 FeO까지 환원된다. 이 과정에서 Ni은 Fe와 합금을 형성하지만, Cu는 공용간극의 존재로 인하여 분리된 혼합상을 형성하게 된다. 이 환원반응에서 낮은 온도에서 반

응이 먼저 시작하는 것은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 이지만,  $800^\circ\text{C}$ 까지의 환원반응에서는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 가 더 많은 양의 산소를 방출하면서 환원되었다. 환원된 페라이트를 이용한  $\text{CO}_2$  분해에서,  $\text{CO}_2$ 를 분해시키는 것은 Fe와 FeO가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 산화되면서  $\text{CO}_2$ 를 분해 시켰으며,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  모두 치환된 2가 양이온(Cu, Ni)은 산화되지 않고 금속상태로 존재하였다. 이 반응에서 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다 더 많은  $\text{CO}_2$ 를 분해하여 우수한  $\text{CO}_2$  분해 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

라.  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{CO}_2$  분해

(1)  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 환원반응

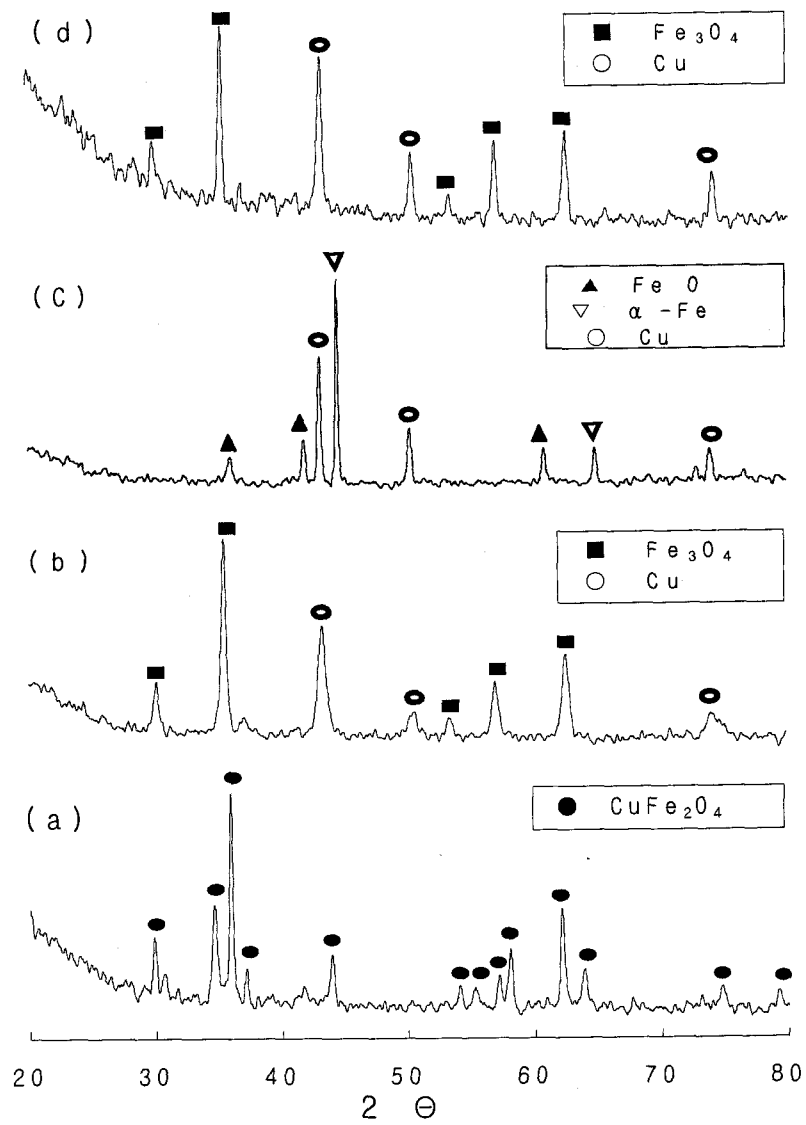
5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 이용한  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 산화-환원 반응을 통하여  $800^\circ\text{C}$ 까지 환원반응에서는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 가  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  보다 더 많은 양의 산소가 방출되지만, 산화반응에서는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다 더 많은 양의  $\text{CO}_2$ 를 분해하였다. 이런 결과를 통하여 치환된 2가 종류에 따라 반응 특성이 달라짐을 관찰할 수 있었다. 그러므로, 산화-환원 반응에서 각기 우수한 특성을 나타내는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를 혼합한 고용체를 제조하여 산화-환원 반응 특성을 관찰하였다.

$(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $X=0.25, 0.5, 0.75$ )의 조성을 갖는 페라이트를 공침법으로 제조한 후,  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소한 페라이트 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 정방정 형태의 스피넬 구조를 형성하고 있던  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 Ni 원자가 일부 치환됨에 따라 입방정 형태의 스피넬 구조로 변환 것을 관찰할 수 있었다. 이 XRD 결과를 토대로 격자상수  $a_0$  대 Nelson-Riley 함수 ( $\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta$ )를 사용하여 격자상수를 계산한 결과  $x$ 가 0.25일 때 격자상수는  $8.37 \text{ \AA}$ 이었으며, 0.5일 때는  $8.35 \text{ \AA}$ , 0.75일 때는  $8.34 \text{ \AA}$ 으로 Ni의 함량이 늘어날수록 격자상수는 작아지면서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 와 비슷해지는 것을 관찰할 수 있었다<sup>19)</sup>.

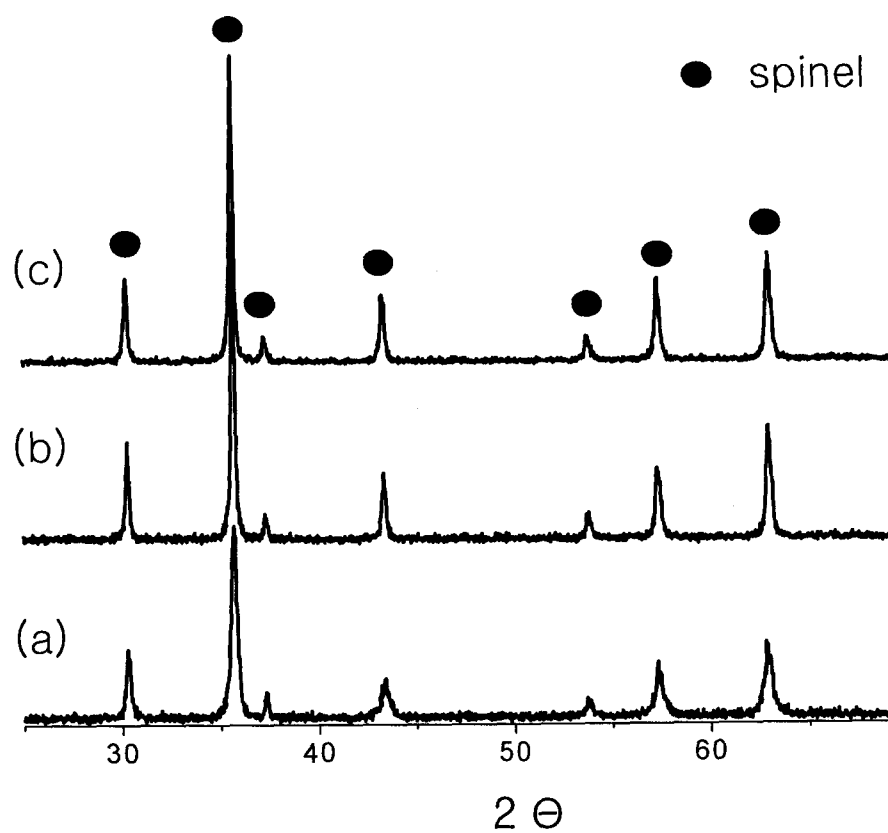
제조된 각각의 페라이트를 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 으로 환원반응시 나타나는 무게감소를 Fig. 16에 나타내었다.  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  보다 약  $30^\circ\text{C}$  더 높은 온도인  $230^\circ\text{C}$ 부터 환원반응이 진행되었으며, 환원반응 단계가 그다지 명확하지 않게 진행되는 것이 관찰되었다. 환원단계가 명확하게 구분되지 않는 것은 약간의 Ni이 치환되면서 정방정의 스피넬 구조가 입방정의 스피넬 구조로 변하면서 발생한 현상이라 할 수 있다.  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 경우는  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  보다  $100^\circ\text{C}$  더 높은 온도에서부터 환원 반응이 시작되었으며,  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 가장 높은 온도에서부터 환원반응이 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응을 통하여  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서 Ni의 함량이 증가할수록 환원반응이 시작되는 온도는 높아지며, 반응 단계의 구분 없이 반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다. 또한,  $800^\circ\text{C}$ 까지 환원반응에서  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 19.5 wt%,  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 21 wt%,  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 22 wt%가 감소하여  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  내 Ni의 양이 증가할수록  $800^\circ\text{C}$ 까지 감소된 총 무게는 증가하였다.

페라이트와 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 와의 환원반응시 반응가스와 생성가스의 농도변화는 Fig. 17와 같다. 이 결과 역시  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  내 Ni의 양이 증가할수록 반응이 시작되는

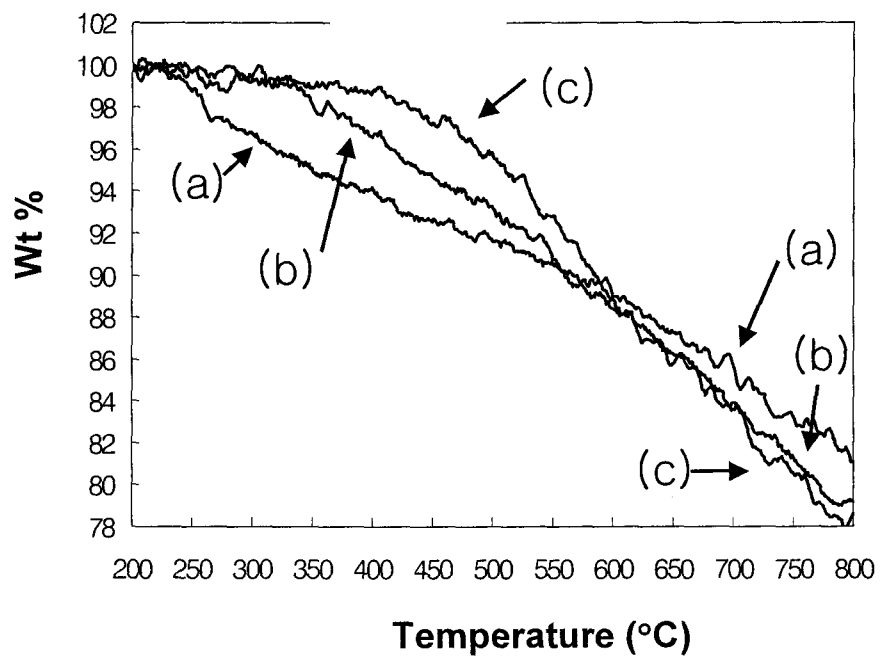




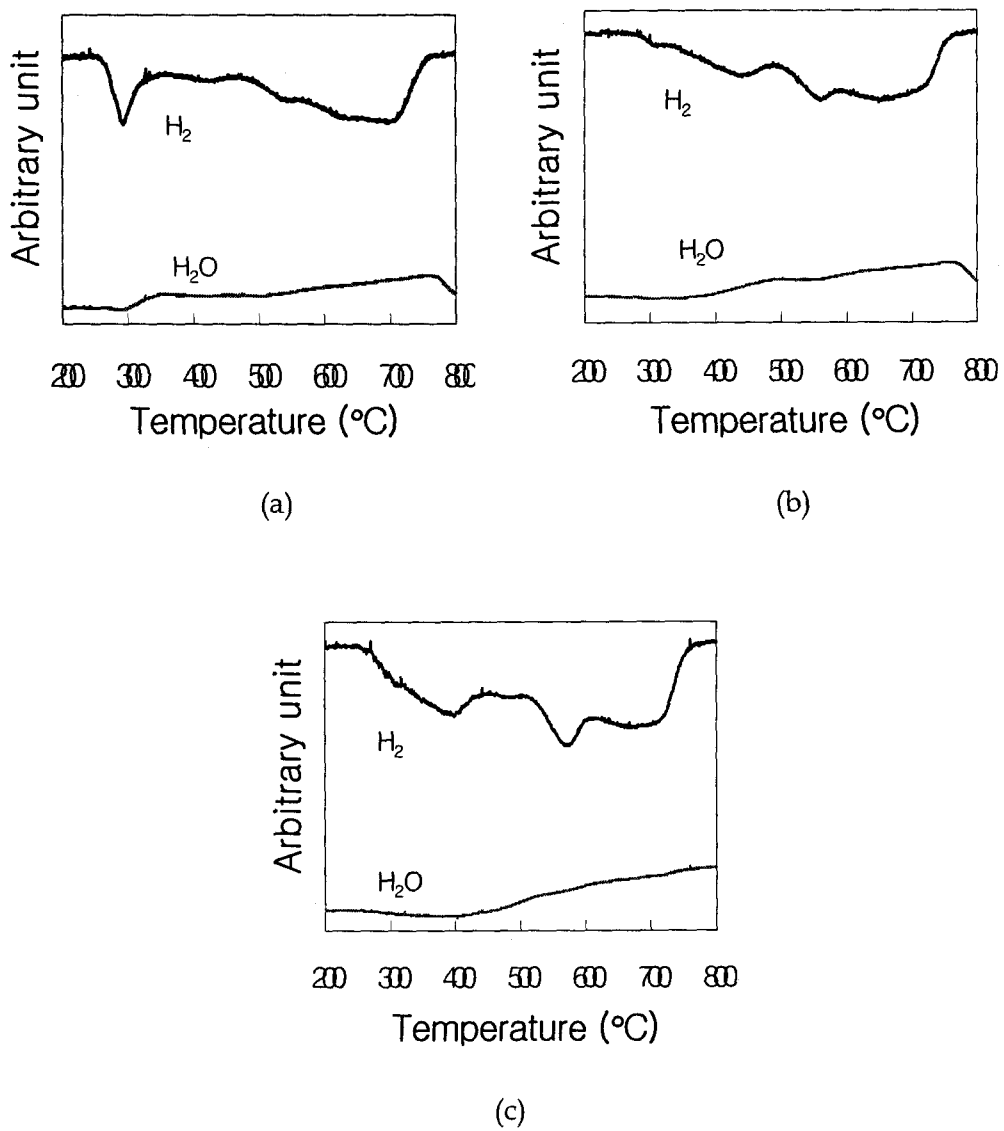
**Fig. 11.** XRD patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  prepared by (a) co-precipitation, (b) reduction at 300 °C, (c) reduction at 800 °C and (d)  $\text{CO}_2$  decomposition at 800 °C



**Fig. 12.** XRD patterns of  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$



**Fig. 13.** TGA curves of  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution while heating up to 800 °C under 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  gas atmosphere; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$

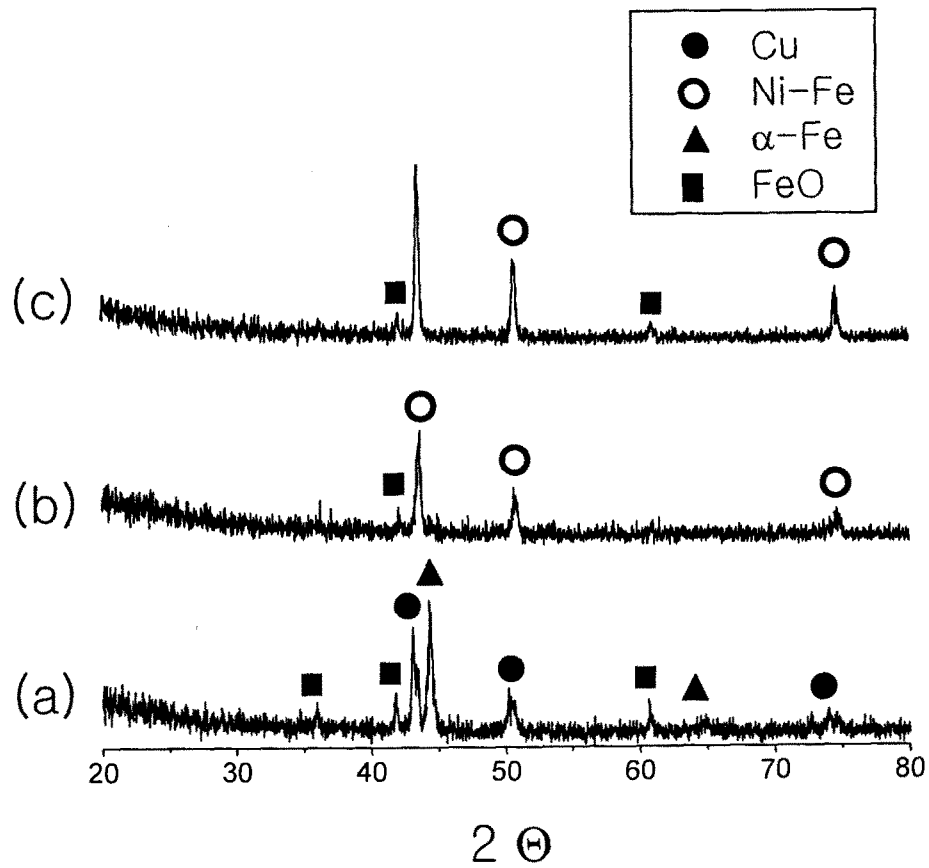


**Fig. 14.** Variation of gas concentration for reduction of  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution while heating up to 800 °C under 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  gas atmosphere; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$

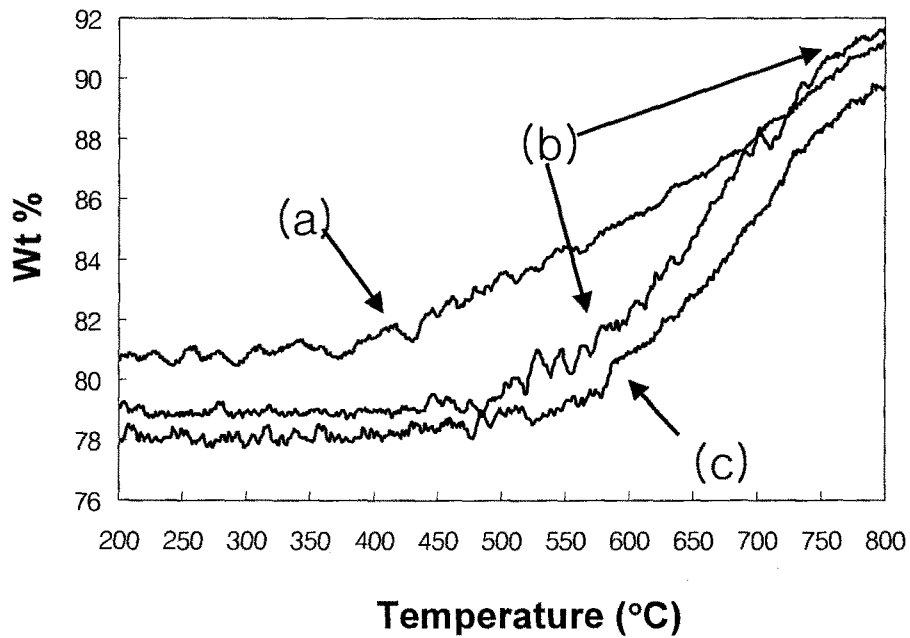
도는 조금씩 높아지고 있으며, 반응이 가장 활발히 진행되는 온도도 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 특이한 것은 Cu의 함량이 많은  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 낮은 온도에서, Ni 함량이 많은  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 높은 온도에서  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{H}_2$  모두 강한 peak가 관찰되었다. 그러나, Ni과 Cu의 함량을 같게한  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 구분이 두 조성보다는 뚜렷하지 않은 것을 관찰할 수 있었다.스피넬 구조의 페라이트는 4개의 산소원자가 존재하며, x가 변함에 따라  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 산소가 차지하고 있는 무게는 26.7 wt%에서 27.2 wt%까지 조금 증가한다. 그러나, 20 wt%의 무게 감소는 산소원자 3개에 해당한다. 그러므로, 800 °C까지의 환원반응을 통하여 각각의 페라이트는 약 3개의 산소원자가 방출된 것이 된다. 이 형태는 스피넬 구조의 페라이트가 Fe와 FeO 그리고 금속 Ni과 Cu의 형태로 변했음을 의미한다. 이와 같은 결과는 Fig. 14에 잘 나타냈다. Fig. 14는  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 각 조성별로 800 °C까지 환원반응 후, 측정된 결정상의 변화를 나타낸 것이다. 800 °C까지 환원된  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 XRD 결과  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와 같이 스피넬 구조는 사라지고  $\alpha\text{-Fe}$ 와 FeO, Cu의 혼합상이 관찰되었다. 하지만,  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서는 Cu는 관찰되지 않고, Ni-Fe 합금이 관찰되었으며,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 와는 약간 다르게 FeO가 존재하는 것이 관찰되었다. FeO가 관찰된 이유는  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다 적은 양의 산소가 방출된 것이 원인으로 사료된다.  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 800 °C까지의 환원반응을 통하여 22 wt%의 무게가 감소되어 3.2개에 해당하는 산소원자가 방출되었다.

## (2) 환원된 $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 $\text{CO}_2$ 분해 반응

5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 에 의해 환원된 페라이트를 이용한  $\text{CO}_2$  분해 반응시 나타나는 무게변화를 Fig. 15에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 환원된  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 400 °C부터  $\text{CO}_2$  분해반응이 시작되었으며,  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 이보다 높은 온도인 500 °C부터 반응이 시작되었다.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가 300 °C에서부터  $\text{CO}_2$  분해 반응이 시작된 것을 볼 때, 환원된  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의  $\text{CO}_2$  분해반응은  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  내 Ni의 함량이 증가할수록 높아진다는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에 함유된 Ni원자가 환원반응시 생성되는 Fe 원자와 반응하여 Ni-Fe합금을 형성하기 때문이라 사료된다. Ni-Fe 합금은  $\text{CO}_2$ 와의 반응에서 산화되기 위해서는 Ni 금속과 Fe 산화물로 상분리가 일어나게 되는데, 이때 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 Cu와 Fe가 따로 존재하는 상태보다 높은 온도에서 반응이 일어나기 시작하는 것으로 사료된다. 이러한 이유로 명확한 Ni-Fe 합금이 관찰된  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 와 비슷한 온도인 500 °C 부근에서부터 산화반응이 진행되고 있지만, Ni-Fe 합금이 관찰되지 않은  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 이들 보다 낮은 온도에서부터 산화반응이 진행되었다.



**Fig. 15.** XRD patterns of reduced  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution at 800 °C under 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  gas atmosphere; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$



**Fig. 16.** TGA curves of reduced  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution while heating up to 800 °C under  $\text{CO}_2$  gas atmosphere; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$

그러나,  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  역시 XRD로는 관찰되고 있지 않으나, 약간의 Ni-Fe 합금이 존재하고 있으므로  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 에 비해서는 높은 온도에서 산화반응이 시작되는 것이라 할 수 있다. 800 °C까지  $\text{CO}_2$  분해 반응에서 각각의 페라이트는 환원반응 전의 페라이트 무게에  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 91 wt%,  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 91.5 wt%,  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 89.5 wt%까지 무게가 증가하였다. 그러므로,  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의  $\text{CO}_2$  분해능은 x가 0.25일 때 10 wt%, 0.5일 때 12.5 wt%, 0.75일 때 11.5 wt%의 무게가 증가하여 x가 0.5이때 가장 많은 양의  $\text{CO}_2$ 를 분해한 것으로 나타났으며, 이 양은 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  보다 약간 더 많은 양의  $\text{CO}_2$ 가 분해된 것이다.

$(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의  $\text{CO}_2$  분해 반응시 나타나는 CO의 생성을 Fig. 17에 나타내었다.  $\text{CO}_2$ 가 분해 될 때 생성되는 CO는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 나  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와는 다르게 두 단계로 산화반응이 진행되고 있는 것이 관찰되었다. 첫 번째 산화반응은 약 400 °C 부근에서부터 시작되고 있으며, 두 번째 반응은 600 °C와 650 °C 부근에서부터 시작되었다. 특히, Ni의 함량이 증가함에 따라 두 번째 환원반응에서 CO의 생성이 가장 활발히 진행되는 온도는 증가하고 있으며, 이를 통하여 Ni의 함량이 증가할수록 산화반응 온도가 증가함을 확인할 수 있었다.

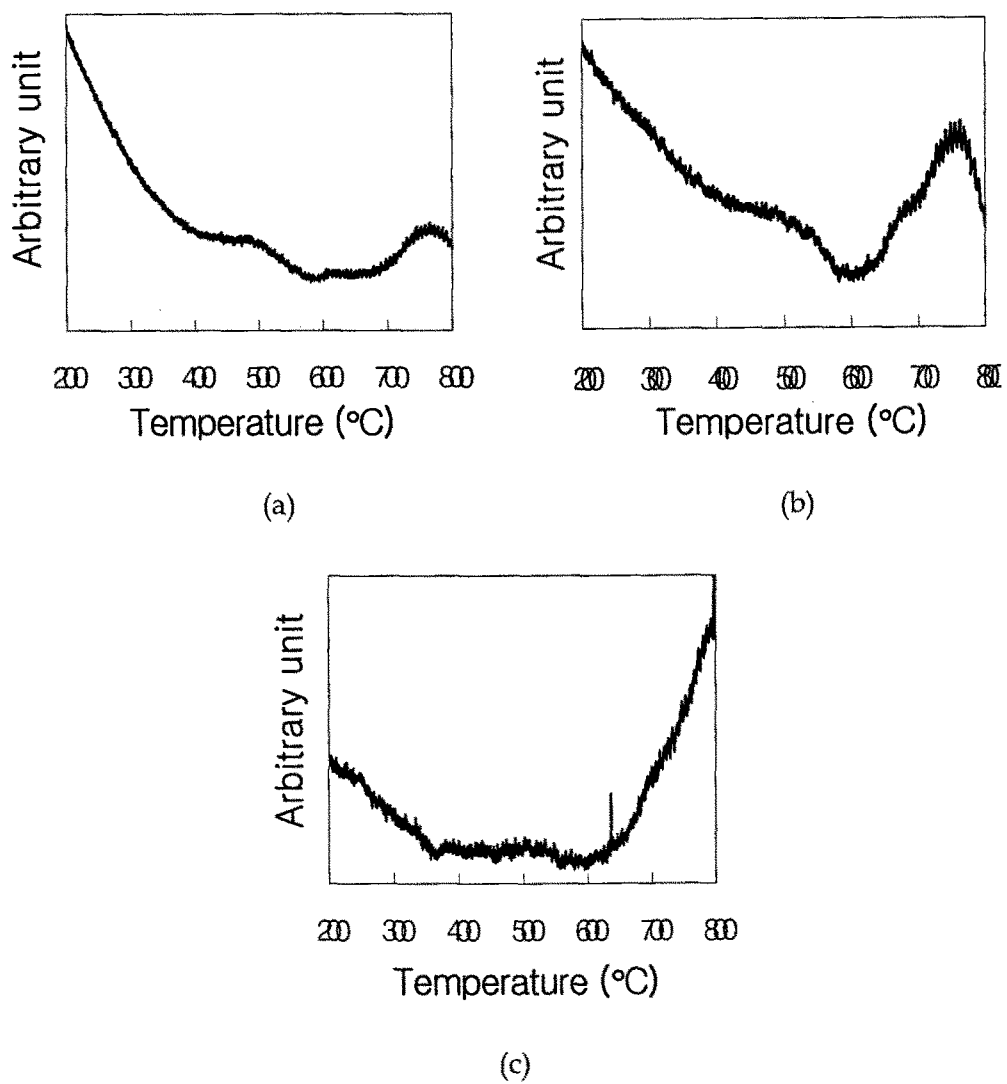
환원된  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용하여  $\text{CO}_2$  분해반응 후 결정상의 변화를 Fig. 18에 나타내었다.  $\text{CO}_2$  분해 반응 후  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 나  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와 마찬가지로 Ni과 Cu,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 혼합물 형태로 존재하였다. 이 결과를 통하여  $\text{CO}_2$ 의 분해는 Fe나 FeO의 산화에 의해 일어나며, Ni이나 Cu는 산화되지 않고 금속상태를 유지하면서 산화-환원 반응을 촉진시키는 역할을 한다고 볼 수 있다.

## 마.결 론

Cu-페라이트와 Ni-페라이트를 이용한  $\text{CO}_2$  분해 반응에서  $\text{Fe}^{2+}$ 와 치환된 2가 금속 중 Ni의 함량이 증가할수록 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 의 혼합가스와 높은 온도에서 반응을 시작하지만, 800 °C까지 많은 양의 산소가 격자내에서 방출되었다. 반면, Cu의 함량은 증가할수록 낮은 온도에서 환원반응이 시작되었으며, 800 °C까지의 환원반응에서 Ni의 함량이 증가한 페라이트보다 적은 양의 산소가 방출되었다. Cu를 다량으로 함유한 페라이트에서 환원반응이 먼저 일어나는 것은 Cu-페라이트가 정방정 스피넬 구조로 뒤틀려 내부 응력이 존재하기 때문이라 사료된다. 페라이트의 환원반응은 치환된 2가 양이온 금속에서 먼저 일어나며, 800 °C까지 환원반응 후 Ni의 함량이 많은 페라이트는 Ni-Fe 합금을 형성하는 반면, Cu를 많이 함유한 페라이트는  $\alpha\text{-Fe}$ 와 Cu가 분리되어있는 혼합상으로 존재하였다.

$\text{CO}_2$  분해 반응은 환원반응에 의해 생성된  $\alpha\text{-Fe}$ 와 FeO가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 산화되면서 분해되었으며,  $\text{Fe}^{2+}$ 와 치환된 Ni이나 Cu는 800 °C까지 산화되지 않고 금속상태로 존재하였다. 이 반응에서는 페라이트 내 Cu의 함량이 증가할수록  $\text{CO}_2$  분해는 저온에서부터 시작되었으며, 800 °C까지의 반응에서는 Cu와 Ni이 같은 양으로 치환된  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 가장 많은 양의  $\text{CO}_2$ 를 분해하였다.





**Fig. 17.** Variation of CO gas concentration for oxidation of reduced  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution while heating up to 800 °C under  $\text{CO}_2$  gas atmosphere; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$

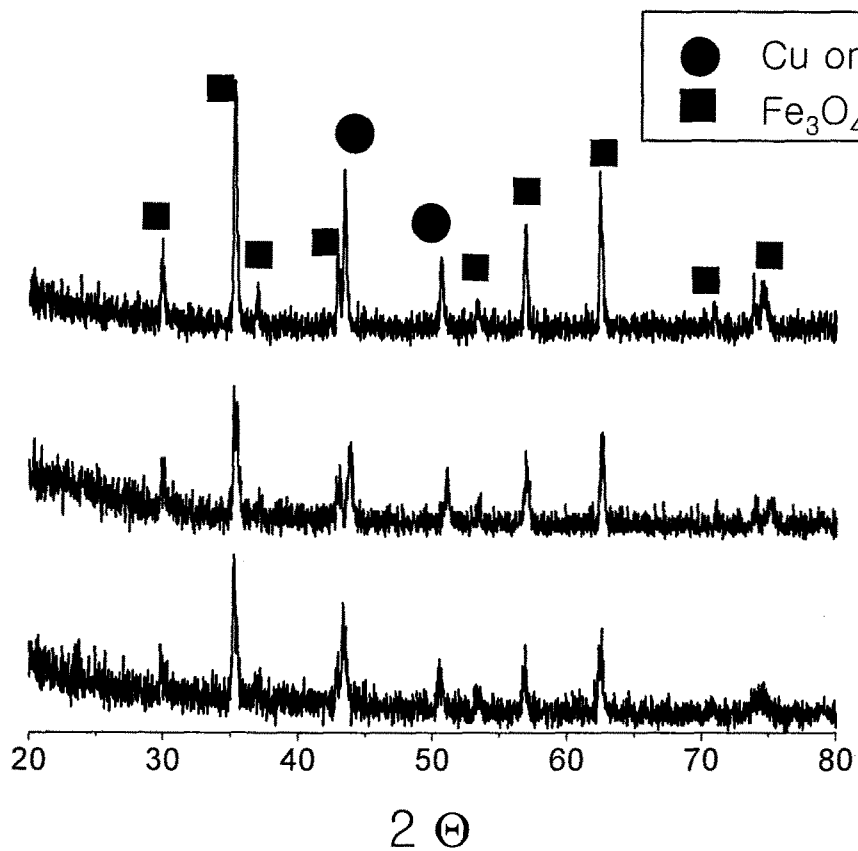


Fig. 18. XRD patterns of oxidized  $(\text{Ni}_x \text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  solid solution at 800 °C under  $\text{CO}_2$  gas atmosphere; (a)  $(\text{Ni}_{0.25} \text{Cu}_{0.75})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)  $(\text{Ni}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , and (c)  $(\text{Ni}_{0.75} \text{Cu}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$

## 2. CH<sub>4</sub> 환원-H<sub>2</sub>O 산화 및 CO<sub>2</sub> 산화 열화학사이클

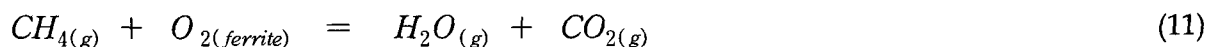
### 가. CH<sub>4</sub>에 의한 페라이트의 환원 반응

스피넬 구조의 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말을 CH<sub>4</sub>로 환원시켰을 때 나타나는 온도에 따른 무게 변화는 Fig. 19와 같다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 H<sub>2</sub>로 환원할 때와 같이 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 명확한 두 단계의 반응을 보이면서 무게가 감소하는 반면, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 단일 반응으로 무게가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나, CH<sub>4</sub>에 의한 페라이트의 환원반응은 5% H<sub>2</sub>/Ar을 사용했을 때 보다 훨씬 더 높은 온도에서 반응이 시작되는 것을 관찰할 수 있었다.

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 첫 번째 환원반응은 350 °C부터 시작하여 530 °C까지 진행되었으며, 이 반응에서 8 wt%의 무게가 감소하였다. 이후, 평형상태를 유지하다가 630 °C부터 두 번째 환원반응이 진행되어 800 °C까지 전체무게의 19.5 wt%가 감소되어 5% H<sub>2</sub>/Ar로 환원했을 때와 반응이 시작되는 온도는 다르지만, 형태와 감소된 무게가 비슷한 것을 관찰할 수 있었다.

그러나, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원반응은 형태는 비슷하지만 환원된 무게가 더 적어진 것을 관찰할 수 있었다. CH<sub>4</sub>에 의한 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원반응은 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 190 °C 더 높은 540 °C부터 시작되어 단일 반응으로 환원이 진행되었으며, 800 °C까지 전체무게의 18.5 wt%가 감소하였다. 이 무게는 5% H<sub>2</sub>/Ar으로 환원했을 때 보다 훨씬 적게 무게가 감소한 것으로 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 격자 내 산소 중 약 2.4개의 산소가 방출된 양이다. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 CH<sub>4</sub>와의 반응에서 무게가 적게 감소한 원인은 느린 환원 반응 속도와 CH<sub>4</sub> 내에 있는 C의 영향으로 사료된다. 앞서도 설명했듯이 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원반응은 5% H<sub>2</sub>/Ar으로 환원할 때 보다 느리게 환원반응이 시작되므로, 700 °C 이상에서 급격한 무게 감소가 일어나도 환원반응이 충분히 진행될 시간적 여유가 없으므로 적은 양의 무게가 감소한 것으로 사료된다. 더구나, 일차 환원 반응에 의해 생성되는 Ni원자는 촉매 반응에서 C을 잘 생성하는 물질로 알려져 있고, CH<sub>4</sub>를 이용한 환원반응은 CH<sub>4</sub>가 C와 H<sub>2</sub>로 먼저 분해된 후 환원반응이 일어나게 된다. 그러므로, CH<sub>4</sub>를 이용한 환원반응에서 일부 C이 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 표면을 덮어 가스와의 반응을 차단하기 때문에 반응이 느려질 수밖에 없다.

CH<sub>4</sub>를 이용하여 페라이트를 환원반응에서 H<sub>2</sub>를 이용하여 환원할 때와는 달리 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 모두 700 °C 이상부터 급격한 무게 감소가 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 페라이트와 CH<sub>4</sub>의 환원반응에 의해 생성되는 가스의 농도변화를 통해 알 수 있다(Fig. 20). CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 모두 700 °C 이하의 온도에서는 Eq. (11)과 같은 반응이 일어나 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 생성되어 농도가 증가하게 된다.



그러나, 700 °C 이상의 온도에서는 식(9)와 같이 높은 온도와 페라이트의 촉매작용에 의

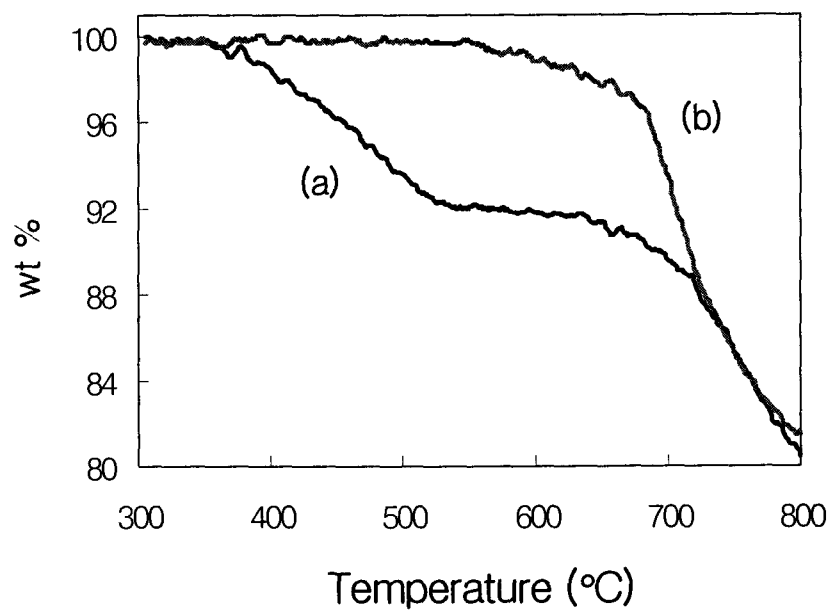
해 부분산화 반응이 일어나  $H_2$ 와  $CO$ 가 급격히 증가한 반면,  $H_2O$ 와  $CO_2$ 는 감소하기 시작하다가 다시 약간 증가하였다.  $H_2O$ 와  $CO_2$ 가 감소하다가 다시 증가하는 것은 식 (12), (13)와 같이 설명될 수 있다.



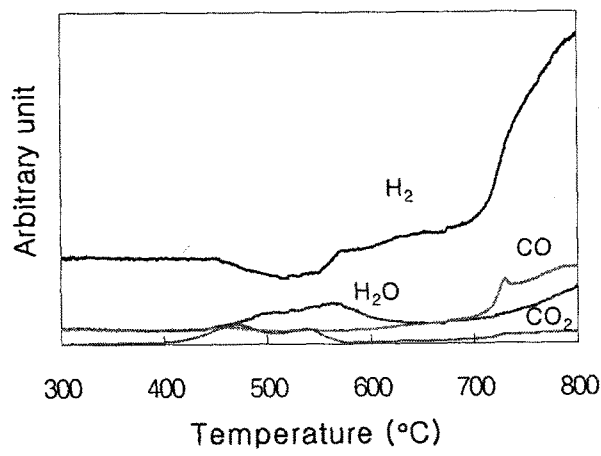
$CH_4$ 의 부분산화 반응에 의해 생성된  $H_2$ 와  $CO$  중 일부는 페라이트 격자 내 미반응 산소와 반응하여 페라이트를 급격히 환원시키기 때문에 700 °C 이상에서 급격한 무게감소가 일어나며, 이 반응에 의해  $CO_2$ ,  $H_2O$  농도가 약간 증가하게 된다.

#### 나. 환원된 페라이트를 이용한 $CO_2$ 분해

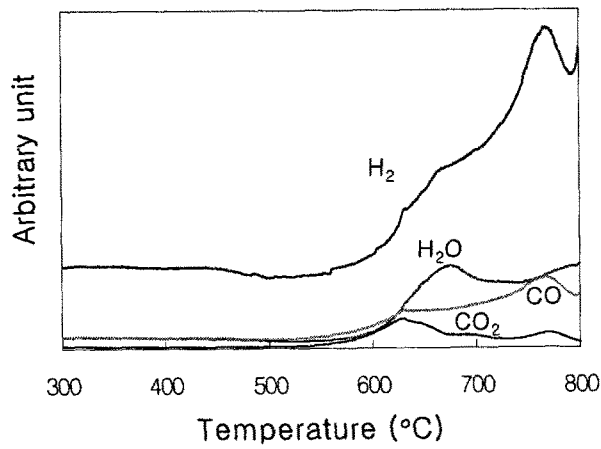
$CH_4$ 에 의해 환원된 페라이트를 이용한  $CO_2$  분해 반응에서 온도에 따른 페라이트의 무게 변화를 Fig. 21에 나타내었다.  $CH_4$ 에 의해 환원된  $CuFe_2O_4$ 는 5%  $H_2/Ar$ 에 의해 환원된  $CuFe_2O_4$ 와 비슷한 온도인 300 °C부터  $CO_2$ 와 반응하여 무게가 증가하기 시작하였으며, 400 °C부터 급격한 무게증가가 나타났다. 그러나, 급격한 무게 증가는 550 °C까지만 진행되었으며, 550 °C 이상의 온도에서는  $CO_2$  분해 반응은 천천히 진행되고 있다. 환원된  $CuFe_2O_4$ 의 산화반응은 800 °C까지 11.5 wt%의  $CO_2$ 를 분해하여 환원 전 초기 무게의 92 wt%까지 증가하였다. 이 무게는 앞서서도 언급된 것처럼 산화된  $CuFe_2O_4$ 는 산소원자가 1.2개 부족한 상태로 존재하는 것이다.  $CH_4$ 에 의해 환원된  $NiFe_2O_4$ 는 5%  $H_2/Ar$ 으로 환원된  $NiFe_2O_4$ 와 비슷한 온도에서부터  $CO_2$  분해 반응이 시작되었으며, 800 °C까지 비슷한 형태로 꾸준히 반응이 진행되었다. 그러나, 800 °C까지의 산화반응에서는  $H_2$ 로 환원된  $NiFe_2O_4$  보다 적은 양인 6 wt%의  $CO_2$  만을 분해하였다. 6 wt%는 환원된  $CuFe_2O_4$ 의 절반 정도에 해당하는 적은 양으로,  $CuFe_2O_4$ 가  $NiFe_2O_4$  보다  $CO_2$  분해반응에



**Fig. 19.** TGA curves of ferrites while heating up to 800 °C under CH<sub>4</sub> gas atmosphere; (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

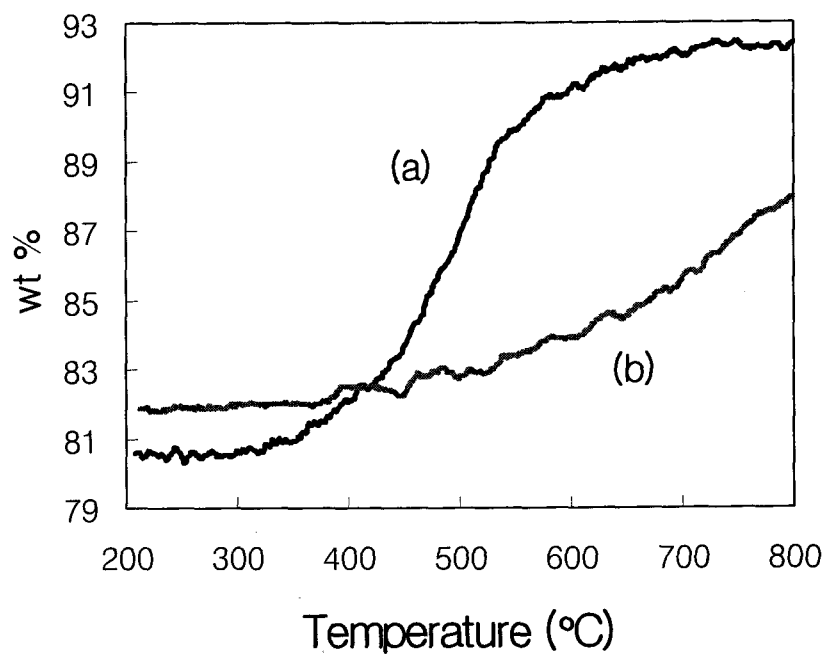


(a)



(b)

**Fig. 20.** Variation of gas concentration for reduction of ferrites up to 800 °C under CH<sub>4</sub> gas atmosphere. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Fig. 21.** TGA curves of reduced ferrites while heating up to 800 °C under  $\text{CO}_2$  gas atmosphere; (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

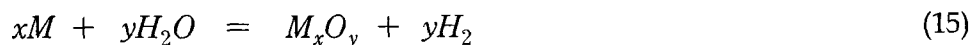
서 더 우수한 특성을 가지고 있음을 다시 확인할 수 있었다. 또한, H<sub>2</sub>로 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다도 적은 양의 CO<sub>2</sub>가 분해되었는데, 이것은 CH<sub>4</sub>에 의해 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 H<sub>2</sub>로 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 표면에 C의 양이 많아 C의 영향을 더 많이 받기 때문이라 사료된다. 환원된 페라이트와 CO<sub>2</sub>의 산화반응시 온도에 따른 CO의 농도 변화를 Fig. 22에 나타내었다. 환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 CO 농도는 무게 증가가 급격하게 일어나는 420 °C부터 증가하기 시작하여, 산화반응이 가장 활발히 진행된 500 °C에서 가장 높이 나타났다가 점점 줄어드는 경향을 보였다. 이 반응은 반응속도가 급격하게 감소한 550 °C부터는 CO가 검출되지 않았다. 환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 450 °C부터 산화반응에 의해 무게가 증가하나 CO 농도는 반응이 활발히 진행되기 시작한 600 °C부터 증가하며, 710 °C에서는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 급격한 CO의 증가는 두 가지 원인으로 해석할 수 있다. 하나는 페라이트 표면에 붙어있는 C이 페라이트 격자내 산소와 반응에 의해 CO로 전화되는 현상이고, 다른 하나는 CO<sub>2</sub>가스와 페라이트 표면에 붙어있는 C이 Eq. (14)와 같은 반응을 하여 생성된 것이라 할 수 있다.



급격히 농도가 증가하던 CO는 750 °C 이상부터는 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

다. 환원된 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해

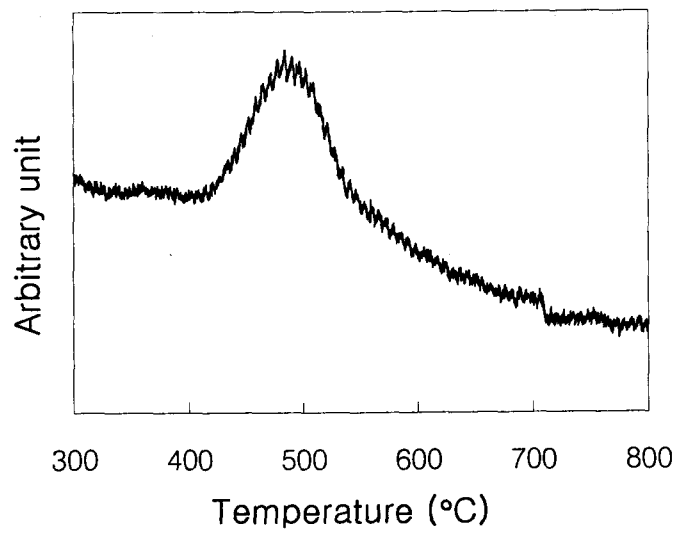
CH<sub>4</sub>를 이용하여 페라이트를 환원시킨 후, 환원된 페라이트와 H<sub>2</sub>O를 반응시키면 Eq. (15)와 같이 환원된 페라이트는 H<sub>2</sub>O로부터 산소를 받아 산화되면서 무게가 증가하게 되고, H<sub>2</sub>O는 분해되어 H<sub>2</sub>가 된다.



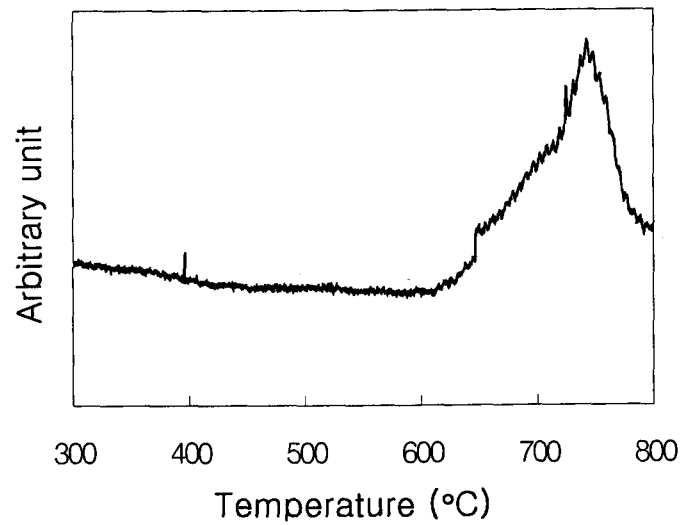
이 반응을 이용하여 CH<sub>4</sub> 가스에 의해 환원된 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해 반응에서 온도에 따른 페라이트의 무게 변화는 Fig. 23과 같다. 환원된 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 CO<sub>2</sub> 분해보다 낮은 온도인 200 °C부터 H<sub>2</sub>O와 반응하기 시작하여 H<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub>보다 낮은 온도에서 분해되었다. 이 반응은 800 °C까지 꾸준히 무게가 증가하여 환원 전 초기 무게의 92 wt%까지 증가하여 11.5 wt%의 H<sub>2</sub>O를 분해시키면서 H<sub>2</sub> 가스를 제조하였다.

환원된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 H<sub>2</sub>O 분해 반응이 시작되는 온도는 150 °C로 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 조금 낮지만, 무게 증가율이 낮아 800 °C까지 7.5 wt%의 H<sub>2</sub>O만을 분해하여 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 적은 양의 H<sub>2</sub>O가 분해되었다.



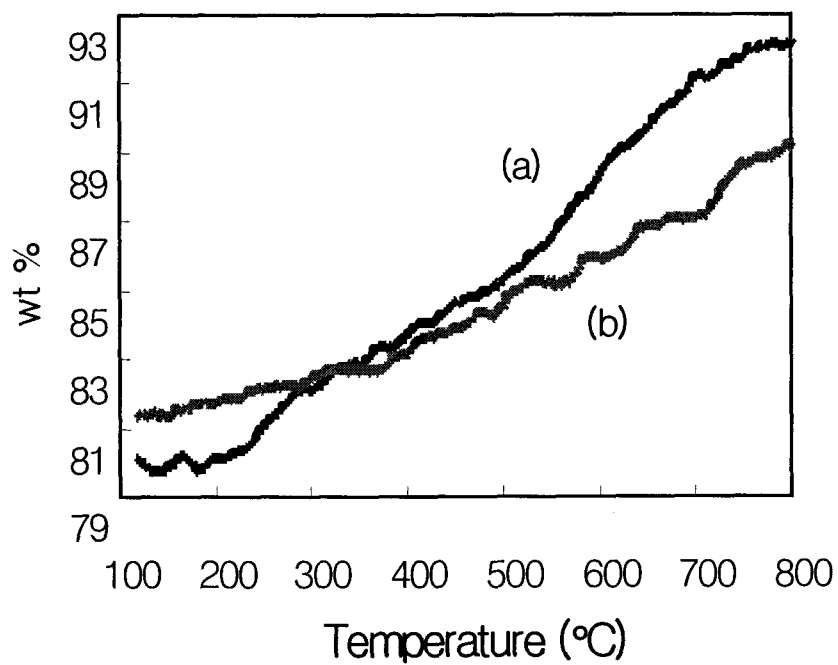


(a)



(b)

**Fig. 22.** Mass signal intensities of CO during CO<sub>2</sub> decomposition with reduced ferrite up to 800 °C; (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Fig. 23.** TGA curves of reduced ferrites while heating up to 800 °C under  $\text{H}_2\text{O}$  gas atmosphere; (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

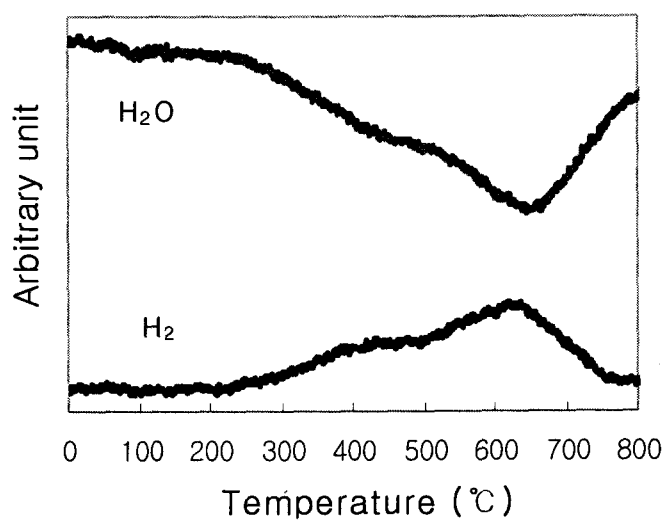
이 반응을 통하여 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응에서도 더 우수한 반응 특성을 나타내어 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다 산화 특성이 우수한 것으로 나타났다. 환원된 페라이트와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 산화반응시 온도에 따른  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{H}_2$ 의 농도 변화를 Fig. 24에 나타내었다. 이 결과를 통하여 환원된 페라이트의 산화반응은  $\text{H}_2\text{O}$  분해에 의해 진행된 것이며, 이때  $\text{H}_2$  가스가 발생하는 것을 관찰 할 수 있었다.

환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 반응에 의해  $\text{H}_2$ 의 농도가 증가하기 시작하는 온도는 TGA와 같은  $200^\circ\text{C}$ 부터이나, 반응 속도가 느려 서서히 증가하였다. 반응이 활발히 진행되어  $\text{H}_2$ 의 농도가 급격히 증가하는 온도는  $250^\circ\text{C}$ 부터이며,  $630^\circ\text{C}$ 에서 가장 활발한 반응을 보였다. 이 반응은  $630^\circ\text{C}$  이상부터 반응속도가 감소하다가 무게증가가 나타나지 않은  $750^\circ\text{C}$  이상에서는  $\text{H}_2$ 가 생성되지 않고 있다.

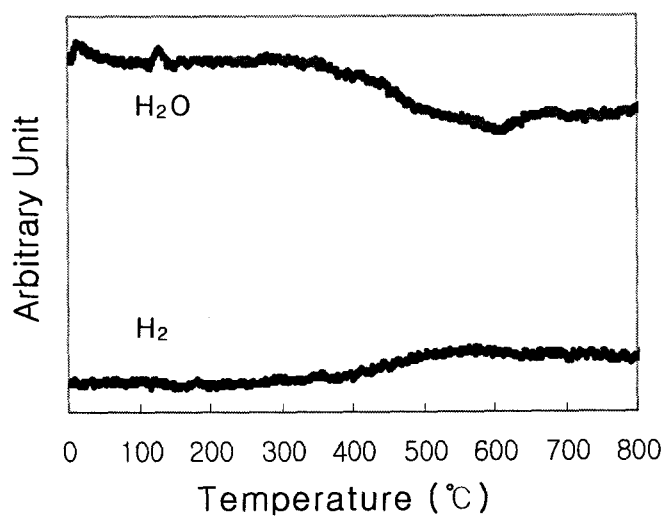
반면 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 반응에 의한  $\text{H}_2$ 의 농도는 TGA 결과에서 무게가 증가하기 시작하는 온도는  $150^\circ\text{C}$ 지만, 무게변화가 너무 작아서  $\text{H}_2$ 는 거의 증가가 없는 것처럼 관찰되었다.  $\text{H}_2$ 의 증가가 뚜렷이 관찰되는 온도는  $400^\circ\text{C}$  이상으로 TGA에서 무게 증가가 활발히 진행되는 온도부터  $\text{H}_2\text{O}$  농도가 감소됨과 동시에  $\text{H}_2$ 의 농도가 증가하였다. 또한, 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 반응은 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와는 달리  $400^\circ\text{C}$  이상부터  $800^\circ\text{C}$ 까지 거의 일정한 속도로  $\text{H}_2$ 가 생성되는 것이 관찰되었다. 하지만,  $800^\circ\text{C}$ 까지의 온도에서 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 에서 발생된  $\text{H}_2$  농도가 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다 훨씬 크게 관찰되어  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응에서 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가 더 우수한 반응 특성을 보이고 있다.

#### 라. 환원 · 산화 반응시 페라이트의 구조변화

공침법에 의해 제조된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  분말의 환원과  $\text{CO}_2$  분해 반응에 따른 결정구조의 변화는 Fig. 25와 같다.  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 스피넬 구조를 형성하고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 25(a)).  $\text{CH}_4$ 를 이용하여  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 를  $800^\circ\text{C}$ 까지 환원한 결과는  $\text{H}_2$ 를 이용하여 환원할 때와 같은 Cu 금속과  $\alpha\text{-Fe}$ , FeO의 혼합상이 검출되었으며, 이것은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 의 산소 중 거의 3개가 감소한 TAG 결과와 잘 일치한다. 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{CO}_2$  분해 반응 결과  $\alpha\text{-Fe}$ 와 FeO는 산화되어  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 존재한 반면, Cu는 산화되지 않은 금속 상태로 존재하고 있어  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응은  $\alpha\text{-Fe}$ 와 FeO의 산화에 의해 발생한 것임을 확인할 수 있었다.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  분말의 환원과  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응에 따른 철산화물의 site 변화는 Mössbauer spectrum으로 측정하였다. 공침법으로 제조한 후 열처리하여 제조된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 를 실온에서 측정한 Mössbauer spectrum 결과는 Fig. 26과 같다. 일반적으로 스피넬 구조의 페라이트는 4배위의 A site와 8배위의 B site로 구성되어 있다. 그러므로, 스피넬 구조의 페라이트는 A, B site의 6 set로 구성된 Mössbauer spectrum이 나타나게 되는데, Mössbauer spectrum이 비슷한 pattern으로 구성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이 Mössbauer spectrum을 Lorentzian 선형을 이용하여 최소자승법 프로그램으로 계산된 A, B site의 area를 Table 4에 나타내었다. 입방정의  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 Eq. (2)에서와 같이 역스피넬 구조를 하고있는 물질이므로 A site와 B site의 비가 1:1이 되어야한다. 그러



(a)



(b)

**Fig. 24.** Mass signal intensities of  $H_2$  during  $H_2O$  decomposition with reduced ferrite up to  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ; (a)  $CuFe_2O_4$  and (b)  $NiFe_2O_4$

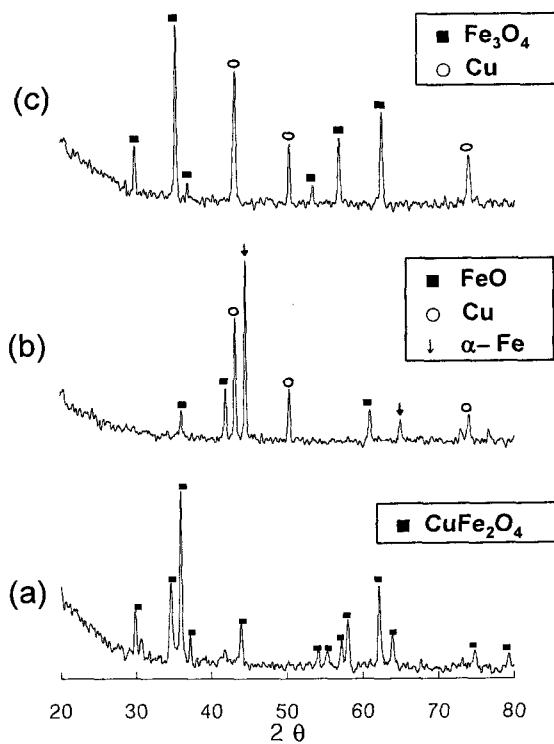


Fig. 25.. XRD patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; (a) calcination, (b) reduction at 800 °C and (c) oxidation at 800 °C

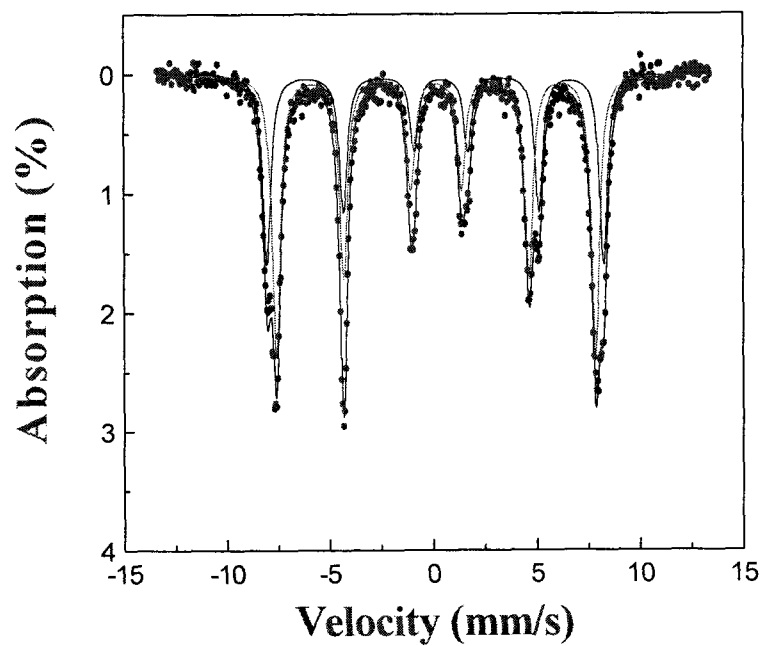


Fig. 26. Mössbauer spectrum of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Table 4. Mössbauer parameters of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  before reduction reaction

	HF (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	G (mm/s)	A (%)	Ion State
B-site	479.46	-0.012	0.146	0.474	60	$\text{Fe}^{3+}$
A-site	505.83	-0.146	0.249	0.467	40	$\text{Fe}^{3+}$

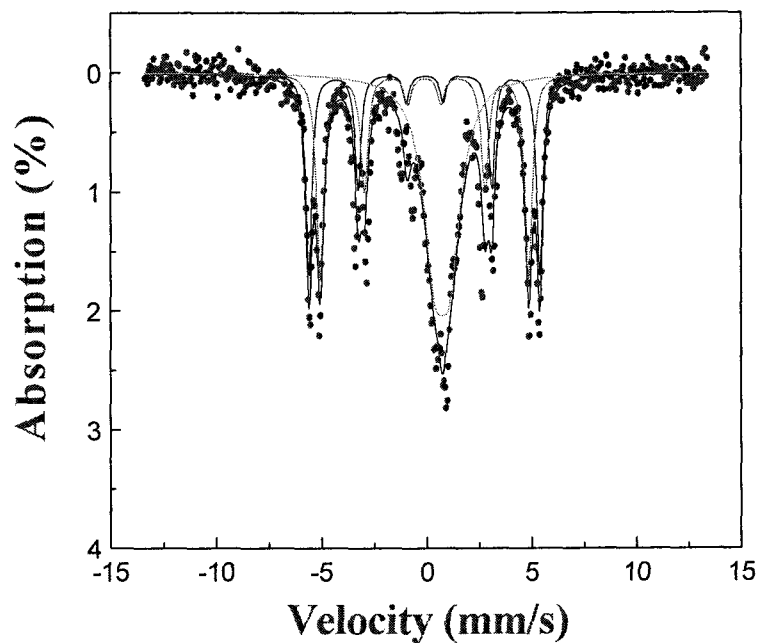


Fig. 27. Mössbauer spectrum of reduced  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  at room temperature

Table 5. Mössbauer parameters of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  after reduction reaction

	HF (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	G (mm/s)	A (%)
$\alpha\text{-Fe}$	335.82	-0.012	-0.098	0.352	25.8
FeO	308.31	-0.005	-0.105	0.419	30.9
C		0.736	0.734	1.278	43.3

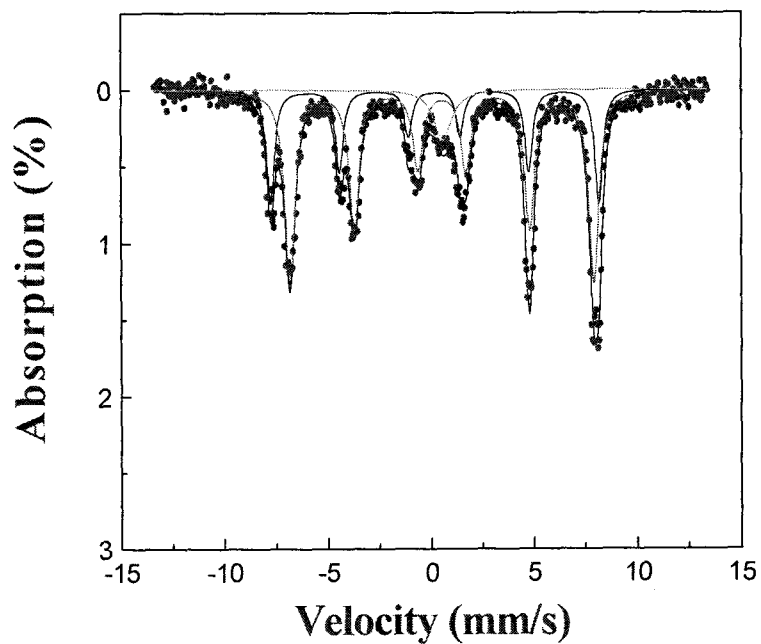


Fig. 28. Mössbauer spectrum of oxidized  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  at room temperature after  $\text{CO}_2$  decomposition reaction

Table 6. Mössbauer parameters of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  after oxidation reaction

	HF (kOe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	G (mm/s)	A (%)
B-site	458.38	-0.001	0.533	0.590	64.1
A-site	494.73	0.017	0.178	0.446	28.9
C		-0.075	0.582	1.04	7.0



나, 제조된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 정방정 구조로 B site에 위치해야 할 Cu 원자 일부가 A site에 존재하여 뒤틀려 있는 구조가 됨으로  $\text{Fe}^{3+}$ 의 비율이 B site가 조금 더 높은 것을 볼 수 있다. Fig. 27과 Table 5는 환원반응 후 측정된 Mössbauer spectrum 결과이다. Fig. 27을 보면 환원반응으로 인하여 미세 입자로 변하면서 자성이 없는 paramagnetic이 크게 검출되고 있다. 환원반응 후,  $\alpha\text{-Fe}$ 와 FeO의 비는 FeO가 조금 더 많이 검출되었다.

환원된 페라이트를 산화시킨 반응 후,  $\alpha\text{-Fe}$ 와 FeO는 산화되어  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 형성하고 있다. 앞에서도 언급했듯이  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 역스피넬 구조를 하고 있다. 그러므로, A site와 B site의 비는 1:2가 된다. Table 6에 나타난 결과를 보면 B site가 조금 많이 검출되기는 하지만, 거의 1:2의 비율이 나타나고 있다.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{CO}_2$  분해 반응은 Fig. 29에 나타난 것과 같이  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와 비슷한 결정구조의 변화를 보여주고 있다.  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하여 제조된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  분말은 스피넬 구조를 가지고 있었다. 이 페라이트 분말을  $\text{CH}_4$  가스로 환원할 경우  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  분말 보다 환원 반응이 약간 적게 일어난 결과 Ni와 FeO 혼합상이 검출되었다. 그러나, TGA 결과  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 산소 중 약 2.5개가 감소하였으므로 약간의  $\alpha\text{-Fe}$ 가 존재하고 있으며, 이  $\alpha\text{-Fe}$ 는 Ni 금속과 반응하여 합금을 형성하고 있는 과정 중이기 때문에 XRD에 검출되지 않은 것으로 사료된다. 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{CO}_2$  분해 반응 결과  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와 같이 Ni 금속과  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 혼합상으로 존재하고 있는 것이 관찰되었다. 그러나, TGA 결과  $\text{CO}_2$  분해 반응 후 무게는 반응전 초기무게 보다 12.5 wt%가 부족하여 1.7개의 산소가 부족한 상태이므로 XRD에서 검출되지 않은 FeO 상이 약간 존재하고 있을 것으로 사료된다.

## 마. 결 론

스피넬 구조의  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를  $\text{CH}_4$ 와 반응시키면  $700\text{ }^\circ\text{C}$  이하의 온도에서는  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$ 가 생성되면서 페라이트의 환원반응이 진행되지만,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서는 부분산화 반응이 일어나 유용한 가스인 CO와  $\text{H}_2$ 가 생성된다.  $\text{CH}_4$ 를 이용한  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 의 환원반응은 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 으로 환원했을 때와 같은 무게가 감소하였지만, 반응 속도와 C의 영향으로  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 는 적은 양의 무게가 감소하였다.

환원된 페라이트를 이용한 산화반응에서, 환원된 철산화물( $\alpha\text{-Fe}$ , FeO)은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 까지 산화되면서  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 분해시킨 반면, 치환된 2가 금속양이온은 산화되지 않고 금속상태로 존재하였다. 이 반응에서 환원된  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가 환원된  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  보다 더 우수한 특성을 가지고 있음이 확인되었다.

이와 같은 결과를 통하여  $\text{CH}_4$ 를 이용하여 페라이트를 환원한 후,  $\text{CO}_2$ 나  $\text{H}_2\text{O}$ 를 분해하는 공정 환원반응에서  $\text{H}_2$ 와 CO를 제조함은 물론 환원된 페라이트를 이용하여  $\text{H}_2\text{O}$ 나  $\text{CO}_2$ 도 분해할 수 있는 활용가치가 매우 높은 공정으로 평가된다. 특히, 이 공정에서  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 매우 우수한 반응 특성을 가지고 있으므로 매우 유용하게 사용될 수 있는 재료이다.

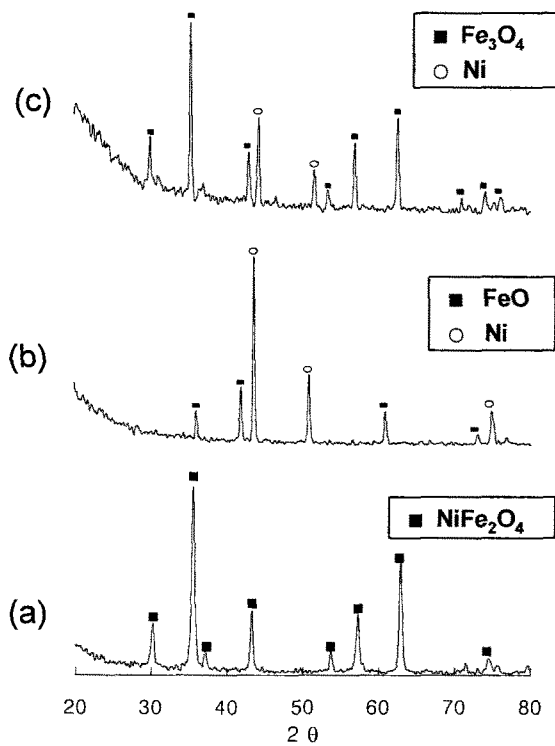


Fig. 29. XRD patterns of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; (a) calcination, (b) reduction at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , and (c) oxidation at  $800\text{ }^\circ\text{C}$

### 3. $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 열적환원-물분해 반응

#### 가. 열적환원 및 구조

공침법으로 제조 후 열처리한  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  분말의 결정구조는 Fig. 30와 같이 관찰되었다. 900 °C에서 3시간 동안 열처리한  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 스피넬 구조와 다량의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 혼합상이 관찰되었다 (Fig. 30 (a)). 그러나, 이 페라이트를 1100 °C에서 16시간 열처리한 결과  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 사라지고, 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었다. XRD 각 peak에 해당하는 격자상수  $a_0(\theta)$ 와 Nelson-Riley 함수를 이용하여 계산된  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 격자상수는 8.41 Å이었다. 이 값은  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 의 격자상수보다는 크지만  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 의 격자상수보다는 작은 값으로 magnetite의  $\text{Fe}^{2+}$  자리에 Mn이 치환됨으로 격자상수가 커짐을 알 수 있다. Ar 분위기에서  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 온도 증가에 따른 무게변화는 Fig. 31와 같다.  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 무게는 480 °C에서부터 감소가 일어나기 시작하였다. 페라이트의 무게감소는 열적 환원 과정 중 격자 내 산소가 방출되면서 나타나는 현상으로, 480 °C의 온도는 지금까지 보고 된 페라이트 중 무게가 감소하기 시작하는 가장 낮은 온도이다. 480 °C에서부터 감소하기 시작한 무게는 600 °C까지는 천천히 진행되다가 600 °C 이상부터 급격하게 감소하였으며, 1100 °C까지 꾸준히 진행되는 것이 관찰되었다. 특히,  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 1100 °C까지 약 1.6 wt%의 무게가 감소하여 매우 많은 양의 산소가 격자 내에서 방출되는 우수한 환원 반응 특성을 나타내었다.

이와 같은 결과는 Fig. 32에 나타난 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 32은  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 He 가스 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 1000 °C까지 승온시킨 후, 1000 °C에서 30분 동안 온도를 유지하면서 방출되는 산소의 농도를 관찰한 것이다. 산소는 TG 결과와 같이 약 480 °C 부근에서부터 격자 내에서 방출되기 시작하여 600 °C 이상부터는 급격히 증가하였다. 산소의 방출은 670 °C 부근에서 가장 활발히 진행되다가 이 온도 이상부터 감소하는 경향을 보이고 있다. 1000 °C까지 계속 방출되던 산소는 1000 °C에서 30분 동안 유지하는 동안 더 이상의 산소는 방출되지 않으면서 평형값에 도달하는 것이 관찰되었다.

1000 °C에서 30분간 유지한  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 Fig. 33와 같다. 산소 부족형  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 반응전의 결정구조와 같은 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었으며, 격자상수는 8.45 Å으로 환원 반응 전보다 약간 커진 것을 관찰할 수 있었다.

공침법으로 제조한 후 열처리하여 제조된  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 열적 환원반응을 통하여 제조된  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 13 K에서 Mössbauer spectrum으로 측정된 결과는 Fig. 34과 같다. 일반적으로 스피넬 구조의 페라이트는 4배위의 A site와 8배위의 B site로 구성되어 있다. 그러므로, 스피넬 구조의 페라이트는 A, B site의 6 set로 구성된 Mössbauer spectrum이 나타나게 되는데, 환원반응전의 페라이트와 환원반응 후의 페라이트 모두 Mössbauer spectrum이 비슷한 pattern으로 구성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나, Lorentzian 선형을 이용하여 최소자승법 프로그램으로 계산된 A, B site의 area를 비교한 결과 차이가 나타남을 알 수 있다(Table 7, 8).

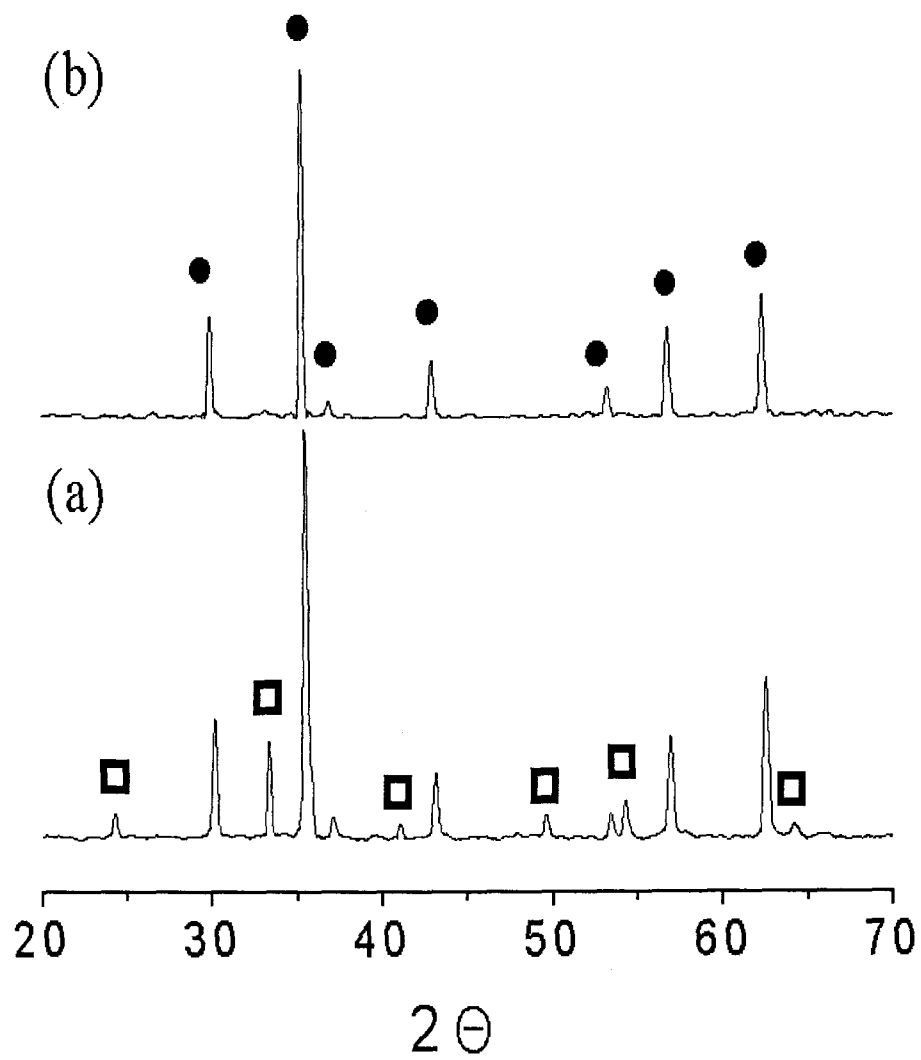


Fig. 30 XRD patterns of  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $\bullet$  spinel structure,  $\square$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  
 (a) Calcination at 900 °C for 3 h,  
 (b) Calcination at 1100 °C for 16 h

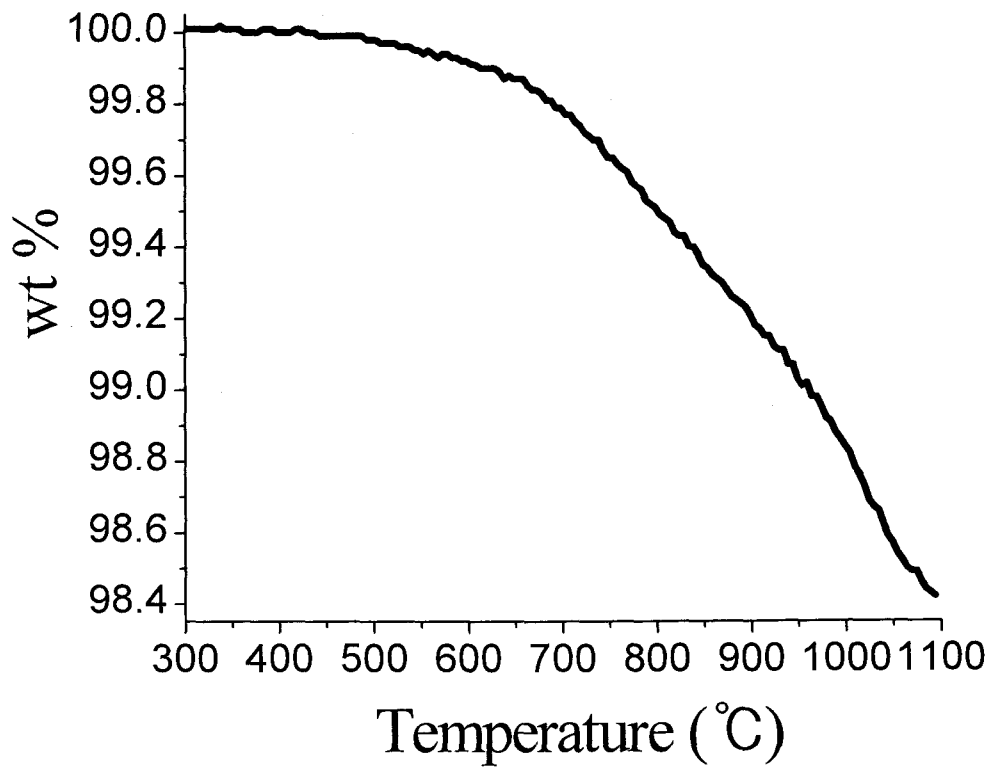


Fig. 31 TG curve of  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  under Ar atmosphere

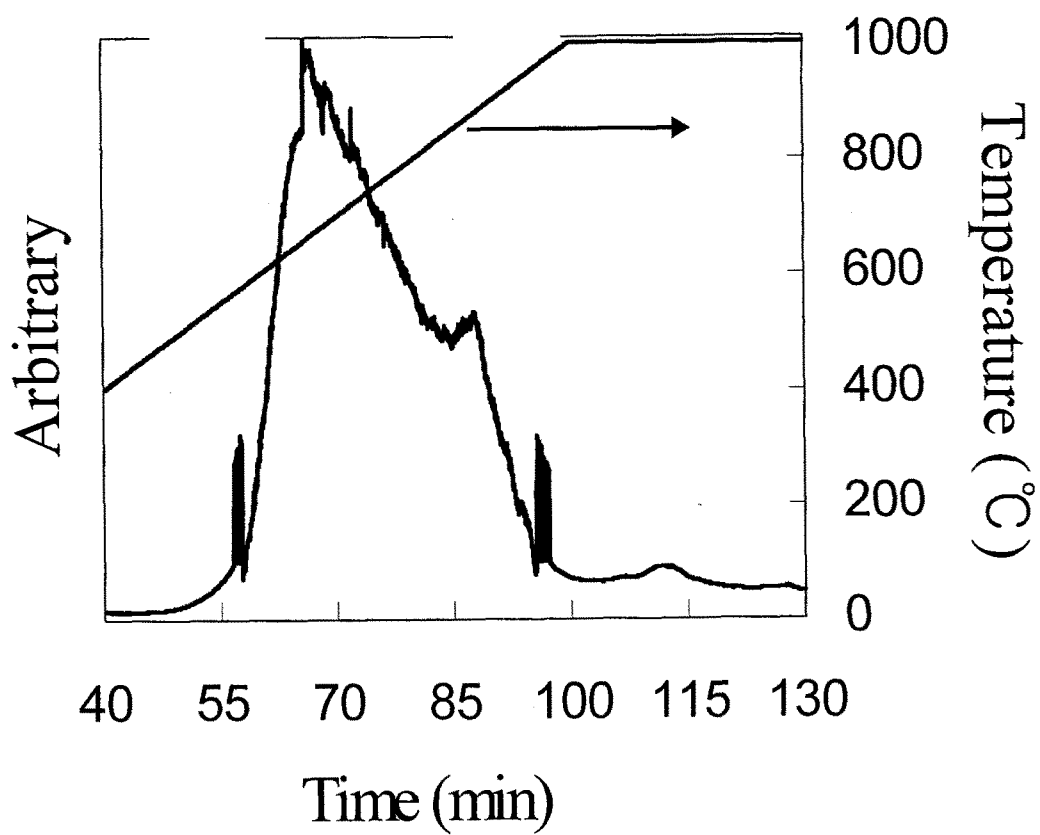


Fig. 32 Mass signal intensity of released  $O_2$  in  $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$  under He atmosphere

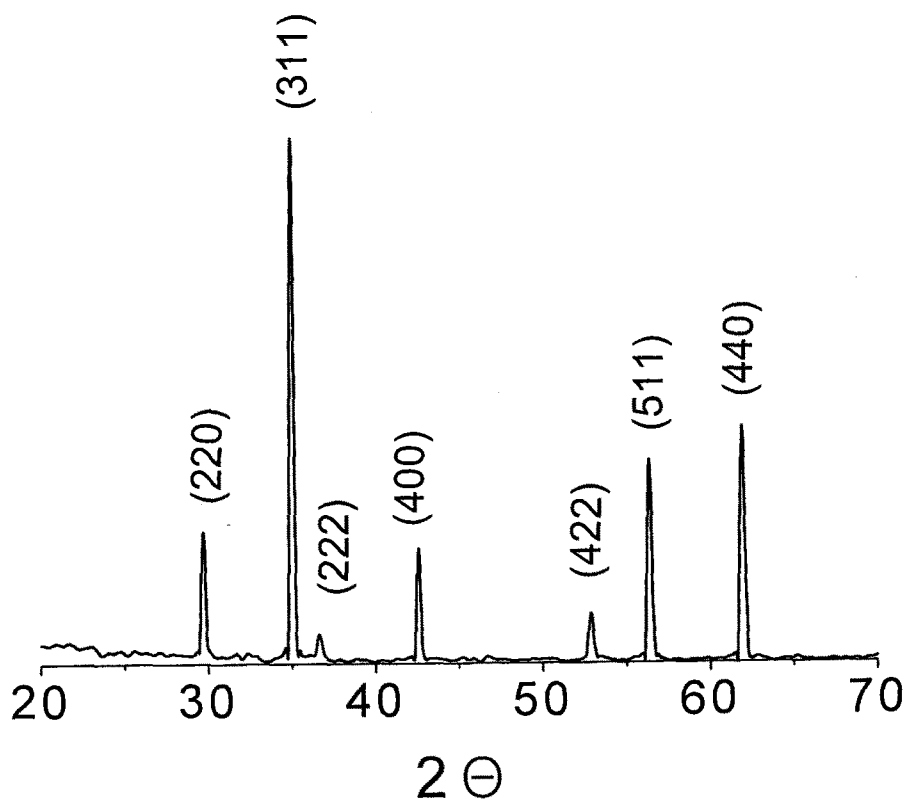


Fig. 33 XRD pattern of oxygen deficient  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$

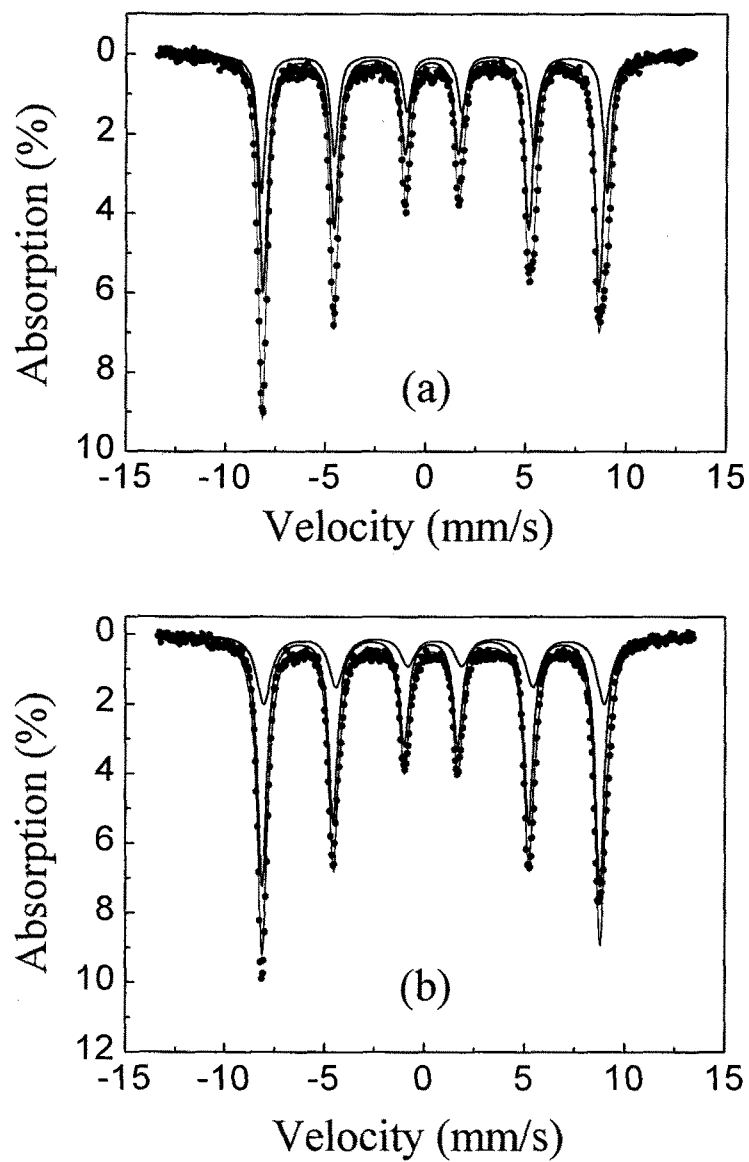


Fig. 34 Mössbauer spectrum of  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  at 13 K; (a) before reduction reaction, (b) after reduction reaction



Table 7 Mössbauer parameters of  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  before reduction reaction

	HF (KOE)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Area (%)
A-site	521.18	-0.01	0.28	64.7
B-site	536.26	0	0.42	35.3

Table 8 Mössbauer parameters of  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  after reduction reaction

	HF (KOE)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Area (%)
A-site	524.60	0	0.31	69.7
B-site	528.78	-0.02	0.48	30.3

일반적으로 Co는 B site에 우선적으로 위치하며, Mn은 A site에 우선적으로 위치하려는 특성을 가지고 있다<sup>4</sup>. 이러한 특성이 혼합된 스피넬 구조  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 A site 대 B site의 비율은 64.7 : 35.3으로 A site가 크게 나타났다. 이 페라이트는 1000 °C까지 열적 환원 반응을 시킨 후 A site 대 B site의 비율은 69.7 : 30.3으로 A site가 더 커진 것이 관찰되었다. 이것은 환원반응시 B site 내의  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 환원되어 A site로 변하면서 발생한 현상으로 산소원자의 방출이 B site 내의  $\text{Fe}^{3+}$  이온과 결합된 산소에서 일어난다는 것을 알 수 있다.

#### 나. 환원된 $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 $\text{H}_2\text{O}$ 분해 반응

He 분위기로 1000 °C에서 30분 동안 유지하여 환원시킨  $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용하여  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응한 결과 Fig. 35과 같이 나타났다.  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응은 800 °C와 700 °C에서 각각 행하여졌으며, 화살표는 물을 주입하기 시작한 시간이다. Fig. 35에서 볼 수 있듯이  $\text{H}_2\text{O}$ 가 주입된 후  $\text{H}_2$ 의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 식(2)와 같이 환원된 페라이트가 물을 분해시키면서 산소를 받아 산화되고,  $\text{H}_2$ 가 방출되면서 생긴 농도 변화이다. 반응은 15분 이상 계속 진행되었으며,  $\text{H}_2$ 의 양은 시간이 지남에 따라 조금씩 감소하였다. 800 °C와 700 °C에서 분해 반응을 행한 결과  $\text{H}_2$ 의 농도 변화는 두 온도에서 큰 차이가 없었다.

700 °C에서 H<sub>2</sub>O 분해 반응 후 측정된 XRD 결과는 Fig. 36과 같다. H<sub>2</sub>O 분해반응 후 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조는 환원된 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 스피넬 단일상으로 산화되는 과정에서 구조가 변하지 않는 것이 관찰되었다. 또한, 산화반응 후의 격자상수는 환원반응 후의 격자상수와 같은 8.45 Å으로 격자상수 역시 변화가 없는 것으로 나타났다. H<sub>2</sub>O에 의해 산화된 페라이트가 환원된 페라이트와 동일한 격자상수를 갖는 이유는 H<sub>2</sub>O 분해 반응 온도가 환원이 시작되는 온도보다 높기 때문인 것으로 사료된다. (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원반응은 480 °C부터 시작하여 670 °C에서 가장 많은 산소를 방출한다. 따라서 700 °C에서 H<sub>2</sub>O 분해 반응 후에도 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 여전히 산소가 부족한 페라이트로 존재하기 때문에 격자상수에 변화가 없는 것으로 추정된다.

#### 다. 결 론

공침법으로 제조한 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용하여 열화학사이클 H<sub>2</sub> 제조를 위한 페라이트의 열적 거동을 연구하였다. 그 결과 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산소 방출은 480 °C부터 시작하여 비교적 낮은 온도에서 산소가 방출되기 시작하였으며, 1100 °C까지 1.6 wt%의 많은 양의 산소를 방출하였다. 환원된 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해 반응에서 H<sub>2</sub>O는 산소부족형 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화에 의해 분해되면서 H<sub>2</sub>를 발생하였다.

(Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 열적 환원 반응 중 XRD와 Mössbauer spectrum을 이용하여 산소의 거동을 관찰한 결과, 페라이트의 산소 방출은 페라이트 내 B site에 존재하는 Fe<sup>3+</sup>와 결합한산소가 방출된 것이며, 이 과정에서 (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 페라이트의 격자상수는 8.45 Å으로 환원 반응전의 격자상수 보다 약간 증가한 것이 관찰되었다. 그러나, (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조는 스피넬 단일상으로 환원 반응전과 같았으며, H<sub>2</sub>O 분해 반응 후에도 결정구조와 격자상수에는 변화가 나타나지 않았다. 그러므로, (Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 다른 페라이트에 비해 환원 특성이 우수하며, 열화학 사이클 반응중 결정구조의 변화 없이 매우 안정하게 H<sub>2</sub>를 생산할 수 있는 우수한 재료로 평가된다.

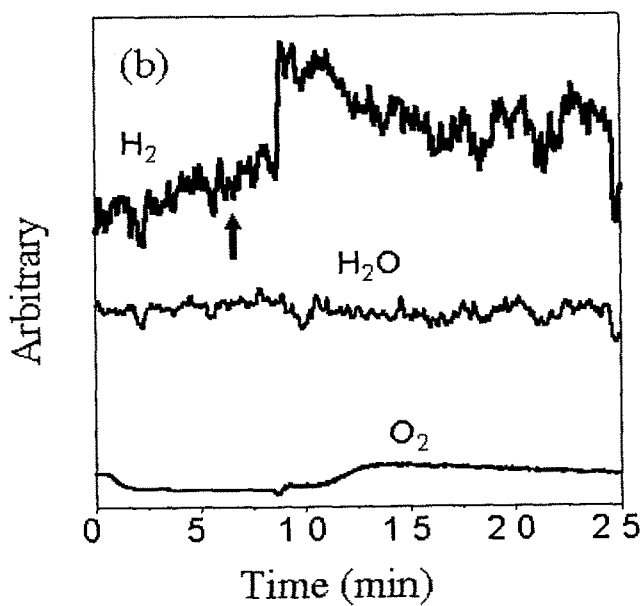
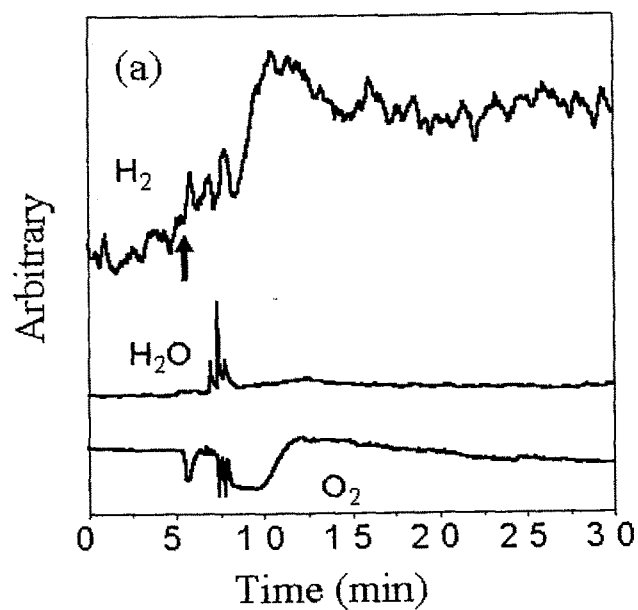


Fig. 35  $H_2O$  decomposition to form  $H_2$  on  $(Co_{0.5}Mn_{0.5})Fe_2O_4$ ; (a) 800 °C, (b) 700 °C

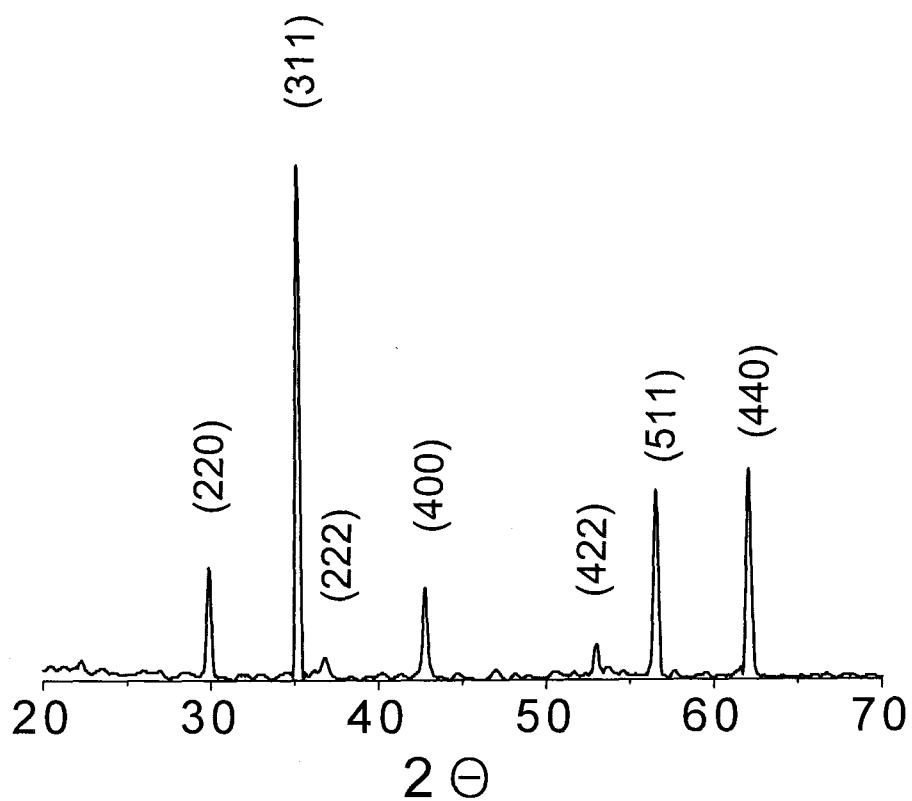


Fig. 36 XRD pattern of  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  after  $\text{H}_2\text{O}$  decomposition reaction

#### 4. $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 열적활성화 반응

##### 가. $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 열적환원반응

열처리한  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  분말의 결정구조는 Fig. 37에서와 같이 스피넬 구조가 관찰되었다. Ar 분위기에서  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 온도 증가에 따른 무게변화는 Fig. 38과 같다.  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 무게는 약 300 °C에서부터 감소가 일어나기 시작하였다. 페라이트의 무게감소는 열적 환원 과정 중 격자 내 산소가 방출되면서 나타나는 현상이다. 약 300 °C에서부터 감소하기 시작한 무게는 800 °C까지는 천천히 진행되다가 800 °C 이상부터 급격하게 감소하였으며, 1200 °C까지 꾸준히 진행되는 것이 관찰되었다. 특히,  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 1200 °C까지 약 1.3 wt%의 무게가 감소하여 매우 많은 양의 산소가 격자 내에서 방출되는 우수한 환원 반응 특성을 나타내었다.

이와 같은 결과는 Fig. 39에 나타난 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 39는  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 Ar 가스 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 1200 °C까지 승온시킨 후 30분 동안 온도를 유지하면서 방출되는 산소의 농도를 관찰한 것이다. 산소는 TG 결과와 같이 약 300 °C 부근에서부터 격자 내에서 방출되기 시작하여 800 °C 이상부터는 급격히 증가하였다. 1200 °C까지 계속 방출되던 산소는 1200 °C에서 30분 동안 유지하는 동안 더 이상의 산소는 방출되지 않으면서 평형값에 도달하는 것이 관찰되었다.

1200 °C에서 30분간 유지한  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 Fig. 40과 같다. 산소 부족형  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 반응전의 결정구조와 같은 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 Mn이 검출됨을 알 수 있었다.

##### 나. 환원된 $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 $\text{H}_2\text{O}$ 분해 반응

Ar 분위기로 1200 °C에서 30분 동안 유지하여 환원시킨  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용하여  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응한 결과 Fig. 41과 같이 나타났다.  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응은 800 °C에서 30분간 진행하여졌으며, 화살표로 표기된 시점에서  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응기에 주입하기 시작하였다. Fig. 41에서 볼 수 있듯이  $\text{H}_2\text{O}$ 가 주입된 후  $\text{H}_2$ 의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 식(2)와 같이 환원된 페라이트가 물을 분해 시키면서 산소를 받아 산화되고,  $\text{H}_2$ 가 방출되면서 생긴 농도 변화이다.  $\text{H}_2$ 의 양은 시간이 지남에 따라 조금씩 감소하였으나 환원과 산화를 반복 할수록  $\text{H}_2$ 양은 큰 변화가 없었다. 각각의 산화 반응에서 방출된 수소의 양은 1번부터 차례대로 3.2, 0.45, 0.33, 0.32, 0.31, 0.32, 0.3cc가 방출되었다.

800 °C에서 산화된 후의 결정구조의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 스피넬 구조가 관찰되었으며, 그 밖에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 Mn이 검출됨을 알 수 있었다. 이것으로  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 산화된 후에도 반응전의 스피넬 구조로 재결정이 됨을 알 수 있었다.

#### 다. 결 론

고상법으로 제조한  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용하여 열화학사이클  $\text{H}_2$  제조를 위한 페라이트의 열적

거동을 연구하였다. 그 결과  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 산소 방출은 300 °C부터 시작하여 비교적 낮은 온도에서 산소가 방출되기 시작하였으며, 1200 °C까지 1.3 wt%의 많은 양의 산소를 방출하였다. 환원된  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응에서  $\text{H}_2\text{O}$ 는 산소 부족형  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 산화에 의해 분해되면서  $\text{H}_2$ 를 발생하였다. 또한 산화 반응 후의  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 스핀넬 단일상으로 환원 반응전과 같았으며,  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응시 다른 페라이트에 비해 많은  $\text{H}_2$ 가 발생하였다. 그러므로,  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 다른 페라이트에 비해 산화, 환원 특성이 우수하며, 열화학 사이클 반응중 결정구조의 변화 없이 매우 안정하게  $\text{H}_2$ 를 생산할 수 있고, 구조적인 안정성과 재현성에 있어서 우수한 재료로 평가된다.

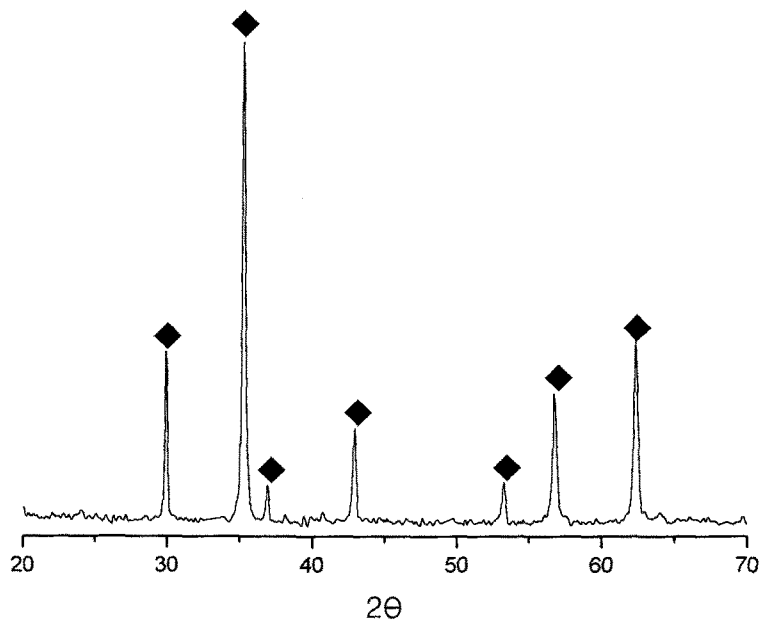


Fig. 37. XRD patterns of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $\blacklozenge$  spinel structure

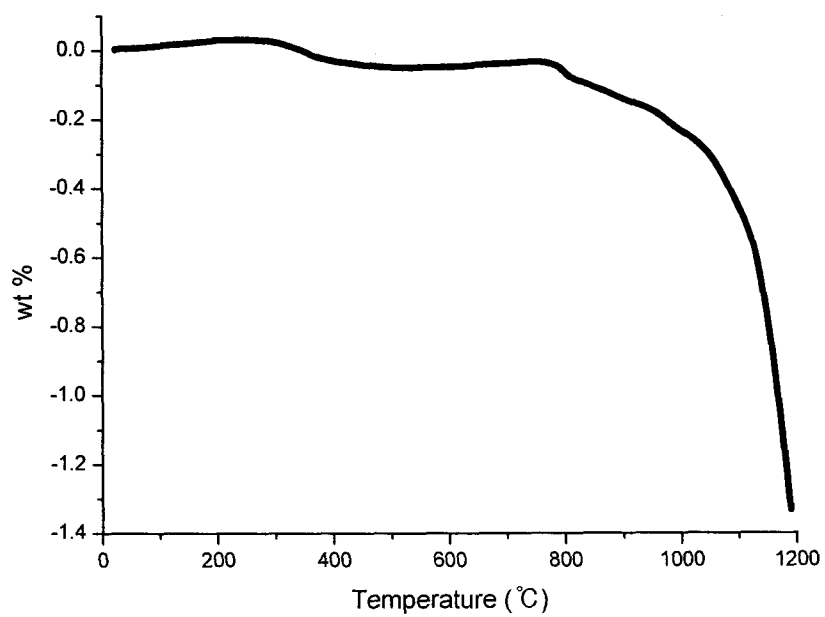


Fig. 38. TG curve of  $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  under Ar atmosphere



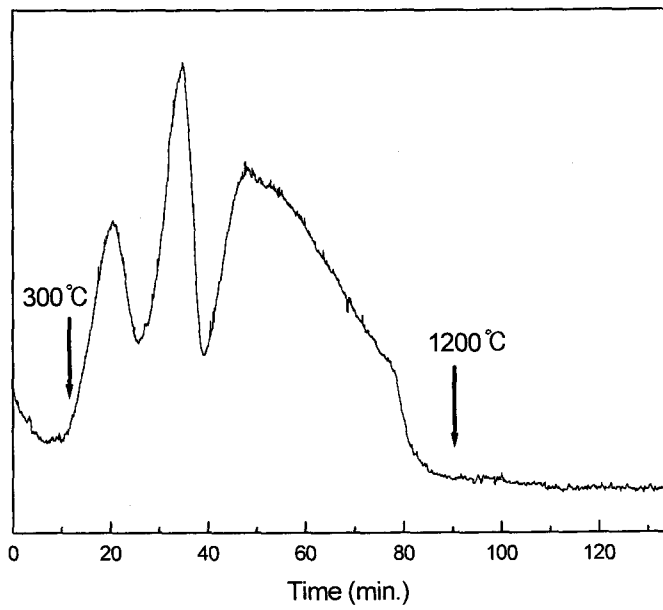


Fig. 39. Mass signal intensity of released  $O_2$  in  $(Cu_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$  under Ar atmosphere

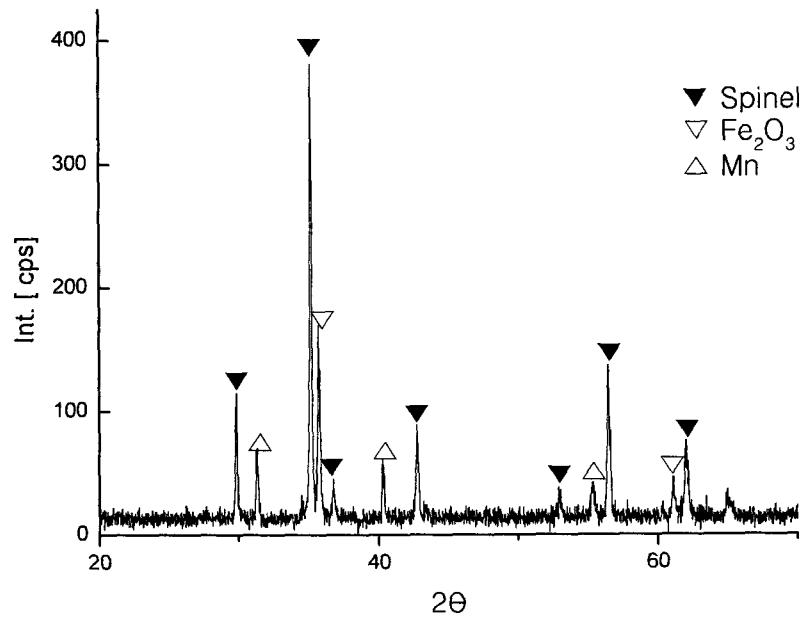


Fig. 40. XRD patterns of  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ;  
after 1200°C/30min reduction

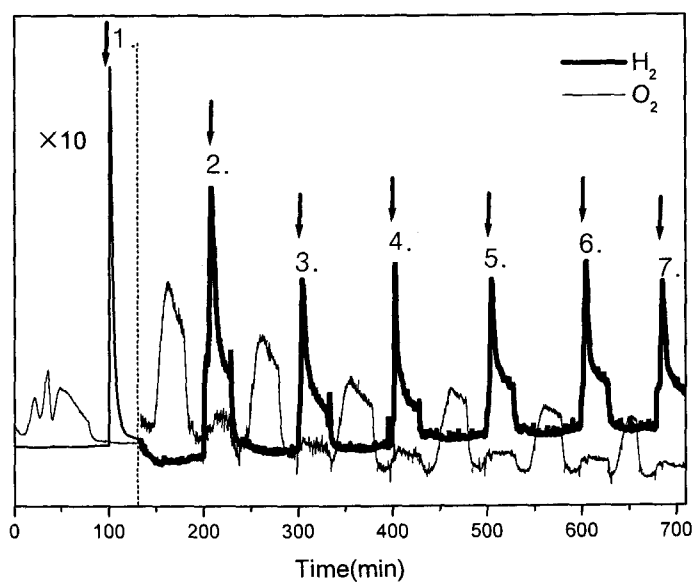


Fig. 41. H<sub>2</sub>O decomposition to form H<sub>2</sub> on (Cu<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 800 °C

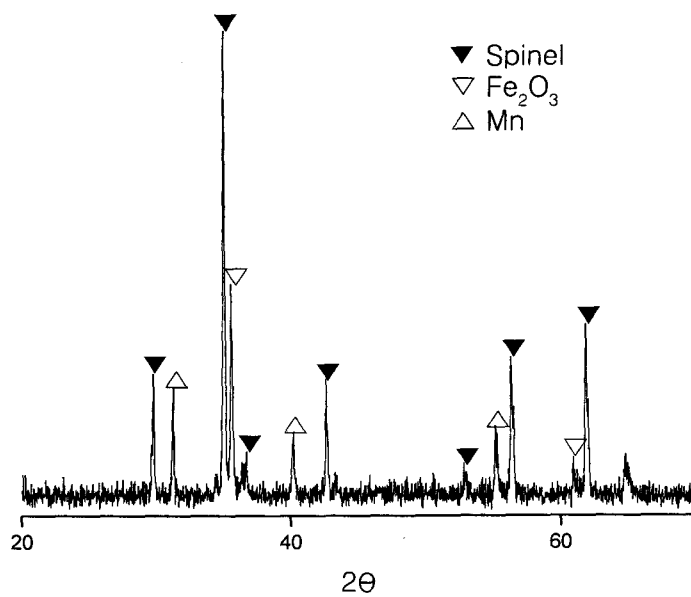


Fig. 42. XRD patterns of  $(\text{Cu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ;  
after 800°C/30min oxidation

# 여 백

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 가. 연구개발목표의 달성도

목 표	달성도(%)	내 용
수소생산에 적합한 금속산화물의 구조선정	100 %	Cu 및 Ni Ferrite를 기반으로 하는 금속산화물을 선정함. 사용한 스피넬 구조의 페라이트는 산화-환원 반응 후, metallic Cu, Ni과 함께 스피넬 구조의 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 가 관찰되었다. 마그네토프롬바이트 구조인 SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> 역시 스피넬 구조의 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 로 상전이가 일어나 스피넬 구조가 열역학적으로 안정한 구조임을 확인할 수 있었다. 그러므로, 스피넬 구조가 H <sub>2</sub> O 분해를 통한 H <sub>2</sub> 제조에 가장 적당한 구조임을 알 수 있었다.
금속산화물의 최적화	90%	다성분계 금속산화물 제조에 사용되어지는 전이 금속 중 Mn보다 작은 크기의 Ni, Cu, Co를 함유하는 ferrite를 개발함. 그 결과 페라이트는 환원반응 중에도 스피넬 구조를 유지할 수 있을 정도로 안정하였으며, 산소는 700℃ 이하의 온도에서 방출되기 시작하는 우수한 특성을 나타내었다.
10 L/h의 수소생산을 위한 금속산화물의 개발	80 %	상용화가 가능한 공침법과 고상법을 이용하여 (Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> )Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 와 (Cu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> )Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 를 제조한 후, 여러 조건에서 하소하여 스피넬 단일상을 제조할 수 있는 조건을 확립하였다. 또한 공침법으로 제조된 (Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> )Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 는 고상법으로 제조된 것보다 낮은 온도에서 스피넬 단일상이 관찰됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 목표로 선정된 물질인 NiMn ferrite보다 우수한 수소생산특성을 보였지만 목표치인 NiMn ferrite가 보고된 수소생산치보다 훨씬 낮은 값을 보이고 있어 목표치의 수정이 필요하다.

## 나. 평가의 착안점에 따른 목표달성도에 대한 자체평가

평가의 착안점	자 체 평 가
수소생산에 적합한 금속산화물의 구조선정	원자의 크기가 큰 Mn이 치환됨에 따라 스피넬 단일상을 형성하기 어려웠으나, 여러 조건에서 하소한 결과 공침법은 1100℃의 하소온도에서, 고상법의 경우 비교적 높은 온도인 1200℃에서 스피넬 단일상이 관찰되었다. 대부분 저온에서 환원되는 금속산화물인 Sn, Pb등은 환원온도가 500 oC 이하로 낮으나 수소발생능이 거의 없음. 따라서 초기 추정된 ferrite 계열의 금속산화물이 가장 적합한 것으로 나타남.
최대열적환원온도 900 °C 및 5 cc/gcycle 가역온도.	초기 이 평가치는 NiMnferrite의 문헌상의 성능평가로 결정된 것임. 실제로 본 연구에서 개발한 금속산화물인 CuMnferrite가 NiMnferrite보다 우수한 결과를 나타낸 것을 보이지만 가역적인 수소생산수치는 최대 0.4 mL/cycle로 나타남. 이는 시스템상의 문제일 수 있으나 현재로는 보고된 수치가 의심스러움. 따라서 실제 연구결과 나타난 현실적인 수치를 기준으로 하는 목표치의 수정이 불가피할 것으로 판단됨.
50회이상의 가역성	2번째 싸이클 이후 10회까지 싸이클에서 수소생산능의 감소가 거의 없음. 따라서 안정적으로 50회까지 가능한 것으로 판단됨. 따라서 향후 연구의 방향은 안정성보다는 가역적 수소생산능을 향상시킬 수 있는 시스템 및 소재의 연구가 보다 더 중요할 것으로 판단됨.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구는 물분해에 의한 수소생산기술의 중요성 관점에서 기획에 의해서 목표치가 설정되고 그에 따라 연구가 추진되었다. 따라서 목표치의 설정이 실질적인 연구결과에 근거한 것이 아니고 외국의 사례연구를 통해 선정 결정이 되어 본 연구에서 나타난 바와 같이 실제의 실험결과와 일치하지 않고 지나치게 높게 발표된 듯하다. 서론에서 언급한 바와 같이 금속산화물을 이용한 열화학싸이클은 순수한 물분해 수소생산 관점에서 다른 여타 물분해 수소생산기술에 비해 열효율이 높고 대량생산이 용이하다는 등의 장점이 있어 실용화 측면에서 가장 현실적인 선택일 수 밖에 없다. 다만 이에 대해 선진국에서도 그 연구가 기초단계에 머무르고 있어 그 목표치설정에 어려움이 있다. 따라서 본 1단계의 금속산화물의 열화학싸이클 연구는 이러한 금속산화물의 성능평가상의 목표치를 현실화한다는 의미를 부여하는 것이 보다 더 현실적인 평가방법이 될 것이다.

따라서 현실적인 목표치 또는 연구결과를 바탕으로 새로운 연구체계를 수립하여 현실적인 근거에서의 연구를 접근하는 것이 필요하다. 다행히 최근 청정에너지원인 수소에 대한 관심이 고조되고 있고 장기적인 접근방법의 연구추진 프로그램이 가시화 되어 수소프론티어사업이 시작되었고 이 프로그램에서 열화학싸이클 수소제조기술이 채택되어 보다 장기적인 안목에서 체계적인 연구를 수행하고 효율적인 수소생산을 위한 금속산화물을 개발하는데에 본 연구가 활용될 계획이다.



여 백

## 제 6 장 참 고 문 헌

- [1] 윤성옥외, 자성재료세라믹스, 반도체출판사, 서울, 1996.
- [2] 김영삼, 재료마당, 13 (2000) 23.
- [3] R.C. Buchanan, Ceramic materials for electronics for electronics, 2nd ed, marcel dekker inc, New York, 1991.
- [4] W.D. Kingery, 세라믹총론, 반도체출판사, 서울, 1993.
- [5] Y. Tamaura, T. Yosida, Y. Okita, A. Sakamoto, Y. Imaizumi, T. Hayashida and T. Harada, Ferrites:Proceedings of ICF6, 8, Tokyo and Kyoto, Japan, 1992.
- [6] T. Yosida, K. Nishizawa, M. Tabata, H. Abe, T. Kodama, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., 28 (1993) 1220.
- [7] K. Nishizawa, H. Kato, K. Mimori, T. Yosida, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., 29 (1994) 768.
- [8] M. Tsuji, H. Kato, T. Kodama, S.G. Chang, N. Hasegawa and Y. Tamaura, J. Mater. Sci., 29 (1994) 6227.
- [9] T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, Mater. Res. Bull., 30 (1995) 1039.
- [10] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan and S.C. ng, J. Magn. Magn. Mater., 195 (1999) 45.
- [11] 문종수역, 졸-겔법의 화학, 경남대학교 출판부, 경남, 1988.
- [12] 망정강부, 세라믹분체 재료학, 반도체출판사, 서울, 1994.
- [13] 김기호, 세라믹 재료합성, 원창출판사, 서울, 1995.
- [14] S. Pyun, S.Chang and Y. Shim, Am. Cerm. Soc. Bull., 64 (1985) 585.
- [15] J.H. Choi, Y.S. han and S.W. Song, Mater. Lett. 19 (1994) 257.
- [16] P.B. Pandya, H.H. Joshi and R.G. Kulkarni, J. Mater. Sci. Lett., 10 (1991) 474.
- [17] G.F. Goya and H.R. Rechengerg, Nano-Structure mater., 10 (1998) 1001.
- [18] B.D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, 2nd, 반도체출판사, 서울, 1990.