(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월03일
(11) 등록번호 10-2321424
(24) 등록일자 2021년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01C 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01C 1/04 (2013.01)
C01P 2004/60 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0080499
(22) 출원일자 2020년06월30일
심사청구일자 2020년06월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2011213534 A
KR102020015209 A
J. Huot 외 5인, Progress in Materials Science, 58권1호, 30-75쪽(2013)
Claus J.H. Jacobsen 외 4인, Catalysis Letters 61권, 115-120쪽(1999)

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백종범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김석진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한 가오펭
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **기계 화학적 암모니아 합성 방법**

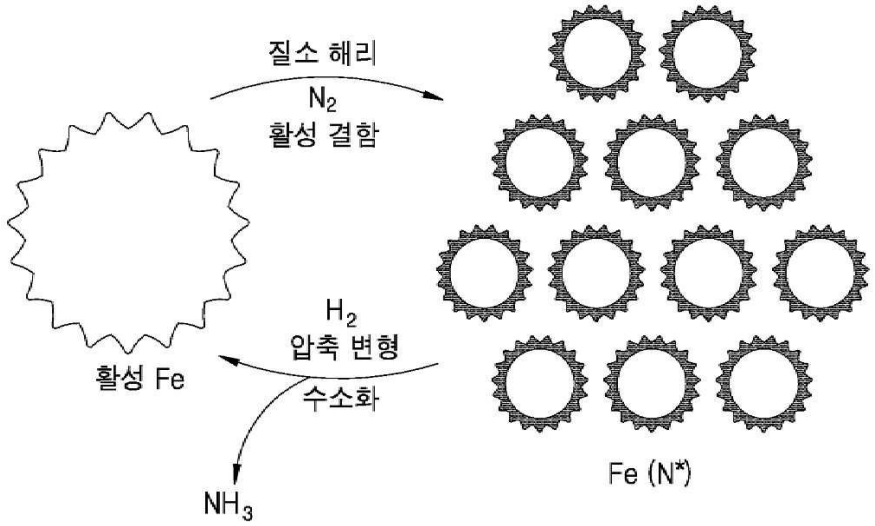
(57) 요 약

일 구현예에 따른 기계화학적 암모니아 제조 방법은

(a) Fe 입자를 질소(N_2) 분위기에서 볼과 함께 볼 밀링하는 단계; 및

(b) 상기 질소(N_2) 분위기에서 볼 밀링된 상기 Fe 입자를 수소(H_2) 분위기에서 볼과 함께 볼 밀링하는 단계; 를 포함한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014R1A3A2069102
과제번호	1711117885
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	차원조절 유기구조체 연구단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) Fe 입자를 질소(N_2) 분위기에서 볼과 함께 1차 볼 밀링하는 단계; 및

(b) 상기 1차 볼 밀링된 상기 Fe 입자를 수소(H_2) 분위기에서 볼과 함께 2차 볼 밀링하는 단계; 를 포함하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 볼과의 충돌로 인하여 상기 Fe 입자 위에, 질소(N_2)가 흡착되어 질소 원자(N*)로 해리될 수 있는 자리를 제공하는 활성 결함(active defect)이 생성되는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 활성 결함에 질소 원자(N*)가 흡착된 Fe(N*) 입자가 형성되는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 Fe 입자 위에 흡착된 질소 원자(N*)가 상기 (b) 단계에서 수소화되어 NH* 또는 NH_2* 의 중간 생성물 또는 암모니아(NH_3)를 생성하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 중간 생성물이 모두 암모니아로 변환될 때까지 상기 (b) 단계를 반복하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 볼 밀링에 의하여 상기 Fe 입자의 활성화 결함의 밀도가 높아지는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 (a) 단계는 20℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 이루어지는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 (a) 단계는 1 bar 내지 20 bar 의 압력 범위 하에서 이루어지는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 1차 및 2차 볼 밀링은 볼밀 용기 내에서 수행되고,

상기 (a) 단계에서 200 rpm 내지 1000 rpm 범위의 볼밀 용기의 회전속도로 볼 밀링되는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에 상기 질소(N_2) 분위기를 상기 수소(H_2) 분위기로 변경하는 단계를 더 포함하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 40℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 이루어지는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 1 bar 내지 20 bar 의 압력 범위 하에서 이루어지는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 13

제1 항에 있어서,

상기 1차 및 2차 볼 밀링은 볼밀 용기 내에서 수행되고,

상기 (b) 단계에서 200 rpm 내지 1000 rpm 범위의 볼밀 용기의 회전속도로 볼 밀링되는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 14

제1 항에 있어서,

상기 볼은 Fe를 함유한 볼인 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 15

제1 항에 있어서,

상기 Fe 함유 볼은 Fe로 이루어진 Fe 볼인 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 16

제1 항에 있어서,

(a) 단계에서 상기 Fe 입자의 직경은 10 nm 내지 100 ㎛ 범위인 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 17

제1 항에 있어서,

(b) 단계에서 상기 Fe(N*) 입자의 직경은 상기 Fe 입자의 직경보다 작은 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 18

제1 항에 있어서,

(c) 상기 (b) 단계 후 생성된 암모니아를 분리하는 단계를 더 포함하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 19

제18 항에 있어서,

상기 (c) 단계 후 상기 Fe 입자는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)에 의하여 더 큰 입자로 성장하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

청구항 20

제18 항에 있어서,

상기 (c) 단계 후 재생된 상기 Fe 입자를 재사용하여 상기 (a) 및 상기 (b) 단계를 반복하는 기계화학적 암모니아 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 암모니아 합성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 암모니아(NH_3)는 비료, 폭발물, 플라스틱 및 기타 화학 물질에 가장 중요한 산업 공급 원료 중 하나이다. 2019년 전세계에서 매년 약 1억 4천만 톤의 암모니아가 생산되었으며, 암모니아는 세계 10대 화학 물질 중 하나이다. 최신 암모니아 합성법은 400-500℃ 및 100 bar 이상에서 질소(N_2)와 수소(H_2)로부터 합성하는 하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정이다. 하버-보쉬 공정의 반응, $0.5N_2 + 1.5\ H_2 \leftrightarrow NH_3$ ($\triangle H = -46.22\ kJ\ mol^{-1}$)은 발열 반응이므로 온도를 낮추면 이론적으로 르샤틀리에(Le Chatelier)의 원리의 관점에서 NH_3 로의 전환을 촉진할 수 있다. 그러나 높은 N_2 해리 에너지(dissociation)와 수소의 강한 흡착 에너지가 암모니아 생성을 저해하여 하버-보쉬 공정은 대기 조건에서 일어날 수 없다. 따라서 저온에서 열역학적 평형이 NH_3에 유리함과 저압 공정의 용이성 때문에 과학계에서 끊임없이 하버-보쉬 공정보다 온화한 암모니아 합성 방법을 찾고 있다. 그러나 불행히도 오늘날에도 암모니아 합성은 100년 전과 동일한 기본 구성을 갖고 있다.

[0003] 열역학적으로 반응 엔탈피(enthalpy of reaction)를 고려하면, N_2 해리를 위한 활성화 에너지는 필연적으로 중간체의 강한 결합 에너지를 필요로 한다. 산업에 사용되고 있는 하버-보쉬 공정의 고온은 안정적인 N_2 분자의 해리 및 강하게 흡착된 중간체(N*, NH* 및 NH_2*)의 탈착을 촉진하기 위함이며, 조금이라도 반응을 촉진하기 위해 르샤틀리에 원리로부터 초고압이 채택된다. 따라서 이러한 고에너지 암모니아 합성 조건을 완화시키기 위하여 Bell-Evans-Polanyi (BEP) 관계를 깨는 방법을 찾는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 고온 고압의 암모니아 합성 조건을 완화시킬 수 있는 암모니아 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 구현예에 따른 기계화학적 암모니아 제조 방법은

[0006] (a) Fe 입자를 질소(N_2) 분위기에서 볼과 함께 1차 볼 밀링하는 단계; 및

[0007] (b) 상기 1차 볼 밀링된 상기 Fe 입자를 수소(H_2) 분위기에서 볼과 함께 2차 볼 밀링하는 단계; 를 포함한다.

[0008] 상기 (a) 단계에서 상기 볼과의 충돌로 인하여 상기 Fe 입자 위에, 질소(N_2)가 흡착되어 질소 원자(N*)로 해리될 수 있는 자리를 제공하는 활성 결함(active defect)이 생성될 수 있다.

[0009] 상기 (a) 단계에서 상기 활성 결함에 질소 원자(N*)가 흡착된 Fe(N*) 입자가 형성될 수 있다.

[0010] 상기 (a) 단계에서 Fe 입자 위에 흡착된 질소 원자(N*)가 상기 (b) 단계에서 수소화되어 NH* 또는 NH_2* 의 중간 생성물 또는 암모니아(NH_3)를 생성할 수 있다.

[0011] 상기 중간 생성물이 모두 암모니아로 변환될 때까지 상기 (b) 단계를 반복할 수 있다.

[0012] 상기 볼 밀링에 의하여 상기 Fe 입자의 활성화 결함의 밀도가 높아질 수 있다.

[0013] 상기 (a) 단계는 20℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 이루어질 수 있다.

[0014] 상기 (a) 단계는 1 bar 내지 20 bar 의 압력 범위 하에서 이루어질 수 있다.

[0015] 상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에 상기 질소(N_2) 분위기를 상기 수소(H_2) 분위기로 변경하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 (a) 단계에서 200 rpm 내지 1000 rpm 범위의 회전속도로 볼 밀링될 수 있다.

[0017] 상기 (b) 단계는 40℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 이루어질 수 있다.

[0018] 상기 (b) 단계는 1 bar 내지 20 bar 의 압력 범위 하에서 이루어질 수 있다.

[0019] 상기 (b) 단계에서 200 rpm 내지 1000 rpm 범위의 회전속도로 볼 밀링될 수 있다.

[0020] 상기 볼은 Fe 를 함유한 볼일 수 있다.

[0021] 상기 Fe 함유 볼은 Fe로 이루어진 Fe 볼일 수 있다.

[0022] (a) 단계에서 상기 Fe 입자의 직경은 10 nm 내지 1 mm, 예를 들어 10 nm 내지 100 ㎛ 범위일 수 있다.

[0023] (b) 단계에서 상기 Fe(N*) 입자의 직경은 5 nm - 500 ㎛, 예를 들어 5 nm - 50 ㎛ 범위일 수 있으며 사용된 Fe 입자의 직경보다 작아지게 된다.

[0024] (c) 상기 (b) 단계 후 생성된 암모니아를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0025] 상기 (c) 단계 후 상기 Fe 입자는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)에 의하여 더 큰 입자로 성장할 수 있다.

[0026] 상기 (c) 단계 후 재생된 상기 Fe 입자를 재사용하여 상기 (a) 및 상기 (b) 단계를 반복할 수 있다.

발명의 효과

[0027] Fe 입자를 이용한 볼 밀링에 의한 기계 화학적 방법에 의하여 낮은 온도와 낮은 압력의 온화한 조건에서 암모니아를 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 일 구현예에 따른 기계 화학적 방법을 이용한 암모니아 합성 메커니즘을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 실험예 1 내지 6에서 측정된 볼밀 용기의 회전 속도에 따른 용기 온도 및 흡착된 질소의 부피 그래프이다.

도 3은 실험예 7 내지 11에서 측정된 N_2 부피 대 볼밀 시간의 그래프이다.

도 4는 실험예 7 내지 11에서 측정된 N_2 부피 대 볼밀 시간의 자연 로그의 그래프이다.

도 5는 실험예 12 내 15에서 측정된 볼밀 용기의 회전 속도에 따른 볼밀 용기 온도 및 암모니아 부피의 그래프이다.

도 6은 실험예 16 내 20에서 측정된 암모니아 부피 대 볼밀 시간의 그래프이다.

도 7은 실험예 16 내 20에서 측정된 암모니아 부피의 자연 로그 대 볼밀 시간의 그래프이다.

도 도 8은 실험예 21 내지 28 에서 측정된 H_2 압력에 따른 암모니아 농도 및 암모니아 부피의 그래프이다.

도 9a는 실험예 21 내지 28에 대한 전체 GC 스펙트럼이고, 도 9b는 H_2 피크가 나타난 시간대의 GC 스펙트럼이고, 도 9c는 암모니아 피크가 나타난 시간대의 GC 스펙트럼이다.

도 10은 실험예 29에서 생성된 암모니아의 부피를 반복 사이클 회수에 대하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 활성화(activated) Fe 입자와 Fe(N*) 입자의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 12a는 상용의 Fe_xN 입자의 XPS 그래프이고, 도 12b는 Fe(N*) 입자의 XPS 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서 일 구현예에 따른 기계 화학적 방법을 이용한 암모니아 합성 방법을 상세히 설명한다.

[0030] (암모니아 합성 메커니즘)

[0031] 도 1은 일 구현예에 따른 기계 화학적 방법을 이용한 암모니아 합성 메커니즘을 개략적으로 도시한 도면이다. 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 암모니아 합성 메커니즘은 질소 해리(nitrogen dissociation)와 수소화(hydrogenation)의 두 단계를 포함한다.

[0032] 질소 해리(nitrogen dissociation)

[0033] 질소 분위기 하의 밀링 과정에서 밀링 볼과의 반복적인 충돌에 의해 Fe 입자 표면에 결함(defect)이 형성된다. 이 결함은 질소(N_2)가 흡착되어 질소 원자(N*)로 해리될 수 있는 자리를 제공하는 활성 결함(active defect)이다. Fe 입자는 충돌에 의하여 더 작은 Fe 입자로 크랙킹되면서 입자의 총 표면적이 증가한다. Fe 입자는 증가된 표면적만큼 더 많은 활성 결함을 생성할 수 있으며, 따라서 더 많은 질소(N_2)를 흡착하는데 유리하다.

[0034] 안정한 질소(N_2)는 Fe 입자의 활성 결함에 흡착되어 질소 원자(N*)로 해리된다. 볼 밀링 동안 Fe 볼과의 반복적인 충돌로 인하여 생성된 활성 결함은 질소 해리에 매우 활발하게 작용할 수 있다. 활성 결함에 위치한 Fe 원자(활성 Fe 원자, active Fe atoms)는 질소 분자와 결합할 수 있는 빈 공간을 갖게 된다. 이런 공간은 질소 결합에 극성을 띠게 하고 안정한 질소 결합을 한쪽으로 치우치게 해 질소 해리를 위한 활성화 에너지를 낮추는 데에 기여할 수 있다. 또한, 볼 밀링에 의하여 Fe 입자 표면의 활성 결함의 밀도가 높아지므로 Fe 입자가 더 많은 질소 원자(N*)를 흡착할 수 있다. 한편, Fe 입자 내의 질소 원자(N*)의 농도가 높아지면 흡착된 Fe-N의 갯수가 늘어나게 되고, Fe-N들 사이의 거리가 가까워짐에 따라 Fe-N들끼리의 반발 효과(repulsion effect)가 생겨서 Fe-N 결합이 약해질 수 있다. Fe-N 결합이 약해지면 암모니아 생성을 위한 N-H결합이 더 유리하게 일어날 수 있다.

[0035] 수소화(hydrogenation) 단계

[0036] Fe 입자 위에 흡착된 질소 원자(N*)는 수소(H_2) 분위기에서 수소(H_2)와의 반응으로 NH*, NH_2* 또는 NH_3 으로 수소화된다(NH*, NH_2* 는 라디컬을 나타낸다). Fe 입자의 표면에 강하게 흡착된 NH*, NH_2* 또는 NH_3 은 볼 밀링에 의한 충격력에 의한 압축 변형(compressive strain)에 의하여 Fe 표면으로부터 분리될 수 있다. Fe 입자에서 NH_3 생성물이 방출되면 Fe 입자는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)을 통해 더 큰 크기로 성장할 수 있다.

[0037] 이하에서 본 구현예에 따른 기계화학적 암모니아 제조 방법에 관하여 상세하게 설명한다.

[0038] 본 구현예에 따른 기계화학적 암모니아 제조 방법은 전술한 바와 같이 (a) 질소 가스(N_2)를 질소 원자(N*)로 해리시키는 단계와 (b) 해리된 질소 원자(N*)를 암모니아로 수소화하는 단계를 포함한다.

[0039] (a) 단계에서는 Fe 입자를 질소(N_2) 분위기에서 볼과 함께 볼 밀링하여 Fe 입자 위에 질소(N_2)를 흡착시키고 질소 원자(N*)를 해리시킨다. 볼 밀링 과정에서 볼과의 충돌로 인하여 Fe 입자 위에 활성 결함이 생성된다. 이 활성 결함에 질소(N_2)가 흡착된 후 질소 원자(N*)로 해리될 수 있다. 따라서 (a) 단계에서 해리된 질소 원자(N*)가 흡착된 Fe(N*) 입자가 생성될 수 있다. 볼 밀링에 의하여 Fe 입자의 크랙킹으로 더 많은 Fe 입자가 생성되거나 Fe 입자 위의 활성화 결함의 밀도가 높아질 수 있으므로 질소(N2)의 흡착 및 질소 원자(N*)로의 해리도 증가할 수 있다.

[0040] (a)의 볼 밀링 단계는 실온에서 수행될 수 있다. 볼밀 용기 내의 온도는 볼밀 용기의 회전속도에 비례하여 증가한다. 볼밀 용기의 회전에 따라 볼밀 용기 내의 평균 온도가 실온으로부터 약 100℃까지 증가할 수 있다. 볼밀 용기의 회전속도는 예를 들어 200 rpm 내지 1000 rpm 의 범위를 가질 수 있다. (a)의 볼 밀링 단계는 예를 들어 1 bar 내지 20 bar 의 압력 범위에서 이루어질 수 있다.

[0041] 한편, 볼 밀링에 사용되는 볼은 Fe 성분을 함유한 볼일 수 있다. 구체적으로 볼은 Fe 로 이루어진 볼일 수 있다. 볼은 예를 들어 2 ㎜ 내지 30 ㎜ 범위의 직경을 가질 수 있다. 상기 범위의 직경을 가질 경우 볼 밀링시 Fe 입자와의 충돌에 의하여 효과적으로 Fe 입자에 활성 결함을 형성할 수 있다. Fe 입자는 Fe로 이루어진 입자로서 (a) 단계에서 10 ㎚ 내지 1 ㎜, 예를 들어 10 ㎚ 내지 100 ㎛ 범위의 직경을 가진 입자를 투입하여 사용할

수 있다.

[0042] (a) 단계에서 해리된 질소 원자(N*)를 (b) 단계에서 암모니아로 수소화하기 위하여 볼밀 용기 내의 질소(N_2) 분위기를 수소(H_2) 분위기로 변경한다.

[0043] (b)의 볼 밀링 단계는 실온에서 수행될 수 있다. 볼밀 용기의 회전에 따라 볼밀 용기 내의 평균 온도가 약 100 ℃까지 증가할 수 있다. (b) 단계의 볼밀 용기 내의 시작 온도는 (a) 단계에서 이미 수행된 볼 밀링에 의해 발생한 열에 의하여 실온보다 더 높을 수 있다. 볼밀 용기 내의 온도는 볼밀 용기의 회전속도에 비례하여 증가한다. 볼밀 용기의 회전속도는 200 rpm 내지 1000 rpm 의 범위를 가질 수 있다. (a)의 볼 밀링 단계는 1 bar 내지 20 bar 의 압력 범위에서 이루어질 수 있다.

[0044] (b) 단계에서 수소(H_2) 분위기 하에서 Fe 입자 위에 흡착된 N* 원자가 수소(H_2)와 반응하여 NH* 또는 NH_2* 의 중간 생성물 또는 암모니아(NH_3)를 생성할 수 있다. NH* 또는 NH_2*의 중간 생성물이 모두 암모니아로 변환될 때까지 (b) 단계를 반복할 수 있다. (b) 단계에서 질소 원자(N*)가 흡착되어 있는 Fe(N*) 입자의 직경은 (a) 단계의 상기 Fe 입자의 직경보다 작을 수 있다. 이때 Fe(N*) 입자의 직경은 5 nm - 500 ㎛, 예를 들어 5 nm - 50 ㎛ 범위일 수 있다.

[0045] (b) 단계 이후에 생성된 암모니아를 분리하는 (c) 단계를 더 포함할 수 있다. 암모니아의 분리는 예를 들어 단열 팽창, 암모늄염 생성 반응, 액화 등의 방법에 의하여 이루어질 수 있다. 암모니아가 분리된 후 Fe 입자는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)에 의하여 더 큰 입자로 성장할 수 있다. 그러므로 볼 밀링에 의하여 더 작은 입자로 크랙킹되었던 Fe 입자는 암모니아가 분리된 후 다시 큰 입자로 성장하여 볼 밀링에 재사용될 수 있다. 따라서 (a) 단계와 (b) 단계를 거친 Fe 입자는 반복하여 (a) 단계와 (b) 단계에 재사용될 수 있다.

[0046] 실험예

[0047] 질소 해리 및 고정

[0048] Ar (99.999 %, KOSEM Corp., Korea) 분위기의 글러브 박스 내에서 Fe 입자 [24 g, 직경 <10 μm, 99.9 % Fe, Alfa Aesar, 카탈로그 번호: 00170] 및 Fe 볼 (직경 = 5 mm, 99 wt % Fe, 500 g의 경화 강)을 볼밀 용기(250ml)에 적재하였다. 글러브 박스에서의 작업은 Fe 입자가 공기와 접촉하는 것을 피하여 Fe 산화(녹생성)를 방지하는 것이다. 이어서 글러브 박스로부터 Fe 입자 및 Fe 볼이 채워진 볼밀 용기를 꺼낸 후 볼밀 용기 내의 Ar 가스를 N_2 가스로 대체하였다. N_2- 가스를 연결하기 전에 가스 라인을 먼저 N_2 가스로 철저히 세척한 다음 볼밀 용기 내의 잔류 Ar 가스를 제거하도록 볼밀 용기를 진공 펌프를 사용하여 N_2 가스 (99.999 %, KOSEM Corp., Korea)로 5 회 이상 충전/배출하여 퍼지하였다. 볼밀 용기 내의 N_2 가스의 압력은 9 bar 였고, 가스 압력은 압력 게이지(모델 801, 미국 Harris Calorific Co)로 측정하였다. O_2 는 질소 해리에 악영향을 미치므로 O_2 오염을 피하는 것이 중요하다.

[0049] 한편, Fe 입자 위의 질소 고정은 발열 과정으로 저온이 유리하기 때문에 기계적 방열 속도를 높이도록 팬 냉각기를 사용하였다. 또한 30분 볼 밀링 작업 당 10분 동안 볼 밀링을 중단하여 열을 방출하였다. 이와 같이 하여 Fe 입자의 표면에서 N_2 가스를 해리시켜 질소 원자(N*)를 고정시켰고, 질소 원자(N*)가 고정된 Fe 입자를 Fe(N*) 입자로 언급한다.

[0050] 암모니아 합성

[0051] 제조된 Fe(N*) 입자를 수소화하여 암모니아를 합성하기 위하여 볼밀 용기 내의 잔류 N_2 가스를 H_2 가스(99.999 %, 대성 산업 가스 주식회사)로 대체하였다. N_2 가스를 H_2 가스로 치환하는 방법은 전술한 Ar 가스를 N_2 가스로 치환시키는 방법과 동일하다. 볼밀 용기 내에 충전된 H_2 가스의 압력은 9 bar 이다. (안전 참고: 수소화 후 Fe 입자는 특히 용기에 남아있는 일부 H_2 가-스를 고려하여 공기에 노출된 후 활성화된 표면의 산화로 인해 수집하는 동안 특별한 주의가 필요하다. 수소화 후 글러브 박스 내에서 Fe 입자를 수집할 것을 권장하지만, 글러브 박스로 이동하기 전 용기의 잔여 가스 혼합물 (NH_3 및 H_2)을 완전히 제거해야 한다.)

[0052] Fe(N*) 입자의 수소화 과정은 질소 해리와 달리 흡열 과정으로 고온에 의해 촉진될 수 있으므로, 전술한 팬 냉각기의 사용을 중단하였다. 또한, 볼 밀링의 연속 작업 60분당 10분 냉각하였다. 흡착된 질소 원자(N*)를 완전

히 제거하기 위해 수소화 공정은 Fe(N*) 여러 번 수행되었다. 수소화 공정 1회당 볼 밀링 시간은 4 시간이었다. 수소화 공정의 1회차에서 흡착된 질소 원자(N*)의 약 60% 가 암모니아로 수소화되었다.

[0053] 질소 해리와 볼 밀링 파라미터

[0054] 실험예 1 내지 6: 질소(N_2) 흡착에 대한 볼밀 용기의 회전속도의 영향

[0055] 용기 온도는 볼 밀링 동안의 용기의 회전에 따른 볼의 충돌로 인해 발생된 기계적인 열에 의해 지배된다. 따라서 용기의 회전 속도를 조정함으로써 용기 온도를 조정할 수 있다. 용기 온도는 적외선 온도계로 측정되었다. 동등한 실험 조건을 보장하기 위해 모든 실험에서 볼밀 용기의 총 회전수를 240,000 사이클로 동일하게 설정하였다.

[0056] 볼밀 용기의 회전 속도는 250, 300, 350, 400, 450 및 500 rpm 으로 선택되었고, 해당 볼 밀링 시간은 각각 16.0, 13.3, 11.4, 10, 8.9 및 8.0 시간이었다(실험예 1 내지 6). 실험예 1 내지 6에서 동일한 Fe 입자를 반복적으로 사용하였다. Fe(N*) 입자를 완전히 수소화시킨 후 생성된 암모니아의 총량을 측정함으로써 Fe 입자에 흡착된 질소(N_2)의 부피를 계산하였다.

[0057] 도 2는 실험예 1 내 6에서 측정된 볼밀 용기 회전 속도에 따른 볼밀 용기의 온도 및 볼밀 용기 내의 Fe 입자에 흡착된 전체 질소(N_2)의 부피를 나타낸 그래프이다. 도 2의 그래프를 참조하면, 볼밀 용기의 회전속도가 증가함에 따라 볼밀 용기의 온도가 높아지는 것을 알 수 있다. 또한, 도 2의 그래프에서 흡착된 질소(N_2)의 부피가 볼밀 용기의 회전속도에 비례하여 증가하다가 400rpm에서 정점에 도달한 다음 감소하는 것으로 나타난다. 도 2의 그래프의 곡선은 전형적인 화산형 플롯을 나타내며, 이는 N_2 흡착 공정이 한 쌍의 경쟁 요인에 의해 지배됨을 의미한다. 이들 경쟁 요인은 기계적 충격에 의해 발생하는 Fe 입자 및 볼의 운동 에너지와 열 에너지로 추정된다. Fe 입자 및 볼의 운동 에너지는 Fe 입자에 결함을 생성하여 질소가 흡착할 자리를 제공하여 질소 해리를 유도할 수 있다. 이와 반대로 볼밀 용기의 온도로 나타나는 열 에너지는, Fe 입자에 흡착된 질소(N_2)가 고온에서 높은 엔트로피로 인해 쉽게 방출될 수 있으므로, 질소(N_2)의 흡착에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 도 2의 그래프에서 운동 에너지와 열 에너지의 균형을 이루어 N_2 흡착량을 최대로 하는 최적의 회전 속도는 400 rpm 으로 나타난다.

[0058] 실험예 7 내지 11: 질소(N_2) 흡착에 대한 볼 밀링 시간의 영향

[0059] 실험예 7 내지 11에서 Fe 입자를 500 rpm의 회전 속도로 질소(N_2) 가스(9 bar) 분위기에서 볼 밀링하였다. 선택된 볼 밀링 시간은 4, 8, 16, 30 및 50 시간이다. 실험예 7 내지 11에서 사용된 Fe 입자는 각각 새로운 것이다. 실험예 7 내지 11에서 생성된 Fe(N*) 입자를 완전히 수소화시킨 후 생성된 암모니아의 총량을 측정함으로써 Fe 입자에 흡착된 질소(N_2)의 부피를 결정하였다.

[0060] 도 3은 실험예 7 내지 11에서 볼밀 시간에 따른 흡착된 질소(N_2) 부피의 그래프이고, 도 4는 도3의 시간을 자연로그로 나타내 선형관계를 보여주는 그래프이다.

[0061] 도 3 및 도 4의 그래프를 참조하면, 흡착된 N_2의 부피는 볼밀 시간에 따라 증가하고, 흡착된 N_2의 부피는 볼밀 시간의 자연 로그에 비례하는 것으로 나타난다. 이로부터 Fe 입자를 처음 사용했을 때, N_2의 흡착을 위한 초기 활성화 시간을 필요로 하는 것으로 여겨진다. 즉, Fe 입자가 먼저 분쇄되고 표면이 활성화되어야 질소(N_2)의 해리를 위한 촉매로서 작용할 수 있는 것으로 여겨진다. 이때 활성화란 Fe 입자에 활성 결함이 생성되어 질소(N_2)를 Fe-N*형태로 흡착할 수 있는 상태가 됨을 의미한다.

[0062] 수소화와 볼 밀링 파라미터

[0063] 생성된 암모니아를 측정하기 위하여 수소화 단계에서 생성된 가스 혼합물을 0.3 M HCl 용액으로 연결하여 생성된 암모니아염의 질량 및 농도를 측정하였다.

[0064] 암모니아 측정

[0065] 컬럼(10Ft 1/8 2mm HayeSep Q 80/100 μm)이 장착된 가스 크로마토 그래피(GC, 7890B, Agilent)를 사용하여 생성된 가스 혼합물 중의 암모니아 농도를 측정하였다. 또한, 암모니아 정량을 위하여 다음의 두 가지 방법이 더

사용되었다.

[0066] 생성된 가스 혼합물을 다공성 필터를 갖고 0.3 M HCl 수용액(100 ml)으로 채워진 병에 주입함으로써 가스 혼합물 내의 암모니아를 염화암모늄으로 변환시켰다. 염화 암모늄의 농도를 이온 크로마토 그래피(IC, Thermo Scientific, Dionex ICS-1600)에 의해 측정하기 위해 병 속의 용액(20 ml)을 취하였다. 한편, 병 속의 나머지 용액(80 ml)을 회전 증발기로 건조시키고 진공로에서 75℃의 온도에서 10 시간 동안 추가로 건조시킨 후 고화된 염화암모늄의 무게를 측정하였다. 이온 크로마토 그래피에 의하여 얻어진 암모니아 농도와 건조된 염화 암모늄의 무게로부터 얻어진 암모니아의 농도는 서로 잘 정합되었다.

[0067] 실험예 12 내지 15: 수소화에 대한 볼 밀링 회전속도의 영향

[0068] Fe 입자를 N_2(9 bar)에서 400 rpm의 회전 속도로 10 시간 동안 볼 밀링함으로써 Fe(N*) 입자를 제조하였다.

[0069] 생성된 Fe(N*) 입자를 H_2(9 bar)에서 350, 400, 450 및 500 rpm의 회전 속도로 각각 5.7, 5.0, 4.4 및 4.0 시간 동안 볼 밀링하여 수소화함으로써 암모니아를 제조하였다(실험예 12 내지 15). 수소화 단계에서 총 회전수는 120,000 사이클이었다. 실험예 21 내지 24에서 동일한 Fe 입자를 반복적으로 사용하였다.

[0070] 도 5는 실험예 12 내 15에서 측정된 볼밀 용기의 회전 속도에 따른 볼밀 용기 온도 및 암모니아 부피의 그래프이다.

[0071] 도 5의 그래프를 참조하면, 볼밀 용기의 회전속도가 증가함에 따라 생성된 암모니아의 부피가 증가하는 것으로 나타난다. 수소화 단계는 흡열 과정이므로 볼밀 용기의 회전속도가 증가하여 온도가 올라감에 따라 생성된 암모니아의 부피가 증가한다.

[0072] 실험예 16 내지 20: 수소화에 대한 볼밀 시간의 영향

[0073] Fe 입자를 N_2(9 bar)에서 500 rpm의 회전 속도로 30 시간 동안 볼 밀링함으로써 Fe(N*) 입자를 제조하였다.

[0074] 생성된 Fe(N*) 입자를 H_2(9 bar)에서 500 rpm의 회전 속도로 각각 4, 8, 12, 16 및 20 시간 동안 볼 밀링하여 수소화함으로써 암모니아를 제조하였다(실험예 16 내지 20).

[0075] 도 6은 실험예 16 내 20에서 4시간 간격으로 측정된 암모니아 부피 대 볼밀 시간의 그래프이고, 도 7은 실험예 16 내 20에서 측정된 암모니아 부피의 자연 로그 대 볼밀 시간의 그래프이다. 도 6 및 도 7에서 특정시간의 NH_3 부피는 특정시간의 4시간 전에서 특정시간까지 생성된 NH_3의 부피이다. 예를 들어, 4시간의 NH_3의 부피는 0시간에서 4시간까지 생성된 NH_3의 부피이고, 8시간의 NH_3의 부피는 4시간에서 8시간까지 생성된 NH_3의 부피이다. 도 6 및 도 7의 그래프를 참조하면, 볼밀 시간이 증가함에 따라 생성되는 암모니아의 부피가 지수적으로 감소하는 것으로 나타난다. 이는 암모니아 생성에 Fe(N*)가 참여하면서 반응물의 농도가 줄어들기 때문이다.

[0076] 실험예 21 내지 28: 수소화에 대한 H_2 압력의 영향

[0077] Fe 입자를 N_2(9 bar)에서 400 rpm의 회전 속도로 37.5 시간 동안 볼 밀링함으로써 Fe(N*) 입자를 제조하였다. 생성된 Fe(N*) 입자를 500 rpm의 회전 속도로 H_2 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 bar의 압력에서 각각 4시간 동안 볼 밀링하여 수소화함으로써 암모니아를 제조하였다(실험예 21 내지 28).

[0078] 도 8은 실험예 21 내지 28 에서 측정된 H_2 압력에 따른 암모니아 농도 및 암모니아 부피의 그래프이다. 도 8의 그래프를 참조하면, H_2 압력이 증가함에 따라 생성된 암모니아의 양 자체는 증가하지만 H_2 농도의 증가와 함께 암모니아 농도는 감소하는 것으로 나타난다.

[0079] 암모니아 측정

[0080] 도 9a는 실험예 21 내지 28에 대한 전체 GC 스펙트럼이고, 도 9b는 H_2 피크가 나타난 시간대의 GC 스펙트럼이고, 도 9c는 암모니아 피크가 나타난 시간대의 GC 스펙트럼이다. 도 9a 내지 도 9c를 참조하면, 수소(H_2)의 압력이 1bar 에서 9 bar 까지 높아질수록 암모니아(NH_3) 피크가 함께 높아지는 것을 알 수 있다. 또한, N_2 피크가 나타날 것으로 예상되는 지점(0.845분)에 N_2 피크가 존재하지 않는 것으로부터 암모니아 합성과정에서 질소 라디칼이 N_2로 되지 않고, 모두 암모니아로 소진되는 것으로 해석된다.

[0081] 안정성 측정

[0082] 실험예 29

[0083] Fe 입자를 N_2(9 bar)에서 400 rpm의 회전 속도로 10 시간 동안 볼 밀링함으로써 Fe(N*) 입자를 제조하였다. 이어서 제조된 Fe(N*) 입자를 500 rpm의 회전 속도로 4 시간 동안 H_2 (9 bar)에서 볼 밀링함으로써 수소화시켜서 암모니아를 생성하였다. 이러한 과정을 9회 반복하였다.

[0084] 도 10은 실험예 29에서 생성된 암모니아의 부피를 반복 사이클 회수에 대하여 나타낸 그래프이다. 도 10을 참조하면, 두번째 이후 사이클에서 첫번째 사이클보다 생성되는 암모니아의 부피가 줄어들지만 두번째 이후 사이클에서 일정한 양의 암모니아가 생성되어 본 구현예에 따른 암모니아의 생성이 안정적인 것을 보여준다.

[0085] Fe 입자의 특성 분석

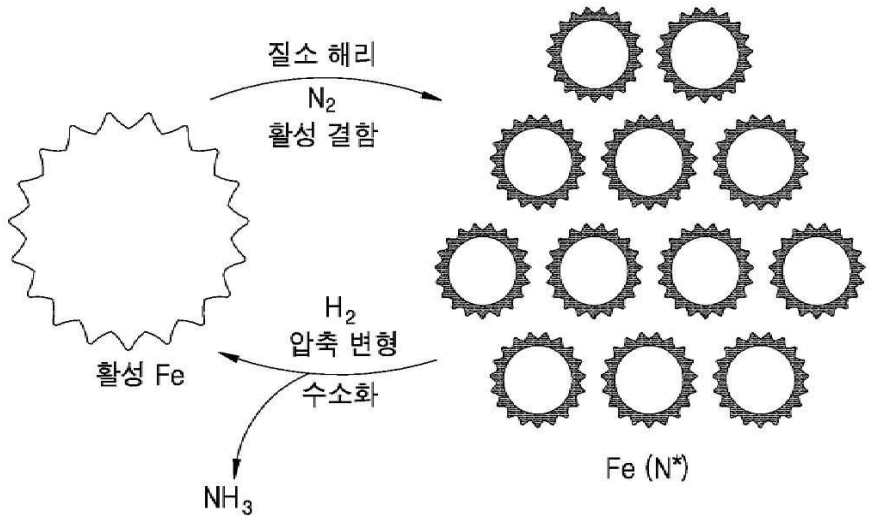
[0086] 단계 스캔 모드에서 Cu-Kα 방사선 (ë = 1.5418Å)을 사용하여 D/max2500V (일본 리가쿠)에서 X-선 회절(XRD) 패턴 분석을 수행하였다. 단계는 0.02° 이고 누적 시간은 6 초이다. 스캔 윈도우의 범위는 30-90° 이다. 확장된 X-선 흡수 미세 구조 (EXAFS)를 포항 가속기 연구소(한국)의 6D UNIST-PAL 빔라인에서 전송 모드로 수집하였다. 수집된 데이터를 Athena 소프트웨어를 사용하여 분석하였다. X-선 광전자 스펙트럼(XPS)을 Thermo Fisher K-alpha XPS 분광계에서 측정하였다.

[0087] 도 11은 활성화된(activated) Fe 입자와 Fe(N*) 입자의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다. 활성화된 Fe 입자는 질소(N_2)를 흡착하여 분해할 수 있는 Fe 입자를 의미하고, Fe(N*) 입자는 해리된 질소 원자(N*)가 흡착된 Fe 입자를 의미한다. 도 12의 XRD 그래프에서 45° 근방의 Fe(N*) 입자의 피크가 활성화 Fe 입자의 피크 보다 낮은 각도로 이동하고 피크폭이 넓어지는 것으로 나타난다. 이는 N_2 분자가 Fe 입자에 흡착하면서 N_2 분자와 Fe 원자 사이의 상호작용으로 Fe 원자 사이의 거리가 늘어나기 때문으로 여겨진다.

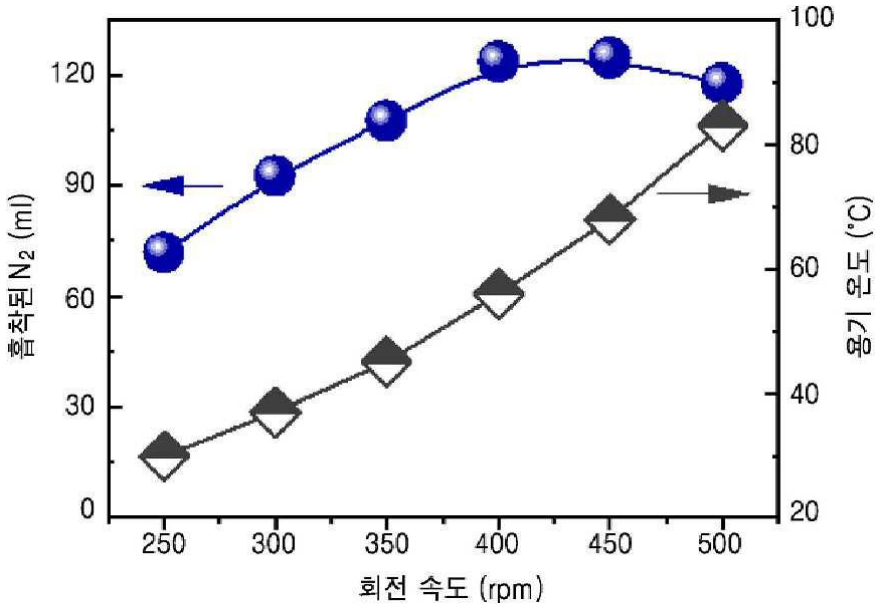
[0088] 도 12a는 상용의 Fe_xN 입자의 XPS 그래프이고, 도 12b는 Fe(N*) 입자의 XPS 그래프이다. 도 12a를 참조하면, 상용의 Fe_xN 입자에서는 397.15eV의 단일 피크를 나타내며, 이는 Fe_4N의 Fe-N의 결합에 기인한다. 반면 도 12b를 참조하면, Fe(N*) 입자에서는 398.10eV 및 399.30eV에서 추가 피크를 갖는다. 이는 Fe 입자 표면에서의 높은 N의 농도와 그로 인한 약한 Fe-N 결합에 기인하는 것으로 여겨진다.

도면

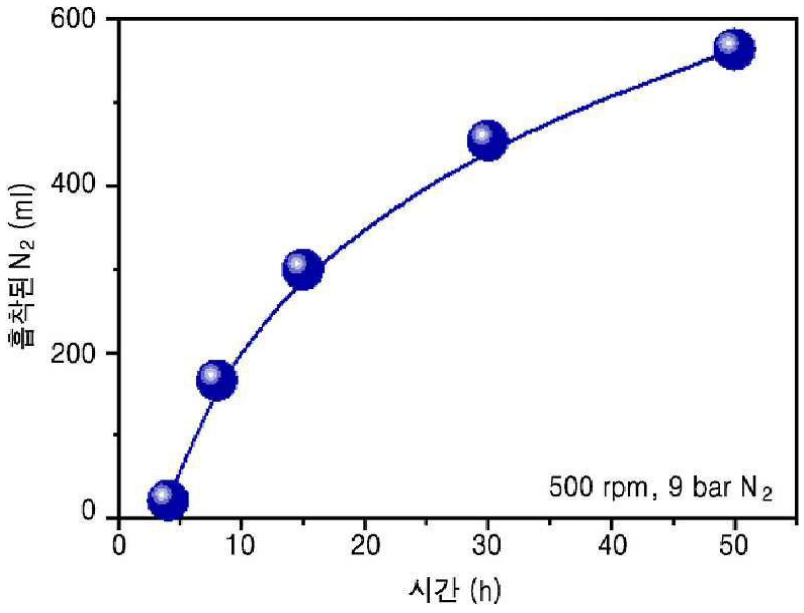
도면1



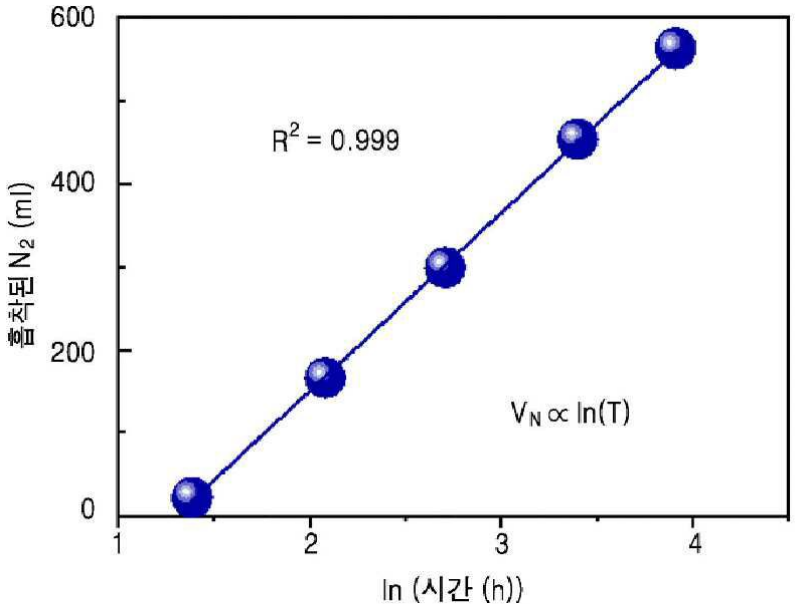
도면2


120
90
60
30
0
흡착된 N_2 (ml)
100
80
60
40
20
용기 온도 (°C)
250
300
350
400
450
500
회전 속도 (rpm)

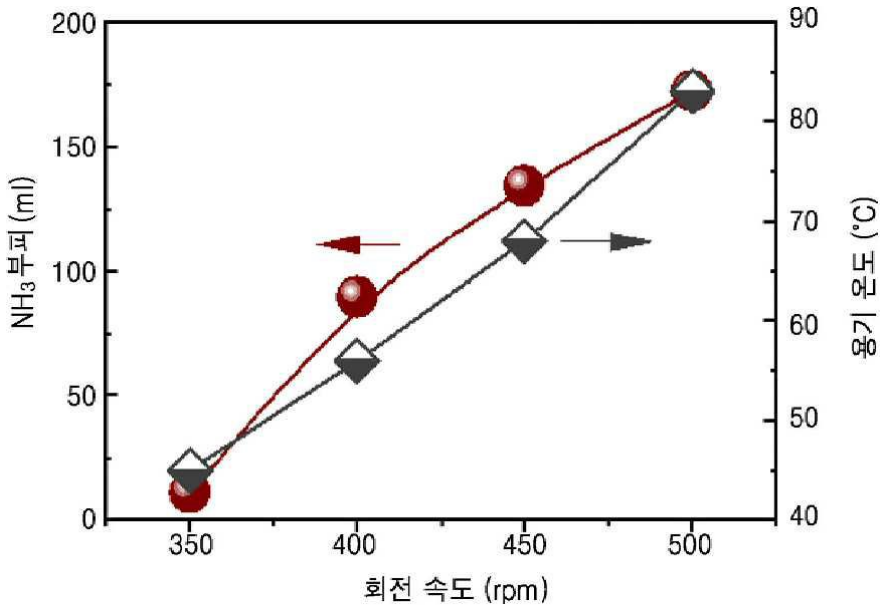
도면3


600
400
200
0
흡착된 N_2 (ml)
500 rpm, 9 bar N_2
0
10
20
30
40
50
시간 (h)

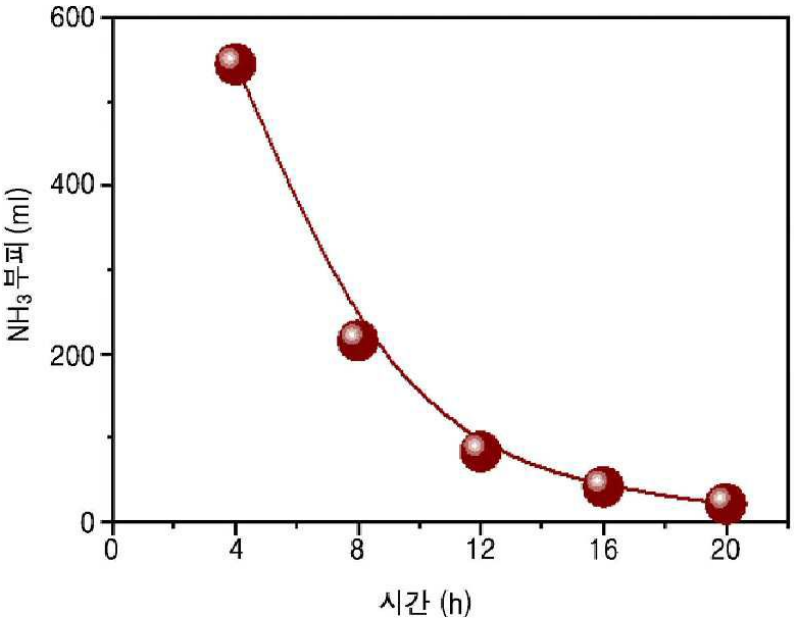
도면4


600
400
200
0
흡착된 N_2 (ml)
R^2 = 0.999
$V_N \propto \ln(T)$
1
2
3
4
ln (시간 (h))

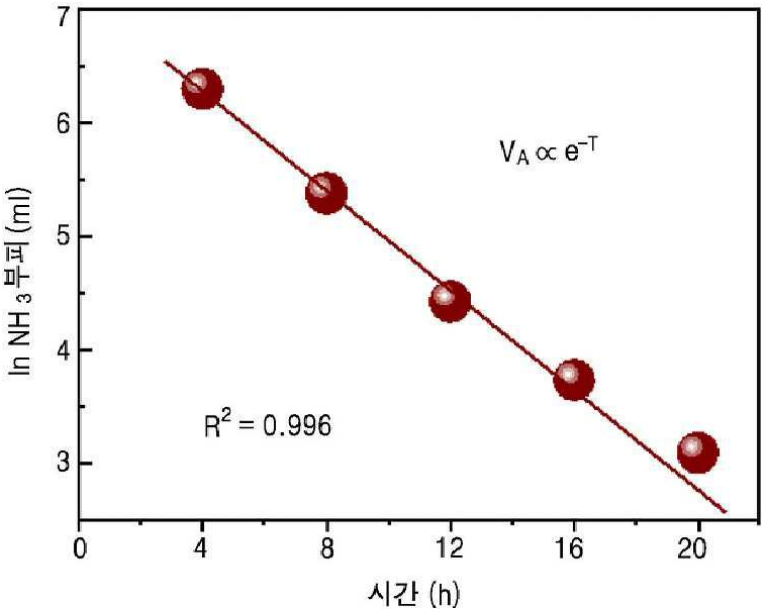
도면5


200
150
100
50
0
NH_3 부피 (ml)
90
80
70
60
50
40
용기 온도 (°C)
350
400
450
500
회전 속도 (rpm)

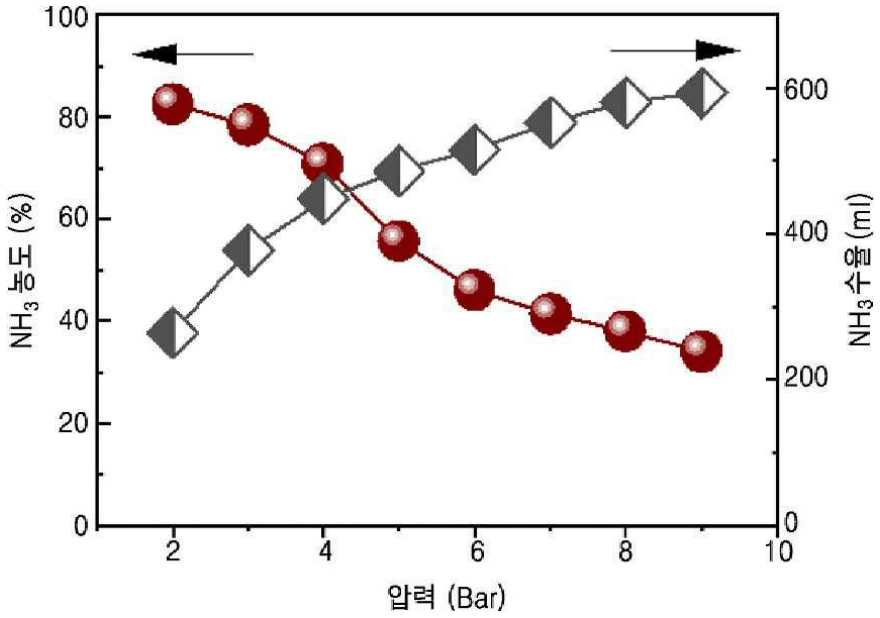
도면6


600
400
200
0
0
4
8
12
16
20
NH_3 부피 (ml)
시간 (h)

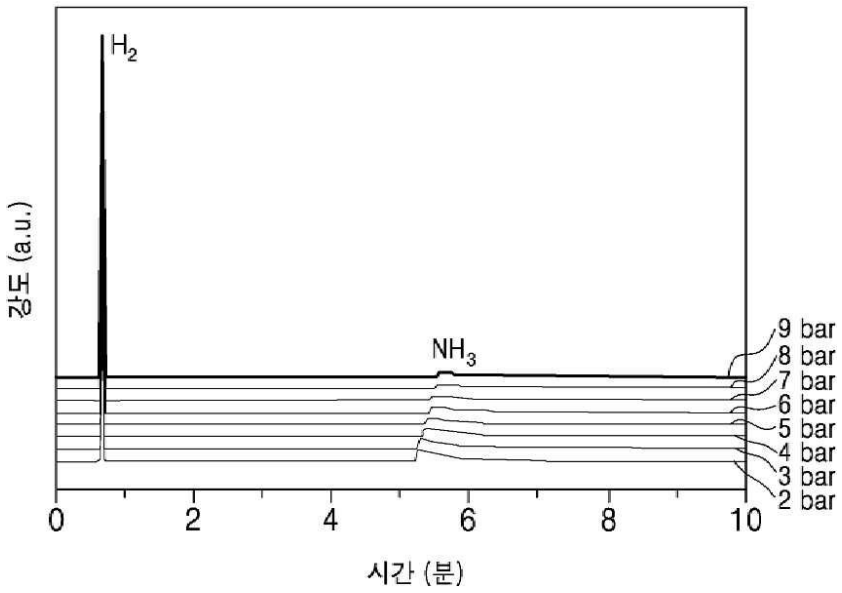
도면7


7
6
5
4
3
0
4
8
12
16
20
ln NH_3 부피 (ml)
시간 (h)
$V_A \propto e^{-T}$
$R^2 = 0.996$

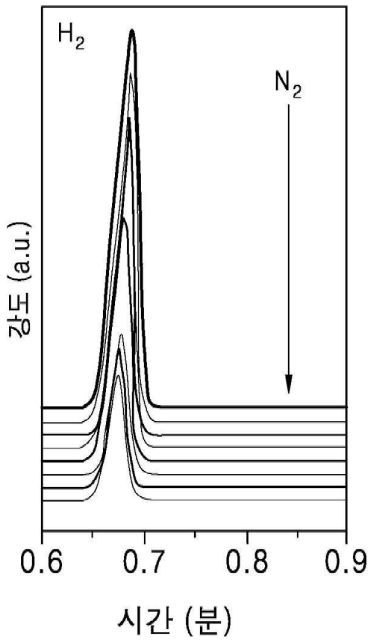
도면8


100
80
60
40
20
0
600
400
200
0
2
4
6
8
10
NH_3 농도 (%)
NH_3 수율 (ml)
압력 (Bar)

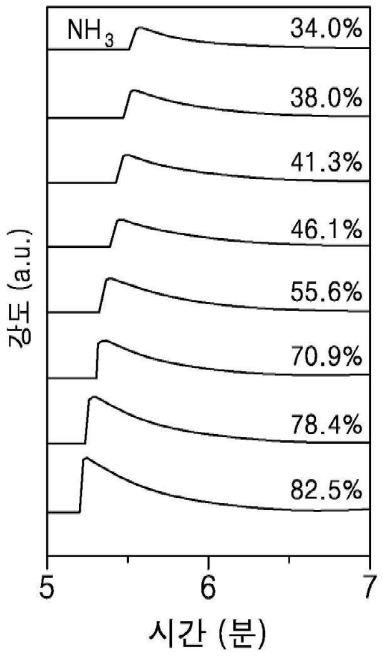
도면9a


H_2
NH_3
9 bar
8 bar
7 bar
6 bar
5 bar
4 bar
3 bar
2 bar
0
2
4
6
8
10
강도 (a.u.)
시간 (분)

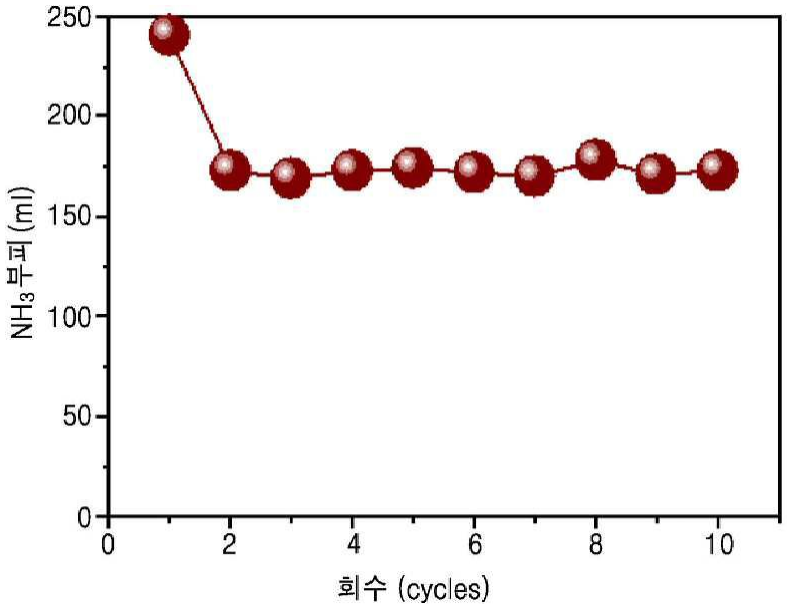
도면9b


H2
N2
강도 (a.u.)
0.6
0.7
0.8
0.9
시간 (분)

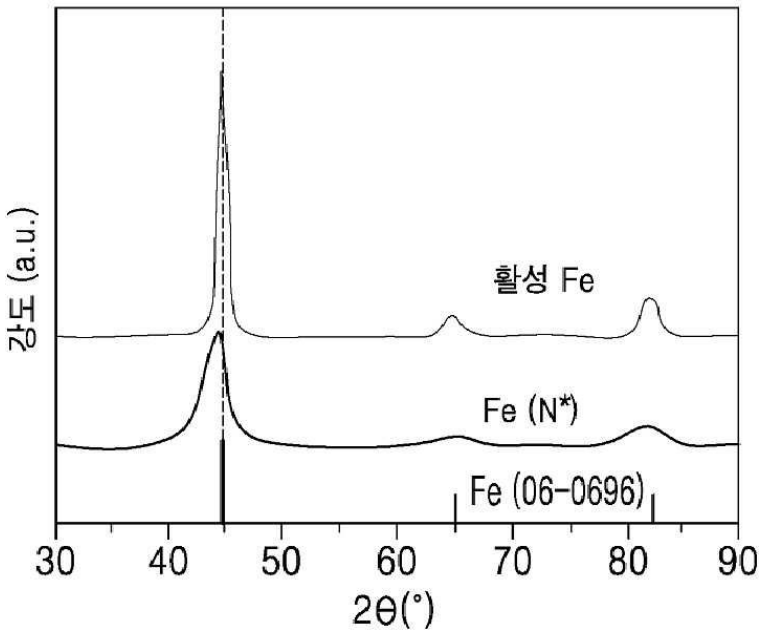
도면9c


NH3
34.0%
38.0%
41.3%
46.1%
55.6%
70.9%
78.4%
82.5%
강도 (a.u.)
5
6
7
시간 (분)

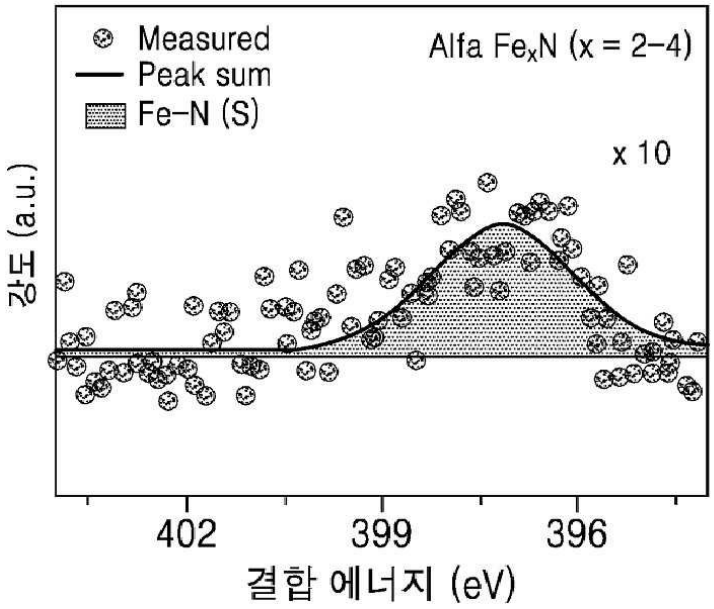
도면10


250
200
150
100
50
0
NH3 부피 (ml)
0
2
4
6
8
10
회수 (cycles)

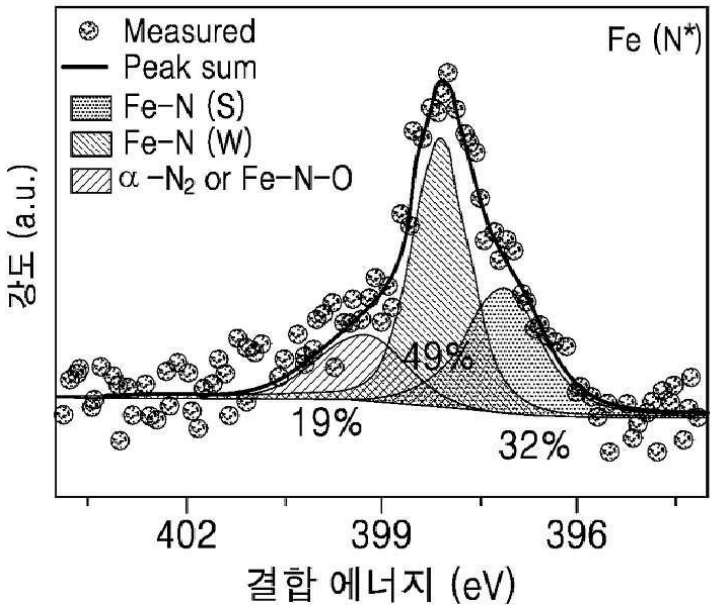
도면11


강도 (a.u.)
활성 Fe
Fe (N*)
Fe (06-0696)
30
40
50
60
70
80
90
2θ(°)

도면12a


Measured
Peak sum
Fe-N (S)
Alfa FexN (x = 2-4)
x 10
강도 (a.u.)
402
399
396
결합 에너지 (eV)

도면12b


Measured
Peak sum
Fe-N (S)
Fe-N (W)
α -N2 or Fe-N-O
Fe (N*)
49%
19%
32%
강도 (a.u.)
402
399
396
결합 에너지 (eV)