

다공성 폼에 코팅된 CeO_2/ZrO_2 를 이용한 고온 태양열 합성가스 및 수소 생산 연구

장종탁*, 윤기준**, 한귀영**

*성균관대학교 대학원 화학공학부 (chemsk@skku.edu),
** 성균관대학교 화학공학부(kijyoon@skku.edu/gyhan@skku.edu)

Syngas and Hydrogen Production from CeO_2/ZrO_2 coated Foam Devices under Simulated Solar Radiation

Jang, Jong-Tak*, Yoon, Ki-June**, Han**, Gui-Young**

*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University (chemsk@skku.edu),
**School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University (kijyoon@skku.edu/gyhan@skku.edu)

Abstract

Syngas and hydrogen from the CeO_2/ZrO_2 coated foam devices were investigated under simulated solar radiation. The CeO_2/ZrO_2 coated SiC, Ni and Cu foam device were prepared using drop-coating method. Syngas production step was performed at $900^\circ C$, and hydrogen production process was performed for ten repeated cycles to compare the CeO_2 conversion in syngas production step, H_2 yield in hydrogen production step and cycle reproducibility. The produced syngas had the H_2/CO ratio of 2, which was suitable for methanol synthesis or Fischer-Tropsch synthesis process. In addition, syngas and hydrogen production process is one of the promising chemical pathway for storage and transportation of solar heat by converting solar energy to chemical energy. After ten cycles of redox reaction, the CeO_2/ZrO_2 was analyzed using XRD pattern and SEM image in order to characterize the physical and chemical change of metal oxide at the high temperature.

Keywords : 인공태양 (Solar simulator), 세리아-지르코니아 (CeO_2/ZrO_2), 합성가스(Syngas), 수소(Hydrogen), 산화/환원 (redox system)

1. 서 론

에너지는 현대 사회에서 없어서는 안 될 필수 자원이다. 산업혁명 이후 인류는 화석연료를 사용하면서 산업화를 이루어 왔고, 그에

따라 물질적으로도 풍족해졌다. 하지만 화석연료의 사용으로 인해 지구 온난화와 대기 오염 등 여러 가지 환경문제가 대두되면서 인류의 생존이 위협받고 있으며, 우리가 사용하는 에너지의 80% 이상을 화석연료에 의

존함에 따라 한정된 에너지원의 고갈을 불러왔다. 이에 따라 국가 간의 분쟁과 갈등이 더욱 심화 될 것으로 보이며, 지구 환경에 맞는 청정한 대체 에너지의 연구 개발이 중요시 되고 있다.

태양에너지는 자연 상태의 무공해·무한정인 청정에너지원이다. 이론적으로 20%의 집광 효율을 갖는 집광시스템을 지구면적의 0.1% 만을 사용하여 태양에너지를 유용한 에너지로 전환한다면, 삶의 편리함을 제공하는 전기와 화석연료에 기반을 둔 에너지 시스템에 적용 가능한 에너지 형태로 전환되어야만 하는 과제를 안고 있다. 그럼에도 태양에너지가 갖는 본질적 무한함과 특정 지역에 편 중되지 않는다는 점 그리고 원유와 고갈과 환경오염 문제 등 인류가 당면하고 있는 문제를 동시에 해결 할 수 있다는 이점들로 인하여 많은 연구자들을 태양에너지에 매료되게 한다. 태양에너지의 가장 큰 결점은, 간헐적 에너지라는 점과 인구가 밀집되어있는 지역보다는 북위 30° 와 남위 30° 사이의 대양과 사막지역에 태양 복사에너지의 밀도 (약 1kW/m^2) 가 상대적으로 높다는 점이다. 또한, 집광된 고온 태양열의 열매체를 이용하여 최종 소비처까지 수송하는 열매체 방식은 수송과정에서 열손실이 매우 크다는 단점이 있다. 그러나, 태양열 에너지를 이용하여 화학적 연료를 생산함으로써, 연료에 에너지가 저장되는 방법을 사용할 경우 이동성과 저장성 측면에서 큰 이점을 가질 수 있다. 이에 적용되는 화학적 연료 중에서도 물에서 생산되는 수소는 특히 전 세계적으로 관심을 끌고 있는 에너지 매체이다. 무엇보다도 물을 원료로 하기 때문에 이산화황, 이산화탄소를 방출시키지 않아 지구환경보전에 유용하게 이용될 수 있다. 또한, 물리적 화학적 성질과 중량단위로 보았을 때 가장 높은 에너지 밀도를 가지는 특징이 있다.

2. 고온 태양열 산화/환원 반응을 이용한 합성 가스 및 수소 생산

2.1 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 의 산화-환원 반응

최근 태양열을 이용한 2단계 열화학적 물분해가 각광을 받으며 많은 연구가 진행되었다. 이 공정은 금속산화물의 산화/환원 반응을 이용한 직접 열분해 방식으로, 환원 단계에서 산소를 방출하고, 산화 단계에서 순수한 수소를 생산하는 청정한 공정이다. 하지만, 금속산화물의 직접 열분해는 매우 고온 ($>1400^\circ\text{C}$) 에서 이루어지므로 금속산화물의 소결현상이 발생한다는 단점이 있다. 그러나, 메탄을 환원제로 이용한 금속산화물의 산화/환원 반응은 직접 열분해보다 낮은 온도 ($800\sim 900^\circ\text{C}$) 에서 수행할 수 있으며, 환원 단계에서 합성가스 (H_2+CO) 가 2:1 비율로 생산되어 메탄올, 암모니아 합성 등에 이용될 수 있다는 장점이 있다. 또한, 산화 단계에선 환원된 금속산화물에 수증기를 공급하여 순수한 수소를 생산할 수 있다(fig. 1).

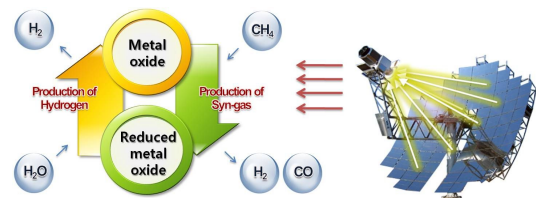


Fig. 1. 금속산화물을 이용한 고온 태양열 산화/환원 반응에서 합성가스 및 수소 생산

본 연구에서는, 환원 단계에서의 부반응 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) 으로 인한 탄소침적을 억제하며, 고온에서 열적 안정성을 갖는 CeO_2 를 선정하여 산화/환원 반응을 수행하였다. 메탄을 환원제로 이용한 CeO_2 의 산화/환원 반응은 다음과 같다.



2.2 ZrO₂ 지지체가 첨가된 CeO₂

금속 산화물을 이용하여 연속적인 합성가스와 수소를 생산하기 위해서는 금속 산화물의 소결 현상 (sintering) 을 해결해야 한다. 고온에서의 소결 현상은 반복 실험에 있어 금속산화물을 심각하게 비활성화 시킨다. 최근 고온의 순환반응에서 발생하는 금속산화물의 소결현상을 해결하기 위하여 ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ 등의 열적 안정성이 우수한 물질을 지지체로 사용한 연구가 Kodama를 중심으로 진행되고 있다. 본 연구에서는, CeO₂ 의 비표면적 증가와 소결현상을 억제하기 위해 ZrO₂ 를 지지체로 선정하였다. 또한, ZrO₂ 에 분산된 CeO₂ 는 이상적인 형석형 구조에서 산소이온 위치의 변형이 발생하여 결정의 부피가 감소하고, 환원 시 산소의 이동 및 결정격자의 팽창에 의한 구조적 변화 에너지가 작아 CeO₂ 에 비해 쉽게 환원될 수 있다.

2.3 다공성 지지체

반응에 필요한 열은 빛을 매체로 전달되기 때문에 금속산화물 표면에 빛이 도달하는 부분과 도달하지 못하는 부분의 온도구배가 매우 커지게 된다. 그러나 다공성 지지체를 사용하면 빛이 지지체 내부까지 닿을 수 있을 뿐 아니라 빛이 조사되는 전면부와 후면부의 온도차를 최소화 할 수 있다. SiC ceramic foam 은 고온의 산화/환원 반응에서 열에 대하여 강한 내구성을 갖고 있다. 또한, 금속 지지체인 Ni, Cu foam 은 매탄 개질 시 활성을 증가시키고, 탄소 침적을 억제할 수 있다.

다공성 폼 (SiC, Ni, Cu foam) 은 fig. 2 에 나타내었다.

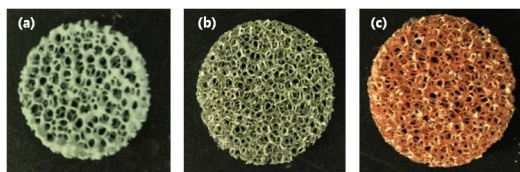


Fig. 2. 다공성 폼

(a) SiC foam, (b) Ni foam, (c) Cu foam

3. 실험 방법

3.1 50 wt% CeO₂/ZrO₂ 제조

본 연구에서 사용한 50 wt% CeO₂/ZrO₂ 는 합침법을 이용하여 제조하였다. ZrO₂ powder 가 분산된 D.I water 에 Ce(NO₃)₃ + 6H₂O 를 첨가한 후 암모니아 수 (pH 9.5) 를 이용하여 합성하였다. pH 가 9.5 로 안정화 되면 aspirator 로 옮겨 D.I water 와 아세톤을 이용해 충분히 세척 한 후 80℃ 오븐에서 24시간 건조시켰다. 건조된 침전물은 공기 중에서 900 ℃ 로 2시간 동안 소성하여 최종적으로 50 wt% CeO₂/ZrO₂ 를 제조하였다.

3.2 CeO₂/ZrO₂/foam device

본 연구에서 사용한 다공성 폼 (SiC, Ni, Cu foam) 은 직경 30 mm, 두께 7mm 이며 기공크기는 1~2mm 이다.

CeO₂/ZrO₂의 코팅방법은 먼저, 다공성 폼을 D.I water 에 적신 후, mesh 를 이용하여 다공성 폼에 50 wt% CeO₂/ZrO₂ 를 균일하게 분산하였다. 분산된 CeO₂/ZrO₂ 에 micropipette 을 이용하여 D.I water 를 분사한 후 heating gun 으로 완전 건조 시켰다. 다공성 폼에 원하는 무게 (1g) 를 코팅시키기 위해 위와 같은 방법을 반복하였으며, 코팅방법에 대한 개략도는 fig. 3 에 나타내었다.

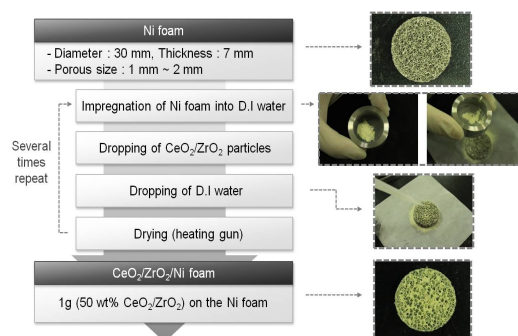


Fig. 3. 금속산화물 (50 wt% CeO₂/ZrO₂) 코팅 방법

3.3 고온 태양열 산화-환원 반응

메탄과 수증기를 이용한 $CeO_2/ZrO_2/foam$ device 의 고온 태양열 산화-환원 반응 특성을 알아보기 위하여 본 연구에서는 2.5 kW xenon arc lamp 가 설치된 solar simulator 와 inconel 로 제작된 반응기를 사용하였다. 반응기의 연결 부분에는 carbon gasket 과 냉각수 라인을 설치하여 열 팽창과 수축에 의한 quartz 파손을 방지하였다. 또한, 빛이 닿는 다공성 폼의 center 와 edge 의 온도편차를 줄이기 위해 insulation jacket 을 설치하였으며, 다공성 폼이 고정될 수 있도록 반응기 내부를 disk 형태로 제작하였다.

CeO_2/ZrO_2 가 코팅된 다공성 폼의 표면 온도는 K-type thermocouple 을 설치한 후 data logger 를 통하여 실시간으로 분석하였다. 합성가스 생산 단계 (환원) 와 수소 생산 단계 (산화) 에서 생성되는 CO 와 H_2 를 정확하게 측정 할 수 있도록 mass flow controller 를 사용하여 기체를 공급하였다. 환원 단계인 합성가스 생성 단계에서의 메탄은 20% CH_4/N_2 혼합기체를 사용하였으며, 총 유속은 $15\text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 고정했다. 수소 생산 단계에서는 수증기 $7\text{ cm}^3/\text{min}$ 를 질소와 혼합하여 총 $22\text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 일정하게 공급하였다. 합성가스 생산 단계와 수소 생산 단계의 반응 온도는 각각 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정했으며, 각각의 단계에서 반응 온도가 안정화 되는 시점에 메탄과 수증기가 유입되었다. 반응 동안 유출되는 기체는 분리컬럼 (Carboxen 1006) 이 설치된 GC 의 TCD 를 이용하여 3 min 간격으로 실시간으로 분석하였다. 산화/환원 반응의 실험 장치 개략도는 fig. 4 에 나타냈으며, solar simulator 와 inconel reactor 는 각각 fig. 5 와 fig. 6 에 나타냈다.

4. 실험 결과

Solar simulator를 이용한 $CeO_2/ZrO_2/foam$ devices 의 합성가스 생산 단계에서, 예상 가

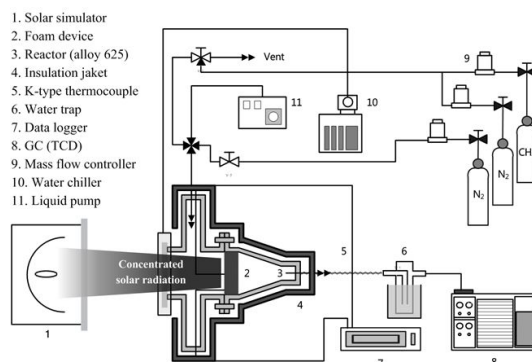


Fig. 4. Diagrams of experimental facility

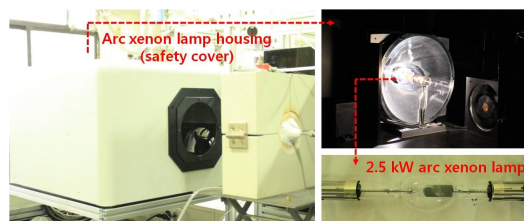


Fig. 5. Solar simulator

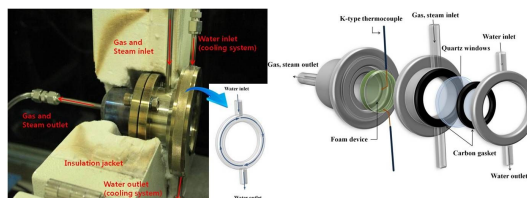


Fig. 6. Inconel reactor

능한 탄소의 침적은 산화/환원 반응에 큰 영향을 미친다. 탄소의 침적으로 인한 H_2 의 증가와 CO 의 감소로 인해 원하는 합성가스비 ($H_2/CO=2$) 가 생성되지 않는다. 또한, 수소 생산 단계에서 탄소와 수증기의 반응으로 인해 원하지 않는 CO 가 검출되어 순수한 수소의 생성이 어려워지게 된다.

본 연구에서는, 금속산화물로 사용하는 50 wt% CeO_2/ZrO_2 의 탄소 침적 시기에 대하여 기존의 실험 결과를 바탕으로 탄소 침적 구간을 설정하였으며, 합성가스 생성 단계의

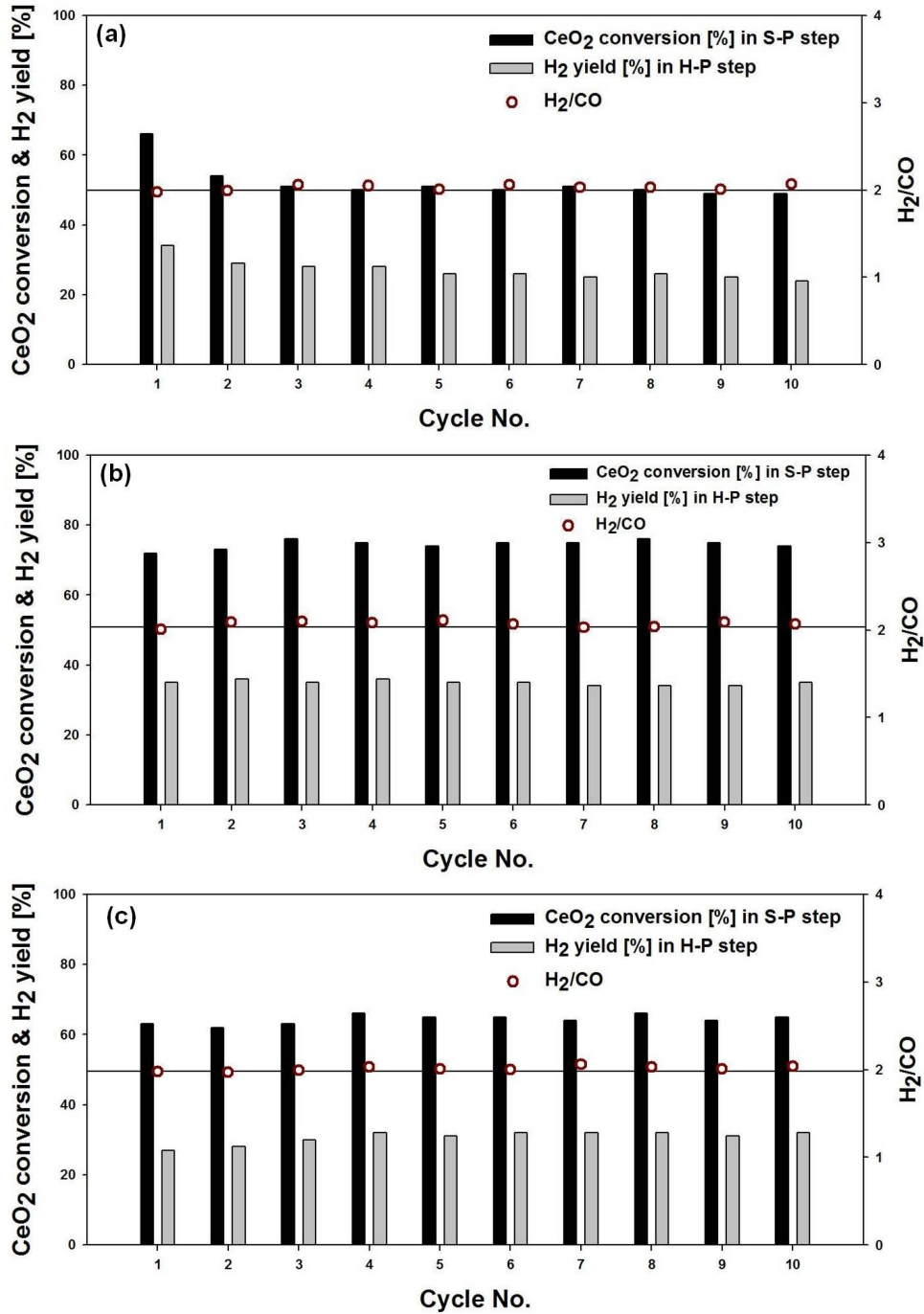


Fig. 5. $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{foam}$ devices 를 이용하여 10 cycle 동안 산화/환원 반응에서의 CeO_2 conversion, H_2 yield 그리고 H_2/CO ratio. (a) $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ foam, (b) $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Ni}$ foam, (c) $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Cu}$ foam

시간 (15min) 을 고정하여 반복 실험을 실시하였다.

Fig. 5(a) 는 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ foam 을 이용하여 10 cycle 동안 산화/환원 단계에서의 CeO_2 conversion, H_2 yield 그리고 H_2/CO ratio 이다. SiC foam 에 50 wt% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 를 코팅하여 반복 실험을 실시하였을 경우, CeO_2 conversion 은 첫 번째 cycle 에서 66 %, 두 번째 cycle 에서 54 % 로 감소를 보였지만, 2 ~ 10 cycle 까지는 약 50 % 정도로 거의 일정하게 유지되었다. 또한, H_2/CO ratio 도 약 2.0 을 보이며 10 cycle 동안 계속 유지되었다. H_2 yield 의 경우 두 번째 cycle 에서 29 % 로 감소하였지만, 마지막 10 cycle 까지 약 25 % 정도로 유지되었다. 실험 결과에서, SiC foam 에 코팅된 50 wt% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 는 장기적 안정성이 확인되었으며, SiC foam 은 10 cycle 동안 고온 반응에 강한 내구성을 보였다.

Fig. 5(b) 의 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Ni}$ foam 를 이용한 산화/환원 반응 결과에서, Ni foam 이 반응에 참여하여 높은 CeO_2 conversion 및 H_2 yield 를 보였다. 첫 번째 cycle 에서 72 % 의 높은 CeO_2 conversion 을 보였으며, 10 cycle 동안 약 75 % 로 유지되었다. 수소 생산 단계에서도 약 35 % 의 H_2 yield 를 보이며 증가 및 유지되었다.

Nickel 은 메탄 개질 반응에 우수한 촉매로서, 귀금속 촉매보다 가격은 저렴하지만 반응성은 우수하다고 보고되었다. 그러나, 탄소 침적이 빠르게 진행된다는 단점이 있다. $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Ni}$ foam 의 실험 결과에서, Nickel 이 반응에 참여하여 높은 CeO_2 conversion 을 보였으며, 침적된 탄소는 CeO_2 에 저장된 산소로 연소시켜 반응의 비활성화를 방지하였다. 따라서, 10 cycle 동안 활성이 유지되었으며, 수소 생산 단계에서는 침적된 탄소에 의해 CO 가 발생하지 않고 순수한 수소가 생성되었다.

Fig. 5(c) 의 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Cu}$ foam 을 이용

한 산화/환원 반응 결과에서, CeO_2 conversion 은 처음 63 % 로 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ foam 에 비해 약간 낮은 conversion 을 보였지만, 반복 실험 동안 활성이 감소하지 않고 약 64 % 로 거의 일정하게 유지되었다. 또한, 수소 생산 단계에서 H_2 yield 도 약 30% 로 10 cycle 동안 유지되었다. 또한, Copper 도 환원반응에 참여하여 메탄 개질 시 침적되는 탄소를 억제하였다. 따라서, 반복 실험 동안 활성이 감소하지 않았으며, H_2/CO ratio 도 2.0 으로 일정하게 유지되었다.

Fig. 6 은 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ foam 을 이용한 산화/환원 반응 전 후의 XRD pattern data 이다. 반응식에 따라 환원 단계 후 Ce_2O_3 가 분석되어야지만, 금속 Ce 가 분석되었다. 환원 후 XRD pattern 에서 분석된 Ce 는 solar simulator 의 hot spot 으로 인해 반응식 (1) 의 Ce_2O_3 에서 Ce 까지 환원이 진행된 것으로 분석된다. 또한 환원된 Ce_2O_3 는 상온에서 빠르게 재산화가 발생하여 XRD 분석 결과, Ce_2O_3 의 peak 가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 7 은 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ foam 을 이용한 산화/환원 반응 전 후의 SEM image 이다. 10 cycle 동안 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 의 소결 또는 응집 현상은 발생하지 않았다. 따라서, $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 는 우수한 금속산화물 및 지지체로 확인되었다.

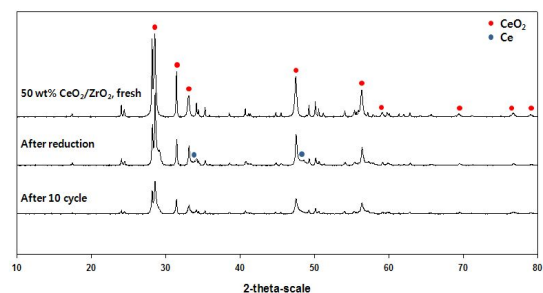


Fig. 6. XRD pattern (50 wt% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$)

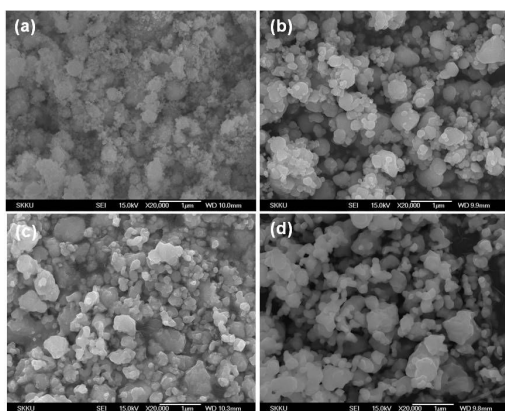


Fig. 7. SEM image (a) 50 wt% CeO₂/ZrO₂ fresh, (b) after 1 cycle, (c) after 5 cycle, (d) after 10 cycle

5. 결론

CeO₂/ZrO₂/foam devices 를 이용한 고온 태양열 산화/환원 반복 cycle 을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SiC foam 에 코팅된 CeO₂/ZrO₂ 는 두 번째 cycle 에서 활성이 감소하였지만, 2~10 cycle 동안 CeO₂ conversion 및 H₂ yield 가 유지되었다.
- (2) Ni, Cu foam 은 합성가스 생산 단계 (메탄 개질) 에서 각각 우수한 활성, 탄소 침적 억제력을 보이며 반복 실험 동안 높은 CeO₂ conversion 및 H₂ yield 로 유지되었다.
- (3) SiC, Ni 그리고 Cu foam 은 모두 열적 안정성과 우수한 재현성을 보였으며, 연속적인 합성가스 및 수소 생산 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2010 년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.
(No. 20103020080020)

참 고 문 헌

1. T. Shimizu et al. 2001, Thermochemical methane reforming using WO₃ as an oxidant below 1173K by a solar furnace simulator, Solar Energy. vol. 71, No. 5, pp. 315-324
2. T. Kodama. 2003, High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, Progress in energy and combustion science. vol. 29, pp. 567-597.
3. T. Kodama et al. 2000, Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system, Energy. vol. 25, pp. 411-425
4. T. Kodama et al. 2003, Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a WO₃-redox catalyst, Energy. vol. 28, pp. 1055-1068
5. A.Steinfeld et al. 1997, Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splittersm, Hydrogen energy. vol. 23, No. 9, pp. 767-77
6. M. E. Huntelaar et al. The thermodynamic properties of Ce₂O₃ (s) from T → K to 1500K, J. Chem. Thermodynamics 2000, 32, 465-482