

인공태양을 이용한 모노리스 적용 반응기에서 2단계 열화학적 물분해 연구

강경수*, 김창희*, 박주식*[†]

*한국에너지기술연구원 열화학수소연구단

2-Step Thermochemical Water Splitting on a Active Material Washcoated Monolith Using a Solar Simulator as Heat Source

Kyoung-Soo Kang*, Chang-Hee Kim*, Chu-Sik Park*[†]

*Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

Solar energy conversion to hydrogen was carried out via a two-step thermochemical water splitting using metal oxide redox pair. To simulate the solar radiation, a 7 kW short arc Xe-lamp was used. Partially reduced iron oxide and cerium oxide have the water splitting ability, respectively. So, Fe_3O_4 supported on CeO_2 was selected as the active material. Fe_3O_4/CeO_2 (20 wt/80 wt%) was prepared by impregnation method, then the active material was washcoated on the ceramic honeycomb monolith made of mullite and cordierite. Oxygen was released at the reduction step(1673~1823 K) and hydrogen was produced from water at lower temperature(873~1273 K). The result demonstrate the possibility of the 2-step thermochemical water splitting hydrogen production by the active material washcoated monolith. And hydrogen and oxygen was produced separately without any separation process in a monolith installed reactor. But the SEM and EDX analysis results revealed that the support used in this experiment is not suitable due to the thermal instability and coating material migration.

KEY WORDS : hydrogen(수소), thermochemical(열화학), monolith(모노리스), water splitting (물분해), solar simulator(인공태양)

1. 서 론

태양에너지를 저장 가능한 화학에너지로 전환하기 위한 연구 중 물의 분해를 통한 수소 제조는

태양연료의 제조분야에서 중요한 오랜 목표이다. 금속산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클은 1977년 Nakamura¹⁾에 의해 Fe_3O_4/FeO 산화·환원쌍(redox pair)을 이용한 공정이 제안되었다. Tofighi 등²⁾은 solar furnace를 이용하여 2단계 물분해 실험을 진행하였다. 그러나 Fe_3O_4/FeO

[†]Corresponding author : cspark@kier.re.kr

산화·환원쌍 (redox pair)을 이용한 2단계 열화학 사이클은 환원 온도가 2500 K로 고온이고, FeO가 용융, 기화되어 이를 급냉 시켜야 하는 단점이 있다. 이후 철산화물에 비해 비교적 환원이 잘되는 Mn_3O_4/MnO , Co_3O_4/CoO , Nb_2O_5/NbO_2 등에 대한 물분해 가능성에 대한 열역학적 계산을 Lundberg³⁾가 하였으나 철산화물에 비해 수소발생이 매우 적었으며 Nb_2O_5/NbO_2 의 경우 환원온도가 air중에서 3600 K 이상이었다. 이후 환원이 쉽게 되나 물분리 반응이 어려운 MnO, CoO를 철산화물과 혼합하여 활용하려는 접근이 이루어졌다^{4,5)}. $M_xFe_{3-x}O_4$ (M=2가 혹은 3가 금속이온)로 대표되는 금속치환 페라이트(metal-substituted ferrite)에 대한 연구는 금속산화물의 환원온도를 1500 K 이하로 낮추면서 물을 분리하여 수소를 생산할 수 있는 가능성을 보여주었다. 하지만 이들 철산화물 계열은 산화막 형성으로 물분해 속도가 느리며 환원 및 물분해 반응을 단일 반응기에서 파우더 상태로 진행하기 어렵다.

CeO₂를 이용한 순수 물 분해 연구는 K. Otsuka 등⁶⁾에 의해 제안되었으며 저자는 kinetics 측면에서 많은 금속산화물 열화학 사이클 중 가능성 있는 물질로 CeO₂를 지적하였다. 최근 S. Abanades 등⁷⁾은 집광을 통해 2273 K에서 CeO₂를 질소분위기에서 환원하여 물분해 반응을 시켜 수소를 제조하였다. 하지만 일부 CeO₂가 승화되는 현상이 발생하여 이를 필터에 모아 다시 환원에 사용하였다.

인공태양을 이용한 열화학적 물분해 연구는 국내에서 진행된 예가 거의 없는 상태이다. 국외의 경우 Volumetric gas-particle solar receiver-reactor에 대한 연구가 Hunt⁸⁾에 의해 진행되었으며, 이러한 개념의 반응기는 주로 PSI/Switzerland에서 Fe₃O₄→FeO, ZnO→Zn로 분해하기 위해 설계되고 시험되었다^{9,10)}. 그리고 최근 M. Roeb 등¹¹⁾에 의해 Zn-Mn-ferrite를 코팅한 하니컴이 적용된 solar reactor에서 물분해 연구가 있었으며, H. Kaneko 등¹²⁾은 rotary형태의 태양반응기에서 연속적인 환원, 물분해를 통한 수소생산가능성을 제시하였다.

본 연구에서는 Xenon lamp를 이용한 인공태양과 집광 장치 그리고 부분환원상태에서 물을 분해할 수 있는 Fe₃O₄와 CeO₂를 코팅한 하니컴 모노리스를 설치한 반응기로 구성된 태양 열화학 반응시스템의 개념을 실증하고자 하였다.

2. 열역학적 고찰

Fe₃O₄와 CeO₂는 각각 부분 환원된 상태에서 물분해 능력이 있는 것으로 보고되고 있다^{3,6)}. Fe₃O₄의 경우 높은 환원온도에서 sintering되는 문제로 인하여 ZrO₂나 YSZ(Yttrium stabilized Zirconia)를 support로 사용하여 열적안정성을 높이려는 연구가 있어왔다^{13,14)}. ZrO₂를 support로 사용하는 경우 ZrO₂의 환원이 어려우며 따라서 실제 부분 환원되어 물분해 능력을 지니는 활성물질은 철산화물에 한정되어 물분해 가능량이 적어지는 문제가 있다.

CeO₂의 경우 Fe₃O₄에 비해 Table 1과 같이 녹는점이 높으며¹⁵⁾ 본 연구의 실험 범위인 1,823 K 이하에서 부분 환원이 가능하며 물분해 속도가 빨라 지지체겸 활성물질로 사용하게 되었다.

철산화물과 세륨산화물에 대한 물분해 반응에서 표준깁스에너지의 변화를 계산해 본 결과 Fig. 1과 같이 나타났다. 즉 철산화물에 비해 세륨산화물이 비교적 높은 온도에서도 물분해 능력이 있는 것으로 계산되었다. 계산결과로부터 평형과 반응속도를 고려하면 두 산화물이 공존할 경우 800-1300 K에서 물분해 반응을 시키는 것이 타당할 것으로 사료된다.

Table 1 Properties of Fe-oxides and Ce-oxides

Chemical formula	Molecular weight (g/mol)	Melting point (K)
Fe ₃ O ₄	231.54	1870
FeO	71.85	1650
CeO ₂	172.1	2673
Ce ₂ O ₃	328.2	2503

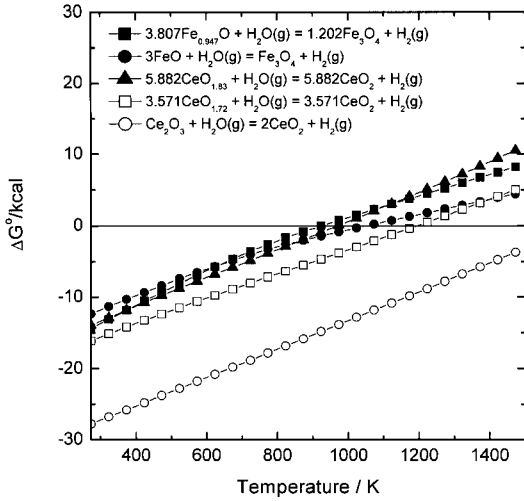


Fig. 1 Temperature variation of standard Gibbs free energy of reaction for iron oxides and cerium oxides with water

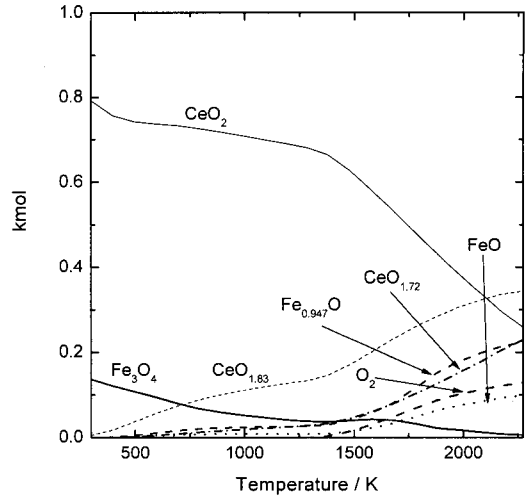


Fig. 2 Equilibrium composition of Fe₃O₄/CeO₂ with temperature in 1 kmol N₂ atmosphere at 1 bar

Fig. 2는 초기 조성 CeO₂=0.843 kmol, Fe₃O₄=0.157 kmol, N₂=1 kmol, 1기압에서 Ce-Fe의 혼합 산화물 생성이 되지 않는다는 가정으로 깃스에너지 최소화법으로 조성변화를 계산한 결과이다. 결과의 초기 조성은 본 실험에서 사용한 Fe₃O₄(20 wt%)/CeO₂(80 wt%)에 해당하는 몰 조성으로써 결과에서 알 수 있듯이 약 1500 K이상에서 산화물의 환원으로 산소가 발생함을 알 수 있다. 또한 Fe₃O₄와 CeO₂가 각각 개별적으로 Fe_{0.947}O, FeO와 CeO_{1.83}, CeO_{1.72}로 분해됨을 알 수 있다. 이들 부분 환원 산화물은 Fig. 1의 결과에서 알 수 있듯이 물 분해 능력이 있는 산화물이다.

3. 실험

3.1 인공태양 및 집광 반응기

7 kW급 Xenon short-arc lamp 및 reflector를 이용한 solar simulator를 제작하였다. 집광 반응기는 원뿔 형태의 집광기와 빛을 투과하면서 외기의 유입을 차단하기 위한 석영창, 그리고 하니컴 모노리스를 장착할 수 있는 알루미늄관으로 구성되었다. stainless steel 재질의 집광부와 반응기의 산화를 방지하기 위해 냉각수를 외부에 구리관을

사용하여 흘려주었다. 집광부의 온도를 측정하기 위해 R-type의 thermocouple을 알루미늄 재질의 반응관과 함께 집광부에 위치하도록 설치하였다. 반응기의 온도는 반응기로 유입되는 광량을 변화 시킴으로써 조절 할 수 있었다. MFC를 사용하여 20 cc/min의 유량으로 99.9999%의 Ar가스를 353 K의 수분으로 포화시켜 반응기에 공급하였으며 반응 후 가스는 peristaltic 펌프를 사용하여 15 cc/min으로 GC에 공급하여 3분 간격으로 분석하였다. 장치의 개념도를 Fig. 3에 나타내었다.

3.2 활성물질 코팅 모노리스 제조

모노리스 담체는 코디어라이트(50%)와 플라이트(50%)로 만들어진 100 CPSI(Cell Per Square Inch)의 하니컴(Φ 17.5 X H 19.5 mm)을 사용하였다. washcoating용 active material의 제조는 다음과 같다. 먼저 CeO₂(99.9%, Aldrich)에 20 wt%의 Fe₃O₄가 loading 되도록 Fe-nitrate를 물에 녹인 후 진공증발건조기에서 제조한 후 773 K 공기 분위기에서 3시간 동안 소성하여 파우더를 제조하였다. 상기 물질 10 g을 100 g의 Zirconia ball(직경: 2mm, Asia abrasive)과 함께 Zirconia Jar(내용적: 110 cc)에 물 50 cc와 함께 넣은 후 planetary ball

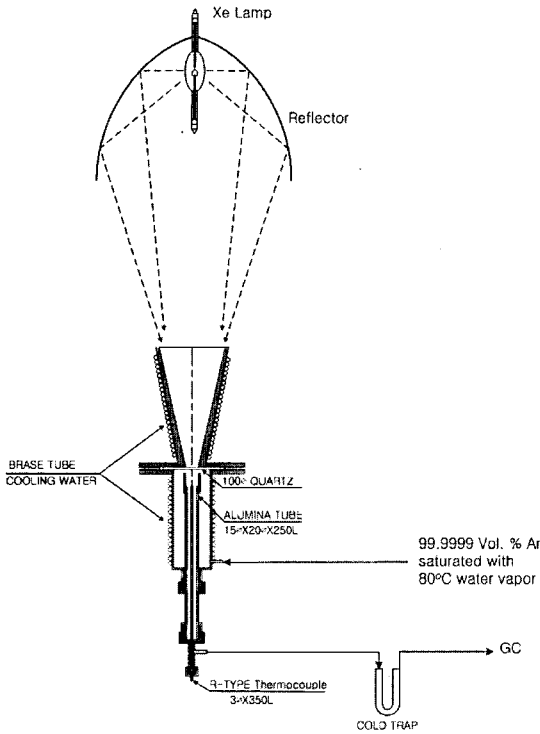


Fig. 3 Conceptual drawing of solar simulator and reactor

mill(Fritsch Pulverisette 5, Germany)에서 450 RPM으로 2시간 동안 밀링한 후 washcoating하여 1473 K에서 2시간 소성하여 1.08 g의 active material을 코팅하였다. 집광반응기 내부에 코팅된 하니컴 모노리스는 Fig. 4와 같이 알루미늄관 상단에 설치하였으며 이때 열전대를 집광면까지 올려 집광부의 온도를 확인 할 수 있게 하였다. 반응 전후의 코팅 하니컴 모노리스에 대하여 SEM 분석 및 EDX 분석을 통하여 코팅상태의 변화를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 환원 및 물분해 반응 결과

Fig. 5는 인공태양을 이용하여 활성물질 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$)이 코팅된 하니컴 모노리스에서 열적 환원 및 물분해 반응에 의하여 발생하는 산소 및 수소를 각각 측정된 결과이다. 결과에서 볼 수 있

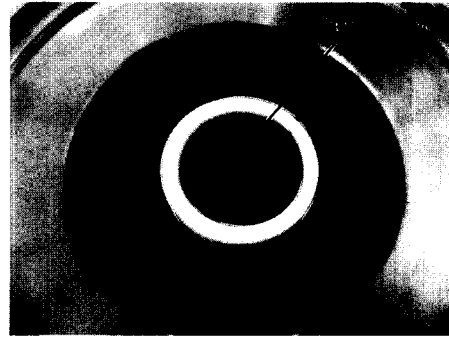


Fig. 4 Top view of honeycomb monolith, coated with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, installed in the solar reactor

듯이 약 1673 K에서 환원 시 발생 산소에 비해 1823 K에서 발생 산소의 양이 더 많음을 알 수 있다. 1673 K에서 환원 시 20분 가량의 환원 시간 동안 산소가 발생하는데 반해 1823 K에서는 10분가량의 짧은 시간에 환원이 완료되었다. 또한 환원 시 발생한 산소의 양에 비례하여 수소 발생량도 증가하는 것을 알 수 있다. 1673 K에서 환원반응을 진행한 후 873 K에서 물분해 반응을 진행하여 수소의 발생을 확인하였다. 873 K의 물분해 반응은 약 10분 후에 수소발생량이 감소하였다. 이후

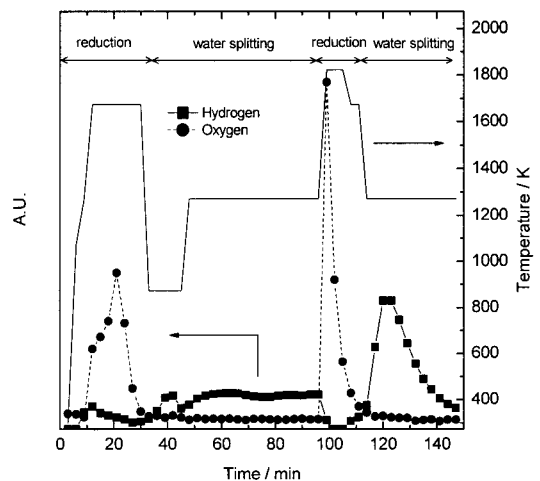
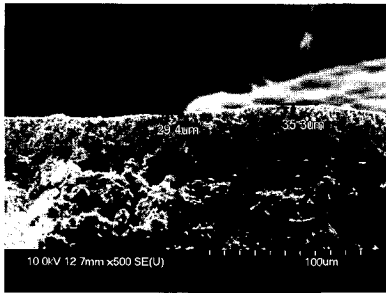
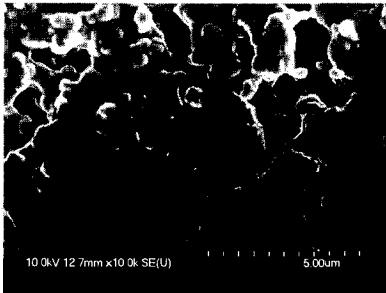


Fig. 5 Hydrogen and oxygen evolution results of the solar reactor, which is installed with a monolith coated with $\text{Fe}_3\text{O}_4(20 \text{ wt\%})/\text{CeO}_2(80 \text{ wt\%})$, using 7 kW solar simulator with temperature and time



(a)



(b)

Fig. 6 SEM image of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ washcoated honeycomb as prepared, (a) cross section (b) surface

반응온도를 1273 K로 높여 물분해 반응을 진행시킨 결과 수소가 지속적으로 발생함을 확인하였다. 이는 반응 평형상 반응온도가 낮을수록 전환율은 증가하지만 반응속도가 떨어지며 또한 철산화물의 경우 산화막을 형성하여 반응속도가 느려지기 때문으로 사료된다. 대부분의 페라이트계 2단계 열화학적 물분해 연구가 1073-1273 K 부근에서 진

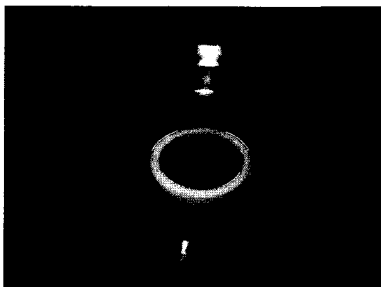
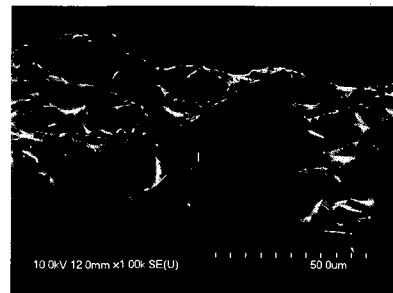


Fig. 7 Picture of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ washcoated honeycomb after reaction on the solar reactor

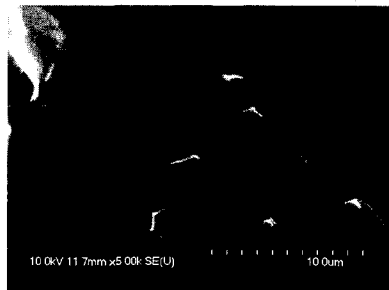
행하는 이유이기도 하다^{13,14}. 또한 결과로 알 수 있듯이 단일반응기에서 온도조절을 통하여 물로부터 산소와 수소의 분리생산이 가능함을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 가 washcoating된 모노리스 하니컴의 단면 및 표면 SEM 사진이다. 코팅 두께는 20-50 μm 로 나타났다. 또한 표면사진에서 볼 수 있듯이 고온에서 열처리되어 입자간 소결이 있지만 기공이 존재하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 7은 반응 후 하니컴 모노리스 사진이다. 모노리스 하니컴의 중심부가 녹은 것을 확인 할 수 있으며 주위 부분에서 코팅 색이 변화한 것을 관찰할 수 있었다. 본 실험에 사용된 하니컴 모노리스의 재질은 mullite상 50%, cordierite상 50%로 이루어져 있으며(주성분 Al, Si, Mg 산화물) 공극율이 35% 가량 되며 그 사용가능 최고온도가 1723 K이다. 본 실험에서 환원온도가 약 1823 K로



(a)



(b)

Fig. 8 SEM image of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ washcoated honeycomb after reduction at 1673 K and subsequent water splitting at 1273 K, (a) cross section (b) surface

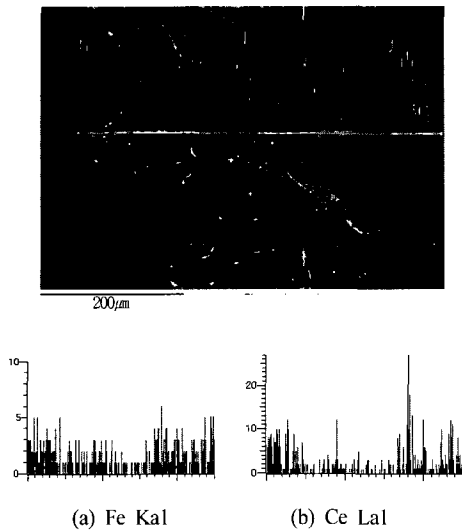


Fig. 9 (a) Fe and (b) Ce distribution across the honeycomb monolith wall after reduction at 1673 K and subsequent water splitting at 1273 K

높았으며 활성물질의 성분인 Fe와 Ce의 산화물이 지지체중의 Mg, Al, Si와 함께 고용체를 형성한 것으로 보인다.

Fig. 8은 하니컴 지지체의 최고사용온도보다 낮은 1673 K에서 환원 및 물분해 반응 후 하니컴 표면을 SEM 분석한 사진이다. 표면이 유리화되어 pore(공극)이 사라진 것을 알 수 있다. 또한 사진으로 부터 지지체 자체와 활성물질 각각의 녹는점보다 낮은 온도에서 환원 반응이 진행되었음에도 불구하고 활성물질과 지지체가 고용체를 형성하면서 유리화된 것을 알 수 있다.

이를 확인하기 위해 EDX분석을 실시하였다 (Fig. 9). 그 결과 하니컴 모노리스의 내부에 Fe 성분과 Ce성분이 분포하고 있는 것으로 보아 활성성분이 지지체 내부로 흡수된 것을 다시 확인 할 수 있었다. 따라서 하니컴 지지체 선택시 활성물질과 지지체간의 화학적 안정성이 우수한 재질을 선택하여야 하며, 하니컴 지지체의 열적안정성 및 열전달 특성 또한 뛰어나야 함을 알 수 있었다. 그리고 반응기 내부의 전체적인 온도 구배를 줄이기 위한 집광반응기 설계 역시 필요함을 알 수 있었다.

5. 결 론

인공태양과 연계한 활성물질이 코팅된 모노리스가 설치된 집광반응기에서 열화학적 물분해 수소 제조 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 이끌어낼 수 있었다.

- 1) Fe_3O_4/CeO_2 (20wt%/80wt%)는 본 실험 조건에서 각각의 Fe와 Ce 산화물들이 모두 열적 환원이 가능하며 물 분해 능력이 있는 것을 알 수 있었다.
- 2) 태양열 집광을 이용한 모노리스형태의 단일 반응기에서 물 분해를 통해 산소와 수소의 분리 생산 가능성을 확인하였다.
- 3) 본 연구에 사용된 모노리스는 내열온도가 낮고 물질 구성상 Al, Si, Mg 성분이 산화물로 존재하여 활성성분이 모노리스 재질 내부로 고온에서 흡수 되는 문제점을 확인 할 수 있었다. 따라서 열전달과 내열성, 안정성이 뛰어난 모노리스 재질에 대한 연구 수행이 필요하다.

후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) T. Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures" Solar Energy, Vol. 19, 1977, pp. 467-478.
- 2) F. Sibieude, M. Ducarroir, A. Tofighi, J. Ambriz, "High temperature experiments with a solar furnace: the decomposition of Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CdO ", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 1, 1982, pp. 79-88.
- 3) M. Lundberg, "Model calculations on some feasible two-step water splitting processes", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 18, No. 5, 1993, pp.

- 369-376.
- 4) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H. Oswald, P. Hug. "Comparative Experimental investigations of the water splitting reaction with iron oxide $Fe_{1-y}O$ and iron manganese oxides($Fe_{1-x}Mn_x$) $_{1-y}O$ ", Solid State Ionics, Vol. 78, 1995, pp. 151-160.
 - 5) T. Tamaura, A. Steinfeld, P. Kuhn, K. Ehrensberger, "Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water -splitting thermochemical cycle", Energy, Vol. 20, No. 4, 1995, pp. 325-330.
 - 6) K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, "Hydrogen from water by reduced cerium oxide", J. of Catalysis, Vol. 79, 1983, pp. 493-496.
 - 7) S. Abanades, G. Flamant, "Thermochemical hydrogen production from a two-step solar driven water-splitting cycle based on cerium oxides", Solar Energy, Vol. 80, No. 12, 2006, pp. 1611-1623.
 - 8) A. Hunt, J. Ayer, P. Hull, F. Miller, J. Noring, D. Worth, "Solar radiant heating of gas-particle mixtures", Berkeley, CA, Lawrence Berkeley Laboratory LBL-22743, University of California, 1986.
 - 9) A. Meier, J. Ganz, A. Steinfeld, "Modeling of a novel high-temperature solar chemical reactor", Chem. Eng. Sci., Vol. 51, No. 11, 1996, pp. 3181-3186.
 - 10) A. Steinfeld, M. Brack, A. Meier, A. Weidenkaff, D. Wuillenmin, "A solar chemical reactor for co-production of zinc and synthesis gas", Energy, Vol. 23, No. 10, 1998, pp. 803-814.
 - 11) M. Roeb, C. Sattler, R. Kluser, N. Monnerie, L. de Oliveira, A. G. Konstandopoulos, C. Agrafiotis, V. T. Zaspalis, L. Nalbandian, A. Steele, "Solar Hydrogen Production by a Two-Step Cycle Based on Mixed Iron Oxides", J. Solar Energy Eng., Vol. 128, No. 2, 2006, pp. 125-133.
 - 12) H. Kaneko, A. Fuse, T. Miura, H. Ishihara, Y. Tamaura, "Two-step water splitting with concentrated solar heat using rotary-type solar furnace", solarPACES2006, proceedings.
 - 13) T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, N. Satou, "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO_2 -supported Co-Ferrite", Solar Energy, Vol. 78, 2005, pp. 623-631.
 - 14) T. Kodama, Y. Nakamuro, T. Mizuno, "A Two-step thermochemical water splitting by iron-oxide on stabilized Zirconia", J. Solar Energy Eng., Vol. 128, 2006, pp. 3-7.
 - 15) Barin I: Thermochemical Data of pure substances, Part I, II, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.
 - 16) A. Tofighi, Contribution à l'étude de la décomposition des oxydes de fer au foyer d'un four solair. Ph. D. dissertation. INP Toulouse, 1982.
 - 17) A. Weidenkaff, P. Nüesch, A. Wokaun, A. Reller, "Mechanistic studies of the water-splitting reaction for producing solar hydrogen", Solid State Ionics, Vol. 101-103, 1997, pp. 915-922.