[논문] 한국태양에너지학회 논문집 Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 34, No. 6, 2014 ISSN 1598-6411 http://dx.doi.org/10.7836/kses.2014.34.6.011

CeO₂/ZrO₂ Foam Device를 이용한 고온 태양열 열화학 싸이클의 수소 생산

Hydrogen Production with High Temperature Solar Heat Thermochemical Cycle using CeO₂/ZrO₂ Foam Device

이진규*·서태범**[†] Lee Jin-Gvu* and Seo Tae-Beom**[†]

(Submit date : 2014. 10. 2., Judgment date : 2014. 10. 6., Publication decide date : 2014. 12. 19.)

Abstract : Two-step water splitting thermochemical cycle with CeO_2 foam device was investigated by using a solar simulator composed of 2.5 kW Xe-Arc lamp and mirror reflector. The hydrogen production of CeO_2 foam device depending on reaction temperature of Thermal-Reduction step and Water-Decomposition step was analyzed, and the hydrogen production of CeO_2 and NiFe₂O₄/ZrO₂ foam devices was compared. As a result, the amount of reduced CeO₂ considerably varies according to the reaction temperature of Thermal-Reduction step. and hydrogen production was not much when the amount of reduced CeO₂ decreased even if the reaction temperature of Water-Decomposition step was high. Therefore, it is very important to keep the reaction temperature of Thermal-Reduction step high in two-step thermochemical cycle with CeO₂.

Key Words : 접시형 태양열 집열 시스템(Dish type solar thermal system), 2단계 물분해(Two-step water splitting),
수소생산(Hydrogen production), 인공 태양 모사장치(Solar simulator), 다공성 폼(Porous foam device)

1. 서 론

현재 사용되는 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 연소 시 발생되는 공해물질로 인해 환경문제를 야기한다.1) 이러 한 맥락에서 차세대의 이상적인 대체에너지로 써 가장 주목을 받는 것이 수소에너지이다. 에 너지 수송체로서의 수소는 신재생에너지의 화 학적 형태로의 수송 및 저장을 가능하게 하는

*** 서태범(교신저자) : 인하대학교 기계공학과	***
E-mail : seotb@inha.ac.kr, Tel : 032-874-7327	
*이진규 : 인하대학교 기계공학과	

*** Seo Tae-Beom(corresponding author) : Department of Mechanical Engineering, Inha University. E-mail : seotb@inha.ac.kr, Tel : 032-874-7327

*Lee Jin-Gyu : Department of Mechanical Engineering, Inha University.

해결책이 될 수 있고 연소 시 극소량의 NOx 를 제외하고는 공해물질이 생성되지 않는 이 점이 있으며, 물을 원료로 하여 제조할 수 있 다는 점에서 향후 화석에너지 고갈에 대한 궁 극적인 대안으로 각광받고 있다.²⁾

수소 제조의 이상적인 방법으로는 물의 직 접 열분해 방법이 있다. 하지만 물의 분해를 위해 2500 K의 고온이 필요하며 H₂/O₂의 재 결합을 방지할 수 있는 효과적인 H₂/O₂ 분리 기술이 요구되기 때문에 실용화가 어려운 측 면이 있다. 따라서 열화학적 물분해 싸이클 을 이용한 수소 생산기술은 H₂/O₂의 효과적 인 분리와 물의 직접 열분해보다 낮은 온도 에서 물의 분해가 가능한 방법이 연구되고 있다.3) 이러한 측면에서 금속산화물의 산화· 환원반응을 이용한 2단계 물분해 열화학 싸 이클은 상대적으로 낮고 기술적으로 태양열 로 획득이 가능한 온도범위에서 수소 생산이 가능하다. 2단계 물분해 열화학 싸이클은 단 계별로 H₂/O₂의 분리가 가능하고 상대적으 로 낮은 온도에서 수행되기 때문에 화학반응 기의 재질에 대한 제약이 완화되는 장점이 있다. 이 싸이클은 Fe₃O₄/FeO 산화-환원 쌍 을 사용하는 Nakamura에 의해 최초로 제안 되었다.4) 금속산화물을 산화·환원쌍으로 하 는 2단계 물분해 열화학싸이클은 일반적으 로 아래와 같다.

 $M_x O_y \to M_x O_{y-\delta} + \delta/2O_2 \tag{1}$

 $M_x O_{y-\delta} + \delta H_2 O \rightarrow M_x O_y + \delta H_2 \tag{2}$

식(1)은 T-R(Thermal Reduction) 단계로 써 금속산화물이 태양열을 열원으로 하여 열 적 환원과정을 거칠 때 산화물로부터 산소가 배출된다. 식(2)는 W-D(Water Decomposition) 단계로 상대적으로 낮은 온도에서 환원된 금 속 산화물이 수증기와 반응하여 금속산화물은 다시 산화되고 그 과정에서 수소가 발생하게 된다. 이렇게 하여 산화된 금속산화물은 다시 T-R 단계를 수행하게 된다.

태양열 2단계 물분해 열화학 싸이클에서 고 반응성을 나타내는 NiFe₂O₄에 대한 연구와 더 불어 NiFe₂O₄에 비해 녹는점이 높고 소결저항 성이 우수하여 중간층의 사용없이 반응지속성 이 뛰어난 CeO₂에 대한 연구가 중점적으로 이 루어지고 있다.

Kodama 등은 "ZrO₂-supported ferrite processes" 라고 불리우는 단사정계 ZrO2를 중간층으로 하는 페라이트 분말을 이용하여 처음으로 2 단계 열화학적 물분해 싸이클을 반복적으로 수행하였다.5) Gokon 등은 인공 태양 모사 장 치를 이용하여 NiFe2O4가 코팅된 세라믹 다 공성 폼에 빛을 직접 조사하여 물분해 성능을 알아보았다.⁶⁾ Martin Roeb 등은 다공성 폼을 대체하여 페라이트가 코팅된 모노리스 허니 컦을 이용하여 산화환원을 순차적으로 1073 K과 1473 K의 온도에서 진행하였다.7) CeO2 에 대한 연구로는 Gokon 등이 powder상태의 CeO2에 대해 온도에 따른 각 단계별 H2/O2 생산량과 반응지속성 등을 알아보기 위해 1300-1550 ℃의 온도조건에서 T-R 단계를, 400-1000 ℃의 온도 조건에서 W-D 단계를 진행하였다.8)

본 연구에서는 인공 태양 모사 장치를 이용 하여 CeO₂에 대한 2단계 물분해 열화학 싸이 클 실험을 수행하였다. CeO₂는 ZrO₂ 다공성 폼에 코팅하여 태양열 흡수율을 높였으며 T-R 단계와 W-D 단계의 반응온도에 따른 수소 생산량을 분석하였다. 또한, CeO₂의 반 응특성은 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량과 비 교하였다.

2. 실험장치

2.1 CeO₂/ZrO₂ 다공성 폼

CeO₂는 열적안정성이 우수한 ZrO₂ 세라믹 다공성 폼 (Drache GmbH, Germany)에 코팅하 였으며 ZrO₂ 세라믹 다공성 폼은 직경 50 mm, 두께 15 mm, 10 ppi로써 19.6 cm²의 면적을 갖는다. CeO₂ 코팅은 먼저 ZrO₂ 세라믹 다공 성 폼을 D.I water에 적신 후, 그 표면에 mesh 를 이용하여 20 wt%의 CeO₂를 균일하게 분 산시켰다. 그 후 분산된 CeO₂에 micropipette을 이용하여 D.I water를 분사하고 heating gun 으로 완전 건조시켰다. ZrO₂ 세라믹 다공성 폼에 원하는 무게를 코팅하기 위해서 위와 같 은 방법을 반복하였다. NiFe₂O₄/m-ZrO₂/ZrO₂ 다공성 폼은 20 wt%의 질량분율로 제조하였 으며 제조 과정은 선행연구와 같다.9)



(a) (b) Fig. 1 Metallic oxide (a)NiFe₂O₄/m-ZrO₂/ZrO₂ foam device (b)CeO₂/ZrO₂ foam device

2.2 인공 태양 모사 장치

인공 태양 모사 장치는 열화학 싸이클의 T-R 단계 및 W-D 단계에서 필요한 고온을 얻기 위한 열원으로 사용되었으며 2.5 kW Xe-Arc lamp와 반사판으로 구성되었고 실제 solar furnace와 동일하게 지면과 수평으로 설 치되었다. 인공 태양 모사 장치의 운용은 금속 산화물이 코팅된 다공성 폼의 중심부에 초점 을 맞춘 뒤 다공성 폼의 직경만큼 focal spot 을 넓혀주어 온도를 측정하면서 T-R, W-D 단계의 온도를 만족할 때까지 전력량을 조절 해 가면서 안정화를 시켰다. 전력량은 다공성 폼에 열충격을 방지하기 위하여 0.1 kW단위 로 10분씩 예열하면서 증가시켰다.



Fig. 2 Solar simulator

2.3 화학반응기

반응기는 원통형의 inconel로 제작하였고 금속산화물이 코팅된 다공성 폼을 장착할 수 있도록 2개의 분리형으로 제작하였다. 반응기 의 전면부는 quartz window(10 mm, 5 t)를 커버로 사용하여 조사되는 빛을 통과시킴과 동시에 반응 및 생성 가스가 반응기 외부로 유 입/유출 되는 것을 방지하고자 하였다. 또한 고 온으로 인한 금속의 열팽창이 quartz window를 파손할 우려가 있기 때문에 quartz window가 삽입된 반응기 전면부는 항온조를 이용하여 10 ℃의 냉각된 물을 전체 반응기간 동안 순 환시켰다.



Fig. 3 Chemical reactor

반응기의 내부 유로는 SUS 튜브를 사용하 였으며 다공성 폼의 온도가 T-R, W-D 단계 의 온도가 충족되는 것을 확인하기 위하여 다 공성 폼 전면부의 중심에 R-type 열전대를 삽 입하여 온도를 측정하였다.

3. 실험방법

그림 4와 5는 2단계 열화학 싸이클의 실험 장치 계략도와 전체적인 실험 과정을 나타낸 것으로써 N₂ gas purging, T-R step, W-D step의 총 3단계로 구성되어 있다.

N₂ gas purging 단계에서는 실험 시작 시 T-R 단계 유로를 통해 순도 99.999 %의 N₂를 30분간 공급하였다. 이 때 사용되는 N₂는 gas 는 반응물 및 생성물의 운반 기체로 사용되는 동시에 Purging 단계에서 유로 내부의 이물질 제거 및 유로 파손 여부를 판단하는 역할을 수행한다.

T-R step은 금속산화물의 환원 반응이 진 행되는 단계로써 1400 ℃ 이상의 온도를 필요 로 한다. 인공 태양 모사 장치를 조절하여 다 공성 폼의 중심부 온도를 1400 ℃로 유지하였 다. T-R 단계에서 다공성 폼 중심부 온도가 1400 ℃로 설정된 시점부터 30분 동안 T-R step을 진행하였다. 또한 MFC를 사용하여 N₂ 가스가 0.3 LPM의 유량으로 생성 가스를 운 반하도록 설정하였다.

W-D step은 환원 반응을 통해 산소가 분리 된 금속산화물에 수증기를 공급하여 수소를 생산하는 과정이다. 금속산화물의 산화 반응 이 진행되는 단계로써 1000 ℃ 이상의 온도를 필요로 하며, 수소의 발생이 중단될 때까지 진 행하였다. 보통 한 싸이클이 진행되는 동안 약 30분의 시간이 소요되었다. 수증기 공급이 필 요한 과정이므로 T-R 단계에서 W-D 단계로 전환되는 시점부터 수증기 공급 장치가 가동 된다. 또한 화학 반응을 거치고 나온 생성 가 스를 냉각장치를 거치도록 하여 수분을 분리 하고, 0.5 ml 용량의 실린지를 사용하여 3분 마다 포집하였다. 포집된 가스는 가스 크로마 토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 성분을 분석하였다.



Fig. 4 Schematic diagram of experimental equipment



Fig. 5 Experiment flowchart of thermochemical cycle

4. 결과 및 고찰

인공 태양 모사 장치를 이용한 CeO₂의 반응 온도에 따른 수소 생산량을 분석하기에 앞서

비교적 많은 연구가 진행되어 수소 생산량 및 싸이클 반복성에서 뛰어난 성능을 나타낸 NiFe₂O₄/ZrO₂와의 비교 실험을 진행하였다. 실험은 총 5 싸이클 동안 진행되었다.

그림 6은 T-R 단계 1400 ℃, W-D 단계 1000 ℃ 조건에서 각 금속산화물에 대해 5 싸 이클 중 첫 번째 싸이클의 수소 생산량을 나 타낸 것이다. T-R 단계는 다공성 폼의 중앙부 분 온도가 1400 ℃에 도달한 뒤 30분 동안 진행 되었고 W-D 단계는 1000 ℃의 온도 조건에서 수증기를 공급한 뒤 각 금속산화물에 대해 수 소가 검출될 때까지 수행하였다. NiFe2O4/ZrO2 와 CeO2의 첫 번째 싸이클의 수소 생산량은 2.21 ml과 1.85 ml로 나타났으며, 평균 수소 생산량은 2.31 ml, 2.09 ml로 CeO2에 비해 NiFe2O4/ZrO2의 수소 생산량이 우수한 것을 알 수 있었다. 하지만 CeO2의 경우 반응시간 이 30분인 것에 반해 NiFe₂O₄/ZrO₂는 60분에 도 달해야 수소의 검출이 완료되는 것을 알 수 있었 다. 이는 태양열을 이용하여 수소를 생산할 경우 반응시간 측면에서 유리한 CeO2가 하루 동안 더 많은 싸이클을 수행할 수 있어 전체적인 수소 생 산량은 증가할 것으로 예측할 수 있다.



Fig. 6 Hydrogen production of NiFe₂O₄/ZrO₂ and CeO₂ (1st cycle)

표 1과 그림 7은 1~5싸이클 동안 CeO₂와 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량과 평균 수소 생 산량을 비교한 것이다. NiFe₂O₄/ZrO₂와 CeO₂ 는 최적 반응온도가 다르지만 실제 접시형 태 양열 시스템에서 이용할 수 있는 온도영역이 1400 ℃인 것을 고려하여 1400 ℃에서의 수소 생산량을 비교하였다. 수소 생산량은 5 싸이 클 동안 비교적 일정하게 나타났으며 전체적 으로 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량이 우수한 것을 알 수 있었다.

Table. 1 Comparison of hydrogen production $(1 \sim 5)$

	Material			
H ₂ production (ml/g-material)	NiFe2O4/ m-ZrO2/ZrO2 foam	CeO2/ZrO2 foam		
1st	2.21	1.85		
2nd	2.17	1.88		
3rd	2.37	2.28		
4th	2.44	2.19		
5th	2.40	2.28		
Ave.	2.31	2.09		



Fig. 7 Comparison of hydrogen production $(1 \sim 5)$

그림 8은 T-R 단계의 반응온도에 따른 수소

생산량을 나타낸 것이다. 반응온도는 1300 ℃, 1400 ℃, 1500 ℃로 설정하였으며 각 T-R 단 계의 반응온도에 대하여 W-D 단계의 반응 온도는 1000 ℃로 고정하였다. 3 싸이클 동안 의 평균 수소 생산량은 반응온도가 1300~ 1500 ℃로 증가할 때 0.31 ml에서 3.14 ml로 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 T-R 단 계의 반응온도가 낮아질수록 수소 생산은 상 대적으로 천천히 진행되어 빠르게 종료되는 것을 알 수 있다. 표 2는 T-R 단계 온도에 따 른 CeO2의 1~3싸이클 동안의 수소 생산량을 나타낸 것이며 싸이클이 진행되는 동안에 수 소 생산량은 비교적 일정하게 나타났다.

Table. 2 Hydrogen production of CeO₂ depending on T-R step temperature (1st cycle)

H_2 production (ml/g-material)	T-R Temperature		
	1300°C	1400℃	1500°C
1st	0.31	1.85	3.08
2nd	0.29	1.88	3.19
3rd	0.33	2.28	3.16
Ave.	0.31	2.01	3.14



Fig. 8 Hydrogen production of CeO_2 depending on T-R step temperature (1st cycle)

그림 9는 T-R 단계의 반응온도를 1400 ℃ 로 고정하고 W-D 단계 반응온도를 1000 ℃, 750 ℃, 500 ℃로 변화시켜가며 CeO₂에 대한 열화학 싸이클을 수행한 것이다. W-D 단계 반응온도에 따른 수소 생산량은 반응 온도가 감소할수록 수소 생산량도 감소하는 경향을 보였다. 하지만 1000 ℃에서 500 ℃로 반응온 도가 감소할 때 수소 생산량은 2.01 ml에서 1.38 ml로 감소하여 비교적 적은 감소폭을 보 였다.



Fig. 9 Hydrogen production of CeO_2 depending on W-D step temperature (1st cycle)

Table. 3 Hydrogen production of CeO_2 depending on W-D step temperature $(1\,{\sim}\,3)$

H ₂ production	W-D Temperature		
(ml/g-material)	1000°C	750℃	500°C
1st	1.85	1.62	1.15
2nd	1.88	1.30	1.33
3rd	2.28	1.44	1.66
Ave.	2.01	1.45	1.38

그림 8과 9를 통하여 T-R 단계의 반응온도 가 전체 수소 생산량에 미치는 영향이 큰 것

을 확인할 수 있었다. 즉 T-R 단계의 반응온 도에 따라서 환원되는 CeO₂의 양이 크게 달라 지는 것을 알 수 있으며 환원되는 CeO₂의 양 이 감소하면 W-D 단계의 반응온도가 높아도 생산되는 수소의 양이 제한적일 수 밖에 없 음을 확인할 수 있다. 반면에 T-R 단계에서 환원되는 CeO₂의 양이 동일하면 W-D 단계의 반응온도는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이를 통해 CeO₂를 이용한 2단계 열 화학 싸이클은 T-R 단계의 반응온도를 확보 하는 것이 매우 중요하며 상대적으로 W-D 단계 반응온도는 NiFe₂O₄ 등의 다른 금속 산 화물에 비해 덜 민감한 것으로 확인되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 인공 태양 모사 장치를 이용 하여 CeO₂에 대한 2단계 물분해 열화학 싸이클 실험을 수행하였다. T-R 단계와 W-D 단계의 반응온도에 따른 수소 생산량을 분석하였으며, CeO₂의 반응특성은 NiFe₂O₄/ ZrO₂의 수소 생산 량과 비교하였다. 연구의 결론은 다음과 같다. (1) CeO₂와 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량 비교 실험은 총 5 싸이클 동안 진행되었으며, 수소 생산량은 싸이클이 진행되는 동안 비교적 일 정하게 나타났고 전체적으로 NiFe₂O₄/ZrO₂ 의 수소 생산량이 우수한 것을 알 수 있었다.

- (2) CeO₂의 경우 W-D 단계 시간이 30분인 것 에 반해 NiFe₂O₄/ZrO₂는 60분에 도달해야 수소의 검출이 완료되는 것을 알 수 있었으 며, 이는 반응시간 측면에서 유리한 CeO₂ 가 하루 동안 더 많은 싸이클을 수행할 수 있어 전체적인 수소 생산량은 증가할 것으 로 예측할 수 있다.
- (3) T-R 단계 반응온도에 따른 열화학 싸이클실험에서 평균 수소 생산량은 반응 온도가

1300 ℃에서 1500 ℃로 증가할 때 0.31 ml 에서 3.14 ml로 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 T-R 단계의 반응온도가 낮아 질수록 수소 생산은 상대적으로 천천히 진 행되어 빠르게 종료되는 것을 알 수 있다.

- (4) W-D 단계 반응온도에 따른 수소 생산량
 은 반응 온도가 감소할수록 수소 생산량
 도 감소하는 경향을 보였다. 하지만 1000
 ℃에서 500 ℃로 반응온도가 감소할 때 수
 소 생산량은 2.01 ml에서 1.38 ml로 감소
 하여 비교적 적은 감소폭을 보였다.
- (5) CeO₂를 이용한 2단계 열화학 싸이클은 T-R 단계의 반응온도를 확보하는 것이 매우 중요하며 상대적으로 W-D 단계 반 응온도는 NiFe₂O₄ 등의 다른 금속 산화물 에 비해 덜 민감한 것으로 확인되었다.

본 연구 결과를 기반으로 향후 싸이클을 증 가시켜 수소 생산량을 증가시킬 목적으로 Dual reactor에 대한 실험을 하고자 한다. 이를 통 해 단일 반응기에서 T-R 단계 후 W-D 단계 를 모두 수행하여 하루 동안 제한된 싸이클을 수행할 수밖에 없는 현재의 시스템에서 탈피 하여 열화학 싸이클의 수를 증가시켜 수소 생 산성을 증가시키고자 한다.

후 기

이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재 원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구 임 (No.2013R1A2A2A01014903).

Reference

 Laherrere, J., Forecate of Oil and Gas Supply to 2050, Petrotech 2003 NewDelhi, 2003.

- Lee, J. Y., Yi, Y. m., Uhm, S. h., Understanding Underlying Processes of Water Electrolysis, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 4, pp. 357~365, 2008.
- Steinfeld, A., Solar Thermochemical Production of Hydrogen - a Review, Solar Energy, Vol. 78, pp. 603~615, 2005.
- Nakamura, T., Hydrogen Production from Water utilizing Solar Heat at High Temperatures, Solar Energy, Vol. 19, pp. 467~475, 1977.
- Kodama, T., Nakamuro, Y., Mizuno, T., A Two-step Thermochemical Water Splitting by Iron-oxide on Stabilized Zirconia, Journal of Solar Energy Ebgineering(ASME), Vol. 128, pp. 3~7 2004.
- Gokon, N., Murayama, H., Nagasaki, A., Kodama, T., Thermochemacal Two-step Water Splitting Cycles by Monoclinic ZrO2-supported NiFe2O4 and Fe3O4 Powders and Ceramic Foam Devices, Solar Energy, Vol. 83, pp. 527~537, 2009.
- Roeb, M., Neises, M., Sack, J., Rietbrock, P., Monnerie, N., Dersch, J., Schmitz, M., Sattler, C., Operational Strategy of a Two-step Thermochemical Process for Solar Hydrogen Production, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 4537~4545, 2009.
- Gokon, N., Sagawa, S., Kodama, T., Comparative Study of Activity of Cerium Oxide at Thermal Reduction Temperatures of 1300 to 1550°C for Solar Thermo-chemical 2-step Water-Splitting cycle, International journal of hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 14402~14414, 2013,
- Shin, Y. W., Kim, T. J., Jung, Y. G., Lee, J. G., Seo, T. B., Hydrogen Production via Thermochemical Cycle using High Temperature Solar Heat, The Korean Solar Energy Society, Vol. 04, pp. 208 ~213, 2010.