NiFe₂O₄/m-ZrO₂와 CeO₂를 이용한 고온 태양열 열화학 사이클의 수소 생산

김철숙*, 조지현**, 김동연***, 서태범****

*인하대학교 대학원 기계공학과(ssuk7652@gmail.com), **인하대학교 대학원 기계공학과(n-ever@nate.com)
인하대학교 대학원 기계공학과(daniel_424@naver.com), *인하대학교 기계공학과(seotb@inha.ac.kr)

Two-step thermochemical cycles for hydrogen production using NiFe₂O₄/m-ZrO₂ and CeO₂ devices

Kim, Chul-sook*, Cho, Ji-hyun**, Kim, Dong-yeon***, Seo, Tae-beom****

*Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University(ssuk7652@gmail.com),
**Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University(n-ever@nate.com),
***Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School, Inha University(daniel_424@naver.com),
****Dept. of Mechanical Engineering, Inha University(seotb@inha.ac.kr),

Abstract

Two-step thermochemical cycle using ferrite-oxide(Fe₂O₄) device was investigated. The H₂O(g) was converted into H₂ in the first experiment which was performed using a dish type solar thermal system. However the experiment was lasted only for 2 cycles because the metal oxide device was sintered and broken down. Another problem was that the reaction was taken place mainly on a side of the metal oxide device. The m-ZrO₂, which was widely known as a material preventing sintering, was applied on the metal oxide device. The ferrite loading rate and the thickness of the metal oxide device were increased from 10.67wt% to 20wt% and from 10mm to 15mm, respectively. The chemical reactor having two inlets was designed in order to supply the reactants uniformly to the metal oxide device. The second-experiment was lasted for 5 cycles, which was for 6 hours. The total amount of the H₂ production was 861.30ml. And cerium oxide(CeO₂) device was used for increasing H₂ production rate. CeO₂ device had low thermal resistance, however, more H₂ production rate than Fe₂O₄ device.

Keywords : Thermochemical cycle(열화학 사이클), Dish type solar thermal system(접시형 태양열 집열 시스템), Two-step water splitting(2단계 물분해), Hydrogen production(수소생산), CeO₂(산화세륨), NiFe₂O₄(페라이트 산화물)

1. 서 론

지난 세기의 비약적인 산업발전으로 인한 석유와 천연가스의 대량 사용으로 막대한 이산화탄소방출에 따른 지구온난화와 기후변화 문제, 석유와 천연가스의 수급차질과 고가의 문제가 가시화 되었으며, 해결책으로 수소경제에 대한 논의가 대두되었다.¹⁾ 수소를 연료로 사용할 경우에 연소 시 극소량의 NO_x를 제외하고는 공해물질이 생성되지 않는 이점이 있으며, 물을 원료로 하여 제조할 수 있다는 점에서 향후 화석에너지 고갈에 대한 궁극적인 대안으로 각광받고 있다.²⁾

수소를 제조하기 위한 가장 이상적인 방법은 물분해 방법으로, 고전적으로는 전기분해 방법이 실용화되어 왔으나 최근에는 폐열이나 태양열을 이용한 직접 열분해 및 열화학적 방법이 연구단계에 있다. 특히 태양 에너지를 이용한 고온 태양열의 화학적 연료로의 전환은 태양에너지 자체에 비해 이동성과 저장성 면에서 큰 이점을 지닌다.³⁾ 직접 열분해의 경우 고온을 필요로 하기 때문에 실용화가 어려운 실정이며, 상대적으로 낮은 온도에서 물분해를 통한 수소 제조 방법인 다단계 열화학 사이클에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.⁴⁾

Fig.1에서 페라이트산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클의 흐름도를 나타내었다.

Fig. 1. Schematic of two-step thermochemical cycle

선행되는 과정은 식 (a)와 같은 T-R(Thermal Reduction)단계이다. 페라이트산화물은 고도의 흡열반응으로 1bar, 2200℃ 이상에서 환원반응이 일어나며, 세륨산화물은 1300℃ 이상에서 환원반응이 일어나며 높은 온도일수록 그 반응성이 증가한다.

식 (b)의 W-D(Water Decomposition)단계를 통해 2단계 발열반응이 일어난다. T-R단계에서 생성된 반응물이 700℃ 아래에서 증기와 함께 산화반응을 일으키며 수소를 생산한다. 본 연구에서는 반응의 매체가 되는 금속산화물 device로 Fe_3O_4 에 니켈계 양이온을 결합한 $NiFe_2O_4$ 를 사용하였다. $NiFe_2O_4$ 는 산화, 환원 특성이 우수하며 열화학 사이클 반응 중 결정구조의 변화 없이 매우 안정하게 수소를 생산할 수 있고, 구조적인 안정성과 재현성에 있어 우수한 재료로 평가된다.⁵⁾ 또한 환원 온도가 세륨산화물과 비슷한 온도까지 떨어지게 되어 같은 조건에서 각각의 device를 이용한 실험을 수행할 수 있다.

Kodama et al.은 직경 10mm 페라이트 device를 2단계 반응을 위한 반응기와 인공광원을 사용하여 사이클 반복 실험을 수행하였다.³⁾ Patrice et al.은 철산화물 시편을 Furnace를 이용하여 온도 조건에 따른 수소 생산량에 대한 관계를 도출하였다.⁶⁾

본 연구에서는 device의 m-ZrO₂ 코팅, 두께 증가, 페라이트 함량 증가 및 반응기 입구 개선을 통하여 얻어진 수소생산량과 페라이트

트 전환율을 선행연구에서 실시된 실험에서 얻은 수소생산량 및 페라이트 전환율과 비교, 분석하였다.

2. 실험장치

본 연구에서는 NiFe₂O₄ 및 CeO₂ device를 사용한 화학 반응을 접시형 태양열 집열 시스템의 집열부에 설치하여 2단계 열화학 사이클 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 주요 실험 장치의 세부 사항은 다음과 같다.

2.1 NiFe₂O₄ device & CeO₂ device

실험에 사용된 device는 반응 온도를 낮추기 위해 페라이트 산화물에 Ni 양이온을 결합시킨 NiFe₂O₄를 사용하였다. device는 Fig.2와 같이 원통형 모양으로 직경 80mm, 두께 10mm이며 페라이트 로딩 비율이 10.67wt%이다. 그러나 NiFe₂O₄ 만으로는 사이클 반복 실험 수행 중 응고 및 소결이 발생하고, 2회의 사이클 반복 실험 후 파손되었다.⁷⁾ 이러한 이유로 본 연구에 사용된 device는 지지체에 소결 및 응고에 대한 저항성이 좋은 m-ZrO₂ 입자를 코팅한 후 NiFe₂O₄ 분말로 2차 코팅하였다. 지지체는 페라이트보다 녹는점이 높아 열안정성이 우수한 MPSZ(MgO-Partially Stabilized Zirconia)를 사용하여 큰 비표면적을 얻고, 효과적으로 태양에너지 흡수율을 높였다.⁷⁾ 또한 device의 파손을 방지하기 위해 선행연구에 사용한 device보다 5mm 두껍게 제작하였고, device의 반응성과 수소생산량에 직접적인 영향을 미치는 페라이트 로딩 비율을 20wt%로 증가시켰다. 본 연구에 사용된 device는 Fig.3에서와 같이 원통형이며, 상세 물성치는 Table.1과 같다.

또한 실험에 사용된 CeO₂ device의 물성치는 Table.2와 같다. 열적내구성을 결정짓는 m-ZrO₂ 성분은 첨가되지 않았으며, 코팅된 CeO₂의 양은 비교적 많다는 것을 알 수 있다.

Fig .2. NiFe₂O₄/m-ZrO₂ foam device

Table. 1. Specification of NiFe₂O₄/m-ZrO₂/MPSZ device

Diameter	80 mm
Thickness	15 mm
Weight	124 g
Cell number	7 cpi
NiFe ₂ O ₄ loading amount on the foam device	8.8 g
m-ZrO ₂ loading amount on the foam device	32.8 g
NiFe ₂ O ₄ loading of the foam device	7.1 wt%

Fig. 3. CeO₂/MPSZ foam device

Table. 2. Specification of CeO₂/MPSZ device

Diameter	80 mm
Thickness	20 mm
Weight	135.6 g
Cell number	7 cpi
CeO ₂ loading amount on the foam device	29.6 g
CeO ₂ loading of the foam device	21.8 wt%

2.2 태양열 집열 시스템

T-R 단계 및 W-D 단계에 필요한 온도 (T-R 단계 : 1400~1600℃, W-D 단계 : 1100~1200℃)를 얻기 위해 Fig.5의 INHA-DISH1을 이용하였다. 이 접시형 태양열 집열 장치의 용량은 5kW_{th}이며, 95% 이상의 반사율의 반사판으로 구성되어 있다. 일사량에 따라 반사판의 노출정도를 조정하여 각 단계에 필요한 온도를 얻었다.

Fig. 4. Dish-type solar thermal system (INHA-DISH1)

2.3 화학 반응기

Fig.6(a)는 NiFe₂O₄ device가 장착된 반응기 형상이다. 1개의 입구와 1개의 출구로 이루어져 있으며, 입구가 device의 측면에 위치하고 있어 반응물이 device에 고르게 공급되지 못하고 device의 일부분에서만 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 개선하기 위해 본 연구에서는 Fig.6(b)에서와 같이 입구를 2개로 증가시켜 device에 수증기가 고르게 공급되어 반응할 수 있도록 설계하였다. 2개의 입구 및 1개의 출구는 SUS관으로 제작하였으며, 각 입구는 device의 양 측면에, 출구는 device의 하단 중앙부에 위치시켰다. 태양열 집열부에 직접 노출되는 부분은 SUS-310으로, 상대적으로 온도가 낮은 몸체 부분은 SUS-304로 제작하였다. 반응기의 내부재는 1650℃까지 물리적, 화학적 변형이

일어나지 않는 산화알루미늄(Al₂O₃)을 사용하였다. device는 집열부에 위치하며, Al₂O₃와 반응하는 것을 방지하기 위해 접촉부에 Al₂O₃보다 녹는점이 높은 지르코니아로 코팅하였다. device의 위쪽으로 3cm되는 지점에 투과율이 좋은 석영유리(125mm, 2t)를 사용하였다.

Fig.7과 같이 device의 전면 중앙부 및 중앙에서 3cm 떨어진 부분은 집열 된 복사에너지에 의해 고온이 형성되므로 R-type 열전대를, 상대적으로 온도가 낮은 후면부는 K-type 열전대를 사용하여 측정하였다.

(a)

(b)

Fig. 5. Schematic of the reactor

Fig. 6. The front of reactor

3. 실험 방법

실험 장치는 Fig.8과 같이 구성하였다. 사이클 수행에 앞서 유로 내부의 이물질 및 반응하지 않은 증기를 제거하기 위해 질소가스를 이용한 퍼징(purging)을 수행하였다.

T-R 단계에서는 질소가스(순도: 99.999%)가 유량계를 통해 반응기에 도달하여 device의 환원 반응을 일으킨다. 지속시간은 1500℃를 기준으로 20분으로 설정하였고, 일사량의 변화 및 기상조건의 영향에 따른 온도의 변동에 따라 지속시간을 제어하였다. 지속시간 제어는 예비 실험을 통하여 얻은 경험적인 결과를 토대로 하였다.

T-R 단계가 종료되고 W-D 단계에 진입하면서, 질소가스가 수증기 발생기를 거쳐 수증기와 함께 반응기를 통과하며 산화반응을 일으킨다. 실험 온도는 1100~1200℃를 유지하였고, W-D 단계의 지속 시간은 생성가스 중 수소함량이 0이 될 때까지 진행하였다.

Fig. 7. Schematic of experimental system

생성 가스는 냉각장치를 거치도록 하여 수분을 분리하고, 3분마다 0.5ml 실린지를 이용하여 포집하였다. 포집된 가스는 가스 크로마토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 성분을 분석하였다.

실험은 2010년 3월 18일 오전 11시 27분에 시작하여 17시 21분까지 진행하였으며, 각 사이클의 단계별 수행시간은 Table.3에 나타내었다.

Table.3. Duration time of every cycles

수행시간	T-R step	W-D step
1 st Cycle	11:27~11:57(30min)	12:04~12:43(39min)
2 nd Cycle	12:46~13:06(20min)	13:08~14:02(54min)
3 rd Cycle	14:03~14:23(20min)	14:29~15:11(42min)
4 th Cycle	15:18~15:38(20min)	15:41~16:26(45min)
5 th Cycle	16:39~17:00(21min)	17:00~17:21(21min)

4. 결과 및 고찰

Fig.9는 선행연구에 사용된 device의 반응 후 사진이다.⁷⁾ 일부분에서만 반응이 발생한 것을 관찰할 수 있다. 그리고 2회의 사이클이 진행되는 동안 device의 많은 부분이 소결되었다.

Fig.10은 5회의 사이클 종료 후 device의 전, 후면부이다. 양 면 모두 반응이 부분적으로 발생하였지만 선행연구보다 고르게 반응하였다. 2개의 입구에서 반응물이 고르게 공급되었음을 확인할 수 있다. 전면부의 경우 중앙부에서 반응한 흔적을 관찰할 수 있었지만, 가장자리는 실험 전 device의 색을 그대로 띤 채 반응하지 않았다. 집열된 복사에너지가 device 전체에 고르게 입사되지 않고, 중앙에 집중된 분포를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 후면부의 경우 출구가 위치한 중앙부만 조금 반응한 흔적을 보이고, 나머지 부분은 반응하지 않은 것을 관찰할 수 있다. 본 연구에 사용된 device에서도 선행연구에서와 같이 소결이 발생하였지만 사이클 반복 횟수는 2회에서 5회로 크게 증가하였다. m-ZrO₂의 영향으로 소결이 크게 억제되어 사이클 횟수를 증가시킬 수 있었다.

Fig.8. Broken device used previous experiment

Fig.9. The device after experiment(front-left, back-right)

Fig.11(a)-(e)는 각 사이클이 진행되는 동안의 일사량 및 device 중앙부의 온도를 나타낸다. 전체적으로 T-R 단계에서는 $1400 \sim 1600^{\circ}\text{C}$, W-D 단계에서는 $1100 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다. 첫 번째에서 세 번째 사이클까지는 900W/m^2 으로 안정적인 일사량을 유지했지만, 15시 18분부터 시작한 네 번째 사이클부터 일사량이 감소 추세를 보이며 다섯 번째 사이클의 종료 시점에는 600W/m^2 까지 감소하였다. 16시 39분부터 17시 21분까지 수행된 다섯 번째 사이클의 경우 구름의 영향으로 인한 태양추적장치의 오류로 인해 안정적이지 못한 온도 분포를 보였다.

또한 실험 초기 반사판의 노출정도를 조절하는 과정에서, 첫 번째 사이클 T-R 단계 초기에 1600°C 이상의 온도조건이 5분 이상 유지되었다.

Fig.10(a). 1st Cycle

Fig.10(b). 2nd Cycle

Fig.10(c). 3rd Cycle

Fig.10(d). 4th Cycle

Fig.10(e). 5th Cycle

Fig.12에는 W-D 단계 수행시간에 따른 device의 중량당 수소생산량 추세를 나타내었다. W-D 단계에서는 수소생산이 거의 멈출 때까지 진행하였다. 각 사이클에서 W-D 단계 시작 5~10분 후 수소생산량이 최대값에 도달했으며, 이후로는 수소생산량이 감소하는 경향을 보였다.

또한, 식 (3)을 이용하여 도출한 페라이트 전환율 및 수소생산량을 Table.4에 나타내었다.

$$\text{Ferrite conversion rate}(\%) =$$

$$\frac{\text{Mole of hydrogen produced}}{\text{Mole of NiFe}_2\text{O}_4} \quad (\text{eq.3})$$

Fig.11. Hydrogen production rate graph (NiFe₂O₄)

Table .4. Hydrogen production and Ferrite conversion rate (NiFe₂O₄/m-ZrO₂)

Cycle number	Hydrogen production (ml)	Ferrite conversion rate (%)
1 st	267	29.9
2 nd	307	36.0
3 rd	167	18.7
4 th	80.2	8.99
5 th	40.1	4.49

생성가스 포집시점에 따른 수소생산량의 최대값은 대부분 첫번째 사이클에서 나타났지만 W-D 단계가 진행되는 동안의 수소생산량은 두번째 사이클에서 307ml로 최대값을 보였다. 첫번째 사이클 수행 시 T-R 단계에

서 1600℃ 이상의 고온에 노출되었고 30분 이상 지속한 시점에서 수소생산량은 최대값을 나타내었으나 수소생산량이 일정치 않았다. 두번째와 세번째 사이클 반복 시와 같이 T-R 단계에서 온도분포가 안정적이고, 지속시간이 20분 내외일 때 가장 많은 수소생산과 일정한 수소생산 추세를 보였다. 다섯번째 사이클의 경우 일사량 및 온도 환경 요인의 불안정함으로 안정된 온도조건을 얻을 수 없었고, 이에 따른 수소생산량 또한 첫번째에서 네번째 사이클까지의 수소생산량 추세와는 다르게 나타났다.

Fig.13은 CeO₂의 시간당 수소생산량을 나타낸다. CeO₂ foam device는 실제 환경에서 내구성의 한계로 인한 균열 및 소결현상으로 2회의 사이클을 넘기지 못했다. 원인으로서는 m-ZrO₂가 첨가되지 않고 순수하게 CeO₂만을 코팅했기 때문으로 파악된다. 많은 사이클의 실험은 수행하지 못했으나 시간당 생산되는 수소의 양은 월등히 많았다. 반면 전환율은 현저히 낮은 결과를 얻었다.

Fig.12. Hydrogen production rate graph (CeO₂)

Table.5. Hydrogen production and Ceria conversion rate (CeO₂)

Cycle number	Hydrogen production (ml)	Ceria conversion rate (%)
1 st	193.3	4.2
2 nd	212.4	4.6

5. 결 론

본 연구에서는 5kW_{th}용량의 접시형 태양열 집열 시스템에서 집광한 실제 광원을 사용하여 변수가 많은 실제 자연환경에서 2단계 열화학 사이클 실험을 수행하였다. 결론은 다음과 같다.

- (1) 사이클은 총 5회 반복되었고, T-R 단계에서는 1400~1600℃, W-D 단계에서는 1100~1200℃를 유지하여 실험하였다.
- (2) 반응기 입구를 2개로 증가시켜 반응물을 device에 공급함으로써 열화학 반응이 device의 일부분에 편중되지 않고 고르게 반응하였다.
- (3) m-ZrO₂의 영향으로 소결이 다소 억제되어 사이클의 반복 횟수가 2회에서 5회로 증가되었다.
- (4) 각 사이클에서 W-D 단계 시작 5~10분 후 수소생산량이 최대값에 도달했으며, 5회의 사이클이 진행되는 동안 총 861.30ml의 수소를 생산했다.
- (5) device의 환원 반응이 일어나는 T-R 단계에서의 온도 안정화와 Ferrite loading 비율이 W-D 단계에서 수소생산량과 밀접한 관계가 있다.
- (6) device의 내구성과 관련하여 m-ZrO₂ 성분 효과가 확인되었고, 세륨산화물 device의 수소생산 성능개선 가능성을 발견하였다.

본 연구 결과를 기반으로 향후 T-R 단계에서의 온도 안정화 및 최적시간을 연구하여 사이클의 반복횟수를 늘리고자 한다. 또한 device의 중앙부에 집중되어 일어나는 반응을 전면에서 일어날 수 있도록 반응기의 개선이 필요할 것으로 판단되며, 소결을 방지하기 위한 연구도 지속되어야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 수행되었음(과제번호 : 2008NSO08P010000)

참 고 문 헌

1. Laherrere, J., 2003, Forecast of oil and gas supply to 2050, Petrotech, NewDelhi, 1.
2. Jaeyoung Lee, Youngmi Yi and Sunghyun Uhm, 2008, Understanding Underlying Processes of Water Electrolysis, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol.19, No.4, pp.357~365.
3. Kodama, T., High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, Progress in Energy Combustion Science, Vol.29, No.6, 567~597, 2003.
4. Sung, K.D., Lee, J.S. and Park, S.C., 1995, Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis, Proceedings of the KOSEE, pp.82~87.
5. S.B.Han., T.B.Kang., O.S.Joo. and K.D. Jung., 2003, Thermal Behavior of NiFe₂O₄ for Hydrogen Generation, Proceedings of the KOSEE, pp.51~55
6. Patrice Charvin, Stephane Abanades, Gilles Flamant and Florent Lemort, 2007, Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, Energy, Vol.32, pp.1124~1133.
7. Nobuyuki Gokon, Hiroko Marayama, Ayumi Nagasaki and Tatsuya Kodama, 2009, Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO₂-supported NiFe₂O₄ and Fe₃O₄ powders and ceramic foam devices, SolarEnergy, Vol.83, pp.527~537.