

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “열화학적 물분해 수소제조 기술개발에 관한 연구”과제의 보고서로 제출합니다.

2009 . 5 . 30 .

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구원

주관연구책임자 : 박 주 식

연 구 원 : 배 기 광
" : 심 규 성
" : 최 상 일
" : 김 창 희
" : 강 경 수
" : 조 원 철
" : 김 병 권
" : 백 남 춘
" : 이 동 원
" : 윤 응 상
" : 강 용 혁
" : 김 진 수
" : 이 상 남

보고서 초록

과제관리번호	M103KW010008 -07K2301-00810	해당단계 연구기간	2006.05.01 - 2009. 3.31	단계 구분	(2단계) / (총3단계)
연구사업명	중 사업명	21C 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	고효율수소에너지제조·저장·이용기술개발사업			
연구과제명	세부(단위)과제명	열화학적 물 분해 수소 제조 기술 개발			
연구책임자	박주식	해당단계 참여연구원수	총 : 91 명 내부 : 45 명 외부 : 51 명	해당단계 연구비	정부: 1,695,000 천원 기업: 천원 계: 1,695,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 : KAIST, 국민대, 충남대, 홍익대 연구책임자 : 김상돈, 김철성, 김영호, 황진하				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	194
<p>본 연구는 태양열을 이용한 열화학적 물분해 수소제조에서 금속산화물의 최적 조성 및 바인더 적용 열적안정성 확보를 통해 과치환 Ni-ferrite/ZrO₂ 를 이용해 1200 °C 환원시 5 cc/g의 수소 발생을 확인하였다. 100여개의 태양 열화학사이클의 DB작성 및 자체 기준에 따른 선별, 효율을 평가 실시하였으며 알카리금속, 전이금속, 희토류, 기타금속에 대한 redox 반응의 열역학적 분석을 통한 저온, 양론 반응이 가능한 신규 고효율 열화학사이클 개발하였다. KIER 4 cycle의 열적환원은 1600 °C 이하에서 가능하며 물분해시 200 cc/g (200 L/kg·h급)이상의 수소 발생을 실험적으로 확인하였다. KIER 4 cycle은 기존 Zn/ZnO, Fe₃O₄/FeO, CeO₂/Ce₂O₃, SnO₂/SnO, CdO/Cd 사이클에 비해 공정효율 및 실현가능성 측면에서 매우 유리하다. 열화학적 화석연료 개질 기술 개발은 200 L/kg·h급의 열화학적 화석연료 개질을 유동층반응기를 이용하여 실증 완료하였으며, 매체 개발에 있어서 CuFe₂O₄시스템 개발을 통해 카본침적억제 및 CO 선택도 향상을 하였으며 지지체 도입을 통해 메탄 전환율 80%이상, H₂/CO ≈ 2.0, CO선택도: 80%을 달성하였다. 촉매 개념의 촉매-ferrite/support의 매체 기능 향상을 통한 반복 사용성 및 수소저장체로서의 성능 향상을 하였으며 세라믹 멤브레인을 이용한 1단계 화석연료개질 및 물분해 기술 가능성 확인하였다. 하니컴 및 폼(SIC)을 이용한 Ni-ferrite의 50 cycle 안정성을 확인하였고 인공태양을 이용한 물분해 수소제조 실증 연구에서 300 kW급 인공태양을 이용하여 화석연료 개질, 물 분해 수소제조 실증을 하였으며 200 L/kg 수소 발생 확인하였다. 또한 7 kW급 소형 인공태양 및 집광 반응시스템 개발을 통해 1600 °C 반응기 온도를 달성하였으며 모노리스형 반응시스템 연구를 통해 30 cc/g(코팅매체) 수소 발생을 확인하였다.</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한글	열화학적 물분해, 태양, 수소, KIER 4 열화학사이클, 페라이트			
	영어	Thermochemical water splitting, solar, hydrogen, KIER 4 thermochemical cycle, ferrite			

요 약 문

I. 제 목

열화학적 물 분해 수소제조 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

- 본 연구는 현재까지 제안된 수백개 열화학사이클 중 태양열을 이용하는 경우에 대하여 선별하고 평가하여 이들 중 가능성 있는 열화학 공정을 실험적으로 실현가능성을 제시하고자 하였다. 또한 주기율표상의 금속에 대하여 열역학 분석을 통하여 기존 열화학사이클에 비해 보다 효율적이며 실현가능성이 높은 신규 열화학공정을 개발하고 이를 실증하여 원천기술을 획득하고자 하였다.
- 본 연구는 기존의 페라이트를 이용하는 2단계 열화학적 물분해 공정에서 매체 조성을 최적화하고 지지체 사용을 통한 열안성 확보와 세라믹 하니컴에 코팅하여 50 사이클 동안 안정성을 시험하고자 하였다.
- 본 연구를 통하여 태양 열화학사이클을 실질적인 실현을 위한 태양 반응시스템을 구축하고 이를 이용하여 물분해 수소제조를 실증하고자 하였다.
- 화석연료의 개질을 열화학적으로 하여 태양에너지를 화학에너지로 변환하는 연구를 진행하고자 하였고 이를 위한 매체로 카본 침적을 억제하고 CO선택도를 높인 매체를 개발하고 지지체를 이용하여 그 성능을 개선하고자 하였다. 또한 이러한 금속산화물을 이용하여 수소 저장 매체로써의 응용가능성을 확인하고자 하였고, 순환유동층 반응시스템에서 연속적인 합성가스와 물분해를 통한 수소제조가 가능함을 실증하고자 하였다. 또한 단일 반응기내에서 화석연료의 개질과 순수수소제조가 가능한 분리막 시스템에 대하여 그 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 연구개발의 필요성

- 에너지 소비 증가와 지구온난화
 - 세계에너지 소비량은 개도국의 경제 성장에 따라 2001년 102억 TOE에서 2020년 147억 TOE로 44% 이상 증가할 전망이며 이러한 에너지 소비 급증은 기후변화의

가속화를 초래하고 교토의정서 등 국제적인 환경 규제는 더욱 강화될 전망이다.

○ 화석연료의 고갈

- 화석연료의 가체매장량을 석유 41년, 천연가스 67년, 석탄 192년 등으로 추산하고 있으나, 원유생산량이 조만간 정점(Peak Oil)에 도달할 것이라는 우려에 따라 석유가격 불안정 심화 전망

○ 수소 에너지

- 수소시장 규모는 산업용만으로도 세계시장 240억\$, 국내 300억원 수준 (시중 유통량 기준)이나, 교토의정서 (1997.11)에서 채택된 선진국들의 온실가스 감축의무의 이행에 따른 수소 연료전지 자동차 및 연료전지의 보급과 함께 에너지용으로 사용한다면 천문학적 수치에 이를 것이다.
- 그린라운드의 본격적인 가동과 이산화탄소 규제 등 환경관련규제 강화에 대비한 수소에너지 체제로의 진입이 예상되면서, 무공해 및 저공해 차량 의무 판매비율의 상승에 따른 수소 경제체제로의 진입이 가속화 될 것으로 예상(수송용 2012년 42% 예상)된다.
- 수소경제의 도래는 새로운 에너지의 패러다임이며 이를 통해 인류는 지속가능한 영속적인 에너지를 획득할 수 있을 것이고 인류 공영의 새로운 사회구조와 문화를 창조할 수 있을 것이다.

○ 자연에너지 이용 열화학적 물 분해 수소생산 기술

- 자연에너지 이용 열화학적 물 분해 수소생산 기술은 개념 정립단계로서 중장기적 계획을 갖고 추진되어야 할 분야로 실용화를 위해서는 기술적, 경제적으로 해결되어야 할 많은 과제를 가지고 있다.
- 자연에너지 이용 열화학적 물 분해 수소생산 기술은 화석연료에 의존하지 않는 기술로서 지구온난화 가스 방출에 의한 탄소세 부과에 대응할 수 있으며, 화석연료에 의존하고 있는 에너지 산업구조를 지닌 우리나라로서 에너지 해외 의존성을 감소시킬 수 있으며 화석연료의 고갈에 따른 에너지 시장의 변화에 대응하는 에너지 안보를 확보한다는 측면에서 경제적으로 매우 큰 의미를 지닌다.

○ 열화학적 물분해 수소생산의 경제성

- 태양열 전기생산의 경우 에너지효율 18%이며 이를 다시 전기분해를 통해 수소를 얻는 경우 10.8%(전기분해효율 60%)가 된다.
- PV의 경우 광효율이 약 10%이며 생산된 전기를 이용해 수소를 생산하는 경우 전체 효율일 약 6%가 된다.
- 금속산화물 열화학 사이클의 경우 집열 효율이 약 50-60%, 열화학공정의 효율이 약 40%로 전체 시스템 효율은 20%이상이다.

○ 태양에너지를 이용한 화석연료의 고급화

- 태양에너지를 저장 가능한 다른 형태의 에너지로 전환(Solar Fuel)하려는 연구가 많이 있어 왔으며 이중 금속산화물의 산화·환원쌍을 이용하여 기존의 저급 화석연료를 고급의 에너지원으로 전환하는 연구가 또한 유럽, 미국, 일본을 중심으로 있어왔다. 그 중 금속산화물을 메탄으로 환원하여 메탄올로 합성하여 저장하는

연구와 환원된 금속은 다시 물과 접촉하여 수소를 제조하는 연구가 있었다. 이러한 열화학공정에서 유동층반응기는 매체의 순환과 온도 구배에 있어서 장점이 있어 많이 이의 연구대상이 되어왔다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 태양열을 이용한 열화학적 물분해 수소제조에서 금속산화물의 최적 조성 및 바인더 적용 열적안정성 확보를 통해 중저온에서 최대 수소발생 및 열안정성 확보 연구
- 100여개의 태양 열화학사이클의 DB 작성, 기준에 따른 선별, 효율을 평가 실시하고 알카리금속, 전이금속, 희토류, 기타금속에 대한 redox 반응의 열역학적 분석을 통한 신규 고효율 열화학사이클 개발
- 기존 유망 열화학사이클 평가 및 실험실적 실증
- 열화학적 화석연료 개질 기술 개발은 200 L/kg·h급의 열화학적 화석연료 개질을 유동층반응기를 이용하여 실증, 매체 개발에 있어서 카본침적억제 및 CO 선택도 향상, 지지체 도입을 통해 메탄 전환율 및 성능 향상
- 촉매 개념의 촉매-ferrite/support의 매체 기능 향상을 통한 반복 사용성 및 수소저장체로서의 성능 향상
- 세라믹 멤브레인을 이용한 1단계 화석연료개질 및 물분해 기술 가능성 확인
- 태양 집열 반응기 연구 및 하니컴 적용 연구
- 인공태양을 이용한 물분해 수소제조 실증 연구

IV. 연구개발결과

연구내용	연구개발내용
<input type="checkbox"/> 5L/kg·hr급 수소 발생 금속산화물 개발 및 50cycle 안정성 시험 연구	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최적 조성의 Ni-ferrite 도출 및 binder를 통한 열안정성 확보 <ul style="list-style-type: none"> - Ni의 과치환을 통한 Ni-ferrite의 환원, 물분해 수소생산 성능 향상 (5 cc/g 수소발생, 1200℃ 환원) - ZrO₂, YSZ, CeO₂를 바인더로 활용한 성능 비교 연구 - Ni-ferrite/ZrO₂를 이용한 50 cycle 안정성 확보
<input type="checkbox"/> 200 l -H ₂ /kg·metal-oxide·hr 수소발생량을 갖는 화석연료 개질 수소생산용 금속산화물 개발(산화/환원 50사이클 이상)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 200 L/kg·h급의 열화학적 화석연료 개질을 유동층반응기를 이용하여 실증 완료 ○ CuFe₂O₄ 시스템의 메탄 전환율 향상 및 CO 선택도 향상, 과산화방지를 위한 support 도입: 메탄 전환율 80%이상, H₂/CO ≈ 2.0, CO선택도: 80% ○ ferrite/support의 매체 기능 향상을 통한 반복 사용성 및 수소저장체로서의 성능 향상

<p>□ 인공태양(solar simulator)을 이용한 열화학에 의한 수소생산 실증, 인공태양용 열화학 반응시스템 연구</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 모노리스 하니컴, 세라믹 폼을 이용 태양 반응시스템 연구 ○ 포물선 및 CPC형의 집광 시스템을 이용한 태양 반응시스템 연구 ○ 하니컴 및 폼(SIC)을 이용한 Ni-ferrite의 열적환원 및 물분해 50 cycle 안정성 시험 ○ 화석연료 및 수소 동시제조 세라믹 멤브레인 장치의 장기 운전 안정성 확보를 위한 신개념 운영 공정 개발 ○ 300 kW급 인공태양을 이용하여 화석연료 개질, 물 분해 수소제조 실증을 하였으며 200 L/kg 수소 발생 확인
<p>□ 고효율 태양 열화학 공정 선별, 효율 분석, 신규 고효율 열화학사이클 개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 100여개의 태양열화학사이클의 선별 및 자체 기준에 따른 선별, 효율을 평가 실시 ○ 알카리금속, 전이금속, 희토류, 기타금속에 대한 redox 반응의 열역학적 분석을 통한 저온, 양론 반응이 가능한 신규 열화학사이클 개발 (KIER 4 cycle) ○ KIER 4 cycle의 열적환원은 1500 °C이하에서 가능하며 물분해시 200 cc/g이상의 수소 발생을 실험적으로 확인

V. 연구개발결과의 활용계획

- 본 연구개발과정에서 개발된 KIER 4 열화학사이클은 공정효율이 열회수 없이 30%이상으로 고가의 PV 패널 대신 비교적 저가의 heliostat를 이용하므로 공정 건설비가 적게 들고 따라서 수소가격에서 경쟁력 확보가 가능하므로 추가 연구시 기존 신재생에너지에 대비에 일사량이 풍부한 지역에서 월등한 경쟁력을 확보할 수 있는 원천기술임.
- 모노리스형 하니컴 반응시스템 및 KIER 4사이클의 반응기 설계/해석, 코팅기술, 냉각기술, 열회수 기술 등의 보완하여 10 kW 규모의 태양 집광열을 이용하여 실증하고 100-500 kW급의 파일럿 설계/실증 후 1 MW급 이상의 상용 수소 제조 공정 실용화 가능 예상.
- 열화학적 화석연료 개질 연구는 향후 CO₂를 원천 분리하면서 화석연료로부터 수소를 제조할 수 있는 기술로의 응용이 가능하며 따라서 대량 매체 생산기술 및 매체 성능 향상, 유동층 반응 시스템 최적화를 통해 합성석유 생산 및 CO₂ 원천분리 수소제조 공정으로 상용화가 가능하다.
- 산화철의 산화-환원을 이용한 화학적 수소 저장 연구 결과를 활용한 실용화 연구가 수반될 경우 연료 전지에 사용할 수 있는 안전하고 간편한 고 순도의 수소 공급원으로서 큰 잠재력을 가진다고 할 수 있다.
- 분리막을 이용한 화석연료개질 및 물분해 기술은 향후 화석연료로부터 CO₂를 원천 분리하면서 연료전지에 집적 이용 가능한 순수 수소제조가 가능한 기술로 매우 큰 잠재력을 지닌다.

SUMMARY

I. Title

Hydrogen production by thermochemical water-splitting

II. Objectives and Necessity of Research and Development

1. Objectives

- Hundreds of thermochemical cycles have been proposed to split water. The feasibility of these processes must be assessed, screened and evaluated. Experimental feasibility test also needed. Also, thermodynamic feasibility evaluation for the metal in the periodic table will be conducted and mostly feasible brand new thermochemical will be discovered and demonstrated.
- provide stable metal oxide/ceramic monolith assemblies capable of performing at least 50 water-splitting cycles.
- construct solar concentrator system and demonstrate hydrogen production by water splitting using solar simulator.
- develop media for solar thermochemical methane reforming which can be characterized with low carbon deposition and high CO selectivity. improve its reactivity, selectivity and thermal stability using support. demonstrate the simultaneous syngas production and hydrogen production by splitting water using 2-bed fluidized reactor system from methane. confirm the possibility of 1-step syngas production and pure hydrogen gas production in one reactor using ceramic membrane.

2. Necessity of Research

Interest in hydrogen as a clean fuel has increased in these days because of the shortage of fossil fuel, global warming, energy security. As hydrogen burns only to produce water and can be used in fuel cells. it can be a great opportunity to be the replacement for carbon-based fuels.

Hydrogen is an energy carrier which is the most important feature. hydrogen can

be transported from one place to other place then stored and used whenever we need. but most of hydrogen is produced today by the steam reforming of hydrocarbons. In the future, it is desired that hydrogen be produced from a clean, renewable chemical source with a clean, sustainable energy source like solar radiation.

Hydrogen production from water is the most important long-term goals in solar fuel production. Hundreds of thermochemical cycles have been proposed to split water. The feasibility of these processes can be assessed through thermodynamic analysis and experimentation. There is a need to evaluate these cycles in order to identify the most feasible and economical for further investigation. The need of a brand new thermochemical cycle, which can drive low temperature and high thermal efficiency, is increasing now. Another promising method for solar-heated two-step water-splitting thermochemical processes operating at temperatures below 1500°C has been developed. It includes a support structure capable of achieving high temperatures when heated by concentrated solar radiation, combined with a redox system, especially ferrite system, capable of water dissociation and at the same time suitable for regeneration at high temperatures. Necessity for calorific upgrade of fossile fuel by conversion solar energy to chemical energy increase. Thermochemical methane reforming using metal oxides is one of the feasible technologies. Carbon deposition inhibition and CO selectivity during syngas production step are the needed media characteristics. To realize thermochemical reforming of methane, fluidized bed system and membrane system will be potentially attractive.

III. Research Contents and Scope

Research contents and scopes in this study are summarized as follows.

- Optimum ferrite composition and support for thermal stability, maximum hydrogen production in 2-step solar thermochemical cycle using ferrite
- Data-Base establishment for the feasible 100 thermochemical cycles. The feasibility of these processes was performed, screened and evaluated. Experimental feasibility test was conducted. Also, thermodynamic feasibility evaluation for the metal in the periodic table was conducted and mostly feasible brand new thermochemical was discovered and demonstrated.
- Development of a stable metal oxide/ceramic monolith assemblies capable of performing at least 50 water-splitting cycles.
- Construction of solar concentrator system and demonstration of hydrogen production(200 L/kg · h) by water splitting using solar simulator.

- Development of media for solar thermochemical methane reforming which can be characterized with low carbon deposition and high CO selectivity. improvement was achieved in its reactivity, selectivity and thermal stability using support. demonstration was done on the simultaneous syngas production and hydrogen production by splitting water using 2-bed fluidized reactor system from methane in 200 L/h scale. Address for the possibility of 1-step syngas production and pure hydrogen gas production in one reactor using ceramic membrane was done.

IV. Results

Objectives	Results
<input type="checkbox"/> 5L/kg · hr equivalent hydrogen production using metal oxide and 50 cycle test	<ul style="list-style-type: none"> ○ Optimum Ni-ferrite composition and support for thermal stability, maximum hydrogen production in 2-step solar thermochemical cycle using ferrite. <ul style="list-style-type: none"> - optimum over-substituted Ni-ferrite composition and ZrO₂ support for 5 cc/g hydrogen production when reduced at 1200°C - 50th cyclic test on Ni-ferrite/ZrO₂ on SiC monolith
<input type="checkbox"/> Metal oxide development for thermochemical methane reforming and demonstration of hydrogen production using this technology (200 ℓ -H ₂ /kg · metal-oxide · hr)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Thermochemical methane reforming demonstration in a fluidized bed reactor system (200 ℓ -H₂/kg · metal-oxide · hr). ○ Improvement of carbon deposition inhibition, CO selectivity and reactivity using CuFe₂O₄,ZrO₂ and CeO₂ (methane conversion 80%>, H₂/CO ≈ 2.0, CO selectivity: 80%>). ○ Ceramic membrane development for 1-step syngas production and pure hydrogen production from methane.
<input type="checkbox"/> Demonstration of hydrogen production by splitting water using solar simulator, reactor system development	<ul style="list-style-type: none"> ○ Solar reactor system equipped with monolith honeycomb and foam made of SiC. ○ Solar reactor system for 7 kw solar simulator equipped with a parabolic reflector and a CPC. ○ 200 L/h hydrogen production demonstration using 300 kW solar simulator.
<input type="checkbox"/> Screening and evaluation of thermochemical cycles and brand new high efficiency thermochemical cycle development	<ul style="list-style-type: none"> ○ DB establishment on the feasible thermochemical cycles. ○ Screening and evaluation and experimental test for the selected thermochemical cycles. ○ Brand new high efficiency thermochemical cycle development and demonstration (Over 200 cc/g hydrogen production from water was demonstrated by KIER 4 cycle).

V. Recommendation for Application

- KIER 4 thermochemical cycle is potentially attractive and feasible process for hydrogen production from water. The process drive around 1500°C and very high conversion efficiency. The cycle is superior in working temperature and thermal efficiency to other thermochemical cycle like ZnO/Zn, Fe₃O₄/FeO, SnO₂/SnO etc. If more research conducted for realization of the cycle, we can get very cost effective hydrogen production technology.
- Commercialization of KIER 4 cycle and Ni over-substituted ferrite cycle could be achieved, if we conduct consecutive research on 10 kW small scale pilot, 100-500 kW pilot and 1 MW semi-commercial scale.
- Media and reactor system for thermochemical reforming could be applied to the inherent CO₂ capture and hydrogen production technology development.

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	21
제 1 절 연구개발의 목적	21
제 2 절 연구개발의 필요성	22
제 3 절 연구개발의 범위	29
제 2 장 국내외 기술개발 현황	31
제 1 절 국외 기술개발 현황	31
제 2 절 국내기술개발 동향	34
제 3 절 국내 기술개발 수준	35
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과	36
제 1 절 열화학 수소제조 기술 특허동향 분석	36
제 2 절 열화학 Data Base 구축 및 평가	66
제 3 절 세리아계 2단계 열화학사이클	80
제 4 절 인공태양을 이용한 열화학적 물분해 수소제조 연구	98
제 5 절 페라이트계의 산화 환원특성 향상 연구	112
제 6 절 태양열화학에 의한 화석연료 개질 수소생산용 매체 개발 연구	131
제 7 절 유망한 열화학사이클 연구 및 신규 고효율 열화학사이클 개발	160
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	185
제 1 절 목표달성도	185
제 2 절 관련분야 기여도	186
제 5 장 연구개발 결과의 활용계획	187
제 1 절 연구개발결과의 응용 및 사업화	187
제 2 절 추가연구의 필요성	188
제 6 장 참고문헌	189

List of Tables

Table 1.2.1 Hydrogen target cost of DOE	26
Table 1.2.2 Hydrogen equipment market in USA	28
Table 3.1.1 Representative thermochemical cycles	43
Table 3.1.2 Technology identification codes and key words	44
Table 3.2.1 Important thermochemical cycles database	66
Table 3.2.2 Thermochemical cycle scoring table	74
Table 3.2.3 Thermochemical cycle ranking table	74
Tabel 3.3.1 Classification of the phases in the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ binary system	82
Table 3.5.1 Total evolution amount of product during thermal reduction and water splitting reaction	117
Table 3.5.2 Total evolution amount of product during 3 cycles : $\text{Ni}_{15}\text{F-SG}$ sample	125
Table 3.6.1 The theoretical weight changes (%) of the possible stoichiometric decomposition reactions of Fe_3O_4 and CuFe_2O_4	140
Table 3.6.2 The produced gas evolution amounts and selectivity in syngas production step and water splitting step using CuFe_2O_4	148
Table 3.6.3 The produced gas evolution amounts and selectivity in syngas production step and water splitting step using $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$	156
Table 3.6.4 The produced gas evolution amounts and selectivity in syngas production step and water splitting step using $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	156
Table 3.7.1 Redox reaction Gibb's energy changes of the potential candidate materials	160
Table 3.7.2 The degree of reduction calculated at 1600 °C, 1bar and N_2 atmosphere	161
Table 3.7.3 Commercial Zinc reagents for the experiments	165
Table 3.7.4 The conversions of the samples from Zinc to ZnO in TGA experiment	169
Table 3.7.5 Reaction Gibbs free energy changes of GeO_2 , SnO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , CeO_2 and CdO decomposition	172

List of Figures

Fig. 2.1.1 Massive high temperature H ₂ production global R&D roadmap	31
Fig. 3.1.1 Patent issue numbers past 3 decades	45
Fig. 3.1.2 Patent issue numbers according to the technology identification codes	46
Fig. 3.1.3 Patent occupation percentage according to the nations	47
Fig. 3.1.4 Patent issue number according to organizations	48
Fig. 3.1.5 Patent issue number of sulfur family thermochemical cycles according to patent issue years	51
Fig. 3.1.6 Patent issue percentage of sulfur family thermochemical cycles according to nations	52
Fig. 3.1.7 Patent issue number of sulfur family thermochemical cycles according to organizations	53
Fig. 3.1.8 Patent issue number of chlorine family thermochemical cycles according to patent issue years	54
Fig. 3.1.9 Patent issue percentage of chlorine family thermochemical cycles according to nations	55
Fig. 3.1.10 Patent issue number of chlorine family thermochemical cycles according to organizations	56
Fig. 3.1.11 Patent issue number of metal oxide family thermochemical cycles according to patent issue years	57
Fig. 3.1.12 Patent issue percentage of metal oxide family thermochemical cycles according to nations	58
Fig. 3.1.13 Patent issue number of metal oxide family thermochemical cycles according to organizations	59
Fig. 3.1.14 Patented technologies development status	62
Fig. 3.2.1 Ideal solar energy conversion efficiency at 5000 sun	76
Fig. 3.2.2 Metal oxide 2-step thermochemical cycle process diagram	77
Fig. 3.2.3 Hybrid Sulfur cycle process diagram	78
Fig. 3.2.4 Thermal efficiency changes of the thermochemical cycles with heat recovery	79
Fig. 3.3.1 Standard reaction Gibbs free energy changes of CeO ₂ decomposition and hydrolysis reaction of CeOy according to temperature change	80

Fig. 3.3.2 Equilibrium composition of CeO ₂ at 1 bar	81
Fig. 3.3.3 Experimental set-up for hydrogen reduction and water splitting using thermogravimetric reactor	83
Fig. 3.3.4 Thermal reduction and water splitting experimental setup	84
Fig. 3.3.5 XRD patterns of the prepared samples	85
Fig. 3.3.6 XRD patterns of the samples after water splitting reaction on TGA	85
Fig. 3.3.7 Raman spectra of the prepared samples	86
Fig. 3.3.8 Raman spectra of the samples after water splitting reaction on TGA	87
Fig. 3.3.9 Weight changes of (1)Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ , (2)Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ , (3)Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂ , (4)Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ , (5)CeO ₂ during 2.5 vol.% hydrogen gas reduction with temperature and time in thermogravimetric reactor	88
Fig. 3.3.10 Weight change rate of (1)Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ , (2)Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ , (3)Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂ , (4)Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ , (5)CeO ₂ during 2.5 vol.% hydrogen gas reduction with temperature and time in thermogravimetric reactor	89
Fig. 3.3.11 Hydrogen production amounts of CeO _{2-δ} reduced at 1600°C for 30min with time and temperature (intermittent injection)	90
Fig. 3.3.12 XRD patterns of thermally reduced CeO ₂ at 1600°C for 30min	91
Fig. 3.3.13 Hydrogen production amounts of CeO _{2-δ} reduced at 1600°C for 30min with time and temperature (intermittent injection and reactor isolation)	92
Fig. 3.3.14 Hydrogen production amounts of CeO ₂ (80mol%)- ZrO ₂ (20mol%) reduced at 1600°C for 30min with time and temperature	93
Fig. 3.3.15 SEM images of (a) CeO ₂ and (b) Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂ after thermal reduction at 1400 °C and subsequent water splitting at 1000 °C	95
Fig. 3.3.16 Oxygen evolution behavior of CeO ₂ -lanthanide during thermal reduction	96
Fig. 3.3.17 Hydrogen gas production amounts of the reduced CeO ₂ -lanthanide with time during hydrolysis reaction	97
Fig. 3.3.18 Hydrogen gas production amounts of the reduced CeO ₂ and CeO ₂ -lanthanide with time during hydrolysis reaction	97
Fig. 3.4.1 Conceptual drawing of solar simulator and reactor	99
Fig. 3.4.2 7kW solar simulator and reactive material washcoated monolith	100
Fig. 3.4.3 Top view of honeycomb monolith, coated with Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ , installed in the solar reactor	100
Fig. 3.4.4 Hydrogen and oxygen evolution results of the solar reactor, which is installed with a monolith coated with Fe ₃ O ₄ (20 wt%)/CeO ₂ (80 wt%),	

using 7 kW solar simulator with temperature and time	102
Fig. 3.4.5 SEM image of the Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ washcoated honeycomb as prepared, (a) cross section (b) surface	103
Fig. 3.4.6 Picture of the Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ washcoated honeycomb after reaction on the solar reactor	103
Fig. 3.4.7 SEM image of the Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ washcoated honeycomb after reduction at 1673 K and subsequent water splitting at 1273 K, (a) cross section (b) surface	104
Fig. 3.4.8 (a) Fe and (b) Ce distribution across the honeycomb monolith wall after reduction at 1673 K and subsequent water splitting at 1273 K	105
Fig. 3.4.10 Photograph of SiC honeycomb(200 CPSI)	107
Fig. 3.4.11 Hydrogen production amounts of (a) Fe ₃ O ₄ (20wt%)/CeO ₂ /SiC honeycomb, (b) SiC foam, which was reduce at 1400°C and water splitting at 1000°C, (c) Fe ₃ O ₄ (20wt%)/CeO ₂ /SiC honeycomb, (d) SiC foam, which was reduce at 1400°C and water splitting at 900°C	107
Fig. 3.4.12 (a) SiC honeycomb, (b) Fe ₃ O ₄ (20wt%)/CeO ₂ washcoated honeycomb, (c) and (d) Fe ₃ O ₄ (20wt%)/CeO ₂ washcoated honeycomb after water splitting reaction at 1000°C	108
Fig. 3.4.13 Solar reactor system with parabolic solar concentrator and SiC foam coated with active materials	109
Fig. 3.4.14 CeO ₂ coated SiC foam(left), schematic diagram of CeO ₂ /SiC foam in parabolic solar reactor system(right)	109
Fig. 3.4.15 Photograph of solar reactor experiment on CeO ₂ coated SiC foam(left), hydrogen production amounts of CeO ₂ /SiC foam in parabolic solar reactor system(right)	110
Fig. 3.4.16 Solar reactor system with CPC	110
Fig. 3.4.17 Hydrogen production demonstration by splitting water using 300 kW solar simulator	112
Fig. 3.5.1 Schematic diagram of experimental apparatus	116
Fig. 3.5.2 The amounts of hydrogen gas production during water splitting reaction; a) Ni ferrite, b) Co ferrite and c) Mn ferrite	118
Fig. 3.5.3 The XRD patterns of the prepared samples; a) Ni-ferrite, b) Co-ferrite and c) Mn-ferrite	120
Fig. 3.5.4 The XRD patterns of samples after reaction; a) Ni-ferrite, b) Co-ferrite	

and c) Mn-ferrite	121
Fig. 3.5.5 XRD patterns of Ni ₁₅ F with temperature increase in vacuum condition ..	122
Fig. 3.5.6 The amounts of hydrogen gas production during water splitting reaction of Ni ₁₅ F-SG and Ni ₁₅ F	124
Fig. 3.5.7 Hydrogen production amounts of Ni ₁₀ F reduced at 760 mmHg and 150 mmHg, respectively	126
Fig. 3.5.8 Hydrogen production amounts of Ni ₁₅ F as a form of monolith prepared by PVA method	128
Fig. 3.5.9 SEM images ; a) SiSiC honey comb, b) Ni ₁₅ F coated honey comb and c) SiO ₂ of needle type	129
Fig. 3.5.10 Hydrogen production amounts and durability of Ni ₁₅ F of monolith type prepared by ZrO ₂ coating	130
Fig. 3.6.1 Schematic of the experimental set-up for (a)methane reduction I TGA and (b) the two-step thermochemical methane reforming in a fixed bed reactor ...	135
Fig. 3.6.2 XRD patterns of (1) as-received Fe ₃ O ₄ , as-reduced Fe ₃ O ₄ at (2) 600°C, (3) 700°C, (4) 800°C, and (5) 900°C (● : Fe ₃ O ₄ JCPDS 89-3854, ■ : FeO JCPDS 89-2468, ▼ : Fe JCPDS 87-0721, ◆ : Fe ₃ C JCPDS 85-1317, ○ : graphite JCPDS 41-1487)	136
Fig. 3.6.3 XRD patterns of (1) as-prepared CuFe ₂ O ₄ , as-reduced CuFe ₂ O ₄ at (2) 600°C, (3) 700°C, (4) 800°C, and (5) 900°C (● : Fe ₃ O ₄ JCPDS 89-3854, ■ : FeO JCPDS 89-2468, ▼ : Fe JCPDS 87-0721, ▲ : Cu JCPDS 89-2838, ↓ : CuO JCPDS 89-5899)	138
Fig. 3.6.4 The weight changes of CuFe ₂ O ₄ and Fe ₃ O ₄ at 600°C in methane atmosphere	140
Fig. 3.6.5 The weight changes of CuFe ₂ O ₄ and Fe ₃ O ₄ at 700°C in methane atmosphere	141
Fig. 3.6.6 The weight changes of CuFe ₂ O ₄ and Fe ₃ O ₄ at 800°C in methane atmosphere	142
Fig. 3.6.7 The weight change of Fe ₃ O ₄ in TGA at 800°C in methane atmosphere, continued for 24 h	143
Fig. 3.6.8 The weight changes of CuFe ₂ O ₄ and Fe ₃ O ₄ at 900°C	144
Fig. 3.6.9 XRD pattern of the Fe ₃ O ₄ which was fully reduced at 900°C, followed by 77 wt% weight increase (▼ : Fe JCPDS 87-0721, ◆ : Fe ₃ C JCPDS 85-1317)	145

Fig. 3.6.10	The time variations of the evolved gas product amounts and the unreacted methane gas during syngas production step of (a) CuFe_2O_4 and (b) Fe_3O_4	147
Fig. 3.6.11	TEM photographs of (a) CuFe_2O_4 and (b) Fe_3O_4 after the reaction	148
Fig. 3.6.12	Schematic of the experimental set-up for (a) methane reduction in TGA and (b) the two-step thermochemical methane reforming in a fixed bed reactor	151
Fig. 3.6.13	Weight changes of (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, (b) CeO_2 and (c) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ in non-isothermal methane reduction condition	152
Fig. 3.6.14	SEM images of (a) the prepared $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ and (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$	153
Fig. 3.6.15	The time variations of the evolved gas product amounts and the unreacted methane gas during syngas production step of (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ and (c) Fe_3O_4	155
Fig. 3.6.16	SEM photographs of (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ and (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ after 5th cyclic reactions	157
Fig. 3.6.17	XRD patterns of (a) the prepared, after 1st reduction and after 5th hydrolysis reaction of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ and (b) the prepared, after 1st reduction and after 5th hydrolysis reaction of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	158
Fig. 3.6.18	XRD patterns of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ after 6th syngas production step	159
Fig. 3.7.1	(a) Hydrogen production rates and (b) hydrogen production amounts of Fe_3O_4 , which was reduce at 1600°C , at each run during water decomposition at 1000°C	162
Fig. 3.7.2	(a) Hydrogen production rates and (b) hydrogen production amounts of CeO_2 , which was reduce at 1600°C , at each run during water decomposition at 1000°C	162
Fig. 3.7.3	A schematic diagram of experimental apparatus	165
Fig. 3.7.4	SEM images of nano sample	166
Fig. 3.7.5	Hydrolysis of zinc samples with various particle sizes in the TGA at 350°C and 400°C temperature (above : 350°C , below : 400°C)	167
Fig. 3.7.6	SEM images of the surface of the Zinc samples as received and after TGA experiment	168
Fig. 3.7.7	XRD results after the hydrolysis of zinc samples(above : 350°C , below : 400°C)	170
Fig. 3.7.8	Schematic diagram of the KIER 4 thermochemical cycle	173

Fig. 3.7.9 Equilibrium composition of 1 kmol GeO_2 at 1 bar, 1500 °C as a function of the amount of N_2	174
Fig. 3.7.10 The influence of total pressure on GeO_2 decomposition at 1500 °C when the N_2 to GeO_2 ratio was set to 5	175
Fig. 3.7.11 Equilibrium composition for the hydrolysis of 1 kmol GeO at 1 bar (1 kmol H_2O) as a function of temperature	176
Fig. 3.7.12 (a) Experiment schematic diagram of the thermal decomposition of GeO_2 and (b) hydrolysis reaction for the condensed-filtered particles from GeO_2 decomposition	177
Fig. 3.7.13 Weight change in GeO_2 and oxygen gas evolution in a TGA-MASS experiment as a function of temperature	179
Fig. 3.7.14 XRD peak of the condensed-filtered particles from GeO_2 decomposition ..	180
Fig. 3.7.15 Equilibrium composition for the disproportion of 1 kmol GeO at 1 bar as a function of temperature	181
Fig. 3.7.16 SEM image of the condensed-filtered particles from GeO_2 decomposition ...	182
Fig. 3.7.17 Hydrolysis reaction on the condensed-filtered particles at 150 - -700 °C ...	183

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

태양 열화학에 의한 수소의 제조는 자연에너지를 사용하여 CO₂, NO_x 등의 온실가스, 대기오염물질의 배출 없이 수소를 생산할 수 있는 기술로 다른 자연에너지 이용 물분해 수소제조 공정에 비해 이론적 효율이 가장 높다.

따라서 이에 대한 연구가 현재 전 세계적으로 진행되고 있으나 아직 연구 성과가 높지 않아 본 기술에 대한 기술개발 영역이 많이 남아 있다.

또한 태양에너지를 인류가 사용하기 위해 저장 가능한 형태의 에너지로 전환이 필요하며 이에 가장 적합한 청정에너지로 수소가 꼽히고 있다. 그리고 기존의 화석연료의 고급화도 역시 태양에너지를 저장하는 또 다른 방법이며 금속산화물을 사용한 메탄의 개질은 생성물의 조성상 액체연료로 전환이 쉽게 될 수 있는 장점이 있다.

금속산화물을 이용한 열화학적 물분해 공정에서 핵심은 기술은 매체와 반응시스템, 집광기술로 본 연구의 목적은 기존에 제시된 많은 열화학사이클에 대한 DB를 작성하고 평가하여 가능성이 있는 열화학사이클에 대한 이론적/실험적 평가를 실시하고, redox특성을 지닌 주기율표상의 금속산화물에 대한 열역학 분석을 통하여 신규 고효율 열화학사이클을 개발하고 이를 실험실적으로 증명하고자 하였다. 또한 페라이트계 열화학사이클에서 매체의 다양한 제조방법 적용 및 환원/산화 특성 평가와 X-선 회절, 피스바우어의 분석을 이용해 우수산 매체를 선별하고 결합제를 사용하여 반복 사용성, 안정성을 개선하여 태양 열화학적 물분리 기술을 구현하고자 하였다. 또한 반응시스템으로는 모노리스형태의 반응시스템, 고정층 반응기 그리고, 유동층 반응기의 적용을 검토하며 인공태양을 이용한 집광시스템과 연계가능성의 연구를 통해 금속산화물을 이용한 태양 열화학 물분리 시스템의 실증 기초자료로 삼는데 있다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 과학기술, 사회경제적 중요성

가. 기술적 측면

○ 수소는 화석연료와는 달리 지구환경오염물질(CO₂, NO_x, SO_x)을 배출하지 않으며 연소시 물이 생성되며, 저장가능하며 필요시 연료전지를 활용하여 고효율로 전기로 전환 될 수 있는 energy carrier이다.

○ 지금까지 연구된 대부분의 수소제조 기술 연구는 석유화학 산업으로부터, 특히 천연가스의 주성분인 메탄으로부터 수소를 얻어내는 데에 초점이 맞춰져 왔다. 수소의 대량 생산은 촉매 상에서 메탄의 수증기 개질 반응으로 이루어졌으나, 최적화된 조건에서 메탄의 비 촉매 부분 산화 반응으로 생산 시 소요 비용이나 에너지 효율을 높이는 연구도 고려되었다. 현재 전 세계 수소 생산의 81%가 수증기개질방법에 의해 이루어지고 있다¹⁾.

○ 연간 세계 에너지 소비는 1.2×10^{14} kWh 이며 이는 연간 지구상에 떨어지는 태양에너지가 2300 kWh/m² 인 지역에서 에너지 전환효율 20%로 수소에너지를 생산시 500 km X 500 km의 면적이며 인류 전체가 이용 가능한 에너지의 생산이 가능하다(Ref.: F. Krieth, J. Krieger, Principles of Solar Engineering, McGraw Hill, 1978).

○ 1960년대초에 “Energy Depot”이라는 프로젝트가 진행되었다. 이 프로젝트는 지구상에 존재하는 공기, 물로부터 연료를 생산하는 목적으로 진행 되었으며 연료 후보로는 수소, 암모니아, hydrazine이 포함되어 있었다. 열원으로는 고온의 이동식 원자로를 개념적으로 사용하는 것을 가정하였다. 비교 공정으로 물의 수전해를 기준으로 삼았으며 열효율을 24%로 가정하였다²⁾. 이후 열화학 사이클에 의한 물 분해 연구가 본격적으로 진행되었다. 특히 1969년 Ispra에서 International Round Table on Direct Production of Hydrogen with Nuclear Heat이 열리면서 여러 열화학 사이클에 의한 수소생산에 대한 이론적 고찰이 시작되었다.

○ 상압에서 물이 분해되기 위한 Gibbs free energy는 약 4300K에서 Zero가 된다. 이는 실질적으로 도달하기 어려운 온도이며 재질, 급냉, 수소의 분리 등 여러 가지 문제점을 안고 있다. 따라서 물의 분리를 낮은 온도의 몇 가지 반응을 거쳐 실현하려는 연구가 진행되었고 이탈리아 Ispra 연구소(EC 유럽공동체 부설)의 Ispra Mark I사이클이 실험적으로 1000℃이하에서 물 분해의 가능성을 보여준 이후로 미국, 서독 및 일본을 중심으로 열화학 사이클 연구가 지속되어 200가지 이상의 열화학 사이클이 제안되어져 있다.

○ 열화학 사이클의 열원으로는 주 검토 대상이 원자력과 태양 집광열이 사용될 수 있다. 지구에 도달하는 태양 복사에너지의 극히 일부분만으로도 인류가 사용하는 에너지를 모두 충당하고도

남는다. 또한 집광된 태양열은 고온으로 열화학 사이클을 이용한 물 분리를 가능하게 할 수 있는 에너지원으로 각광 받고 있다.

○ 물의 직접분해가능성에 대한 이론적 접근이 1977년 Nakamura에 의해 제안되었으나 당시의 분리와 집광기술의 문제로 실현가능성이 없어 보였다. 하지만 태양 복사광에 대한 집광 기술이 발전하면서 손쉽게 1000℃ 이상의 온도를 얻어낼 수 있게 되었으며 이러한 고온의 에너지를 화학 에너지로 저장하려는 노력이 진행되어 왔다. 이들 노력 중에 물을 분해하여 수소를 얻어내는 열화학 사이클의 적용은 매우 고무적인 것이었다.

○ Kogan³⁾이 직접 물분해의 가능성을 제시하였으며 WIS/Israel에서의 실험 결과 2500K에서 ceramic membrane에서 수소를 분리하였다. 그러나 여전히 반응기 재질문제와 수소의 분리는 여전히 커다란 걸림돌이 되고 있다.

○ 우리나라의 년 평균 수평면 전 일사량은 3100kcal/m²이며 청명일의 경우 직달 일사량은 4440kcal/m²으로서 열화학적 물 분해 연구를 추진해온 일본과 큰 차이가 없다. 또한 한국에너지기술연구원에서 집광비가 600SUN인 태양열 집광 집열기의 개발이 완료된 상태이며 집광비 1000SUN을 위한 연구가 수행중인바 태양열 집광에 의하여 열화학적 물 분해 수소제조에 필요한 1000℃ 내외의 열원의 확보는 무난할 것으로 판단된다.

○ 금속산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클은 1977년 Nakamura⁴⁾에 의해 Fe₃O₄/FeO 산화·환원쌍(redox pair)을 이용한 2단계 열화학 사이클이 발표된 이후 열역학적 검토가 Steinfeld et al.에 의해 이루어 졌으며 Tofighi, Sibieude et al.⁵⁾는 Solar furnace를 이용하여 실험을 하였다. 그러나 Fe₃O₄/FeO 산화·환원쌍(redox pair)을 이용한 2단계 열화학 사이클은 적용 온도가 2500K로 고온이고 FeO가 용융, 기화되어 이를 급냉 시켜야 하는 난점이 있다. 이후 철산화물에 비해 비교적 환원이 잘되는 Mn₃O₄/MnO, Co₃O₄/CoO, Nb₂O₅/NbO₂에 대한 물분해 가능성에 대한 열역학적 계산을 Lundberg⁶⁾가 하였으나 철산화물에 비해 수소발생이 매우 적었으며 Nb₂O₅/NbO₂의 경우 환원온도가 air중에서 3,600K이상이었다. 이후 환원이 쉽게 되나 물분리가 잘 되지 않는 MnO, CoO를 철산화물과 혼합하여 활용하려는 접근이 이루어졌다⁷⁾⁸⁾. M_xFe_{3-x}O₄(M=2가 혹은 3가 금속이온)로 대표되는 금속함유 페라이트(metal-bearing ferrite)에 대한 연구는 금속산화물의 환원온도를 1,700K이하로 낮추면서 물을 분리하여 수소를 생산할 수 있는 가능성을 보여주었다. 또한 이러한 Excess-Cation ferrite의 반복 사용의 가능성에서 열적 안정성을 가지는 ZrO₂를 support로 하여 열적 안정성과 반응성을 향상시키려는 노력이 이루어지고 있다⁹⁾.

○ 스위스의 PSI를 중심으로 ZnO/Zn 시스템에 대한 연구가 진행되었다. 아연산화물의 환원시 ΔG=0이 되는 온도는 2,350K로 고온이다. 따라서 이러한 고온에서 Zn는 기상으로 존재하고 이를 산소와 분리·급냉하여야 재산화를 방지할 수 있다. Palumbo et al.¹⁰⁾는 에너지 효율 50%이상

획득 가능성을 제시하였으나 Zn의 회수 문제와 물분해시 Zn가 액상으로 물과 충분히 반응하기 어려운 문제 등을 안고 있다. 이러한 기술적 난점에도 불구하고 다른 자연에너지를 이용하여 수소를 생산하는 다른 공정에 비교하여 이론적 효율이 높고 실현가능성이 높아 전 세계적으로 지속적인 연구가 진행되었으며 에너지 위기와 유가 상승, 환경 문제가 커짐에 따라 열화학 물분리 수소생산 관련 연구에 많은 재원과 인력을 투자하고 있다.

○ 현재까지 다단계 열화학적 물분해 수소제조 공정은, 약 370여개의 공정이 제안되어 있다(IS, 2-step포함). 하지만, 제안된 공정은 대부분 열역학적 분석에 의해, 이론적으로 제안되었다. 각 연구기관별로 이론적 효율을 분석하고 평가하여, 고효율의 가능성 있는 공정들을 선별하여 연구를 진행 중에 있다. 또한 선별된 공정들의 실제적용에 있어, 효율의 최대화를 위한 핵심요소기술 개발도 병행되고 있다.

○ 태양에너지를 저장 가능한 다른 형태의 에너지로 전환(Solar Fuel)하려는 연구가 많이 있어 왔으며 이중 금속산화물의 산화·환원쌍을 이용하여 기존의 저급 화석연료를 고급의 에너지원으로 전환하는 연구가 또한 유럽, 미국, 일본을 중심으로 있어왔다. 그 중 금속산화물을 메탄으로 환원하여 메탄올로 합성하여 저장하는 연구와 환원된 금속은 다시 물과 접촉하여 수소를 제조하는 연구가 있었다. 이러한 열화학공정에서 유동층반응기는 매체의 순환과 온도 구배에 있어서 장점이 있어 많이 이의 연구대상이 되어왔다.

○ 지금까지 태양열을 heat source로 유동층 반응 시스템에 적용한 사례를 살펴보면, 1970년대 후반부터 주로 태양열 에너지의 화학적 연료로의 변환공정에 관한 연구가 대부분을 차지하는데 이는 크게 Decarbonation 공정을 이용한 변환, biomass의 steam gasification, ZnO-reduction and CH₄-reforming 공정, coal gasification을 이용한 고열량 syn gas로의 전환공정으로 나누어 볼 수 있다.

○ 또한 근래에 메탄을 이용한 Chemical-Looping Reforming에 대한 연구도 많이 진행되고 있으며 이의 열원으로 태양에너지를 사용할 수 있다.

○ 열화학 순수 물분리에 사용되는 금속산화물 매체는 이러한 메탄의 고급화에 적용가능하며 또한 유동층 반응기에서 적용성에 대한 연구 역시 필요하다.

○ PV를 이용한 수전해 수소제조기술의 경우 1500 kg/day의 수소생산시 3.5 MW의 전력이 소요되며 100 W/m²의 전력을 생산하는 PV array를 가정하고 20 %의 capacity factor(년 중 가동율)를 가정시 최소 175,000 m²의 PC cell이 소요됨. 그리고 전기가격이 0.15 \$/kWh일 때 수소가격은 약 10 \$/kg으로 산출됨(NETL Conference paper August 6-12, 2005, ISES 2005 Solar World Congress, Orlando, Florida, An Analysis of Hydrogen Production from Renewable Electricity Sources). 1995년 PV 전기 생산 비용은 0.14 - 0.36 \$/kWh 임(FSEC-CR-857-95, Task1 Report, Production of Hydrogen by Photovoltaic-powered Electrolysis).

○ ZnO/Zn 열화학사이클을 이용한 물분해 수소제조 공정의 경우 22.8%의 가동율을 가정 시 1200 kg/day의 수소생산시 Heliostat(반사판) 필요면적은 10,960 m²으로 고가의 PV cell보다 적은 면적을 차지하며 1,200 kg/day 수소생산시 수소가격이 14.75 \$/kg이나 생산용량을 6,000 kg/day로 증가시킬 경우 7.98\$/kg의 수소가격이 예상되고 공정효율이 더욱 우수한 KIER4 cycle의 경우 더욱 낮은 가격의 수소 가격이 예상된다.(Energy Conversion and Management 49(2008) 1547-56).

나. 경제 · 산업적 측면

○ 지속적인 화석연료의 이용은 환경오염과 지구온난화를 가속화시킬 것이며 이는 결국 자연생태계의 붕괴와 인류의 생존에 커다란 위협으로 되돌아 올 것이다.

○ 유럽의 경우 CO₂ 저장 실패 시나리오를 가정한 신재생에너지이용 방안을 준비하고 있다.

○ 수소에너지는 연소 시 물과 열 혹은 전기만을 생산하고 이송, 저장이 가능한 Energy carrier로 지속가능한 발전과 사회, 경제의 새로운 지평을 열 것으로 기대됨.

○ 수소에너지는 현 정부의 녹색성장 정책과 부응하는 차세대 에너지원으로 지속적인 연구개발과 보급이 필요함.

○ 국내 에너지의 대부분은 수입에 의존하고 있으며 에너지 다소비 국가이다. 특히 전체 원유 수입 중 수송용 에너지에 약 35%가 사용되고 있으며, 전기의 생산에도 석탄, 원유, LNG가 65% 가량 사용되고 있다(Energy Info Korea, 2008, 에너지경제연구원).

- 2006년 기준 LNG 30.8 Mtoe 21위, Coal 54.8 Mtoe 9위, Oil 105.3 Mtoe 7위

○ 유가의 상승은 예상치를 뛰어넘어 2008년 현재 배럴당 110달러에 육박하고 있으며 수년 안에 최대 생산량의 한계치에 이를 것으로 예상되며 자원민족주의의 대두로 한국의 에너지 안보 및 경제발전에 최대의 걸림돌로 작용하고 있음.

○ 신재생에너지의 가격경쟁력은 기존 화석연료에너지로 인한 대기오염, CO₂ 발생, 건강 및 보건, 자연재해 등을 고려한 비용을 감안하면 더욱 가격이 싼 에너지로 보고된 바 있다(ExternE report, EU)

○ 에너지 안보 및 GHG 저감, 대기오염저감을 위한 궁극적 대안은 수소경제이다. 현재 대부분의 신재생에너지는 전기의 형태로 생산되고 있으며 이는 저장이 거의 불가능하다. 따라서 지속적인 신재생에너지에 의한 에너지 자립도 확충을 위해서는 수소경제로의 이행이 불가피하다.

○ 2040년까지 미국내 연료전지차량 운행으로 연간 150 Mtons의 수소생산이 필요하며 이는 11 MB/day의 원유 대체 효과가 있는 것으로 환산됨(DOE 2003)

○ 미국은 2020년 274백만대, 2030년 306백만대, 2050년 353백만대의 수소자동차 등록대수 전망

을 내놓았다(NREL, 2005. Analysis of Hydrogen Infrastructure Needed to Enable Commercial Introduction of Hydrogen-Fueled Vehicles)

○ 일본은 2010년까지 50,000대, 2020년까지 5,000,000대의 수소연료전지자동차를 운행할 계획이다(United Nations Environment Program, The Hydrogen Economy).

○ 유럽은 2020년 0.4 - 1.8 백만대/년의 수소연료전지자동차를 보급 목표로 잡고 있다(HFP Deployment strategy, 2005).

○ 신재생에너지(태양열, 태양광, 풍력, 수력, 원자력)를 이용한 수소의 생산은 지속가능한 발전, 에너지원의 다양화, 지구온난화가스의 감축, 공기질 개선에서 가장 확실한 기술로 인식되고 있으며 유럽의 경우 2020년까지 신재생에너지로 20%를 공급하는 것을 목표로 잡고 있으나 전기의 경우 저장 비용이 비싸고 어려워 신재생에너지를 이용한 수소의 생산이 이에 크게 기여할 것으로 보임(European funded research on Hydrogen and Fuel Cells review assessment future outlook, EUR 23171).

○ PV-수전해에 의한 수소 제조 효율은 상업적으로 이용 가능한 PV 시스템 효율은 12-20%이며 수전해 효율은 75%정도 이다. 따라서 PV-수전해 효율은 15%정도이다. 또한 PV 패널의 가격이 고가인 문제점이 있다(Table 1.2.1).

Table 1.2.1 Hydrogen target cost of DOE

에너지원	2005/2005(\$/kg)	2030(\$/kg)	생산규모
석탄	1.6-1.81	1.2-1.49	200-308 ton/day
원자력	NA	1.4-2.20	768 ton/day
바이오매스	1.6	1.4	155 ton/day
풍력	2.4	1.7	125 ton/day
태양열	NA	2.0	100 ton/day
태양광, 생물	NA	4.0	-

○ 태양열 집광열을 이용하는 열화학적 물분해 수소제조 기술은 개발 초기단계이며 지구온난화 가스의 발생이 거의 없으며 물을 제외한 대부분의 반응물질이 순환하는 형태로 생성물은 오직 수소와 산소이다.

○ 열화학적 물분해 기술이 제안된 초창기에는 소재기술의 미비 및 관련 기반기술이 뒷받침 되지 않아 실증이 어렵거나 경제성이 없었으나 현재 관련 기술의 발전과 더불어 화석연료의 고갈은 열화학적 물분해 기술의 개발에 인센티브를 부여하고 있다.

○ 유럽, 미국, 일본, 스위스, 호주 등의 나라는 2000년도를 전후하여 열화학적 물분해 수소제조 기술에 지속적인 연구개발비용을 부담하고 있다.

○ 열화학적 방법에 의한 화석연료의 개질 및 수소 생산 기술은 기존의 스팀리포밍 기술을 대체하고 에너지 전환을 통한 고열량화, 액화에 적합한 합성가스의 제조, 순수수소의 제조 측면에서 많은 이점을 가지며 분리막을 통한 합성가스와 수소의 원천 분리생산기술은 또 하나의 혁신적인 응용분야가 될 것으로 예상된다.

○ 지속적인 태양 집광비용의 절감과 내열 소재의 발달은 열화학에 의한 태양 연료의 제조의 경쟁력을 더하고 있다.

○ 열화학사이클은 고온에서 운전될수록 반응속도 및 효율 측면에서 유리하다. 최근 NREL은 2000℃로 운전되는 효율 51%의 집광시스템에 대한 실증을 완료한 상태이며 이를 통해 효율적인 열화학 사이클의 운용이 가능할 전망이다(Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use, May 13-15, 2003, DOE).

○ 대부분의 가능성 있는 열화학사이클(UT-3, Cu-Cl, Zn/ZnO, Hybrid Sulfur 등)의 열효율은 40%이상으로 보고된 바 있다.

○ 최근 미국의 경우 수소경제의 조기 실현에 대한 우려가 점차 높아지고 있고 2030년 이후에 수송분야에서 연료전지 자동차의 이용이 가능할 것으로 보는 관점도 있다. 그리고 석탄에 관련된 기술개발에도 박차를 가하고 있다. 반면 유럽의 경우 지속적으로 열화학적 물분해 수소제조 기술에 투자를 아끼지 않고 있다. 이는 미국의 석탄 매장량 및 중동지역에 대한 지배력 강화로 비용측면에서 유리한 자원으로 개발 순위가 옮겨간 것으로 보인다. 하지만 미국 역시 신재생에너지를 이용한 열화학적 수소의 제조를 2009년 이후 기초 분야로 분류하여 계속 지원하고 있고 수소연료전지자동차개발, 원자력수소, 기타 화석연료에 의한 수소생산 기술개발에 중점 투자하고 있고, 유럽은 자원의 절대적 수입의존 및 이산화탄소 저감에 대한 공감대 형성으로 인하여 열화학적 수소제조 분야에 지속적으로 투자하고 있다(European Framework Programme 7 2007-2010).

○ 수소경제의 구축은 각 나라들의 에너지 자원 매장량 및 정치적, 사회적 상태에 따라 다소 시기적인 차이는 있으나 궁극적인 도달 목표이며 이의 현실적 실현 노력 또한 각 나라의 현실에 따라 다르게 나타난다. 따라서 지구온난화가스의 발생이 거의 없는 열화학적 수소생산기술은 단기적(2030년)으로 화석연료의 고열량화, 합성가스 및 수소 동시 제조에 주력하고 장기적으로 순수 물분해 수소제조에 초점이 맞추어져야 할 것이다. 결론적으로 에너지 부존자원이 없는 우리나라의 경우 장기적으로 열화학적 순수 물분해 기술은 보다 효율적인 새로운 열화학공정의 개발 및 기존 실증 가능한 열화학 사이클에 대한 지속적인 연구의 진행 및 기존 기술의 문제점 해결에 주력하여야 한다.

○ 수소 에너지

- 현재는 인프라부족으로 아직은 수소가 화석연료보다 훨씬 고가이나 수소 제조기술 분야에서 원천기술 개발 및 화석연료의 공급 부족, 청정에너지 필요성 등으로 21세기 중반쯤에는 경제성이 확보될 것으로 예측된다.
 - 수소시장 규모는 산업용만으로도 세계시장 240억\$, 국내 300억원 수준 (시중 유통량 기준)이나, 교토의정서 (1997.11)에서 채택된 선진국들의 온실가스 감축의무의 이행에 따른 수소 연료전지 자동차 및 연료전지의 보급과 함께 에너지용으로 사용한다면 천문학적 수치에 이를 것이다.
 - 그린라운드의 본격적인 가동과 이산화탄소 규제 등 환경관련규제 강화에 대비한 수소 에너지 체제로의 진입이 예상되면서, 무공해 및 저공해 차량 의무 판매비율의 상승에 따른 수소 경제체제로의 진입이 가속화 될 것으로 예상(수송용 2012년 42% 예상)된다.
- 자연에너지 이용 열화학적 물 분해 수소생산 기술
- 자연에너지 이용 열화학적 물 분해 수소생산 기술은 개념 정립단계로서 중장기적 계획을 갖고 추진되어야 할 분야로 실용화를 위해서는 기술적, 경제적으로 해결되어야 할 많은 과제를 가지고 있다.
 - 자연에너지 이용 열화학적 물 분해 수소생산 기술은 화석연료에 의존하지 않는 기술로서 지구온난화 가스 방출에 의한 탄소세 부과에 대응할 수 있으며, 화석연료에 의존하고 있는 에너지 산업구조를 지닌 우리나라로서 에너지 해외 의존성을 감소시킬 수 있으며 화석연료의 고갈에 따른 에너지 시장의 변화에 대응하는 에너지 안보를 확보한다는 측면에서 경제적으로 매우 큰 의미를 지닌다.

Table 1.2.2 Hydrogen equipment market in USA

(단위: 백만불)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
제조	381.7	439.0	504.8	580.5	667.6	767.7	882.9
저장	83.3	95.8	110.1	126.7	145.7	167.5	192.6
연료전지	180.4	207.5	238.6	274.4	315.6	362.9	417.4
코드/표준	48.6	55.9	64.2	73.9	85.0	97.7	112.4
합계	694	798.2	917.7	1,055.5	1,213.9	1,395.8	1,605.3

다. 사회·문화적 측면

- 태양에너지를 저장/이용 수단으로 활용 가능하며, 수소저장 기술 및 이용기술의 개발로 청정에너지 공급체제로의 진입이 가능 할 것이다.
- 화석연료 사용 최소화 및 에너지 국내생산으로 에너지 강대국으로서 입지를 강화 할 수 있으며, 지구온난화의 주요원인 이산화탄소의 저감기술에 적용함으로써 환경비용의 저감 효과 및 쾌적한 경제생활이 기대되고, 일사 조건이 좋은 국가로의 기술 수출로 경제적/산업적 이익이 예상된다.

- 국가간 지역간 환경오염 문제에 관련된 정치적 사회적 문제에 적극적으로 대응하고, 세계적 환경규제 강화로 인한 무역장벽 강화 등 국가적인 차원에서 규제 강화에 따른 환경오염문제를 해결하기 위한 대책이 시급하다.
- 현재 우리나라는 이산화탄소 배출량이 높은 편에 속하고 있으면서 이산화탄소 문제를 해결하려는 노력이 다른 나라보다 더 시급한 실정이다. 또한 전 세계적으로 탄소세를 비롯한 각종 규제가 강화되기 시작하였으며, 환경단체들을 비롯한 국민들의 환경에 대한 관심이 더욱 높아지기 때문에 이산화탄소 문제를 해결하기 위한 노력은 더욱 강하게 요구되고 있다.
- 수소경제의 도래는 새로운 에너지의 패러다임이며 이를 통해 인류는 지속가능한 영속적인 에너지를 획득할 수 있을 것이고 인류 공영의 새로운 사회구조와 문화를 창조할 수 있을 것이다.

제 3 절 연구개발의 범위

1. 열화학 사이클 DB 작성 및 평가와 신규 고효율 열화학사이클 개발

가. 열화학 사이클 DB 작성 및 평가

기존에 제안된 약 300 여개의 열화학 사이클 중 가능성이 있거나 보고가 많이 된 열화학 사이클에 대한 DB작성(100여개 안팎) 및 이들 열화학사이클에 대한 객관적 지표를 통한 평가와 열효율 분석을 실시하여 실현 가능하며 효율이 높은 열화학사이클을 선별하였다.

또한 망간계의 Ispra Mark 2 열화학사이클에 대한 실험실적 실현 가능성 및 효율 평가를 실시하였으며 기존의 열화학사이클 중 가능성이 있는 것으로 평가된 CeO_2 , Fe_3O_4 , ZnO 에 대하여 실험을 통한 가능성을 평가하였다.

나. 신규 고효율 열화학사이클 개발

주기율표상에 알칼리 금속, 전이 금속, 희토류, 기타 금속에 대한 redox 반응의 열역학 분석을 통한 비교적 낮은온도에서 양론 반응이 가능한 신규 2단계 열화학 사이클을 구성하였으며 열적환원 및 물분해 실험을 통해 실험적으로 실현 가능성을 확인하였다.

2. 페라이트계 열화학 사이클을 이용한 물분해 수소제조 기술 개발

가. 최적 페라이트계 열화학사이클 매체 개발

페라이트계 매체에 대해 최적 치환 금속을 확정하고 그 치환량이 환원온도/압력에 따른 물분해 특성 연구를 진행하였으며 열적안정성 및 반응성 향상을 위한 바인더를 선정하였다. 이를 통하여 최적 조성 및 바인더의 적용량을 확정하고 열적 안정성 시험의 수행

을 완료하였다. 또한 이러한 페라이트의 조성에 따른 물리적 기초 특성 연구를 피스바우어 및 XRD 분석을 통하여 수행하였다.

나. 촉매 개념을 도입한 페라이트계 금속산화물을 이용한 수소저장체 개발
철산화물의 환원 및 물분해 특성을 극대화하기 위하여 Rh 및 Cu등의 첨가와 지지체로서 Zr, Ce을 활용한 연구로 수소 저장 및 방출 특성 및 반복 사용성, 안정성을 확보 할 수 있었다.

3. 인공태양을 이용한 물분해 수소제조 실증 및 반응시스템 개발

7 kW 및 300 kW급의 인공태양을 이용하여 열화반응시스템으로써 고정층, 모노리스 하니컴, 유동층 반응시스템에 대하여 연구하였다. 7 kW 급 인공태양을 이용하여 CPC형, parabolic형의 집광시스템에 코디어라이트-물라이트 하니컴, SiC하니컴, SiC foam에 페라이트를 담지하여 반응시스템으로 활용하는 연구와 300 kW급 인공태양에 화석연료로 환원된 철산화물과 스팀을 반응시켜 200 L/hr 수소발생을 실증하였다. 또한 멤브레인 반응시스템을 통한 1-step으로 화석연료의 개질과 물분해 수소제조 가능성을 검토하였다.

4. 화석연료를 이용한 태양열화학 수소제조용 금속산화물 개발

금속산화물의 산화, 환원 특성을 이용하여 메탄을 부분산화 시켜 수소와 CO을 생성하고 다시 환원된 금속산화물을 물과 반응시켜 순수한 수소를 제조하기 위한 매체의 개발이 이루어졌다. 최종적으로 $CuFe_2O_4/CeO_2$ 가 최적의 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 이 밖에 Ce-Zr 혼합산화물을 지지체로하는 연구 및 첨가물이 추가된 연구도 진행되었다. 또한 유동층 반응기에서 금속산화물을 이용한 화석연료 개질 연구를 진행하였으며 200L/hr 급의 수소제조을 실증하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술개발 현황

○ IEA, HIA(Hydrogen Implementation Agreement)/Task 25에 High temperature process for hydrogen production이 있으며 CO₂의 발생이 없는 고온 대량 수소생산공정의 개발, 보급에 관한 것이다. 크게 3개의 공정이 이에 포함된다. 1. 열화학공정, 2. 고온수증기전기분해, 3. 혁신적인 물 직접분해. 고온은 500°C 이상으로 정의됨.

○ EU의 INNOHYP project(2004-2006, 0.617 M€)를 통해 고온 수소생산공정에 대한 조사와 필요연구활동의 제시를 통해 미래 수소산업생산과 유럽의 로드맵을 지원을 목적으로 연구되었다. 이를 통해 대량 수소생산의 목표를 산정하고 platform을 만들고, IPHE, IEA, HFP의 활동을 지원하였다.

- INNOHYP을 통해 Solar steam methane reforming, Solzinc(Zn/ZnO cycle) 등은 가까운 미래에 실증하고 Hybrid Sulfur, SI, ferrite cycle, 고온 수증기전기분해는 2015년 MW 수준으로 pilot 수준으로 건설하고 CeCl, CuCl, CeO₂ cycle은 2015년 이후 pilot 수준의 건설에 대하여 검토하는 EU roadmap 제시.

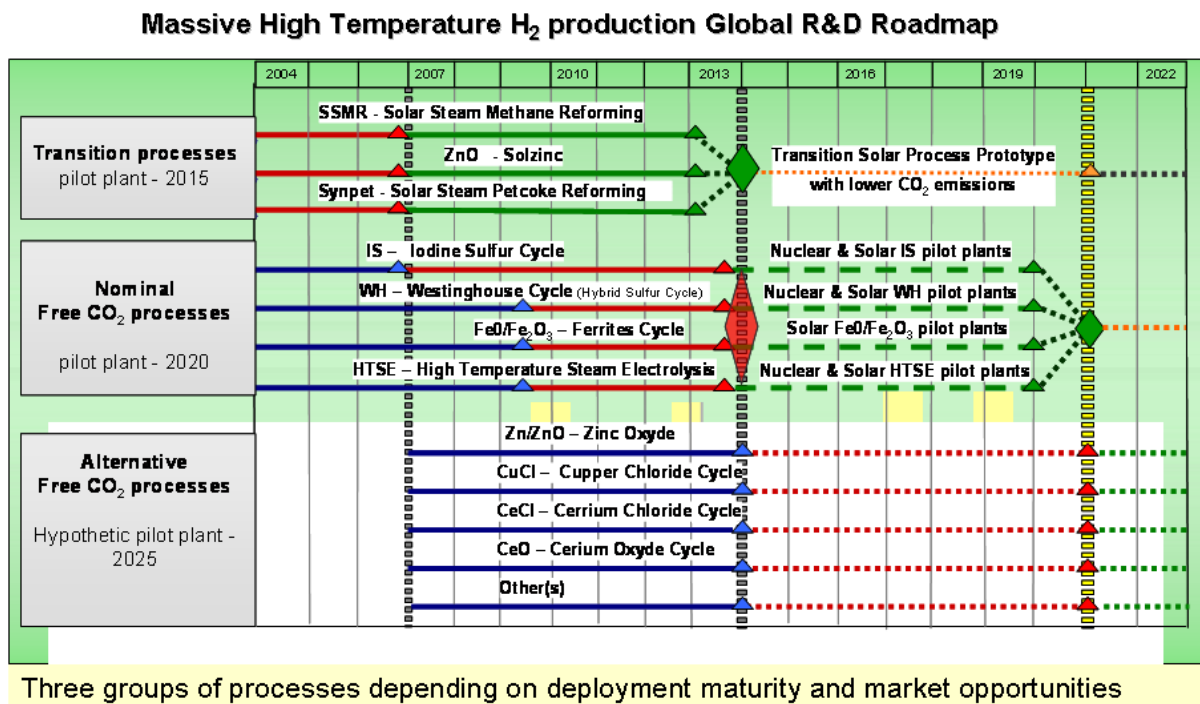


Fig. 2.1.1 Massive high temperature H₂ production global R&D roadmap

○ FP7에 HYCYCLES이 2008-2010, 3년, 3.75 M€ 규모로 Sulfur family 열화학사이클 연구가 시작되었음.

○ EU에서 프랑스 PROMES 연구소, 독일 DLR, 스페인 CIEMAT, 스위스 PSI가 공동으로 태양 열화학물분해수소관련 연구 교류를 위해 SOLLAB을 결성하여 연구교류중.

- 미국

○ ZnO/Zn 사이클에 대한 산화-환원 실험 및 kinetics연구와 반응기 시스템에 대한 개념 설계 및 CFD 연구가 진행되었다.

○ Cadmium oxide 사이클에 대한 연구로 CdO의 분해시 분위기 가스에 따른 환원 및 기화된 금속과 산소의 재결합 연구, Cd과 물과 접촉 반응 연구가 진행되고 있음.

○ Co-ferrite와 ZrO₂를 함께 성형한 시료를 이용한 반복 산화/환원 실험 및 소규모 실증을 위한 로터리식 반응시스템을 제작, 실증을 마쳤음.

○ Copper chloride 사이클에 대한 시스템 모사 및 열역학적 자료 확보 연구, 전기화학셀에 대한 연구가 진행 중에 있다.

▶ 연구비: DOE, 참여기관: GA, University of Colorado, Sandia Lab., Argonne Lab., University of Nevada, TIAX, LLC, NREL, ETH

○ SI(Sulfur Iodine) 사이클에 대한 200 L/hr급의 lab-scale 실증 연구가 진행 중에 있다.

▶ 연구비: DOE, 참여기관: GA, Sandia Lab., Oak Ridge Lab

○ Hybrid-Sulfur 사이클에 대한 전기화학셀에 대한 연구 및 황산 농축, 분해 반응기 소재 및 촉매에 대한 연구개발이 진행 중에 있다.

▶ 연구비: DOE, 참여기관: Savana River Lab., Westinghouse

○ Argonne National Lab.에서는 지난 10년동안 복합체 분리막을 중심으로 900oC 수소 feeding 조건에서 20cc/min · cm² 의 높은 분리율을 보이는 CERMET 을 제조한 결과를 보고하였음

○ ONL 은 시뮬레이션을 통해 가장 화학적으로 안정한 세라믹 분리막재료 와 높은 이온 전도특성을 보일 수 있는 산화물 구조연구를 수행하고 있음.

○ Idaho Nation'l lab에서는 수소 분리 세라믹 분리막을 핵발전소에 접목하여, 발전소에서 나오는 잠열을 분리막에 응용하여 물 분해등을 통해 수소를 생산 분리하는 연구를 수행하고 있음.

※ 잠재적 가능성이 있는 열화학사이클에 대한 전반적 연구가 진행 중이며 금속산화물 및 황계 열의 열화학사이클에 대해 집중적으로 투자를 진행중임

- 일본

- 각종 치환 ferrite에 대한 산화/환원 특성 연구 및 수소 수율 향상을 위한 support관련 연구가 진행 중에 있다(Kodama group).
- 로터리 형태의 실험실적 소형 반응 시스템에 대한 연구가 진행 된 바 있다.
- 최근 유동층 반응기 및 로터리 형 반응기에 대한 연구결과 및 모노리스에 대한 연구결과를 내놓고 있으며 1600°C에서 환원시 약 50 cc/g의 수소발생 성능을 보고한 바 있음(2009년)
- 일본의 경우 수소 제조용 이온 전도체 개발 및 분리막 응용에 막대한 자금을 투자하고 있으며 나고야 대학과 AIST-규슈대학을 중심으로 수소 연구단이 구성되어 상용화를 목적으로 수소 분리막 연구를 진행하고 있음

- 유럽

- 스페인 Abengoa Solar: Solter H, Hercules, Solhycarb project를 통해 태양에너지의 수소에너지로의 전환에 대한 연구를 진행하고 있으며 Solter H 및 Solhycarb는 태양열화학에 의한 물분해 수소제조 및 화석연료 업그레이드관련 연구이다.
- ProSim사는 열화학사이클 관련 물성 data 및 공정 simulation 관련 패키지 개발에 참여하고 있다.
- Phisico2 program을 통해 2006년-2009 까지 2,5 M€ 연구비로 ferrite계 열화학사이클에 대한 연구지원을 하고 있음.
- 모노리스 형태의 반응기를 이용한 금속산화물을 이용한 물분해 반응기에 대한 연구가 EU의 HydroSol-II program를 통해 진행 중에 있다. 또한 2006년 SiC(SiSiC, Re-SiC)로 구성된 모노리스에 ferrite를 washcoating기법을 이용하여 코팅하여 태양열 집광 반응기에서 환원/물분해 연구를 진행하였다.

▶ 연구비: EC_FP6, DLR, 참여기관: CERTH/CPERI, Stobbe Tech., Johnson Matthey Fuel Cell Ltd., CIEMAT, DLR)

- 스페인은 PHISICO2 project를 통해 CO₂발생이 없이 수소를 제조 연구가 진행되고 있으며
- EU의 지원하에 HFP6에 HYTHEC가 진행되고 있으며 이 연구는 2단계와 3단계 열화학적 물분해 연구로써 1970년대에 제안된 Westinghouse process(Hybrid sulur)와 IS사이클의 주 열원을 태양열 집광을 통해 얻는 시스템의 구성을 목표로 하고 있다. 태양열 집광을 이용한 황산분해 시스템에 대한 연구와 HI-I-H₂O 시스템에서 물성 및 시스템 효율에 대한 평가, HI 농축, 분젠 반응에 대한 연구가 진행되고 있다.

▶ 연구비:EC_FP6, DLR, 참여기관: CEA, DLR, Univerity of Sheffield, Universita degli

Studi-Roma ter, Empresarios Agrupados, PorSim SA)

○ Solar Hydrogen Production from a ZnO/Zn Thermo-chemical Cycle이라는 과제명으로 ZnO/Zn 2단계 열화학에서 환원 반응기 및 물분해 반응에 대한 연구가 스위스에서 진행 중에 있다.

▶ 연구비: Swiss Federal Office of Energy, 참여기관: ETH, PSI)

○ 프랑스는 “Hydrogen Production from Solar Thermochemical Water Splitting Cycles”이라는 프로젝트에 CNRS-PROMES, CEA가 제원을 조달하고 참여하는 형식으로 1200 - 2300 K에서 효율분석을 통한 열화학공정의 선택과 실험, 그리고 반응기 설계 및 flow-sheet 개발, 경제성 분석을 하고 있으며 $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ (2007년), SnO_2/SnO (2008년) cycle을 발표하였음.

▶ 연구비: CNRS, CEA, 참여기관: PROMES, CEA

※ 금속산화물 및 황계열의 열화학 사이클에 대해 집중적으로 투자를 진행 중임

제 2 절 국내기술개발 동향

○ Ferrite계 사이클 연구

- 본 과제에서 주로 연구되고 있으며 Co-, Mn-, Zn-, Ni- 치환 페라이트에 대한 조성, support 연구가 주로 이루어졌으며 이중 Ni-ferrite의 성능이 가장 우수하며 과치환시 열적 안정성 및 수소발생성능에서 우수한 결과를 도출하였으며 지지체로는 ZrO_2 가 최적인 것으로 확인됨.

- 하니컴 및 폼(SIC)을 이용한 Ni-ferrite의 50 cycle 안정성 시험

○ 신규 고효율 열화학사이클 개발

- 100여개의 태양 열화학사이클의 선별 및 자체 기준에 따른 선별, 효율을 평가 실시

- 알카리금속, 전이금속, 희토류, 기타금속에 대한 redox 반응의 열역학적 분석을 통한 저온, 양론 반응이 가능한 신규 열화학사이클 개발 (KIER 4, KIER 5 cycle)

- KIER 4 cycle의 열적환원은 1500 °C 이하에서 가능하며 물분해시 200 cc/g (200 L/kg · h급) 이상의 수소 발생을 실험적으로 확인

- 기존 Zn/ZnO, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$, SnO_2/SnO , CdO/Cd 사이클에 비해 공정효율 및 실현 가능성 측면에서 매우 유리함 (PCT 특허출원완료)

○ 열화학적 화석연료 개질 기술 개발

- 200 L/kg · h급의 열화학적 화석연료 개질을 유동층반응기를 이용하여 실증 완료

- CuFe_2O_4 시스템의 메탄 전환율 향상 및 CO 선택도 향상, 과산화 방지를 위한 support 도입: 메탄 전환율 70%이상, $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2.0$, CO선택도: 80%
- 300 kW급 인공태양을 이용하여 화석연료 개질, 물 분해 수소제조 실증을 하였으며 200 L/kg 수소 발생 확인
- 세라믹 멤브레인을 이용한 1단계 화석연료개질 및 물분해 수소생산 기술 가능성을 GDC(Gadonium doped Ceria)를 기반으로 하는 기술로 확인

제 3 절 국내 기술개발 수준

- Ferrite계 사이클 연구
 - 가장 앞선 기술보유국은 일본의 Kodama group임. 현재 일본의 연구결과와 본과제의 연구결과는 거의 유사하나 장치적인 측면에서 일본이 1-2년 정도 앞서고 있으나 과치환 페라이트 등 물질 특성 연구 측면에서는 대등한 수준임.
 - 하니컴 및 폼(SIC)을 이용한 열화학사이클은 독일의 DLR이 가장 앞서 있으며 장치규모 및 실험 수준에서 본 과제에 비해 1-2년 가량 앞서 있음. 하지만 물질 특성연구에서 대등한 수준임.
- 신규 고효율 열화학사이클 개발
 - 프랑스의 PROMES와 스위스의 PSI, 미국의 General Atomics 등에서 SnO_2/SnO , ZnO/Zn , MgO/Mg , CdO/Cd , 사이클을 개발하였으나 본 과제에서 개발한 KIER 4 사이클에 비해 그 작동온도가 높고, 수소 수율에서 성능이 떨어지며 열효율이 낮은 것으로 판단됨. 본 과제에서 KIER 4 원천 특허 획득. 본 과제가 연구개발 성과 측면에서 가장 우수하다고 판단됨.
- 열화학적 화석연료 개질 기술 개발
 - 유동층 반응기의 적용 등 반응기 시스템 측면에서 본과제가 가장 앞서고 있음.
 - 일본의 Nigata대의 Kodama group이 매체개발측면에서 스위스 PSI의 Aldo group이 태양 반응기 개발 측면에서 가장 앞섬. 매체 개발 측면에서 본 과제에서 개발된 카본 침적 억제 매체는 기존 매체에 비해 우수한 특성을 지니고 있으며 따라서 매체 개발 측면에서는 동등한 수준이나 태양반응기 개발 측면에서는 다소 뒤쳐진 상태임.
 - 세라믹 멤브레인을 이용한 1단계 화석연료개질 및 물분해 기술은 미국의 Argonne Lab. 이 가장 앞서며 현재 본 과제는 연구 시작 단계로 볼 수 있음.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

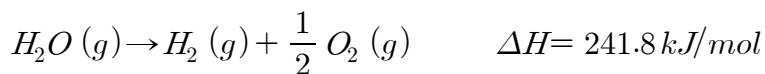
제 1 절 열화학 수소제조 기술 특허동향 분석

1. 기술의 개요

가. 열화학적 수소 제조 방법의 개발 과정

물은 지구상에 풍부할 뿐만 아니라 화석연료와 비교하면 고르게 분포되어있기 때문에 물로부터 수소를 제조하는 기술의 개발은 인류의 평화와 안녕을 담보한다고 해도 과언이 아닐 것이다.

1몰의 수증기로부터 1몰의 수소를 생산하기 위해서는 약 242kJ/mol의 에너지가 필요하다. 물 분해에 필요한 에너지는 화석에너지, 핵에너지, 자연에너지 등으로부터 얻을 수 있다.



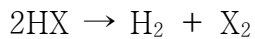
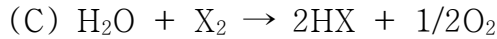
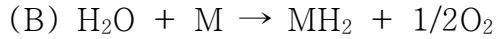
단지 열만으로 물을 분해하기 위해서는 약 4300K의 온도가 요구된다. 비록 2500K 이상의 온도에서 물의 일부분이 원자 또는 분자형태의 수소와 산소로 분리되기는 하나 현재까지는 분리된 수소와 산소의 재결합을 방지할 수 있는 유용한 고온에서의 분리기술이 개발되어있지 않은 실정이다.

열에너지 대신에 고급에너지인 전기에너지를 이용하면 낮은 온도에서 물로부터 수소와 산소의 분해가 가능하다는 것이 입증되었다. 그러나 전기에너지를 이용한 물 분해 수소제조 효율은 전력생산효율을 40% 내외로 평가하면 40% 미만이 된다.

수소에너지가 화석에너지를 대체하기 위해서는 기술이 입증된 수전해 방법보다 효율이 높고 대량 생산이 용이한 기술의 개발이 필요하다. 이러한 관점에서 비교적 낮은 온도에서 물을 분해하고 산소와 수소를 각기 다른 반응공정에서 분리 생산할 수 있도록 열화학 반응을 일련의 폐 사이클(closed loop)로 구성하는 것에 대한 관심이 모아졌다.

열화학적 물 분해(thermochemical water-splitting) 수소제조 연구는 Funk와 Reinstrom에 의하여 1964년에 처음으로 시작된 이래로 지금까지 200개 이상의 물 분해 열화학 사이클이 제안되었다.

가장 단순한 열화학 사이클은 아래와 같이 표현되는 2단계의 화학반응으로 구성된다.

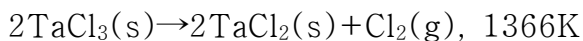
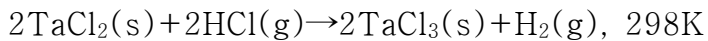
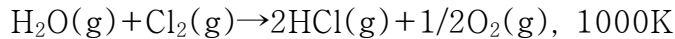


상기 반응들에서 M은 금속, MO와 MH₂는 산화물과 수소화물, 그리고 X는 할로젠이다.

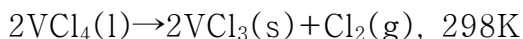
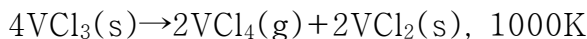
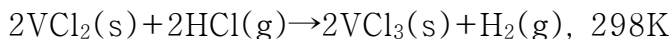
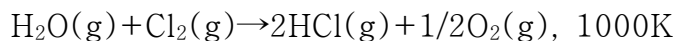
Funk와 Reinstrom은 (A)와 (B)형태의 2단계 물 분해 사이클에 대한 열역학 분석을 통하여, 만약 최고 반응온도가 약 1300K이하이어야만 하고 포함된 반응 단계들의 자유에너지 변화가 $\pm 10 \text{ kcal/mol} (\pm 41.84 \text{ kJ/mol})$ 에 있어야만 한다면, 이와 같은 형태의 2단계 물 분해 사이클에 사용될 수 있는 화합물을 발견하는 것은 거의 희박하다는 결론을 내렸다.

Funk와 Reinstrom에 의해 연구된 초기 열화학 공정의 예로 다음에 나타낸 tantalum-chloride 공정과 vanadium-chloride 공정이 있다.

Tantalum-chloride 공정



Vanadium-chloride 공정

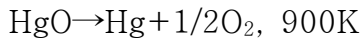


제안된 vanadium-chloride공정에 대한 열역학 분석결과 18%의 열효율을 보여줌으로서 물의 전기분해보다 높은 효율의 열화학 사이클의 구성에는 실패하였다.

이탈리아 Ispra 연구소의 Marchetti와 DeBeni는 1970년부터 다수의 열화학 공정들을 제

안하였다. 이 공정들 중에 특히 Mark-1공정은 약55%의 효율을 갖는다고 보고되었으며, 이 사이클에 대한 연구에 많은 노력이 집중되었다. Mark-1사이클은 1300K 이하에서 물의 열화학적 분해가 가능하다는 것을 보여주었다.

Mark-1 공정



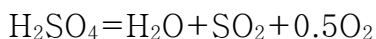
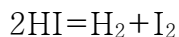
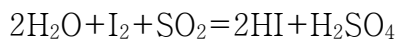
지금까지 제안된 열화학 사이클의 대부분은 산성 혹은 알칼리 화합물들을 공정 내에서 중간체 및 순환물질로 사용하고 있다. 고온의 반응조건과 순환물질의 높은 부식성은 열화학 사이클 공정의 실현에 많은 제약을 가져다준다. 또한 많은 열화학 사이클이 순환물질의 상변화를 동반하고 있고, 생성물이 분리가 용이하지 않은 동일 상으로 존재하는 공정을 포함하고 있는 등 해결해야 할 많은 문제점을 갖고 있다.

나. 주요 열화학 사이클

(1) S-계열 열화학 사이클

황을 매개체로 사용하여 구성된 열화학 사이클을 황-계열 열화학 사이클이라 부르기도 한다. 황-계열 열화학 사이클은 공통적으로 800℃ 이상의 고온에서 진행되는 황산 분해 공정을 포함하고 있다. 대표적인 황-계열 열화학 사이클에는 1976년 미국의 General Atomic사가 제안한 이른바 SI사이클이 있다.

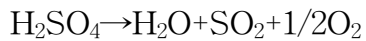
SI사이클은 다음과 같은 Bunsen 반응공정, 황산 분해반응 공정, 요오드화수소(HI) 분해반응 공정으로 구성된 3단계의 열화학 사이클이다.



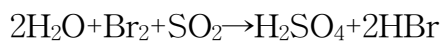
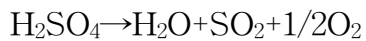
SI 열화학 사이클이 주목받게 된 이유 중 하나는 분젠 반응공정의 액상 생성물인 HI와 H₂SO₄ 혼합물이 비중 차에 의하여 분리됨으로써 다음공정으로의 연계가 용이하다는 것

을 확인한 것이다. SI 사이클의 HI 분해공정은 HI-H₂O의 분리와 HI 분해의 어려움으로 인하여 열효율 개선에 걸림돌이 되고 있다. HI-H₂O상은 HI:H₂O의 몰 비=1:5에서 공비조성(azeotropic composition)이 형성되기 때문에 많은 양의 HI를 분리하기 어렵다. 또한 HI 가스의 평형 분해율(400℃에서 약 20%)이 낮아서 다량의 HI가스가 순환됨으로서 공정부하를 증가시키는 요인이 된다. 최근 일본 원자력연구소는 공비조성 이상으로 HI를 농축하기 위하여 HI 증류공정 전단에 전기전해투석공정을 도입하였으며 HI 분해율을 향상시키기 위하여 수소 분리막을 갖는 HI 분해 막 반응기에 대한 연구를 수행한 바 있다.

열화학 사이클은 공정 구성이 쉽지 않은 분리 또는 분해공정을 포함할 수 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 전기화학 기술의 접목이 시도되었다. 열화학과 전기화학이 접목된 대표적 황-계열 열화학 사이클에는 미국의 Los Alamos Scientific Laboratory에서 처음으로 연구되고 Westinghouse Electric corporation에 의하여 발전된 2단계 혼성 사이클(hybrid cycle)이 있다.

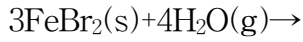
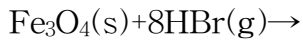
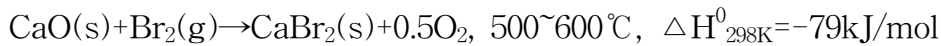
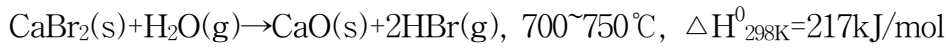


황-계열 열화학사이클의 다른 하나는 이탈리아 Euratom의 Ispra 연구소에서 개발한 Mark-13 열화학사이클이다. Mark-13은 GA의 SI사이클의 요오드 대신에 브롬을 사용하는 것으로 요오드를 사용하였을 때와 비교하여 브롬의 분해가 어렵다는 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여 HBr 분해 공정에 전기분해 기술을 접목한 다음과 같은 혼성사이클이 연구되어지고 있다.



(2) UT-3 열화학 사이클

1980년대에 일본의 동경대 화학공학과와 Kameyama와 Yoshida교수에 의해 Ca, Br, Fe를 매개체로 사용하는 열화학사이클이 제안되었다. 이 사이클은 동경대의 약칭을 이용하여 UT-3사이클^{29,31)}이라 명명되었다. UT-3사이클의 특징은 CaBr₂(s), CaO(s), FeBr₂(s), Fe₃O₄(s)등이 고체상으로 반응기에 머물고 있고 나머지 반응물이 기체상으로 다음 반응공정으로 이동되어 전체 공정 운전이 용이하다는 것이다.

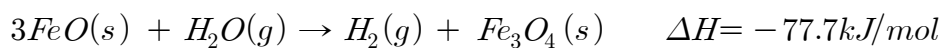
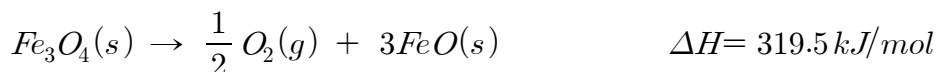


모든 반응은 고체와 기체와의 반응으로, 브롬화물과 수증기를 반응시키는 2개의 반응(가수분해 반응)은 흡열반응, 다른 반응(브롬화반응)은 발열반응으로 진행된다. 흡열반응의 반응열의 총량은 약 600kJ/mol이고, 효과적인 분리기술을 이용한다면 50%부근의 열효율도 기대할 수 있다. 이 사이클은 2개의 가수 분해 공정을 포함하고 있다. 첫 번째 가수 분해 공정인 $\text{CaBr}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 의 반응에서 물의 평형분해율은 700°C, 1기압에서 0.8 E-3이며 두 번째 가수분해 공정인 $3\text{FeBr}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 반응의 평형 물 분해율은 600°C, 1기압에서 0.069로서 매우 낮은 것이 단점이다.

(3) 금속산화물 산화 환원 사이클

현재까지 발표된 200개 이상의 열화학 사이클의 상당수가 강산 또는 강염기의 화합물을 매개체로 사용하고 있어 공정 구성을 위한 내 부식성 소재의 개발이 매우 중요한 과제중의 하나이다. 또한 매개체들이 전체 반응온도 영역에서 상변화를 동반하고 있어 간헐적인 자연에너지의 사용에 의한 단속적 운전이 용이하지 않다.

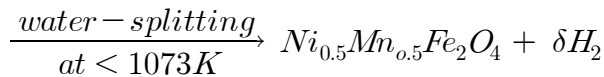
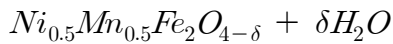
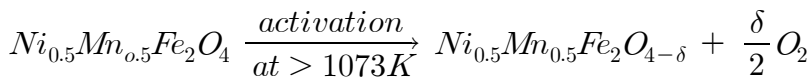
단속적 운전이 가능한 단순한 열화학사이클이 Nakamura에 의하여 제안되었다. Nakamura에 의하여 제안된 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 산화/환원 쌍을 이용한 열화학 사이클은 다음과 같은 2단계 반응으로 구성되어 있다.



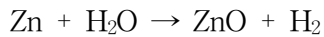
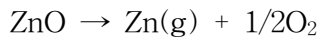
첫 번째 magnetite(Fe_3O_4)의 열분해 고온 반응공정은 강한 흡열반응이다. 두 번째 물 분해 반응 공정은 약한 발열반응이다. 이 공정은 각각의 반응단계에서 산소와 수소를 구분하여 발생시킴으로서 직접 물분해의 경우와 같은 고온에서의 수소, 산소분리의 필요성을 제거하였다. 그러나 magnetite(Fe_3O_4)에서 wüstite(FeO)로 열 분해되는 첫 번째 반응

단계가 1기압, 2500K이상의 고온의 반응온도를 요구하고 이온도에서 magnetite가 기화된다는 점과 1000K이하에서 진행되는 2번째 단계까지 냉각되는 동안 wüstite증기와 산소 분자가 재 산화된다는 점이 이 사이클의 실현을 어렵게 하고 있다.

Tamura등은 2단계 물 분해를 위하여 1000K부근의 태양로를 이용한 Ni-Mn ferrite 시스템을 제안하였다. 그들은 1073K이상에서 진행되는 양이온 과잉의 비 양론 ferrite상이 형성되는 열분해 반응 단계와 1073K이하의 온도에서 양이온 과잉 ferrite에 의한 물 분해 반응 단계로 구성된 2단계 공정을 발견하였다. 그러나 이 시스템에서 발생하는 수소의 양은 물 분해 반응이 ferrite내에 소량의 비 양론에 기인하기 때문에 매우 제한적이었다.



금속산화물의 환원과 금속의 물 분해 공정으로 구성된 ZnO/Zn 2단계 열화학 사이클이 스위스 PSI(Paul Scherrer Institute)를 중심으로 폭넓게 연구되어지고 있다^{53~58)}.



ZnO의 열분해는 흡열반응으로($\Delta H_{298}^{\circ}=478kJ$) 진행된다. 그리고 2350K의 온도에서 ΔG° 의 값이 0에 도달한다. ZnO의 자발적 열분해 온도가 생성물인 Zn의 기화온도 보다도 높기 때문에 최종 생성물인 Zn증기와 산소의 재결합을 방지하기 위하여 냉각 또는 분리공정이 요구된다. Palumbo등은⁵⁴⁾ ZnO/Zn 2단계 열화학 사이클은 50%를 초과하는 에너지 전환효율을 달성하는 잠재성을 갖는다고 보고하였다. 이와 같은 전환효율의 달성은 전적으로 Zn의 수율에 좌우된다. Zn의 수율은 분해 반응속도와 재결합 방지를 위한 급속 냉각기술에 의존된다⁵⁷⁾.

2. 기술분류 및 분석범위

○ 수소사업단 홈페이지(www.h2.re.kr)의 DB의 열화학적 수소제조기술 특허로 분류된 174건과 기타 제조 방법으로 분류된 133건 그리고 WIPS(Worldwide Intellectual Property Search)사의 DB를 이용하여 “hydrogen”, “thermochemical” 두 검색어로 1차 검색한 자료를 분석하여 최종적으로 “열화학적 물 분해 수소제조 기술”과 관련하여 출원된 120건의 특허를 선별하였다.

선별된 특허는 황-계열, 할로젠 계열, 금속 수산화물 계열, 금속 산화/환원쌍 계열, 화석연료 전환 계열, 기타 계열 등 세부기술별로 분류하여 분석하였다.

가. 기술의 분류체계

열화학적 물 분해 수소 제조 기술의 대표적인 열화학 사이클을 Table 3.1.1에 나타내었다. 열화학 사이클 중 Westinghouse, Mark-13, Sulfur-Iodine 등 황을 매개체로 사용하는 사이클을 황-계열(S) 기술로 분류하였으며, UT-3, Mark-8 등 할로젠을 매개체로 사용하는 사이클을 할로젠 계열(MX) 기술로 분류하였고 Mark-2 등 금속수산화물을 매개체로 사용하는 사이클을 수산화물 계열(MOH)로 분류하였다. 또한 금속산화물의 산화, 환원 특성을 이용하여 물을 분리하는 기술을 금속 산화/환원 쌍 계열(MO) 그리고 화석연료의 열화학적 개질에 의한 수소 제조 기술을 화석연료 개질 계열(FR)로 세분류하였다.

Table 3.1.1 Representative thermochemical cycles

Family	Name	T/E*	T(°C)	Reaction	F [†]
S	Westinghouse	T	850	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		E	77	$\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	1
S	Ispra Mark 13	T	850	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		E	77	$2\text{HBr}(\text{a}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	77	$\text{Br}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4$	1
S	Sulfur-Iodin	T	850	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		T	450	$2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	120	$\text{I}_2 + \text{SO}_2(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI}(\text{a}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a})$	1
MX	UT-3 Univ. of Tokyo	T	600	$2\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{CaO} \rightarrow 2\text{CaBr}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		T	600	$3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	750	$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HBr}$	1
		T	300	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1
MX	Aachen Univ Julich (1972)	T	850	$2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		T	170	$2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	800	$2\text{CrCl}_3 \rightarrow 2\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2(\text{g})$	1
MX	Ispra Mark 8	T	700	$3\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	900	$3\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		T	100	$4\text{HCl} + \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 2\text{MnCl}_2(\text{a}) + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3/2$
MO	Ispra CO/Mn ₃ O ₄	T	977	$6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		T	700	$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	700	$\text{CO}(\text{g}) + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{C} + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$	1
MO	Tokyo Inst. Tech. Ferrite	T	1000	$2\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{MnFe}_2\text{O}_6 + 3\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	600	$4\text{Na}_3\text{MnFe}_2\text{O}_6 + 6\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
MO	Nickel Ferrite	T	800	$\text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiMnFe}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2(\text{g})$	1
		T	800	$\text{NiMnFe}_4\text{O}_8 \rightarrow \text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
MOH	Gaz de France	T	725	$2\text{K} + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	825	$2\text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K} + \text{K}_2\text{O}_2$	1
		T	125	$\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{KOH} + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
MOH	Ispra Mark 2 (1972)	T	100	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{a}) + \text{MnO}_2$	2
		T	487	$4\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$
		T	800	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 + \text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1
Others	LASL-U	T	25	$3\text{CO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{UO}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2(\text{g})$	1
		T	250	$3\text{UO}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{UO}_3$	1
		T	700	$6\text{UO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1/2$

*T=thermochemical, E=electrochemical.

† Multiplier from reaction junction table converts the results to the basis of one mole of water decomposed

나. 기술코드 및 키워드 분류

Table 3.1.2 Technology identification codes and key words

기술코드	중기술	세부기술	요소기술 (특히, 논문 레벨)	키워드 (영문 5개, 국문5개)
HPE-a	수소제조 (HP)	열화학적 물 분해 수소제조 (HPE)	황-계열 기술 (a)	hydrogen, production, thermochemical, sulfur, water-splitting 수소, 제조, 열화학, 황, 물 분해
HPE-b			할로젠 계열 (b)	hydrogen, production, thermochemical, halogen, water-splitting 수소, 제조, 열화학, 할로젠, 물 분해
HPE-c			금속 산화/환원상 계열 (c)	hydrogen, production, thermochemical, solar, metal oxide 수소, 제조, 열화학, 태양, 금속산화물
HPE-d			화석연료 개질 계열 (d)	hydrogen, fossil fuel, thermochemical process, solar reforming, water-splitting 수소, 화석연료, 열화학 공정, 태양 개 질, 물 분해
HPE-e			금속수산화물계열 (e)	hydrogen, production, thermochemical, water-splitting, metal hydroxide 수소, 생산, 열화학, 물 분해, 금속 수산 화물
HPE-f			기타 열화학계열 (f)	hydrogen, production, thermochemical, water-splitting, cycle 수소, 생산, 열화학, 물 분해, 사이클

3. 특허정보 분석 및 기술개발동향

가. 전체 동향 및 개요

열화학적 물 분해 수소 제조와 관련하여 선별된 120건의 특허를 출원 년도별로 분석한 결과 1973년부터 1981년 사이에 비교적 많은 특허가 출원되었음을 알 수 있다. 제4차 중동전에 기인한 1973년의 제1차 석유파동의 영향으로 1975년과 1976년에 각각 17건과 15건으로 많은 특허가 출원되었다. 1977년 이후 감소 추세를 보이던 출원건수는 1980년에 다시 증가하는데 이는 1979년 발생한 이란혁명에 기인한 제2차 석유파동의 영향으로 판단된다.

원유가가 10~20\$/b1로 안정세를 보인 1980년대 말부터 1990년대에는 년당 1~3건의 낮은 특허출원 건수를 보였다. 석유 고갈에 대한 우려와 수소경제에 대한 관심고조 그리고 이라크 전쟁 등의 영향으로 2003년에는 7건으로 특허출원건수가 다시 증가하였다.

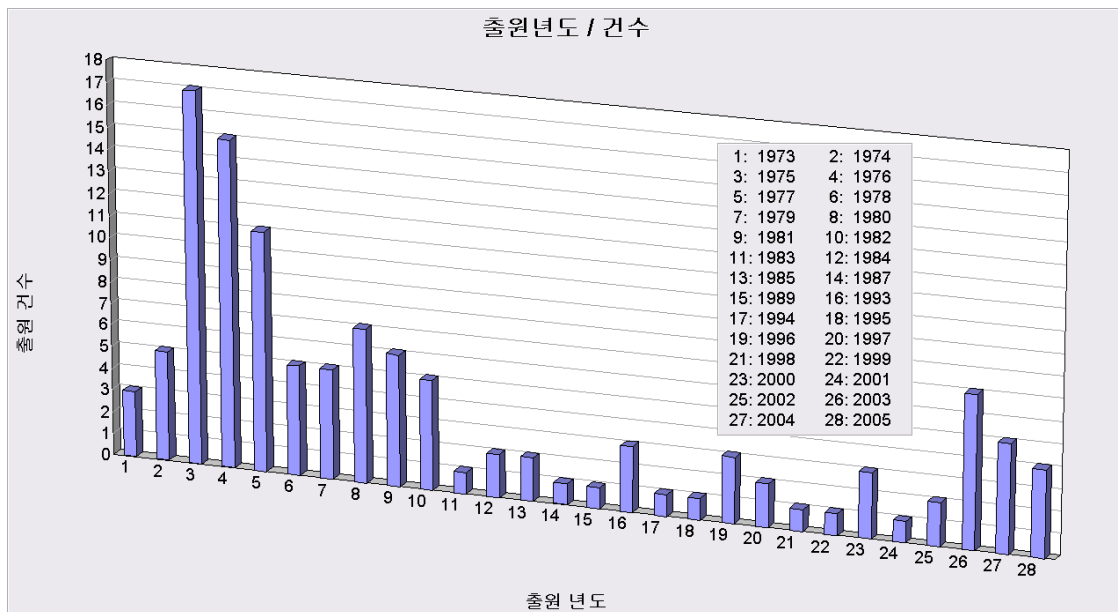


Fig. 3.1.1 Patent issue numbers past 3 decades

나. 요소기술별 특허 동향

출원된 전체 특허를 요소기술별로 분류하면 황 계열(HPE-a) 열화학 사이클과 관련된 특허가 42건으로 가장 많았으며 금속산화물 산화/환원 쌍 계열(HPE-c)이 21건으로 두 번째로 많은 특허가 출원되었다. 할로젠 계열(HPE-b)이 17건, 화석 연료 개질 계열(HPE-d)이 8건, 금속수산화물 계열(HPE-e)이 4건의 순으로 특허가 출원되었다.

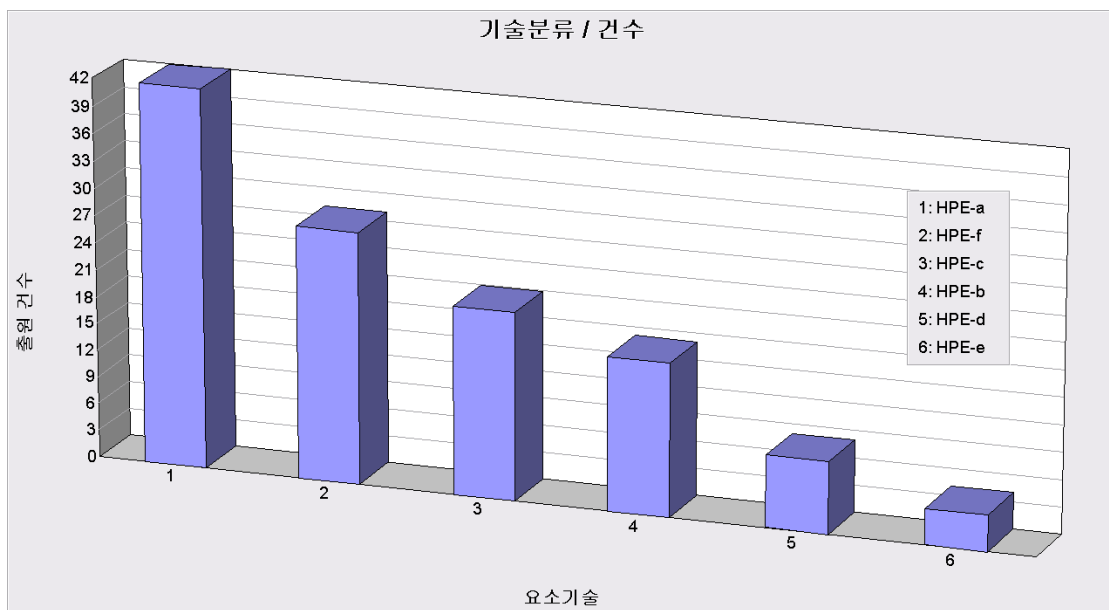


Fig. 3.1.2 Patent issue numbers according to the technology identification codes

다. 각국 특허청별 특허 동향

각국 특허청별로 출원된 특허건수로 분석하면 미국 특허청(US)에 65건의 특허가 출원되어 전체 열화학적 물 분해 수소 제조 기술 특허의 54%를 점하고 있으며 다음으로는 일본특허청(JP)에 40건의 특허가 출원되어 전체 출원된 특허의 33%를 차지하고 있다. 다음으로는 유럽특허청(EP)에 5건, 세계지적재산권기구(WO)에 4건이 출원되었으며 영국(UK), 독일(GE), 한국(KR) 특허청에 각각 2건이 출원되었다.

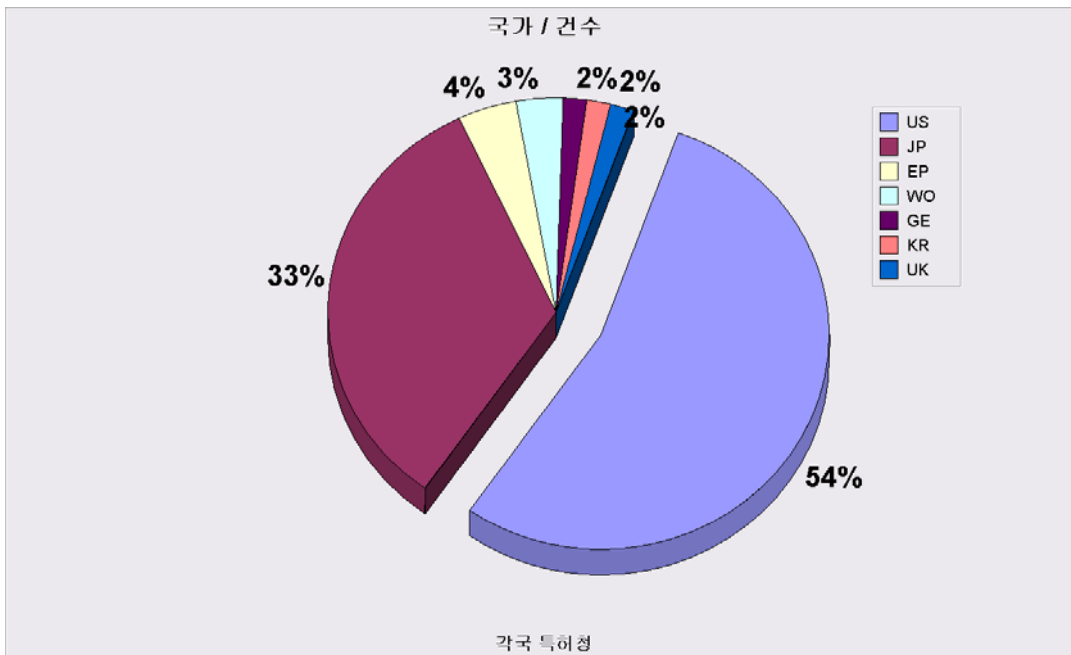


Fig. 3.1.3 Patent occupation percentage according to the nations

라. 출원인별 특허 동향

열화학적 물 분해 수소제조 기술 분야의 출원특허를 출원인별로 분석하면 일본 AIST(Agency of Industrial Sciences and Technology)가 20건으로 가장 많았으며 다음으로는 미국 ERDA(United States Energy Research and Development Administration)와 DOE(United States Department of Energy)가 각각 10건의 특허를 출원하였다. 원자로 설계 기술을 보유한 General Atomic사와 Westinghouse사가 각각 7건과 5건의 특허를 출원하였으며 일본 원자력연구소(Japan Atomic Energy Research Institute)가 6건의 특허를 출원하였다. 일본, 미국의 정부산하 연구기관의 특허출원 건수가 열화학분야 전체 출원건수의 약 33%를 점하고 있는 결과로부터 열화학적 물 분해 수소제조 기술은 국가 주도로 개발되어지고 있음을 알 수 있다.

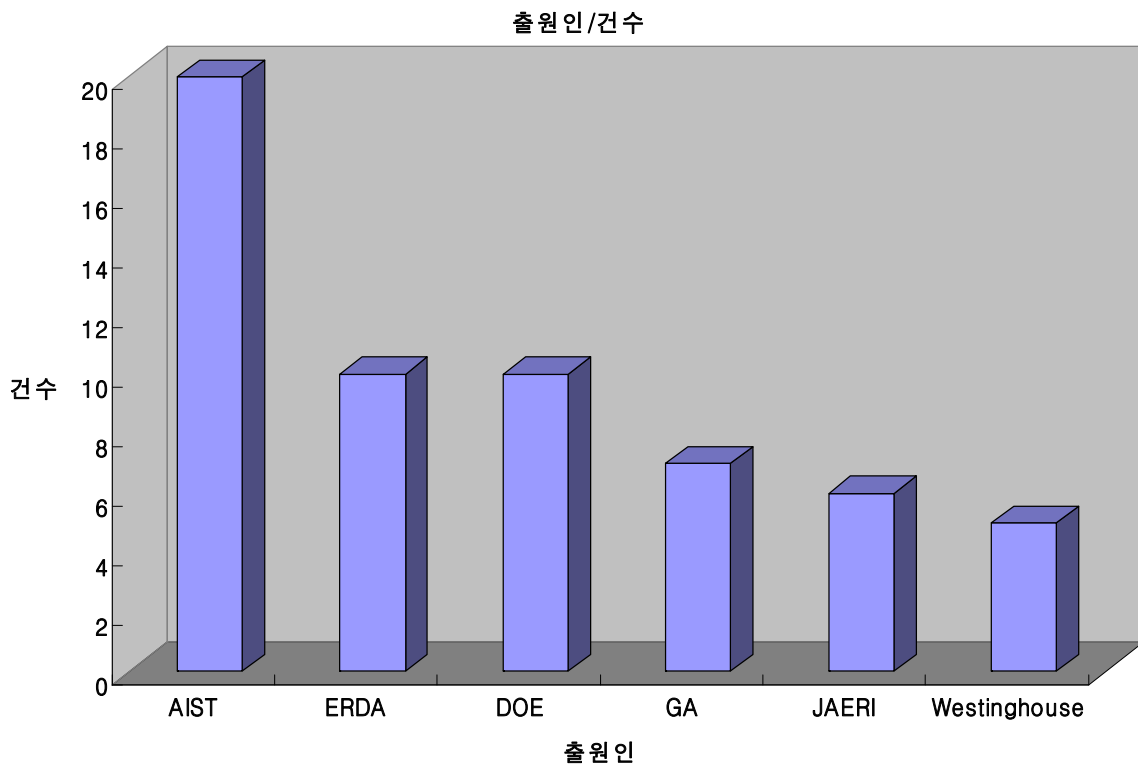


Fig. 3.1.4 Patent issue number according to organizations

4. 세부 기술별 특허 동향

가. 기술별 개요

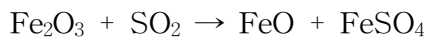
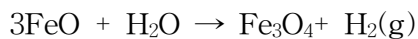
(1) 황 계열 열화학 사이클

황 계열 열화학 사이클은 열화학 반응에 황을 매개체로 사용하는 것으로 다음과 같은 대표적 사이클이 제안되었다.

미국 General Atomic사는 1975년 SI사이클에 대하여 특허를 출원(출원번호 : US-1975-601917)하였다. SI사이클은 전기한 바와 같이 크게 황산 분해 공정, 분젠반응공정, HI분해공정으로 구성되어져있다.

미국의 Westinghouse Electric사에 의하여 2단계로 구성된 황 계열 혼성사이클에 대한 특허(출원번호 : US-1979-084494)가 출원되었다.

독일의 Julich연구소는 금속산화물과 황을 매개체로 하는 다음과 같은 열화학사이클에 대한 특허(출원번호 : US-1974-537386)를 출원하였다.



상기한 열화학 사이클 외에도 다양한 원천 특허기술들이 있으며 물 분해를 위한 공정이 제안된 이후에 사이클의 효율 개선을 위한 개선된 공정의 제안들이 뒤이어 출원되었다.

(2) 할로겐 계열 열화학 사이클

할로겐 계열 열화학 사이클은 할로겐 원소를 매개체로 사용한다. 할로겐원소가 비금속인 수소와 쉽게 반응하는 특성을 이용하는 것으로 주로 물을 분해하는 공정에 사용된다. 주로 물 분해반응에는 금속 할로겐 화합물이 사용된다. 다음과 같은 할로겐 계열의 대표적 열화학 사이클이 제안되었다.

할로겐 계열의 대표적 열화학 사이클에는 Ispra Mark-7A, Mark-7B, Mark-9를 중심으로 하는 철-염소 계 열화학 사이클이 있다. Fe-Cl 계 열화학 사이클로서 독일 Rheinische Braunkohlenw AG(발명자 : Aachen 대 Knoche)는 1975년에 특허(출원번호 : US-1975-579219)를 출원하였다. Ispra 사이클이 물 분해 공정에 철 염소화합물을 사용하는데 반하여 이 특허의 특징은 염소가스를 직접 물과 반응시키는데 있다.

또한 할로겐 계 사이클에는 금속으로 철을 사용하는 대신에 동을 사용하는 Cu-Cl 계 열화학 사이클이 있다. 대표적 사이클에는 "US-Chlorine"으로 명명되는 사이클이 있다. 이

사이클에서는 물을 분해하기 위하여 염소가스를 850℃에서 수증기와 직접 반응시킨다. 이와 유사한 혼성사이클이 일본 AIST에 의하여 1975년에 특허(출원번호 : JP-1975-081409) 출원되었다. 이 사이클의 특징은 CuCl과 HCl 그리고 I₂를 전기분해조에서 반응시켜 CuCl₂와 HI를 생성시키고 HI를 열분해하여 수소를 제조하는데 있다.

(3) 금속산화물 산화/환원쌍 계열 열화학 사이클

금속산화물 산화/환원쌍 계열 열화학 사이클은 황-계열과 할로젠 계열로 대표되는 다단계 열화학 사이클 보다는 상대적으로 높은 공정열원을 요구한다. 이 사이클은 2단계의 산화 및 환원 반응으로 구성된 가장 단순한 열화학 사이클로서 간헐적 자연에너지인 태양열을 이용할 수 있다는 것이 큰 장점이다.

금속산화물 산화/환원 쌍 계열의 원천특허기술로 철산화물의 산화/환원 쌍(Fe₃O₄/FeO)으로 구성된 열화학사이클이 일본의 AIST(발명자 : Nakamura)에 의하여 1975년에 출원(출원번호 : JP-1975-128407)되었다.

그러나 Nakamura 사이클은 Fe₃O₄를 환원시키는데 있어 2500K의 고온이 요구되고, 고온에서 철 산화물이 휘발되는 문제점이 있어 환원반응온도를 낮출 필요가 있다. 일본의 Tamaura는 자철광의 철 이온 일부를 Ni로 치환한 철산화물 산화/환원쌍에 대한 특허를 출원(출원번호 : JP-1993-195947)하였다. 이 특허는 철산화물의 일부 격자 산소가 비양론적으로 산화 환원반응에 참여하는 것을 특징으로하고 있다.

일본의 Kodama는 Ni 대신에 Co, Mn, Mg등의 금속을 사용하여 철이온을 치환한 철산화물 산화/환원 쌍에 대한 특허를 출원(출원번호 : JP-2003-060101)하였다. 이 특허는 금속 치환 철 산화물을 담체인 ZrO₂에 담지시켜 반응성을 향상시킨 것을 특징으로 하고 있다.

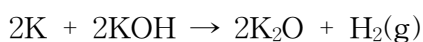
(4) 화석연료 개질 계열 열화학 사이클

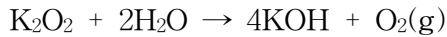
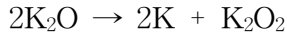
석탄 또는 천연가스 등 화석연료의 개질로부터 수소를 생산하는 기술로 기존의 수증기 개질 기술과는 매개체를 사용함으로써 차별화되는 기술이다.

대표적인 특허로는 일본 AIST에 의하여 2002년에 출원된 특허(JP-2002-222185)로서 석탄과 CaO와 물을 반응시켜 수소와 Ca(OH)₂를 발생시키는 기술이다.

(5) 금속 수산화물 계열 열화학 사이클

금속수산화물을 매개체로 사용하는 열화학 사이클이다. 다음과 같은 Gaz de France 사이클이 금속수산화물 계열에 포함된다.





금속수산화물 계열 특허로는 AIST에 의하여 출원된 US-1975-588873 등이 있다. 이 특허는 매개체로 $Ca(OH)_2$ 와 I_2 를 매개체로 사용하여 물을 분해하는 기술에 관한 것이다.

나. 기술별 동향

(1) 황 계열 열화학 사이클

(가) 년도별 출원 동향

황 계열 열화학 사이클과 관련하여 출원된 특허를 년도별로 분석하였다. 분석결과 1974년부터 1984년까지 11년간 특허 출원이 활발하게 진행되었음을 알 수 있다. 특히 1977년에는 7건이 출원되어 당시의 황 계열 열화학 사이클에 대한 관심을 확인 할 수 있다. 1985년부터 2001년까지 약 17년간의 공백기를 거쳐 2002년 이후 특허 출원이 재개되어 수소의 대량 생산에 대한 관심이 다시 고조되고 있음을 확인 할 수 있다. 전체 특허 출원 동향은 원유가 변동과 같은 경향을 보여주고 있다.

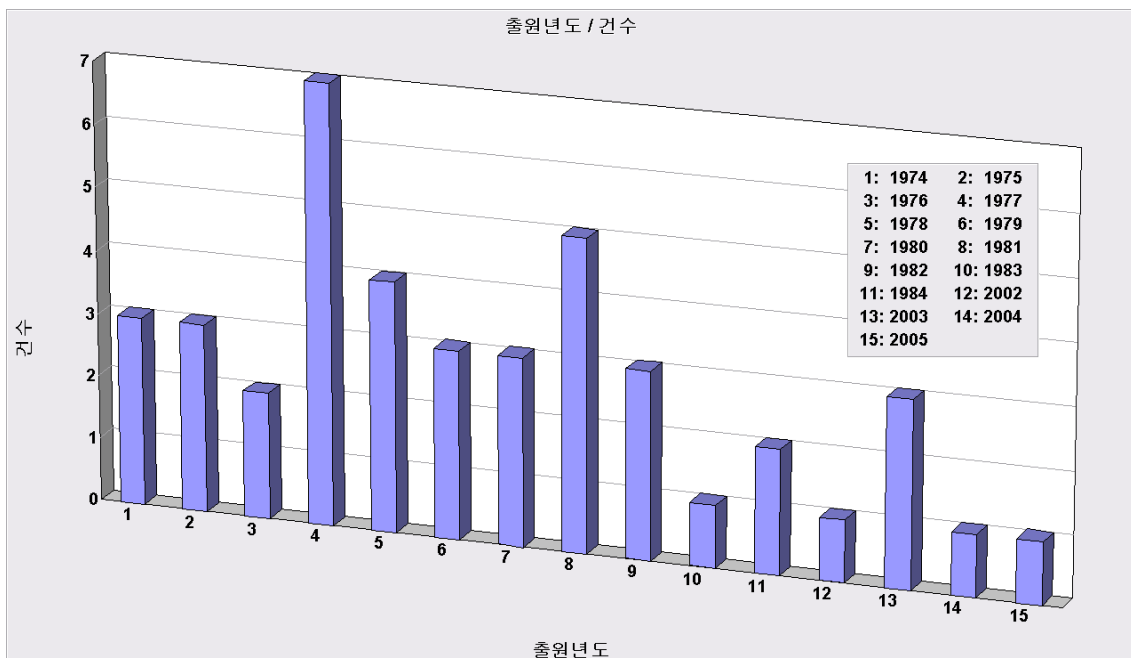


Fig. 3.1.5 Patent issue number of sulfur family thermochemical cycles according to patent issue years

(나) 특허청 별 출원 분석

황 계열 열화학 사이클과 관련하여 특허청 소재국가별로 출원건수를 분석하였다. 미국 특허청에 31건의 특허가 출원되어 전체 황 계열 열화학 사이클 관련 특허의 74%를 차지하고 있다. 일본 특허청에는 8건의 특허가 출원되어 미국 다음으로 많은 특허가 출원되었다. 영국과 독일 특허청에 각각 2건과 1건의 특허가 출원되었다.

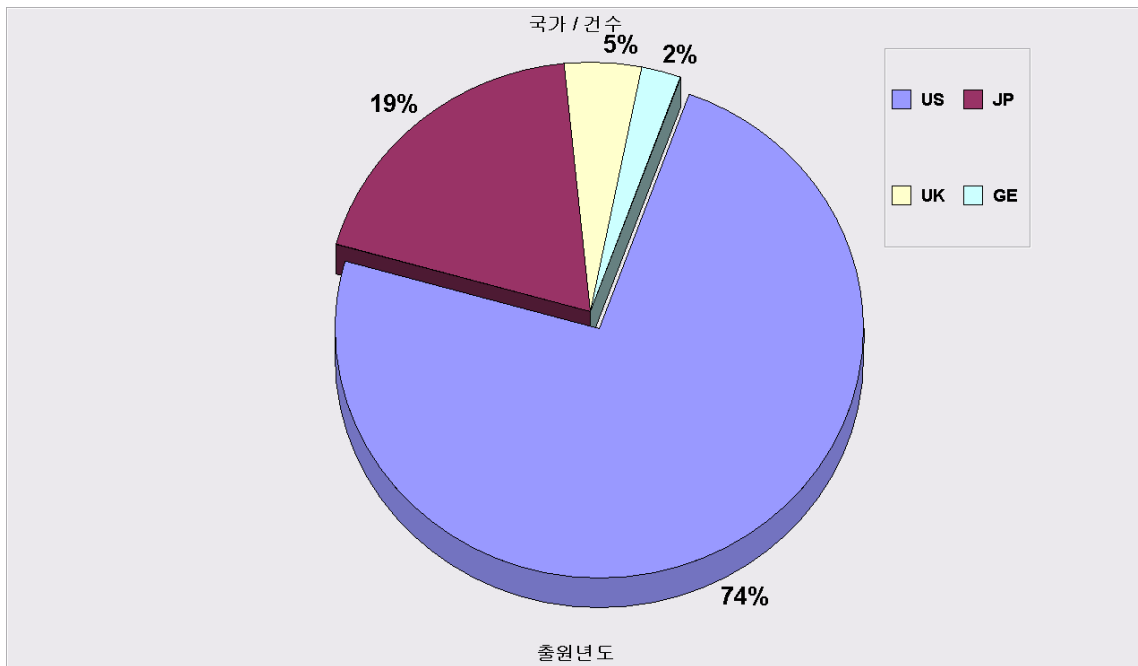


Fig. 3.1.6 Patent issue percentage of sulfur family thermochemical cycles according to nations

(다) 출원인별 출원 분석

황 계열 열화학 사이클 분야의 출원특허를 출원인별로 분석하면 미국 General Atomic사가 7건으로 가장 많았으며 다음으로는 Westinghouse사와 일본 원자력연구소(JAERI)가 각각 5건씩의 특허를 출원하였다. 미국의 ERDA와 DOE는 각각 4건씩의 특허를 출원하였다.

열화학 물 분해 기술의 전체 분야에 대한 출원인별 특허출원 동향 분석에서 일본의 AIST, 미국의 ERDA, DOE가 점유하는 비중이 높았던 것과 달리 황 계열 열화학 사이클의 경우에는 원자력과 직접적으로 관련이 있는 회사와 연구소의 출원 비중이 높게 분석되었다. 이와 같은 결과로부터 황 계열 열화학 사이클의 공정 열원으로 800~900℃의 열원을 얻을 수 있는 고온가스 냉각로 등의 4세대 원자로가 고려되고 있음을 알 수 있다.

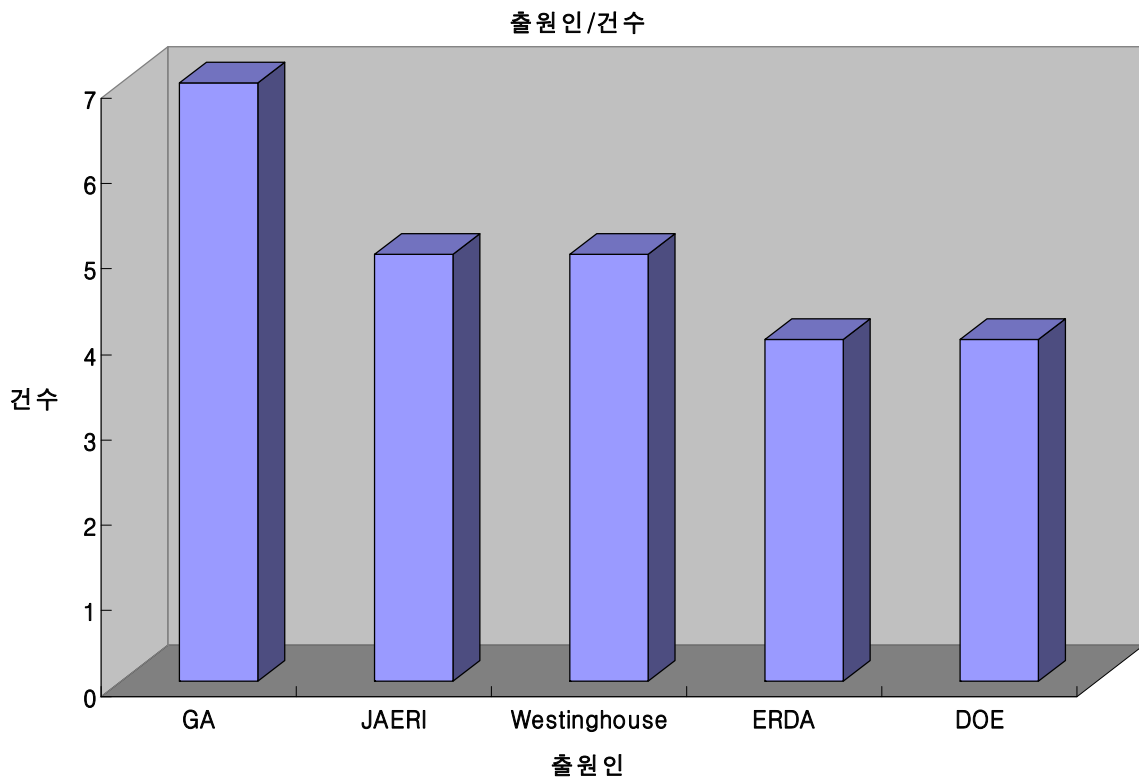


Fig. 3.1.7 Patent issue number of sulfur family thermochemical cycles according to organizations

(2) 할로젠 계열 열화학 사이클

(가) 년도별 출원 동향

할로젠 계열 열화학 사이클과 관련하여 출원된 특허를 년도 별로 분석하였다. 분석결과 1974년에 가장 많은 4건의 특허가 출원되었다. 이후 특허출원이 감소하여 1976년에는 3건, 1977년에는 2건, 1978년에는 1건의 특허가 출원되었다. 황 계열 열화학 사이클과 같이 1986년부터 1995년까지 약 10년간 1건의 특허도 출원되지 않는 공백기를 보였다. 1996년에 3건의 특허가 출원되어 전체 열화학 사이클에서 보여주는 출원 경향과는 상이한 결과를 보여주었다. 2004년 이후 매년 특허가 1건씩 출원됨으로써 2003년 이후의 수소에너지에 대한 관심이 반영된 결과를 보여준다.

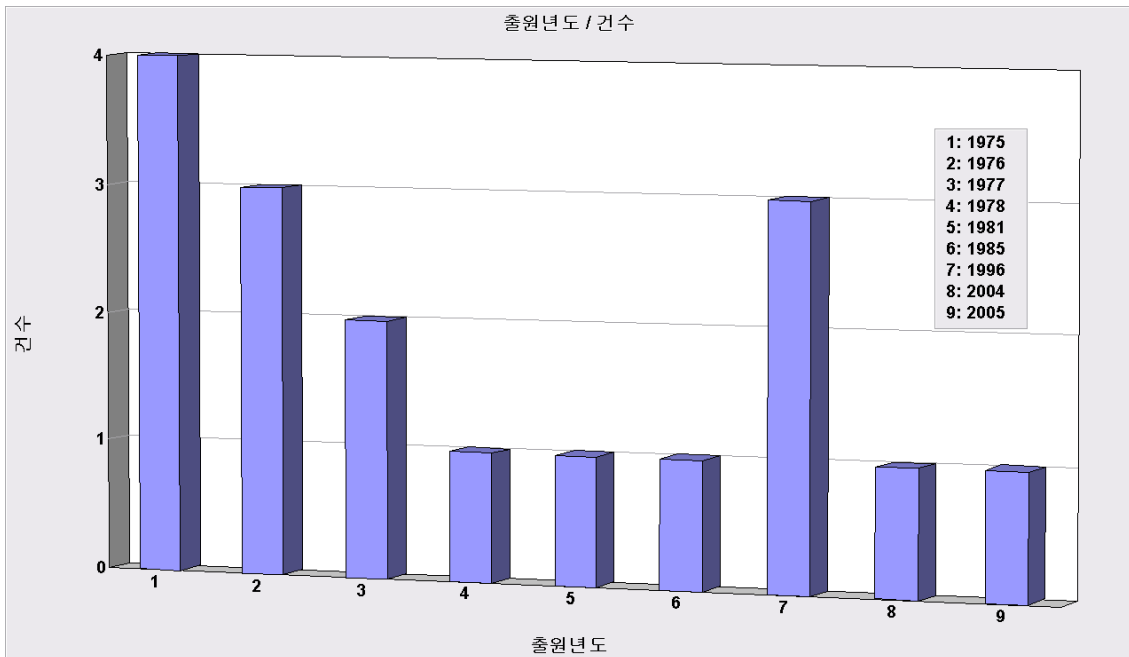


Fig. 3.1.8 Patent issue number of chlorine family thermochemical cycles according to patent issue years

(나) 특허청 별 출원 분석

할로젠 계열 열화학 사이클과 관련하여 특허청 소재국가별로 출원건수를 분석하였다. 미국 특허청에 전체 할로젠 계열 특허의 53%에 해당하는 9건의 특허가 출원되었다. 일본 특허청에는 전체 계열 특허의 35%인 6건의 특허가 출원되었다. 황 계열과는 달리 할로젠 계열에서는 한국 특허청에 1건의 특허가 출원되었다. 그러나 한국특허청에 출원된 1건의 특허 출원인은 일본의 도요타 자동차사이다.

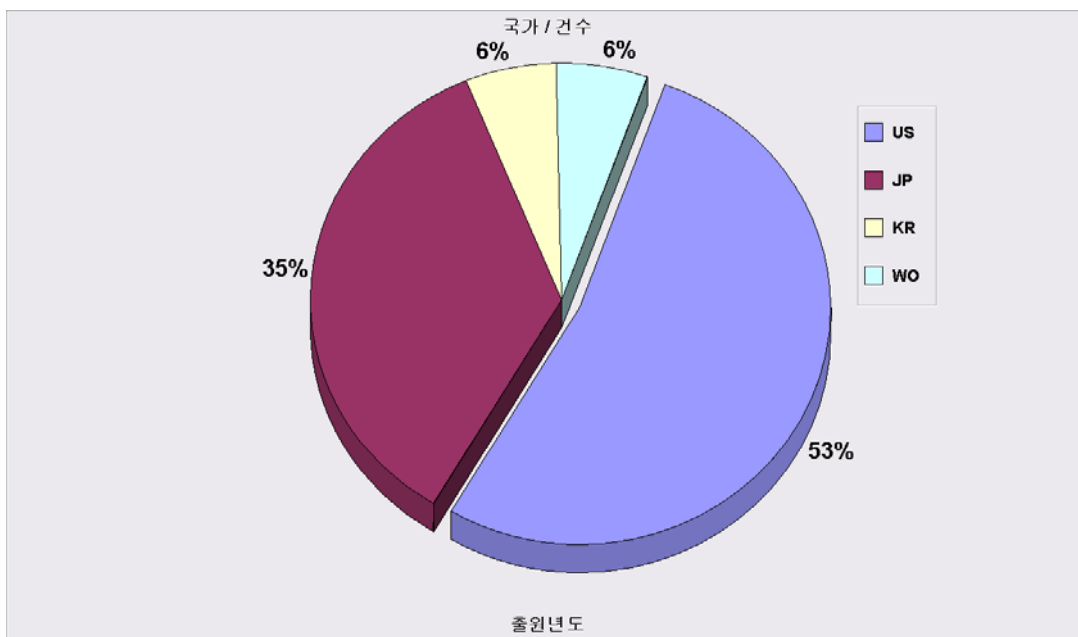


Fig. 3.1.9 Patent issue percentage of chlorine family thermochemical cycles according to nations

(다) 출원인별 출원 분석

할로젠 계열 열화학 사이클 분야의 출원특허를 출원인별로 분석하였다. 일본의 산업기술종합연구소(AIST)에서 가장 많은 6건의 특허를 출원하였다. 다음으로는 특이하게도 일본 도요타 자동차회사에서 3건의 특허를 출원하였다. 독일 Rheinisch Braunkohlenwerke AG에서 2건의 특허를 출원하였다. 이외에 1건씩 출원한 출원인에는 DOE, GA 등이 있다.

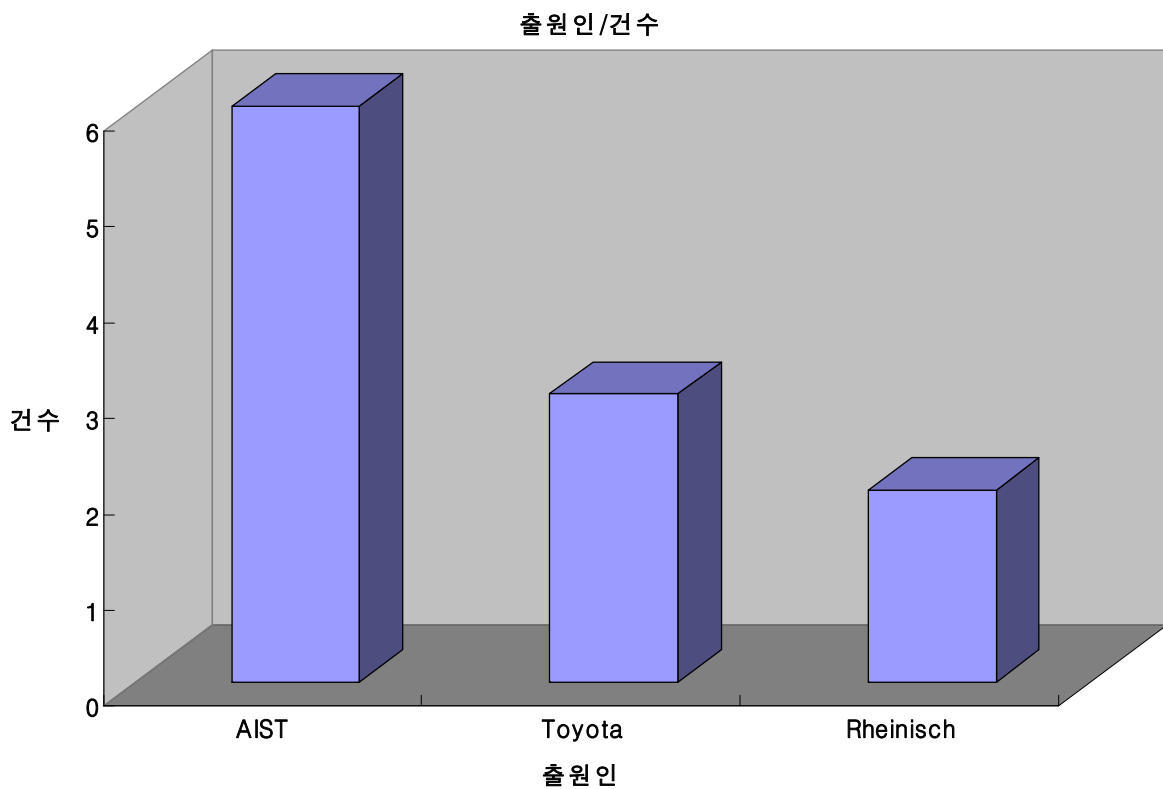


Fig. 3.1.10 Patent issue number of chlorine family thermochemical cycles according to organizations

(3) 금속산화물 산화/환원쌍 계열 열화학 사이클

(가) 년도별 출원 동향

금속산화물 산화/환원 쌍 계열 사이클과 관련하여 출원된 특허를 년도 별로 분석하였다. 분석결과 1979년 가장 많은 4건의 특허가 출원되었다. 1981년부터 1988년까지 8년간 특허가 전혀 출원되지 않았다. 1990년대에 4건의 특허가 출원되는데 반하여 2000년 2건의 특허출원을 시작으로 2003년부터 매년 2건씩 출원되어 2000년대에 8건의 특허가 출원되었다. 년도 별 출원동향 분석으로부터 2000년 이후의 금속산화물 산화/환원 쌍 계열 사이클에 대한 관심을 확인 할 수 있다.

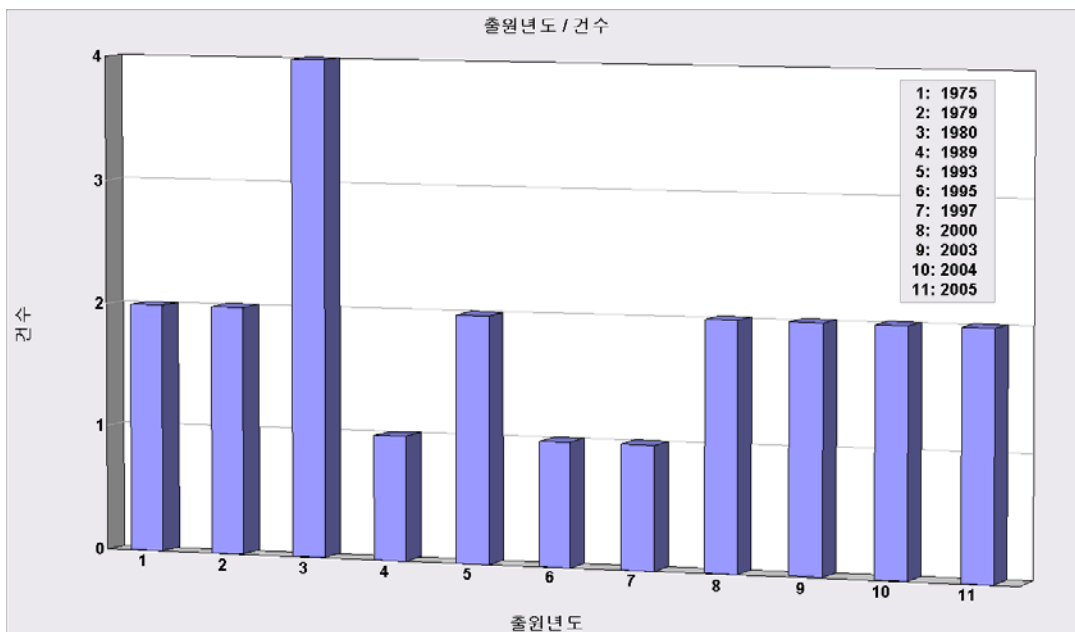


Fig. 3.1.11 Patent issue number of metal oxide family thermochemical cycles according to patent issue years

(나) 특허청 별 출원 분석

금속산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클과 관련하여 특허청 소재국가별로 출원건수를 분석하였다. 미국과 일본 특허청에 각각 7건씩의 특허가 출원되어 계열 전체 특허의 66%를 차지하고 있다. 유럽특허청과 세계지적재산권기구에 각각 3건씩의 특허가 출원되었다. 한국 특허청에도 1건의 특허가 출원되었다.

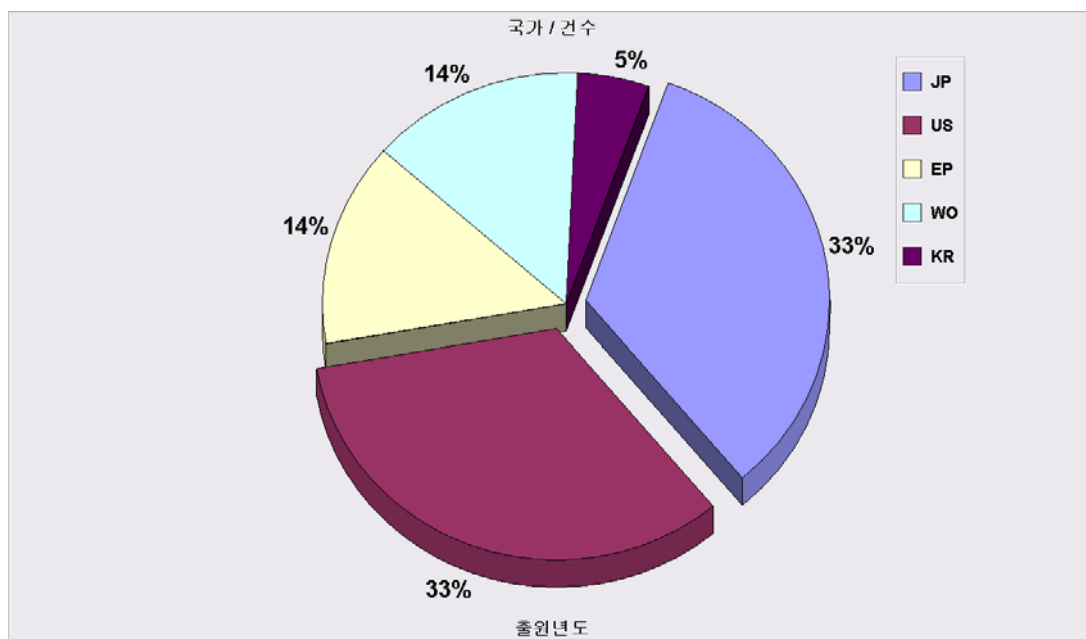


Fig. 3.1.12 Patent issue percentage of metal oxide family thermochemical cycles according to nations

(다) 출원인별 출원 분석

금속산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클 분야의 출원특허를 출원인별로 분석하였다. 미국의 에너지부(DOE)가 가장 많은 5건의 특허를 출원하였다. 일본의 동경공대 Tamaura 교수가 3건의 특허를 출원하였으며 스위스 ETH연구소에서 2건의 특허를 출원하였다. 일본의 KUROSAKI HARIMA CO.(KHC)가 2건의 특허를 출원하였으며 한국에너지기술연구원(KIER)이 1건의 특허를 출원하였다. 2009년 현재 KIER 보유 금속산화물 열화학 관련 특허는 출원기준으로 4건이다.

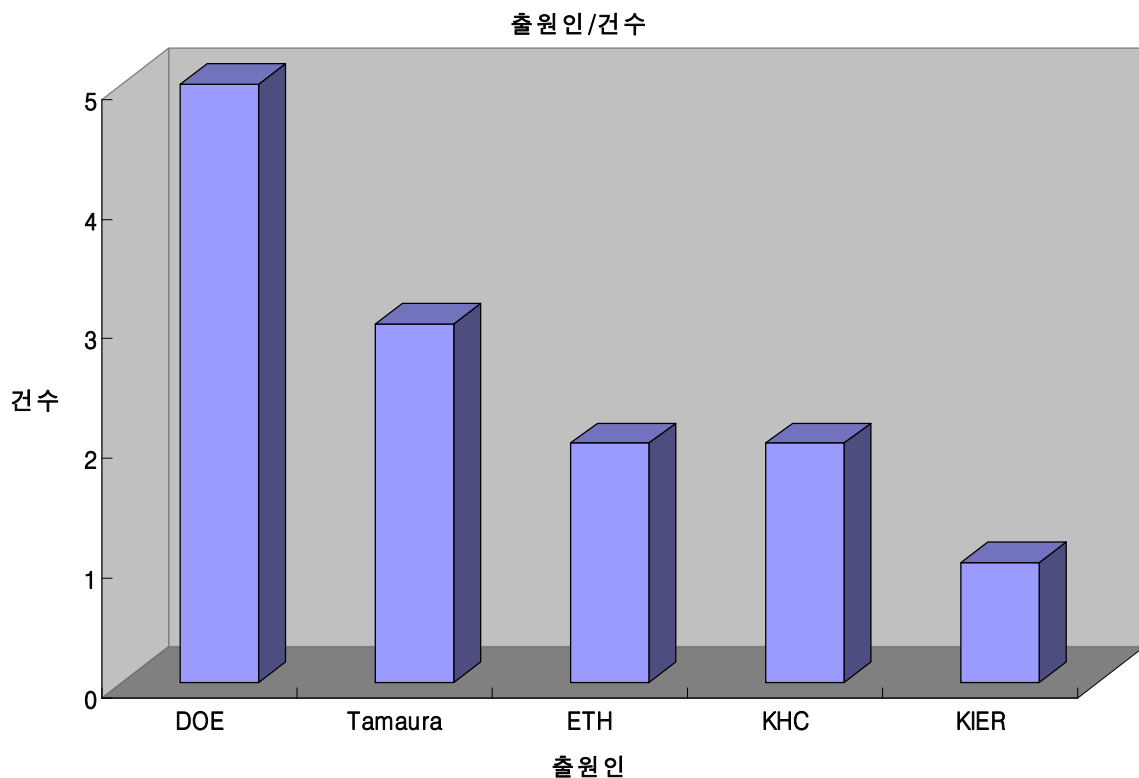


Fig. 3.1.13 Patent issue number of metal oxide family thermochemical cycles according to organizations

5. 특허관리의 분석 및 전망

가. 핵심기술의 현황분석

(1) 다단계 열화학 사이클

다단계 열화학 사이클에는 전기한 바와 같이 황 계열, 할로젠 계열, 금속수산화물 계열의 열화학 사이클이 포함된다. Funk등에 의하여 1964년 처음으로 연구가 시작된 이후 많은 연구 개발이 이루어졌으며 현재까지 발표된 200개 이상의 열화학 사이클의 대부분을 이루고 있다.

다단계 열화학 사이클에서 현재 주목 받고 있는 열화학 사이클은 주로 황 계열 열화학 사이클로서 현재 GA사의 SI사이클과 Westinghouse사의 혼성 사이클(hybrid cycle)에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 GEN-IV 등 국제 협력체 등의 노력에 의하여 실증을 위한 프로그램을 마련하고 있다.

GA사에 의하여 1975년 SI사이클에 대한 특허(출원번호 : US-1975-601917)가 출원된 이후 분젠반응 생성물의 액-액 상 분리에 관한 특허(출원번호 : US-1977-772308), 그리고 연속 분젠 반응에 대한 특허(출원번호 : US-1977-865949) 등이 출원되는 등 공정의 실현에 요구되는 요소기술에 대한 특허가 뒤이어 출원되었다. 연속운전의 가능성이 확인된 이후에는 공정의 에너지 효율을 높이려는 연구가 수행되었는데 그 결과물로서 황산분해공정에 태양열을 활용하는 특허(출원번호 : US-1982-377124), 투과막을 이용 황산상과 HI상으로부터 물의 선택적 제거에 관한 특허(출원번호 : JP-2002-269660), 양이온 교환막을 이용 황산과 HI 농축에 관한 특허(출원번호 : JP-2004-001307) 등이 출원되었다.

(2) 금속 산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클

금속산화물의 산화 환원특성을 이용하여 물을 분해하는 열화학 사이클로서 공정이 2~3 단계로 구성되어 매우 단순하고 반응물이 고체-기체로 구성되어 단속적 공정운전이 가능함으로써 자연에너지인 태양열을 공정 열원으로 사용할 수 있다는 장점을 갖는다.

1975년 Nakamura에 의하여 Fe_3O_4/FeO 산화/환원 쌍을 이용한 물 분해 특허(출원번호 : JP-1975-128407)가 출원된 이후, 2500K의 높은 반응온도, 고온에서의 산소 분리 등 이 사이클이 갖는 문제점을 개선하기 위한 특허들이 출원되었다. 1993년 이로본 동경공대 Tamaura는 탄소함유 Ni-ferrite를 이용 300℃에서 물 분해하는 것을 특징으로 하는 특허(출원번호 : JP-1993-195947)를 출원하였고, 1997년에는 Mn-ferrite와 Na_2CO_3 를 이용한 사이클에 대한 특허(출원번호 : JP-1997-174295), 그리고 2000년에는 Zn-ferrite를 이용한 물 분해 특허(출원번호 : JP-2000-089747)를 출원하였다. 스위스 ETH 연구소는 금속과 수증기를 반응시켜 수소 또는 암모니아를 제조하는 태양 반응기에 대한 특허(출원번호 :

EP-2004-013334)를 출원하였으며, 일본 KUROSAKI HARIMA사(발명인 : Kodama)는 금속 페라이트를 ZrO_2 에 담지시킨 매체를 이용한 물 분해 특허(출원번호 : JP-2003-060101)를 출원하였다.

금속산화물 산화 환원 쌍 계열의 특허 동향을 살펴보면 공정 제안에 관한 특허가 출원된 이후 열화학 사이클의 실현을 위한 반응기, 매개체에 관한 특허가 이루어지고 있고 실증을 위한 공정의 효율 개선 등에 관한 특허가 진행되지 않는 것으로 보인다. 따라서 동 계열의 분야는 현재까지 원천기술을 확보하는 단계로 판단된다.

나. 기술의 전개 및 발전

(1) 특허기술 발전도

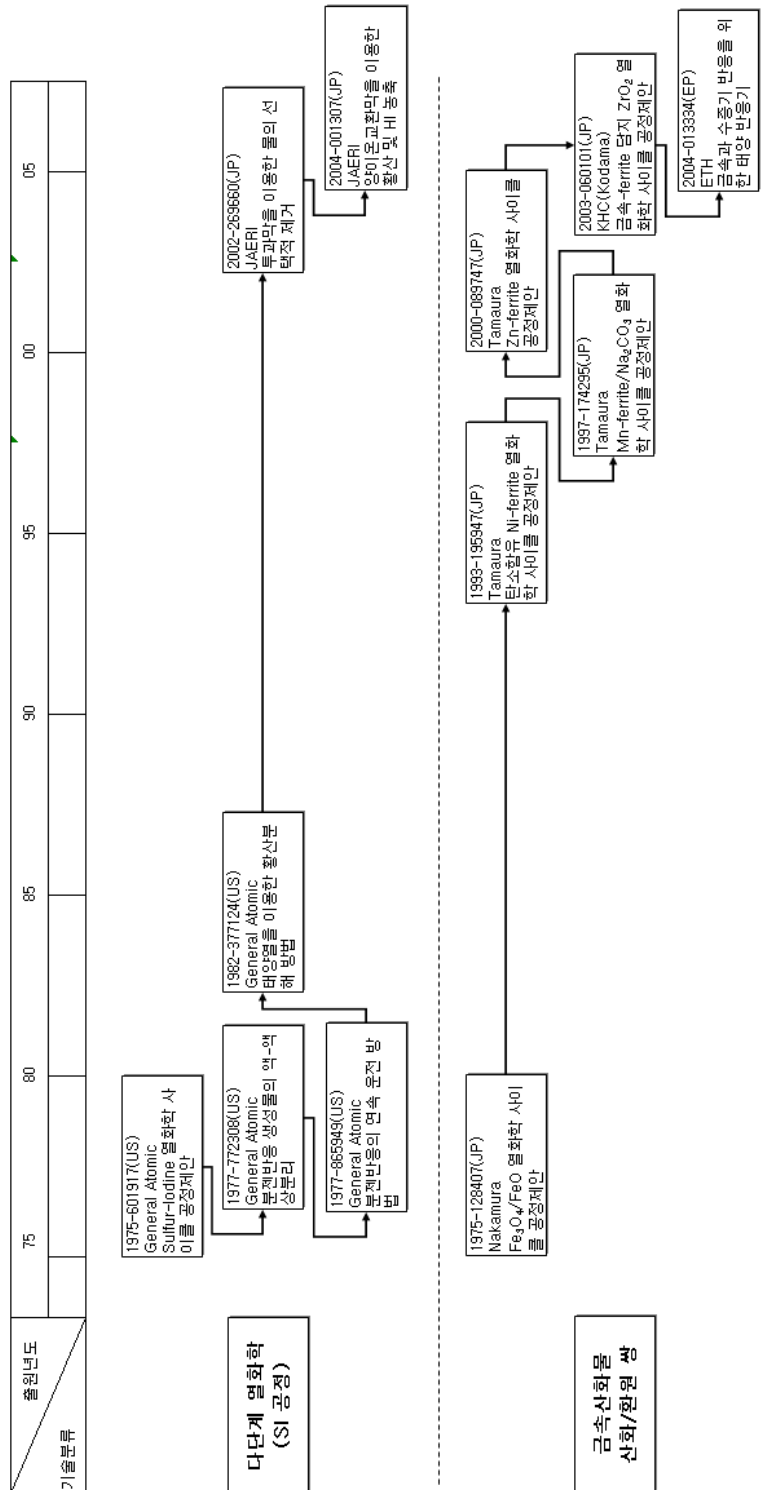


Fig. 3.1.14 Patented technologies development status

다. 특허분석에 따른 향후 전망

(1) 다단계 열화학 사이클

다단계 열화학 사이클의 경우에는 다양한 물 분해방법이 제안되었다. 그러나 GA사의 SI사이클과 Westinghouse사의 혼성 사이클을 제외한 열화학사이클은 공정 제안과 관련한 원천특허가 출원된 이후 공정개선특허의 출원이 이루어지고 있지 않기 때문에 실증이 쉽지 않은 것으로 판단된다.

따라서 향후에는 새로운 사이클에 대한 원천 특허와 공정개선이 이루어지고 있는 SI사이클과 혼성 사이클의 경우에는 공정의 효율 향상과 관련한 특허 그리고 공정 소재와 관련한 특허가 출원될 것으로 전망된다.

(2) 금속 산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클

금속 산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클은 공정의 효율과 공정의 단순함으로 실현가능성이 높게 평가되고 있는 철산화물 산화/환원 쌍과 ZnO/Zn 산화/환원쌍 등과 관련하여 열적 내구성 향상기술, 반응기 설계기술에 대한 특허가 출원될 것으로 판단된다.

단·중기적으로는 화석연료를 환원제로 사용함으로써 환원 반응온도를 낮출 수 있기 때문에 화석연료를 이용한 열화학 사이클의 특허가 출원될 것으로 전망된다.

6. 특허전략

가. 특허가능 요소기술

(1) 다단계 열화학 사이클

- 제안된 고효율의 다단계 열화학 사이클 공정의 핵심 요소 기술
- 신 개념 열화학 사이클 기술
- 기존 고효율 다단계 열화학 공정의 공정개선 기술

(2) 금속 산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클

- 열안정성 확보와 반복 사용성 극대화 기술
- 유동층 및 모노리스 등 공정 측면에서의 활용 기술
- 물질의 제조방법상의 차별화 기술

나. 특허 전략

(1) 다단계/신규 열화학 사이클

- 기존의 고효율로 고려되는 다단계 열화학 공정의 분석 및 효율 평가를 실시한 후, 가장 문제가 될 수 있는 핵심 요소 기술을 개발
- 고효율의 신 개념 열화학 공정의 제안 및 기존 열화학 공정 개선 기술을 개발을 통한 특허 확보

(2) 금속 산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클

- 기존의 단순 ZrO_2 , 알루미나를 사용하는 경우에 대비해 Y_2O_3 , CeO_2 로 안정화된 ZrO_2 를 사용하여 열적안정성과 산소이온전달특성 활용 기술 개발이나, La, Si로 안정화된 알루미나를 사용하여 열안정성의 극대화 기술 개발
- 금속페라이트의 최적조성분석을 통한 물질 제조 방법 개발
- 고상법, 자전연소법, 졸-겔법 등 제조방법상의 차별성을 통한 기술 확보

7. 소 결

○ 다단계 열화학 사이클

다단계 열화학 공정 특허를 선별한 후 1) 공정제안, 2) 공정 개선, 및 3) 핵심요소기술 개발로 세부 분류하고 기술 발전방향을 살펴본 결과, 공정제안 → 공정개선 → 핵심 요소기술 개발 방향으로 진행되었다. 특히 최근 10년간에는 고효율로 고려되고 있는 I-S 공정을 중심으로 문제시되고 있는 핵심 요소 기술 개발에 관한 특허가 대부분이었다. 따라서 I-S 이외에 고효율로 평가되며 실증 가능성 있는 다단계 공정(예: Mn 계 사이클, 등)들에 대하여 공정 내 핵심 요소 기술 개발 방향으로 연구를 진행한다면 기술을 선점할 가능성이 매우 높은 것으로 나타났다.

○ 금속 산화물 산화/환원 쌍 계열 열화학 사이클

일본과 미국이 특허 출원을 주도하고 있으며 주로 물질 특허에 해당하였다. 2000년 이후 특허가 늘어나는 추세에 있으며 기존 금속산화물의 환원온도 저하, 안정성의 확보, 응용 기술로는 폐기물이나 저급 화석연료의 고급화 기술도 있었다. 따라서 매체의 안정성과 성능 개선 그리고 다양한 공정 시스템의 검토가 함께 진행되어야 할 것으로 판단된다.

제 2 절 열화학 Data Base 구축 및 평가

1. 열역학 Data base 작성 및 유력 열화학사이클의 효율

열화학적 물 분해(thermochemical water-splitting) 수소제조 연구는 Funk와 Reinstrom에 의하여 1964년에 처음으로 시작된 이래로 지금까지 200개 이상의 물 분해 열화학 사이클이 제안되었다. 이들 열화학사이클 중 일부 열화학사이클만이 실현가능성이 있는 것으로 판단되어 집중적으로 연구되었다. 따라서 본 연구 개발에서 실현가능하며 고효율을 달성할 수 있는 열화학사이클의 선별은 매우 중요하며 한정된 자원과 인력의 낭비를 막을 수 있는 수단이다. 이를 위하여 문헌상에 게재된 열화학사이클을 위주로 Data Base를 표와 같이 작성하였으며 중요한 인자인 반응온도, 반응의 수, 반응의 종류, 반응 참여 물질을 포함하도록 하였다. 특히 반응온도 및 물질의 상(phase)는 문헌의 자료를 참조하여 작성하였다. 또한 개별 반응에서 수반되는 열역학 함수(H, S, G)의 변화를 열역학 data가 있는 물질에 한하여 표시하였다. 열역학 data는 JANAF, HSC chemistry, Molt 2를 참고하였다. 또한 전체 반응깁스에너지의 합을 추가하여 전체 열화학사이클이 자발적 반응인지의 여부를 일목요연하게 알 수 있도록 하였다.

Table 3.2.1 Important thermochemical cycles database

Cycle #	Name of the cycle	Elements	# of reactions	Max. temp. (°C)	Reactions	Rxn temp.	Rxn type	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔG (kJ/mol)	sum of G
1	westinghouse (Hybrid Sulfur)	S	2	850	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})=2\text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	370.861	452.316	-137.158	-96.257
					$\text{SO}_2(\text{a})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l})=\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia})+\text{H}_2(\text{g})$	77	Electrochemical	-48.659	-255.778	40.901	
2	Julich Center EOS	Fe, S	3	800	$2\text{Fe}_3\text{O}_4+6\text{FeSO}_4=6\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$	800	Thermal	1038.449	1121.381	-164.962	-171.01
					$3\text{FeO}+\text{H}_2\text{O}(\text{g})=\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal	-48.318	-45.714	-3.832	
					$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SO}_2(\text{g})=\text{FeO}+\text{FeSO}_4$	200	Thermal	-75.494	-154.872	-2.216	
3	Ispra Mark 13	S, Br	3	850	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})=2\text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	370.861	452.316	-137.158	-94.611
					$2\text{HBr}(\text{g})=\text{Br}_2(\text{l})+\text{H}_2(\text{g})$	77	Electrochemical	75.194	-107.181	112.72	
					$\text{Br}_2(\text{l})+\text{SO}_2(\text{a})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l})=2\text{HBr}(\text{g})+\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia})$	77	Thermal	-123.659	-152.751	-70.173	
4	UT-3 Univ. of Tokyo	Br, Ca, Fe	4	750	$2\text{Br}_2(\text{g})+2\text{CaO}=2\text{CaBr}_2+\text{O}_2(\text{g})$	600	Thermal	-158.063	-97.422	-121.71	13.919
					$3\text{FeBr}_2+4\text{H}_2\text{O}(\text{g})=\text{Fe}_3\text{O}_4+6\text{HBr}(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$	600	Thermal	372.049	286.93	121.517	
					$\text{CaBr}_2+\text{H}_2\text{O}(\text{g})=\text{CaO}+2\text{HBr}(\text{g})$	750	Thermal	182.619	73.86	107.049	
					$\text{Fe}_3\text{O}_4+8\text{HBr}(\text{g})=\text{Br}_2(\text{g})+3\text{FeBr}_2+4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	300	Thermal	-259.25	-290.174	-92.937	
5	Sulfur-Iodine	S, I	3	850	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})=2\text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	370.861	452.316	-137.158	-158.153
					$2\text{HI}(\text{g})=\text{I}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$	450	Thermal	12.477	-15.834	23.927	
					$\text{I}_2(\text{l})+\text{SO}_2(\text{a})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l})=2\text{HI}(\text{ia})+\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia})$	120	Thermal	-220.187	-445.797	-44.922	

6	Tokyo Inst. Tech. Ferrite	Mn, Fe, Na, C	2	1000	$2\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{Na}_3\text{MnFe}_2\text{O}_6 + 3\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1000	Thermal					
					$4\text{Na}_3\text{MnFe}_2\text{O}_6 + 6\text{CO}_2(\text{g}) = 4\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	600	Thermal					
7	Hallett Air Products 1965	Cl	2	800	$2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	800	Thermal	118.419	136.359	-27.914		
					$2\text{HCl}(\text{ia}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	25	Electrochemical	334.358	240.706	262.619	234.705	
8	Gaz de France	K	3	825	$2\text{K} + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2(\text{g})$	725	Thermal	96.933	-28.29	125.17		
					$2\text{K}_2\text{O} = 2\text{K} + \text{K}_2\text{O}_2$	825	Thermal	232.973	12.389	219.368	42.034	
					$2\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + \text{O}_2(\text{g})$	125	Thermal	-242.91	143.677	-302.50		
9	Nickel Ferrite	Ni, Mn, Fe	2	800	$\text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{NiMnFe}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2(\text{g})$	800	Thermal					
					$\text{NiMnFe}_4\text{O}_8 = \text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + \text{O}_2(\text{g})$	800	Thermal					
10	Aachen Univ Julich 1972	Cl, Cr	3	850	$2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	118.605	136.528	-34.736		
					$2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2(\text{g})$	170	Thermal	-163.171	-224.028	-63.893	30.164	
					$2\text{CrCl}_3 = 2\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2(\text{g})$	800	Thermal	344.209	200.732	128.793		
11	Ispra Mark 1C	Cu, Br, Ca	4	900	$2\text{CuBr}_2(\text{ia}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ia}) = 2\text{CuO} + 2\text{CaBr}_2(\text{ia}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	100	Thermal					
					$4\text{CuO}(\text{s}) = 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	900	Thermal	262.108	188.578	40.878		
					$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}(\text{g})$	730	Thermal	117.622	-17.416	135.093		
					$\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HBr}(\text{g}) = 2\text{CuBr}_2 + \text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	100	Thermal	-241.32	-401.542	-91.493		
12	LASL-U	C, U	3	700	$3\text{CO}_2(\text{g}) + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{UO}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2(\text{g})$	25	Thermal	-32.574	-448.824	101.243		
					$3\text{UO}_2\text{CO}_3 = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{UO}_3$	250	Thermal	220.394	511.22	-47.05	47.706	
					$6\text{UO}_3 = 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2(\text{g})$	700	Thermal	212.24	224.761	-6.487		
13	Ispra Mask8	Mn, Cl	3	900	$3\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal	341.423	154.333	168.084		
					$3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	900	Thermal	167.777	194.487	-60.386	4.396	
					$4\text{HCl}(\text{ia}) + \text{Mn}_3\text{O}_4 = 2\text{MnCl}_2(\text{ia}) + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	100	Thermal	-151.794	-129.954	-103.302		
14	Ispra Mask6	Cl, Cr, Fe	4	850	$2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	118.605	136.528	-34.736		
					$2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2(\text{g})$	170	Thermal	-163.171	-224.028	-63.893	49.94	
					$2\text{CrCl}_3 + 2\text{FeCl}_2 = 2\text{CrCl}_2 + 2\text{FeCl}_3$	700	Thermal	257.538	127.946	133.027		
					$2\text{FeCl}_3 = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{FeCl}_2$	420	Thermal	16.073	0.767	15.542		
15	Ispra Mark 4	Cl, Fe, S	4	850	$2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	118.605	136.528	-34.736		
					$2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{g}) + \text{S} = 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	100	Thermal	54.47	-141.313	170.2	199.803	
					$2\text{FeCl}_3 = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{FeCl}_2$	420	Thermal	16.073	0.767	15.542		
					$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{S} + \text{H}_2(\text{g})$	800	Thermal	39.356	-8.798	48.797		
16	Ispra Mark3	Cl, V	3	850	$2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	850	Thermal	118.605	136.528	-34.736		
					$2\text{VOCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{g}) = 2\text{VOCl}_3 + \text{H}_2(\text{g})$	170	Thermal	133.299	18.839	124.951	159.775	
					$2\text{VOCl}_3 = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{VOCl}_2$	200	Thermal	50.029	-41.28	69.56		
17	Ispra Mark2	Na, Mn	3	800	$\text{Na}_2\text{OMnO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{NaOH}(\text{ia}) + \text{MnO}_2$	100	Thermal					
					$4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	487	Thermal	163.355	208.701	4.711		
					$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{OMnO}_2 + \text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	800	Thermal					
18	Ispra CO/Mn3 O4	Mn, C	3	977	$6\text{Mn}_2\text{O}_3 = 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$	977	Thermal	178.962	150.596	-9.306		
					$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal	135.72	143.277	-3.71	168.412	
					$\text{CO}(\text{g}) + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{C} + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$	700	Thermal	20.077	-165.803	181.428		
19	Ispra Mark 7B	Fe, Cl	5	1000	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2(\text{g}) = 4\text{FeCl}_3 + 3\text{O}_2(\text{g})$	1000	Thermal	312.352	95.18	191.173		
					$2\text{FeCl}_3 = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{FeCl}_2$	420	Thermal	16.073	0.767	15.542		
					$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	650	Thermal	334.619	310.19	48.268	-68.216	
					$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	350	Thermal	-469.495	-276.949	-296.914		
					$4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	400	Thermal	-116.811	-134.48	-26.285		
20	Mark 7A	Fe, Cl	5	1000	$2\text{FeCl}_3(\text{l}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{FeCl}_2$	420	Thermal	-16.827	-173.403	103.368		
					$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	650	Thermal	334.619	310.19	48.268	8.301	
					$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	350	Thermal	-469.495	-276.949	-296.914		
					$6\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g})$	1000	Thermal	565.448	374.574	88.559		
					$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}(\text{ia}) = 2\text{FeCl}_3(\text{ia}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	120	Thermal	-107.983	-440.045	65.02		

21	Vanadium Chloride	Cl, V	4	850	$2Cl_2(g) + 2H_2O(g) = 4HCl(g) + O_2(g)$	850	Thermal	116.895	134.604	23.594	-33.354
					$2HCl(g) + 2VCl_2 = 2VCl_3 + H_2(g)$	25	Thermal	-74.577	-179.791	-20.972	
					$2VCl_3 = VCl_4(g) + VCl_2$	700	Thermal	164.946	173.099	-3.506	
					$2VCl_4 = Cl(g) + 2VCl_3$	25	Thermal	-105.2	-243.939	-32.47	
22	GA Cycle 23	S	5	850	$H_2S(g) = S(g) + H_2(g)$	800	Thermal	306.291	108.822	189.508	-821.91
					$2H_2SO_4(g) = 2SO_2(g) + 2H_2O(g) + O_2(g)$	850	Thermal	370.861	452.316	-137.158	
					$3S(g) + 2H_2O(g) = 2H_2S(g) + SO_2(g)$	700	Thermal	-693.781	-239.144	-461.058	
					$3SO_2(g) + 2H_2O(l) = 2H_2SO_4 + S(g)$	25	Thermal	-278.111	-553.434	-113.104	
				$S(g) + O_2(g) = SO_2(g)$	25	Thermal	-296.813	11.016	-300.098		
23	US-Chlorine [15]	Cl, Cu	3	850	$2Cl_2(g) + 2H_2O(g) = 4HCl(g) + O_2(g)$	850	Thermal	118.605	136.528	-34.736	102.386
					$2CuCl + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2(g)$	200	Thermal	24.931	-196.922	118.105	
					$2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2(g)$	500	Thermal	186.25	216.3	19.017	
24	Ispra Mask 6C	Cl, Fe, Cu	5	850	$2Cl_2(g) + 2H_2O(g) = 4HCl(g) + O_2(g)$	850	Thermal	118.605	136.528	-34.736	33.132
					$2CrCl_2 + 2HCl(g) = 2CrCl_3 + H_2(g)$	170	Thermal	-163.171	-224.028	-63.893	
					$2CrCl_3 + 2FeCl_2 = 2CrCl_2 + 2FeCl_3$	700	Thermal	257.538	127.946	133.027	
					$2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2(g)$	500	Thermal	186.25	216.3	19.017	
					$CuCl + FeCl_3 = CuCl_2 + FeCl_2$	300	Thermal	-28.705	-14.694	-20.283	
25	Ispra Mask9	Fe, Cl	3	650	$2FeCl_3 = Cl_2(g) + 2FeCl_2$	420	Thermal	16.073	0.767	15.542	-5.771
					$3Cl_2(g) + 2Fe_3O_4 + 12HCl(g) = 6FeCl_3 + 6H_2O(g) + O_2(g)$	150	Thermal	-474.39	-956.656	-69.581	
					$3FeCl_2 + 4H_2O(g) = Fe_3O_4 + 6HCl(g) + H_2(g)$	650	Thermal	334.619	310.19	48.268	
26	Mo/MoO2	Mo	2	3713	$MoO_2(S) = Mo + O_2(g)$	3713	Thermal	437.889	118.527	-34.576	-14.352
					$Mo + 2H_2O(g) = MoO_2(S) + 2H_2(g)$	1543	Thermal	-57.893	-43.012	20.224	
27	SiO2/SiO	Si	2	2977	$SiO_2(g) = SiO(g) + 1/2O_2(g)$	2977	Thermal	209.843	75.82	-36.584	57.863
					$SiO(g) + H_2O(g) = SiO_2(g) + H_2(g)$	2656	Thermal	40.528	-18.408	94.447	
28	W/WO3	W	2	3910	$WO_3(S) = W + 3/2O_2(g)$	3910		713.174	174.205	-15.553	-172.991
					$W + 3H_2O = WO_3(S) + 3H_2(g)$	884	Thermal	-121.704	30.88	-157.438	
29	US-Chlorine [55]	Cl, Cu	3	700	$H_2O(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	700	Thermal	59.012	67.986	-7.149	168.818
					$2HCl(g) + 2CuCl(S) = 2CuCl_2(S) + H_2(g)$	200	Thermal	24.931	-196.922	118.105	
					$2CuCl_2(S) = 2CuCl(S) + Cl_2(g)$	300	Electrochemical	160.327	178.775	57.862	
30	Argonne Cu, Cl	Cu, Cl	3	550	$2Cu + 2HCl(g) = H_2(g) + 2CuCl$	430	Thermal	-47.524	-64.907	-1.885	
					$4CuCl = 2Cu + 2CuCl_2$	25-75	Electrochemical				
					$2CaCl_2(g) + H_2O(g) = 1/2O_2(g) + 2HCl(g) + 2CuCl(g)$	<550	Thermal	787.734	180.821	638.891	
31	HgO/Hg	Hg	2	600	$Hg(g) + H_2O(g) = HgO + H_2(g)$	360	Thermal	96.873	-146.701	189.757	165.457
					$HgO(S) = Hg(g) + 1/2O_2(g)$	600	Thermal	143.891	192.626	-24.3	
32	CdO/Cd	Cd	2	1400	$Cd(S) + H_2O = CdO(S) + H_2(g)$	25	Electrochemical	26.84	63.739	7.837	36.774
					$CdO(S) = Cd(g) + 1/2O_2(g)$	1400	Thermal	350.607	192.254	28.937	
33	FeBr2 GIRIO	Fe, Br	3	850	$3FeBr_2(l) + 4H_2O(g) = Fe_3O_4 + 6HBr(g) + H_2(g)$	850	Thermal	234.169	144.55	71.817	20.832
					$Fe_3O_4 + 8HBr(g) = Br_2 + 3FeBr_2 + 4H_2O(g)$	250	Thermal	-281.682	-362.083	-92.258	
					$H_2O(g) + Br_2 = 2HBr + 1/2O_2(g)$	650	Thermal	146.975	114.501	41.273	
34	261	Al, Br, W	3	1500	$2Al_2O_3 + 6Br_2(l) = 4AlBr_3 + 3O_2(g)$	700	Thermal	992.218	-42.814	1033.883	1083.536
					$4AlBr_3 + 6WO_3(S) = 2Al_2O_3 + 6Br_2 + 6WO_2$	1500	Thermal	-174.028	-117.872	34.977	
					$6WO_2 + 6H_2O(g) = 6WO_3 + 6H_2(g)$	150	Thermal	-56.573	-168.38	14.676	
35	262	Sc, Br, W	3	1600	$Sc_2O_3 + 3Br_2(l) = 2ScBr_3 + 3/2O_2(g)$	400	Thermal	359.583	-5.037	362.974	152.507
					$2ScBr_3 + 3WO_3 = Sc_2O_3 + 3Br_2(g) + 3WO_2$	1600	Thermal	121.898	181.354	-217.805	
					$3WO_2(S) + 3H_2O(g) = 3WO_3(S) + 3H_2(g)$	150	Thermal	-28.287	-84.19	7.338	
36	26	K	3	825	$2KOH + 2K = 2K_2O + H_2(g)$	725	Thermal	96.933	-28.29	125.17	195.982
					$2K_2O = K_2O_2 + 2K$	825	Thermal	232.973	12.389	219.368	
					$K_2O_2 + H_2O(g) = 2KOH + 1/2O_2(g)$	125	Thermal	-161.274	-31.942	-148.556	
37	CO/CO2	C	2	1700	$CO + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$	700	Thermal	-35.137	-32.31	-3.695	108.807
					$CO_2(g) = CO + 1/2O_2(g)$	1700	Thermal	277.991	83.87	112.502	
38	Schulten C,S	C, S	3	900	$CO + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$	550	Thermal	-36.699	-34.053	-8.668	115.154
					$CO_2(g) + SO_2(g) + H_2O(g) = H_2SO_4(g) + CO$	500	Thermal	91.515	-145.086	203.688	
					$H_2SO_4(g) = H_2O(g) + SO_2(g) + 1/2O_2(g)$	900	Thermal	184.482	225.332	-79.866	
39	Carbon-iron	C, Fe	3	1400	$C + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$	700	Thermal	135.72	143.277	-3.71	-13.883
					$CO(g) + 2Fe_3O_4 = C + 3Fe_2O_3$	250	Thermal	-123.903	-227.878	-4.689	
					$3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 1/2O_2(g)$	1400	Thermal	232.038	141.961	-5.484	

40	Hitachi	N, Na, C, I	3	700	2NH ₄ I=2NH ₃ (a)+ I ₂ + H ₂ (g)	500	Thermal	359.483	452.558	9.588		
					2NaI+ 2NH ₃ (a)+ CO ₂ (g)+ H ₂ O(g)= Na ₂ CO ₃ + 2NH ₄ I	25	Thermal	-159.769	-450.602	-25.422		-68.707
					Na ₂ CO ₃ (l)+ I ₂ (g)=2NaI+ CO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	700	Thermal	157.13	215.798	-52.873		
41	Osaka 75 GIRIO4	N, Ba, C, I	3	800	2NH ₄ I=2NH ₃ (a)+ I ₂ + H ₂ (g)	500	Thermal	359.483	452.558	9.588		
					BaCO ₃ + I ₂ =BaI ₂ + CO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	800	Thermal	192.374	188.054	-9.436		-86.595
					BaI ₂ + 2NH ₃ (g)+ CO ₂ (g)+ H ₂ O(g)=BaCO ₃ + 2NH ₄ I	50	Thermal	-284.735	-612.136	-86.747		
42	Cu, I, N	N, I, Cu	3	850	2NH ₄ I=2NH ₃ (a)+ I ₂ + H ₂ (g)	500	Thermal	359.483	452.558	9.588		
					2CuO+ I ₂ =2CuI+ 1/2O ₂ (g)	850	Thermal					
					2CuI+ NH ₃ (g)+ H ₂ O(g)=2CuO+ 2NH ₄ I	200	Thermal					
43												
44	THEME S-3	S, I	3	920	SO ₂ (g)+ H ₂ O(g)+ I ₂ =SO ₃ (g)+ 2HI(g)	200	Thermal	165.414	47.115	131.343		
					SO ₃ =SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	900	Thermal	96.729	91.784	-10.948		144.387
					2HI(g)=I ₂ (g)+ H ₂ (g)	450	Thermal	12.306	-16.161	23.992		
45	Miura [46]	Sb, I	3	1000	1/2Sb ₂ O ₃ + H ₂ O(l)+ I ₂ =1/2Sb ₂ O ₅ + 2HI(g)	20	Thermal	207.195	225.786	141.006		
					2HI(g)=I ₂ (g)+ H ₂ (g)	550	Thermal	12.709	-15.637	25.581		140.955
					1/2Sb ₂ O ₅ =1/2Sb ₂ O ₃ + 1/2O ₂	1000	Thermal	187.19	167.161	-25.632		
46	Argonne	Li, I, N	3	475	LiNO ₂ + I ₂ + H ₂ O(l)=LiNO ₃ + 2HI(g)	25	Thermal	224.149	243.087	151.673		
					2HI(g)=I ₂ (g)+ H ₂ (g)	425	Thermal	-6.314	25.891	-24.39		184.52
					LiNO ₃ =LiNO ₂ + 1/2O ₂ (g)	475	Thermal	88.501	41.788	57.237		
47	Yokoha Mark3	Fe, S, I	3	450	2FeSO ₄ + I ₂ + 2H ₂ O(l)=2Fe(OH)SO ₄ + 2HI(g)	20	Thermal					
					2HI(g)=I ₂ (g)+ H ₂ (g)	450	Thermal	12.306	-16.161	23.992		
					2Fe(OH)SO ₄ =2FeSO ₄ + H ₂ O(g)+ 1/2O ₂ (g)	100	Thermal					
48	ORNL Cr, Sr	Cr, Sr	3	850	Cr ₂ O ₃ + 4Sr(OH) ₂ =2Sr ₂ CrO ₄ + 3H ₂ O(g)+ H ₂ (g)	800	Thermal	289.655	334.1	-68.884		
					2SrCrO ₄ (S)+ 4/3Sr(OH) ₂ (l)=3/2Sr ₃ (CrO ₄) ₃ OH(S)+ H ₂ O(g)+ 1/2O ₂ (g)	850	Thermal					
					2Sr ₂ CrO ₄ (S)+ 3/2Sr ₃ (CrO ₄) ₃ OH(S)+ 5H ₂ O(g)=Cr ₂ O ₃ (S)+ 16/3Sr(OH) ₂	550	Thermal					
49	ORNL Cr, K	Cr, K	3	900	1/2Cr ₂ O ₃ + 3KOH=K ₃ CrO ₄ + 1/2H ₂ O(g)+ H ₂ (g)	900	Thermal	112.01	53.304	49.477		
					3K ₃ CrO ₄ + 5/2H ₂ O(g)=1/2Cr ₂ O ₃ + 2K ₂ CrO ₄ + 5KOH	100	Thermal	-246.057	-259.438	-149.247		86.036
					2K ₂ CrO ₄ + 2KOH=2K ₃ CrO ₄ + H ₂ O(g)+ 1/2O ₂ (g)	700	Thermal	264.041	80.394	185.806		
50	S, Fe, Cl Tokyo	Fe, Cl, S	3	850	3FeCl ₂ + 4H ₂ O(g)=Fe ₃ O ₄ + 6HCl(g)+ H ₂ (g)	650	Thermal	334.619	310.19	48.268		
					Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃ + 6HCl(g)+ 2SO ₂ (g)=3FeCl ₂ + 2FeSO ₄ + 3H ₂ O(g) kinetics?	100	Thermal	-516.825	-684.635	-261.354		-261.908
					2FeSO ₄ =Fe ₂ O ₃ + 2SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	850	Thermal	424.382	421.318	-48.822		
51	Eu, Sr	Eu, I, Sr	3	1000	2EuO+ H ₂ O(g)=Eu ₂ O ₃ + H ₂ (g)	390	Thermal	-225.405	-60.909	-185.013		
					I ₂ (g)+ SrO=SrI ₂ + 1/2O ₂ (g)	323	Thermal	-36.016	-46.837	-8.094		133.825
					Eu ₂ O ₃ (S)+ SrI ₂ (l)=2EuO+ I ₂ (g)+ SrO(s)	1000	Thermal	451.415	97.775	326.932		
52	Mg, I, U	I, Mg, U	3	700	I ₂ (S)+ Mg(OH) ₂ (S)+ U ₃ O ₈ (S)=MgI ₂ + 3UO ₃ (S)+ H ₂ O(l)	20	Thermal	172.11	30.036	163.305		
					MgI ₂ + 2H ₂ O(g)=I ₂ (g)+ Mg(OH) ₂ (S)+ H ₂ (g)	227	Thermal					
					3UO ₃ =U ₃ O ₈ + 1/2O ₂ (g)	700	Thermal	106.12	112.381	-3.243		
53	Sr, U	Sr, U	3	600	Sr ₃ U ₂ O ₈ + 3Sr(OH) ₂ =2Sr ₃ UO ₆ + 2H ₂ O(g)+ H ₂ (g)	600	Thermal					
					2SrUO ₆ + 3H ₂ O(l)=Sr ₃ U ₂ O ₈ + 3Sr(OH) ₂ (ia)	90	Thermal					
					Sr ₃ U ₂ O ₈ =Sr ₃ U ₂ O ₆ + 1/2O ₂ (g)	600	Thermal					
54	Tamura et al.[32]	Ni, Mn, Fe	2	1100	Ni _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄ =Ni _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄ -δ+ δ/2O ₂	1100	Thermal					
					Ni _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄ -δ + δH ₂ O(g)=Ni _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄ + δ H ₂ (g)	600	Thermal					
55	Tamura et al.[48]	Mn, Fe, Ca	2	1000	MnFe ₂ O ₄ + 3CaO+ (1-y)H ₂ O(g)=Ca ₃ (Fe,Mn)3O ₈ -y + (1-y)H ₂ (g)	1000	Thermal					
					2Fe ₃ O ₄ + 3CaO+ H ₂ O=3CaFe ₂ O ₄ + H ₂ ΔG=-62.151 kJ/mol Ca ₃ (Fe,Mn)3O ₈ -y=MnFe ₂ O ₄ + 3CaO+ (1-y)/O ₂ (g) 3CaFe ₂ O ₄ =Fe ₃ O ₄ + CaO+ 1/2O ₂ (g) ΔG=161.015 kJ/mol							
56	ZnO/Zn	Zn	2	2000	ZnO=Zn+ 1/2O ₂ (g)	2200	Thermal	276.296	71.436	113.91		
					Zn+ H ₂ O(g)=ZnO+ H ₂ (g)	4000	Thermal	-104.558	-50.159	-35.682		78.228
57	Fe ₃ O ₄ / FeO	Fe	2	2200	Fe ₃ O ₄ =3FeO+ 1/2O ₂ (g)	2200	Thermal	241.791	77.037	66.674		
					3FeO+ H ₂ O(g)=Fe ₃ O ₄ + H ₂ (g)	400	Thermal	-65.93	-67.775	-20.308		46.366
58	In ₂ O ₃ / In ₂ O	In	2	2200	In ₂ O ₃ =In ₂ O(g)+ O ₂ (g)	2200	Thermal	692.216	279.24	1.613		
					In ₂ O+ 2H ₂ O(g)=In ₂ O ₃ + 2H ₂ (g)	800	Thermal	-366.134	-253.931	-93.628		-92.015

59	SnO2/Sn	Sn	2	2650	SnO ₂ =Sn+ O ₂ (g)	2650	Thermal	509.45	172.856	4.165	9.534
					Sn+ 2H ₂ O(g)=SnO ₂ + 2H ₂ O(g)	600	Thermal	-84.572	-103.008	5.369	
60	MnO/MnSO4	Mn, S	2	1100	MnSO ₄ =MnO+ SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	1100	Thermal	356.554	266.097	-8.837	-18.68
					MnO+ H ₂ O(g)+ SO ₂ =MnSO ₄ + H ₂ (g) kinetics?	250	Thermal	-136.383	-241.88	-9.843	
61	FeO/FeSO4	Fe, S	2	1100	FeSO ₄ =FeO+ SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	1100	Thermal	344.603	263.705	-17.504	-14.198
					FeO+ H ₂ O(g)+ SO ₂ (g)=FeSO ₄ + H ₂ (g)	200	Thermal	-119.343	-234.444	3.306	
62	CoO/CO SO4	Co, S	2	1100	CoSO ₄ =CoO+ SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	1100	Thermal	326.729	255.516	-24.133	-21.8
					CoO+ H ₂ O(g)+ SO ₂ (g)=CoSO ₄ + H ₂ (g)	200	Thermal	-109.161	-235.643	2.333	
63	Fe3O4/FeCl2	Fe, Cl	2	1500	Fe ₃ O ₄ + 6HCl(g)=3FeCl ₂ + 3H ₂ O(g)+ 1/2O ₂ (g)	1500	Thermal	91.482	-82.702	238.126	274.014
					3FeCl ₂ + 4H ₂ O(g)=Fe ₃ O ₄ + 6HCl(g)+ H ₂ (g)	700	Thermal	205.532	174.324	35.888	
64	FeSO4 Julich	Fe, S	3	1800	3FeO(S)+ H ₂ O(g)=Fe ₃ O ₄ (S)+ H ₂ (g)	200	Thermal	-72.311	-78.768	-35.042	
					Fe ₃ O ₄ (S)+ 3FeSO ₄ =3Fe ₂ O ₃ (S)+ 3SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)solid-solid rxn?	800	Thermal				
					3Fe ₂ O ₃ (S)+ 3SO ₂ (g)=3Fe ₃ O ₄ + 3FeO(S)	1800	Thermal	-82.122	-370.729	686.454	
65	FeSO4_4	Fe, S	3	2300	3FeO(S)+ H ₂ O(g)=Fe ₃ O ₄ (S)+ H ₂ (g)	200	Thermal	-72.311	-78.768	-35.042	-459.365
					Fe ₃ O ₄ (S)+ 3SO ₂ (g)=3FeSO ₄ + 1/2O ₂ (g)	300	Thermal	-476.298	-440.632	-223.75	
					FeSO ₄ =FeO+ SO ₂ (g)	2300	Thermal	247.389	174.091	-200.573	
66	C7 IGT	Fe, S	3	1000	Fe ₂ O ₃ (S)+ 2SO ₂ (g)+ H ₂ O(g)=2FeSO ₄ (S)+ H ₂ (g)	125	Thermal	-197.558	-395.243	-40.192	-52.959
					2FeSO ₄ (S)=Fe ₂ O ₃ (S)+ SO ₂ (g)+ SO ₃ (g)	700	Thermal	332.94	334.584	7.34	
					SO ₃ (g)=SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	1000	Thermal	96.267	91.406	-20.107	
67	Shell Process	Cu, S	3	1750	6Cu(S)+ 3H ₂ O(g)=3Cu ₂ O(S)+ 3H ₂ (g)	500	Thermal	231.209	-67.482	278.744	-527.963
					Cu ₂ O(S)+ 2SO ₂ (g)+ 3/2O ₂ (g)=2CuSO ₄	300	Thermal	-766.48	-657.599	-389.577	
					2Cu ₂ O(S)+ 2CuSO ₄ =6Cu(S)+ 2SO ₂ (g)+ 3O ₂ (g)	1750	Thermal	1090.497	745.185	-417.13	
68	CuSO4	Cu, S	3	1500	Cu ₂ O(S)+ H ₂ O(g)=Cu(S)+ Cu(OH) ₂	1500	Thermal	-72.181	-182.868	252.071	53.088
					Cu(OH) ₂ + SO ₂ (g)=CuSO ₄ + H ₂ (g)	100	Thermal	-27.418	-86.544	4.876	
					CuSO ₄ + Cu(S)=Cu ₂ O(S)+ SO ₂ (g)+ 1/2O ₂ (g)	1500	Thermal	319.412	295.108	-203.859	
69	LASL BaSO4	Ba, Mo, S	3	1300	SO ₂ (g)+ H ₂ O(g)+ BaMoO ₄ =BaSO ₃ + MoO ₃ + H ₂ O(g)	300	Thermal				3.058
					BaSO ₃ + H ₂ O(g)=BaSO ₄ + H ₂ (g)	1300	Thermal	294.31	185.139		
70	Mark 9	Fe, Cl	3	900	3FeCl ₂ + 4H ₂ O(g)=Fe ₃ O ₄ + 6HCl(g)+ H ₂ (g)	680	Thermal	206.301	175.123	39.382	235.709
					Fe ₃ O ₄ + 3/2Cl ₂ (g)+ 6HCl(g)=3FeCl ₃ + 3H ₂ O(g)+ 1/2O ₂ (g)	900	Thermal	-73.201	-214.989	173.014	
					3FeCl ₃ =3FeCl ₂ + 3/2Cl ₂ (g)	420	Thermal	24.109	1.15	23.313	
71	Euratom 1972	Fe, Cl	3	1000	H ₂ O(g)+ Cl ₂ (g)=2HCl(g)+ 1/2O ₂ (g)	1000	Thermal	59.545	68.467	-27.624	171.621
					2HCl(g)+ 2FeCl ₂ =2FeCl ₃ + H ₂ (g)	600	Thermal	181.546	-2.174	183.445	
					2FeCl ₃ =2FeCl ₂ + Cl ₂ (g)	350	Thermal	20.005	6.748	15.8	
72	Cr, Cl Juli	Cr, Cl	3	1600	2CrCl ₂ (s, Tf=815°C)+ 2HCl(g)=2CrCl ₃ (S)+ H ₂ (g)	200	Thermal	-162.907	-223.452	-57.181	-90.718
					2Cr+Cl ₃ (S, Tf=1150°C)=2CrCl ₂ (S)+ Cl ₂	1600	Thermal	296.817	161.616	-5.913	
					H ₂ O(g)+ Cl ₂ (g)=2HCl(g)+ 1/2O ₂ (g)	1000	Thermal	59.545	68.467	-27.624	
73	Mark 8	Mn, Cl	3	1000	6MnCl ₂ (l)+ 8H ₂ O(g)=2Mn ₃ O ₄ + 12HCl(g)+ 2H ₂ (g)	700	Thermal	692.68	318.082	383.138	-60.482
					3Mn ₃ O ₄ (S)+ 12HCl=6MnCl ₂ (S)+ 3MnO ₂ (S)+ 6H ₂ O(g)	100	Thermal	-624.847	-699.636	-363.778	
					3MnO ₂ (S)=Mn ₃ O ₄ (S)+ O ₂ (g)	1000	Thermal	168.009	194.675	-79.842	
74											
75	Ta Funk	Ta, Cl	3	2200	H ₂ O(g)+ Cl ₂ (g)=2HCl(g)+ 1/2O ₂ (g)	1000	Thermal	59.545	68.467	-27.624	-250.762
					2TaCl ₂ + 2HCl(g)=2TaCl ₃ + H ₂ (g)	100	Thermal	-139.468	-191.149	-68.135	
					2TaCl ₃ =2TaCl ₂ + Cl ₂ (g)	2200	Thermal	377.746	215.413	-155.003	
76	Mark 3 Euratom JRC Ispra (Italy)	V, Cl	3	1000	Cl ₂ (g)+ H ₂ O(g)=2HCl(g)+ 1/2O ₂ (g)	1000	Thermal	59.545	68.467	-27.624	171.504
					2VOCl ₂ + 2HCl(g)=2VOCl ₃ (g)+ H ₂ (g)	170	Thermal	236.412	176.197	158.331	
					2VOCl ₃ (g)=Cl ₂ (g)+ 2VOCl ₂ (S)	200	Thermal	-49.935	-191.761	40.797	
77	Bi, Cl	Bi, Cl	3	1700	H ₂ O(g)+ Cl ₂ (g)=2HCl(g)+ 1/2O ₂ (g)	1000	Thermal	59.545	68.467	-27.624	
					2BiCl ₂ + 2HCl(g)=2BiCl ₃ + H ₂ (g)	300	Thermal				
					2BiCl ₃ (Tf=233°C, Teb=441°C)=2BiCl ₂ + Cl ₂ (g)	1700	Thermal				

78	Fe, Cl Julich	Fe, Cl	3	1800	$3\text{Fe}(\text{S}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{S}) + 4\text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal	-98.434	-76.77	-23.726	182.024
					$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl}(\text{g}) = 3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	1800	Thermal	-30.531	-148.159	286.624	
					$3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}(\text{S}) + 6\text{HCl}$	1300	Thermal	253.054	215.446	-80.874	
79	Fe, Cl Cologne	Fe, Cl	3	1800	$3/2\text{FeO}(\text{S}) + 3/2\text{Fe}(\text{S}) + 2.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) =$ $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2.5\text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal	-71.027	-59.136	4.262	
					$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl}(\text{g}) = 3\text{FeCl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	1800	Thermal	266.238	94.016	71.328	
					$3\text{FeCl}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1.5\text{H}_2(\text{g}) = 3/2\text{FeO}(\text{s}) + 3/2\text{Fe}(\text{s})$ $+ 6\text{HCl}(\text{g})$	1300	Thermal	239.502	204.577	-82.328	
80	Li, Mn LASL	Mn, Li	3	1000	$6\text{LiOH} + 2\text{Mn}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal				
					$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 6\text{LiOH}(\text{ia}) + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$	80	Thermal				
					$3\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	1000	Thermal	89.268	75.129	-6.383	
81											
82	Mn PSI Sodium mangan ese 3	Mn, Na	3	1500	$2\text{MnO} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaMnO}_2 + \text{H}_2(\text{g})$	800	Thermal				
					$2\text{NaMnO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$	100	Thermal				
					$\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{MnO} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	1500	Thermal	168.571	97.057	-3.525	
83	Fe, M ORNL	Fe, (M=Li, K, Na)	3	1300	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{MOH} = 3\text{MFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	500	Thermal				
					$3\text{MFeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{MOH} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	100	Thermal				
					$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{S}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{S}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	1300	Thermal	233.605	142.928	8.757	
84	Sn Souriau	Sn	3	1700	$\text{Sn}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2(\text{g})$	400	Thermal	-91.001	-111.369	-16.033	119.229
					$2\text{SnO}_2(\text{S}) = 2\text{SnO} + \text{O}_2(\text{g})$	1700	Thermal	584.584	225.223	142.185	
					$2\text{SnO}(\text{S}) = \text{SnO}_2 + \text{Sn}(\text{l})$	700	Thermal	-11.165	-4.359	-6.923	
85	Co ORNL	Co, Ba	3	1000	$\text{CoO}(\text{S}) + x\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{S}) =$ $\text{BaxCoOy}(\text{S}) + (\text{y} * 1)\text{H}_2(\text{g}) + (1 + 2x - \text{y})\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	850	Thermal				
					$\text{BaxCoOy}(\text{S}) + \text{XH}_2\text{O}(\text{g}) = x\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{S}) + \text{CoO}(\text{y-x})(\text{S})$	100	Thermal				
					$\text{CoO}(\text{y-x})(\text{S}) = \text{CoO}(\text{S}) + (\text{y} * 1)/2\text{O}_2(\text{g})$	1000	Thermal				
86	Ce, Ti ORNL	Ce, Ti, Na	3	1300	$2\text{CeO}_2(\text{S}) + 3\text{TiO}_2(\text{S}) = \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	800-1300	Thermal				
					$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 + 6\text{NaOH} = 2\text{CeO}_2 + 3\text{NaTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $+ \text{H}_2(\text{g})$	800	Thermal				
					$\text{CeO}_2 + 3\text{NaTiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CeO}_2(\text{S}) + 3\text{TiO}_2(\text{S}) + 6\text{NaOH}$	150	Thermal				
87	Ce, Cl GA	Ce, Cl	3	1000	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	1000	Thermal	59.545	68.467	-27.624	-2.649
					$2\text{CeO}_2 + 8\text{HCl}(\text{g}) = 2\text{CeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	250	Thermal	-152.757	-334.509	22.242	
					$2\text{CeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{CeO}_2 + 6\text{HCl} + \text{H}_2(\text{g})$	800	Thermal	323.48	298.883	2.733	
88	ORNL Cr, Ba	Cr, Ba	3	900	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{l}) = 2\text{Ba}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	700	Thermal				
					$2\text{BaCrO}_4(\text{s}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{l}) = \text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	900	Thermal				
					$2\text{Ba}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + \text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{BaCrO}_4(\text{s})$ $+ 5\text{Ba}(\text{OH})_2$	100	Thermal				
89	Metal oxide+ fossil fuel										
90	MnNi-f errite										
91	KIER I II III										
92	CIS cycle										
93	CeO ₂ /C e ₂ O ₃ cycle	Ce	2	2000	$2\text{CeO}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	2000	Thermal	401.304	147.923	65.054	
					$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CeO}_2 + \text{H}_2(\text{g})$	400	Thermal	-138.962	-83.254	-82.92	
94	Na ₂ CO ₃ -I ₂ cycles										
95	Mark 5	Fe, S, I	3	427	$2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{HI}$	25	photochemic al				
					$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	427	Thermal				
					$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2$	250	Electrochem ical				

96	Mg-I cycle																		
97	HCl cycle																		
98	HBr																		
99	direct deconposition																		
100	NIS cycle																		
101	Ca/I ₂ cycle	Ca, I	5	800	$6\text{CaO}(c) + 6\text{I}_2(c) = \text{Ca}(\text{IO}_3)_2(c) + 5\text{CaI}_2(aq)$ $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(c) = \text{CaO}(c) + \text{I}_2(g) + 2.5\text{O}_2(g)$ $5\text{CaI}_2(c) + 5\text{H}_2\text{O}(g) = 5\text{CaO}(c) + 10\text{HI}(g)$ $5\text{CaI}_2(c) + 10\text{H}_2\text{O}(g) = 5\text{Ca}(\text{OH})_2(c) + 10\text{HI}(g)$ $10\text{HI}(g) = 5\text{H}_2(g) + 5\text{I}_2(g)$	100 800 700 500 700	Thermal Thermal Thermal Thermal Thermal												
102	Carbothermic	Zn, C			$\text{ZnO}(s) + \text{CH}_4 = \text{Zn}(g) + 2\text{H}_2 + \text{CO}$														
103	Na-based																		
104	Ba/S																		
105	Mark 15																		
106	Ag/Cl																		
107	ANL-4	K, I, N	4		$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}$ $2\text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_4\text{I} + \text{Hg} = \text{H}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{HgI}_2$ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HgI}_2 = 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{Hg} + 2\text{KI}$														
108	ZnSO ₄	Zn, Se, S, Cl	5	1200	$2\text{ZnO}(s) + \text{Se}(l) + \text{SO}_2(g) = \text{ZnSe}(s) + \text{ZnSO}_4(s)$ $\text{ZnSe}(s) + 2\text{HCl}(g) = \text{ZnCl}_2(aq) + \text{H}_2\text{Se}(g)$ $\text{ZnCl}_2(l) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{ZnO}(s) + 2\text{HCl}(g)$ $\text{ZnSO}_4(s) = \text{ZnO}(s) + \text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$ $\text{H}_2\text{Se}(g) = \text{Se}(l) + \text{H}_2(g)$	800 350 900 1200 750													
109	V-Cl	V, Cl	5	1200	$2\text{VCl}_2(s) + (2n\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl})(l) = 2(\text{VCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})(s) + 1\text{H}_2$ $2(\text{VCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})(s) = 2\text{VCl}_2(s) + 2n\text{H}_2\text{O}(g)$ $4\text{VCl}_3(s) = 2\text{VCl}_2(s) + 2\text{VCl}_4(g)$ $2\text{VCl}_4(s) = 2\text{VCl}_3(s) + 1\text{VCl}_2(g)$ $1\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}(g) = 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	393 433 1039 473 1200													
110	Me/MeH																		
111	GA Cd carbonate	Cd, C	3	1500	$\text{Cd} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CdCO}_3 + \text{H}_2$ $\text{CdCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CdO}$ $\text{CdO} = \text{Cd} + 1/2\text{O}_2$	100 400 1500	thermal thermal thermal	-74.354 93.617 348.699											

2. 열화학사이클의 선정 및 평가

제시된 300여가지의 열화학사이클 중 가능성 있는 태양 열화학적 물분해 수소제조 사이클의 선택을 위해 선정기준을 마련하여 1차적으로 100 여개의 열화학사이클을 선정하였으며 이들 열화학사이클에 대하여 2차 선정기준(Table 2)을 이용하여 점수를 환산하고 합하여 4개 열화학사이클에 대한 효율 분석을 실시하였다.

1차 선정기준

- 문헌조사
- STGR(Solar Hydrogen Generation Research) Data base
- 실험 혹은 실증 규모

문헌은 Science direct, Science direct Backfile에서 다음의 조합으로 문헌조사를 실시하였다.

- The name of cycle + hydrogen+ thermochemical
- Thermochemical + hydrogen
- Thermochemical + cycle
- Thermochemical + solar

2차 선정기준은 아래의 Criteria를 기준으로 선정하였으며 개별의 선정기준에 각각의 가중치를 주어 이를 합산하여 총합을 구하였다.

2차 선정기준

- 반응의 수
- cycle에서 $\Delta G_{rxn} > 100$ kJ/mol 인 반응의 수
- 분리공정 수
- 최고 반응온도
- 순환물질의 독성, 부식성
- 공정 line의 막힘가능성
- 전기화학공정의 유무
- 반응물질의 지구상 매장량
- 발표 문헌의 수

Table 3.2.2 Thermochemical cycle scoring table

Number of reactions	5	4	3	2	1
Score	-10	-5	0	5	10
Maximum process temperature	>2000 °C	2000 – 1500 °C	1500 – 1000 °C	1000 – 700 °C	700 °C >
Score	-10	-5	0	5	10
NO. of reactions, $\Delta G > 100$ kJ/mol	4	3	2	1	0
Score	-40	-30	-20	-10	0
Possibility of line clogging		0	X		
Score		-5	0		
Electrochemical process		0	X		
Score		-5	0		
No of Separation	4	3	2	1	0
Score	-20	-10	-5	0	10
Abundance		Abundant	Not abundant	Precious	
Score		5	0	-5	
Toxicity, corrosion		0	X		
Score		-5	0		
NO. of paper	0	1-5	6-10	11-15	16-20
Score	0	5	10	15	20

Abundance

- Earth bulk continental crust and upper continental crust (CRC Handbook)
- abundant $> 2.5 \times 10^{-5}$ > not abundant $> 1.0 \times 10^{-8}$ > precious

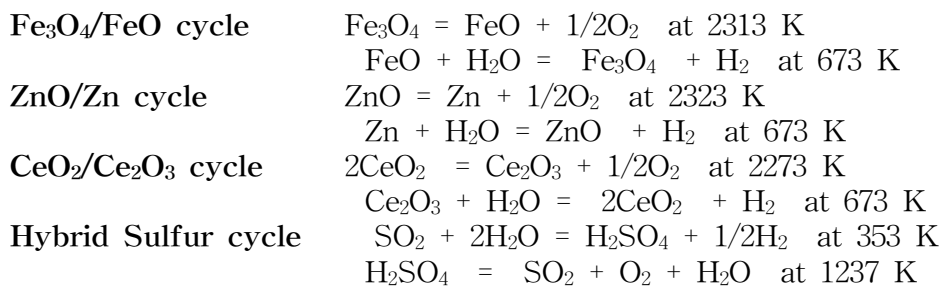
Table 3.2.3 Thermochemical cycle ranking table

Cycle Name	Reactions	Score	Ranking
Westinghouse (Hybrid Sulfur)	$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_2(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	15	3
Tokyo Inst. Tech. Ferrite	$2\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) =$ $2\text{Na}_3\text{MnFe}_2\text{O}_6 + 3\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $4\text{Na}_3\text{MnFe}_2\text{O}_6 + 6\text{CO}_2(\text{g}) = 4\text{MnFe}_2\text{O}_4 +$ $6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	15	3
Nickel Ferrite	$\text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{NiMnFe}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\text{NiMnFe}_4\text{O}_8 = \text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + \text{O}_2(\text{g})$	15	3
Mn Ferrite/CaO	$\text{MnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{CaO} + (1-y)\text{H}_2\text{O}(\text{g}) =$ $\text{Ca}_3(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_{8-y} + (1-y)\text{H}_2(\text{g})$	15	3

	$\text{Ca}_3(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_{8-y} = \text{MnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{CaO} + (1-y)\text{O}_2(\text{g})$		
ZnO/Zn	$\text{ZnO} = \text{Zn} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{ZnO} + \text{H}_2(\text{g})$	35	1
Fe ₃ O ₄ /FeO	$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$	20	2
SnO ₂ /Sn	$\text{SnO}_2 = \text{Sn} + \text{O}_2(\text{g})$ $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2(\text{g})$	15	3
CeO ₂ /Ce ₂ O ₃ cycle	$2\text{CeO}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CeO}_2 + \text{H}_2(\text{g})$	20	2

Tokyo Inst. Tech. Ferrite cycle, Mn Ferrite/CaO cycle은 열역학 data의 불확실성과 고체/고체간 반응으로 실제 실현가능성이 적어 열효율계산에서 제외되었으며 Nickel Ferrite cycle 역시 열역학 data의 불확실성 및 미비로 인하여 열효율계산시 제외 되었다. 또한 SnO₂/Sn cycle은 너무 높은 온도에서 반응이 진행되므로 실현가능성이 낮아 제외되었다(환원온도 2600 °C이상).

선택된 태양 열화학사이클은 아래와 같다.



계산의 가정은 아래와 같다.

- 반응 최고 온도에서 조성은 평형분해조성과 같다.
- Hybrid Sulfur cycle(cell conversion 50%)를 제외한 다른 사이클의 수소발생단계에서 전환율은 100%
- 1 mol의 반응물에 대하여 1 mol 질소가스를 carrier가스로 사용, 상압조건
- 집광비는 5000 sun이며 흡광효율(absorption efficiency)은 이상적으로 가정하였다.
- 효율계산시 발생 수소의 에너지는 표준온도에서 산소와 반응시 표준집스에너지의 변화량으로 환산
- 전기화학셀의 필요 전기에너지는 반응집스에너지로 환산하였으며 전기생산효율은 35%

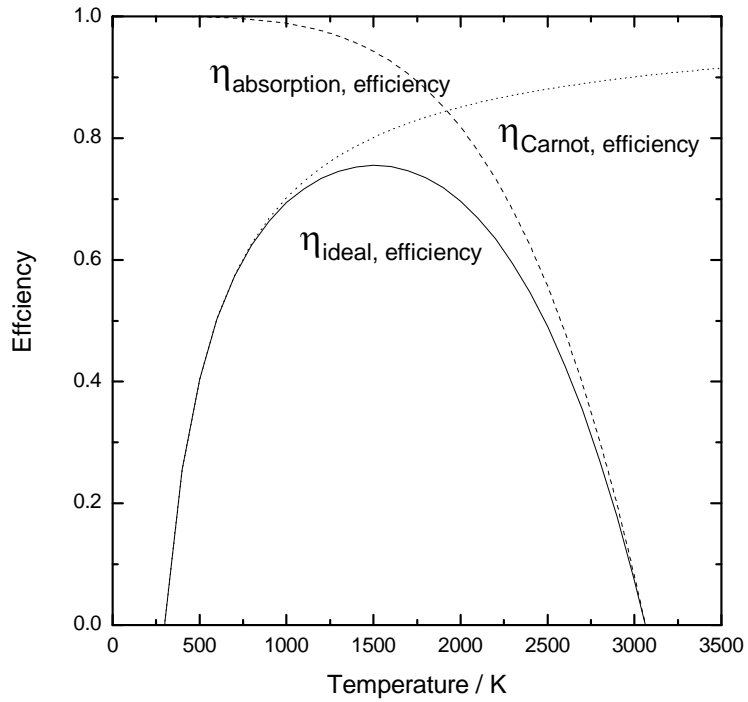


Fig. 3.2.1 Ideal solar energy conversion efficiency at 5000 sun

Fig. 3.2.1은 집광비 5000 sun에서 Direct Normal Irradiation (I)가 1 kW/m^2 이고 solar absorber가 완전단열된 상태일 때 온도에 따른 이상적인 태양광 흡수 효율과 이 흡수열을 이용하여 Carnot cycle을 운전하였을 때 열을 일로꾼 이상적인 효율을 나타낸 그림이다. 이상적인 경우 약 1500 K에서 약 75%의 열-일 변환효율을 보인다.

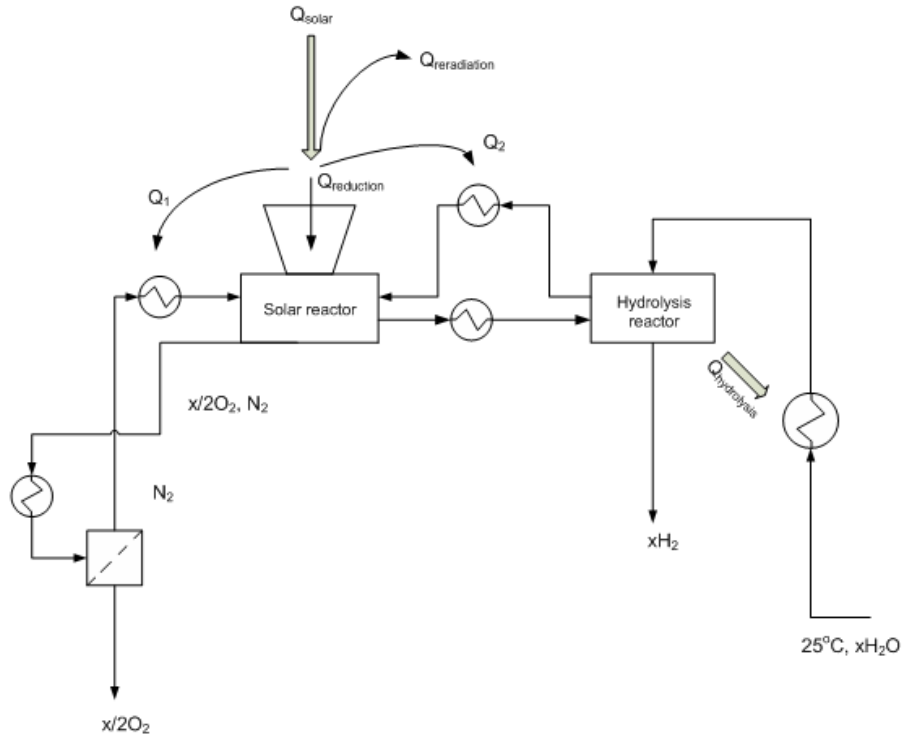


Fig. 3.2.2 Metal oxide 2-step thermochemical cycle process diagram

Fig. 3.2.2는 Metal oxide 2-step thermochemical cycle의 효율 평가를 위한 개념도로 태양에너지(Q_{solar})를 태양반응기에서 받아 금속산화물이 분해되고 생성된 금속은 열을 회수하고 물분해반응기(Hydrolysis reactor)로 보내져 물분해를 통해 수소를 제조한다. 물분해반응에서 발생한 열은 상온의 물을 물분해반응기의 반응온도까지 승온하는데 이용된다. 물분해 반응이 종료된 금속산화물을 다시 태양 반응기로 이송하며 태양반응기의 분해온도로 승온은 태양열을 이용한다. 태양반응기에서 발생한 산소는 질소를 carrier가스로 이용하여 이송하며 분리시스템을 통해 분리되어 질소가스는 재순환된다.

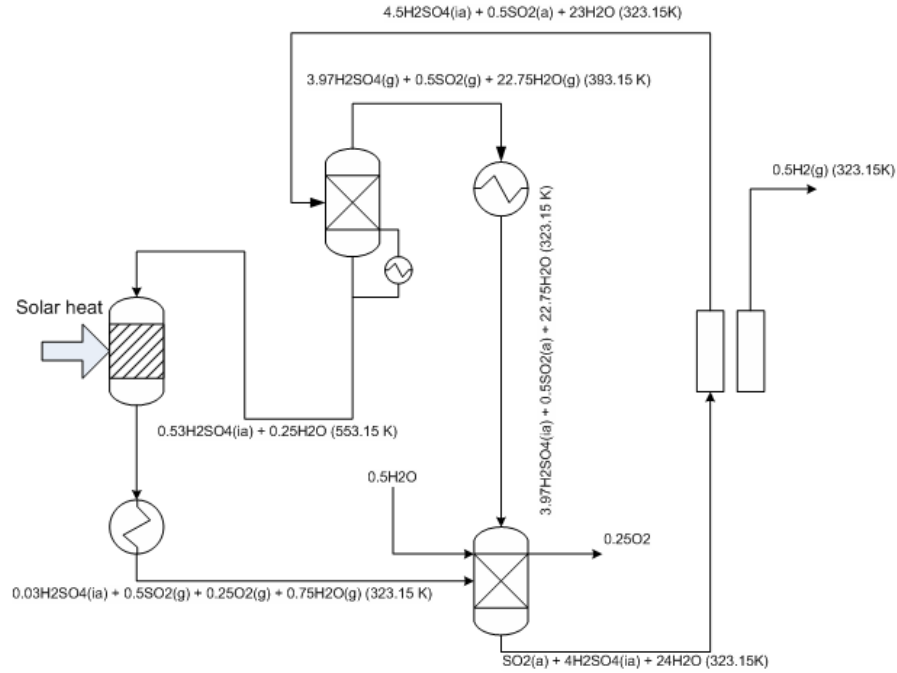


Fig. 3.2.3 Hybrid Sulfur cycle process diagram.

Fig.3.2.3은 Hybrid Sulfur cycle의 효율 계산을 위한 개념도이다. 전기분해기에서 이산화황 1 mol이 전기분해하여 수소 0.5 mol과 황산 0.5 mol을 생성하고 황산, 이산화황, 물은 증류탑 상부에서 분리되어 이산화황, 황산 그리고 물은 잠열 회수 후 재순환되고 증류탑하부의 농축된 황산은 황산분해반응기(태양반응기)에서 분해되어 산소를 발생시키며 이들 물질은 열회수 후 순환되어 분리기에서 산소가 분리되고 추가적으로 0.5 mol의 물이 시스템에 공급되어 전기분해기로 재순환된다.

각 열화학사이클의 태양반응기에서 평형분해율은 각 반응 온도에서 다음과 같다.

- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{N}_2 = 0.9580\text{Fe}_{0.947}\text{O} + 0.1790\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.4367\text{FeO} + 0.4610\text{Fe}_{0.945}\text{O} + 0.2816\text{O}_2(\text{g}) + 0.1790\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{l}) + 0.1410\text{FeO}_{1.5056} + 0.0001\text{FeO}(\text{g}) + \text{N}_2(2313.15\text{K})$
- $\text{ZnO} + \text{N}_2 = 0.9886\text{Zn}(\text{g}) + 0.4943\text{O}_2 + 0.0114\text{ZnO}(\text{g}) + \text{N}_2(2323.15\text{K})$
- $\text{CeO}_2 + \text{N}_2 = 0.296\text{CeO}_2 + 0.406\text{CeO}_{1.83} + 0.277\text{CeO}_{1.72} + 0.0105\text{Ce}_2\text{O}_3 + 0.07854\text{O}_2 + \text{N}_2(2273.15\text{K})$
- $0.53\text{SO}_3(\text{g}) + 0.78\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 0.03\text{SO}_3(\text{g}) + 0.5\text{SO}_2(\text{g}) + 0.78\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 0.25\text{O}_2(\text{g})(1273.15\text{K})$

열효율 계산에서 태양반응기에서 전환율은 평형분해율을 기준으로 계산하였다.

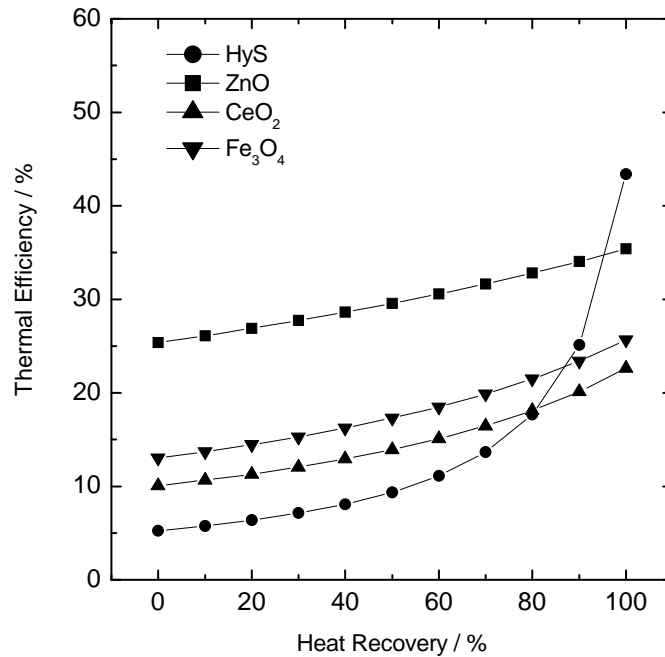


Fig. 3.2.4 Thermal efficiency changes of the thermochemical cycles with heat recovery

결과 Fig. 3.2.4와 같이 열회수가 없는 경우 금속산화물의 경우 10%이상의 열효율을 보이나 Hybrid Sulfur사이클의 경우 5% 가량의 열효율을 보인다. 그리고 열회수율이 증가할수록 대부분의 열화학사이클이 20%이상의 열효율을 보인다. 하지만 본 결과에서 Hybrid Sulfur사이클의 경우 공정상의 물질수지에 대한 정밀한 모사가 필요하며 황산의 농축 및 회수에서 최적화가 이루어질 경우 40-50%의 열효율을 보이는 것으로 보고되고 있다. 그리고 다른 열화학사이클 역시 반응온도 및 압력의 변경으로 보다 고효율의 시스템의 구성이 가능하다. 특히 금속산화물의 경우 환원시 감압에서 환원을 증가가 전체 시스템 효율의 증가에 미치는 영향에 대한 추가 분석이 필요하다.

제 3 절 세리아계 2단계 열화학사이클

1. CeO₂ 기반 열화학적 2단계 물분해

가. 이론적 배경

CeO₂의 환원은 Fig. 3.3.1에서 보는 바와 같이 2500K이상이어야 활발히 일어날 것으로 예상된다. 하지만 CeO_y (y=1.5-2.0)에 대한 열역학적, 결정학적 보고에 의하면 hexagonal 구조의 CeO_{1.5}, rhombohedral 구조의 CeO_{1.71}, CeO_{1.78}, triclinic 구조의 CeO_{1.83}, 면심입방의 CeO_{1.83} 등 다양한 형태의 산화물로 존재한다. 이러한 다양한 비양론적 산화물의 존재로 인하여 2500 K보다 낮은 온도에서 환원 가능하며 환원된 CeO_y는 1000K이하에서 물분해 특성을 보인다.

Fig. 3.3.2는 Gibbs Energy 최소화법으로 CeO₂가 상압에서 열적으로 환원되는 경우 그 조성에 대하여 계산한 결과이다. 결과에서 볼 수 있듯이 약 1500 K에서부터 분해가 빠르게 일어나며 CeO_{1.83}과 CeO_{1.72}가 생성되는면서 산소가 발생하는 것을 알 수 있다.

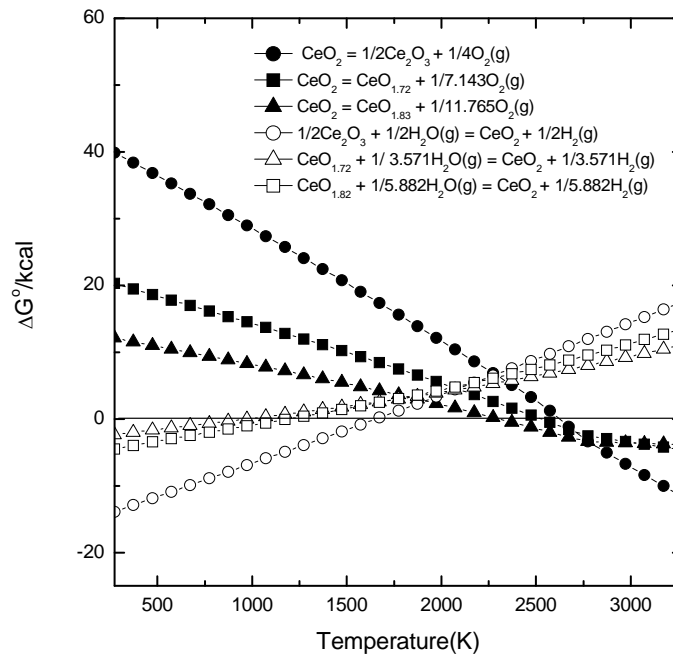


Fig. 3.3.1 Standard reaction Gibbs free energy changes of CeO₂ decomposition and hydrolysis reaction of CeO_y according to temperature change

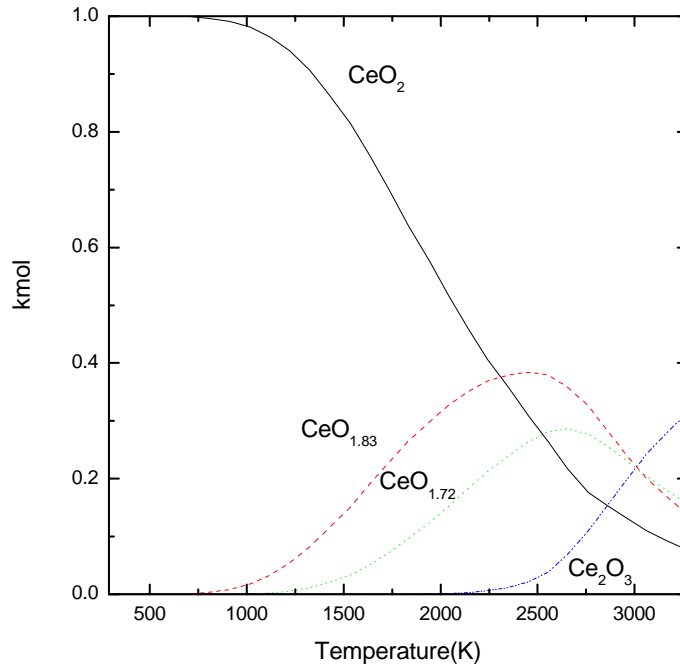


Fig. 3.3.2 Equilibrium composition of CeO_2 at 1 bar

CeO_2 는 빠른 산화/환원 사이클 특성을 지니고 있어 TWCs(Three-Way Catalysts)의 산소저장체로 이용되고 있으며 또한 이러한 특성으로 인하여 redox반응촉매의 지지체로도 활용되고 있다. 특히 Sm, Gd, Y, Zr을 도핑하여 산소이온 전달 전해질로도 연구되고 있다. CeO_y 을 이용한 물분해는 Otsuka¹¹⁾에 의해 제안되었으며 최근 Flamant¹²⁾에 의해 고온에서 환원후 물분해 연구가 진행된바 있다. 하지만 그 환원온도가 2000 °C이상으로 높아 이를 낮출 필요성이 제기되고 있다.

본 연구에서는 기존의 CeO_2 에 Sm, Gd, Y, La, Zr등을 도핑하여 그 환원온도를 낮추려는 시도를 하였다. 기존 연구에 의하면 CeO_2 에 Zr이 첨가됨으로써 이상적인 fluorite구조에서 산소이온위치의 변형이 발생하고, 셀의 부피가 감소한다. 따라서 환원시 산소의 이동 및 셀팽창에 의한 구조적 변화 에너지가 작아 CeO_2 에 비해 쉽게 환원되는 것으로 보고되고 있다¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾.

$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 는 그 조성에 따라 다른 구조를 형성하는 것으로 보고된 바 있다¹⁷⁾. Table 3.3.1은 CeO_2 - ZrO_2 의 조성에 따른 상변화를 나타내었다.

Tabel 3.3.1 Classification of the phases in the CeO₂-ZrO₂ binary system

Phase	Composition range(% mol Ce)	Tetragonality	Space group
Monoclinic(m)	0-20	-	P2 ₁ /c
Tetragonal(t)	20-40	>1	P4 ₂ /nmc
Tetragonal(t')	40-65	>1	P4 ₂ /nmc
Tetragonal(t'')	65-80	1	P4 ₂ /nmc
Cubic(c)	80-100	1	Fm3m

CeO₂는 이상적인 fluorite구조를 가지고 있으며 ZrO₂의 분률이 증가하면서 monoclinic에서 tetragonal로 다시 cubic으로 상변이를 일으킨다. 위 표에서 t''상은 양이온은 이상적인 fluorite구조에 위치하나 산소이온의 위치가 변화된 것이다. t'는 cubic구조에서 양이온의 위치가 c-축에서 늘어나고, a-축에서 줄어들면서 형성된다.

나. 실험 방법 및 결과

(1) 시료 제조

Ce(NO₃)₃·6H₂O (Adrich, 99%)를 물과 혼합하여 0.02 mol/l 용액을 제조하고, 같은 방법으로 ZrO(Cl)₂·8H₂O (Adrich, 98%)를 물과 혼합하여 0.02 mol/l 용액을 제조하였다. 제조한 두 용액을 혼합한 후 magnetic stirrer를 이용하여 약 300K 정도로 가열하면서 교반하여 완전 용해시켰다. 암모니아수를 사용하여 pH를 10로 유지면서 공침시킨 후 증류수 200 ml로 세척을 한 후, acetone 200 ml로 세척을 마무리하고 여과지 (Advantec, Toyo, 5C, 110 mm)를 이용하여 5 μm이하의 침전물을 여과하였다. 회수된 시료를 393K의 온도로 24시간 이상 건조한 후 공기 분위기에서 773K에서 3시간 동안 소성하여 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5)을 제조하였다.

(2) 실험 장치 및 방법

(가) TGA를 이용한 수소환원 및 물분해 특성 실험

TGA장치에는 저울의 보호를 위하여 헤드부분에 Ar을 20 cc/min으로 공급하였다. 30 mg의 시료를 충전한 후 반응가스로 5%의 수소가스 (Ar balance)을 20 cc/min으로 주입하면서 승온 속도 10 K/min으로 1273K까지 올린 후 1273K에서 30분간 유지하면서 환원 특성을 보았다. 20 K/min으로 온도를 하강시켜 773K로 낮춘 후 수소혼합

가스의 공급을 중단하고 333K로 수분이 포화된 Ar가스를 20 cc/min으로 공급하면서 물 분해 특성 실험을 더 이상의 무게변화가 없을 때까지 실시하였다.

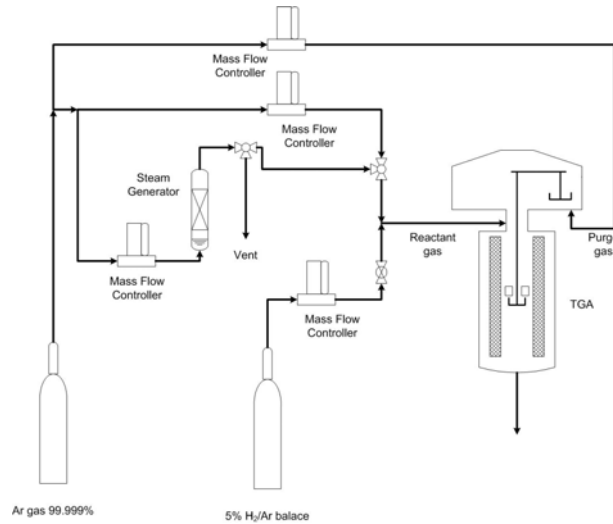


Fig. 3.3.3 Experimental set-up for hydrogen reduction and water splitting using thermogravimetric reactor.

(나) 열적환원 및 물분해 실험

실험장치는 Fig.3.3.4에서와 같이 99.9999% Ar 가스를 질량 유량 조절계를 사용하여 반응기 앞부분을 10cc/min의 유량으로 실험전 sweeping하였으며 실험중에는 수분공급부 (실린지 Injector, 250 μ ml)로 10cc/min의 유량을 흘려주었다. 전기로는 MoSi의 수퍼칸탈을 사용하였으며 R-type의 열전대를 사용하여 온도조절을 하였다. 반응기는 고순도의 외경 20mm, 길이 700mm의 알루미나관을 사용하였으며 perfluoroelastomer(대양고무)을 사용하여 sealing하였다.

실험방법은 반응기 중심에 알루미나 crucible에 시료 1g을 고정한 후 전기로의 온도를 1,600 $^{\circ}$ C까지 승온한 후 30분간 유지하면서 열적 환원을 하였으며 1,100 $^{\circ}$ C까지 15분간 온도를 낮춘 후 물분해 방법을 진행하였다. 수분의 공급 및 반응가스의 포집은 1) 주기적으로 반응기로 250 μ ml를 주입하면서 연속적으로 반응가스를 포집하는 방법과 2) 수분공급 후 반응기 전·후단을 차단한 후 5분후 반응가스를 포집하는 방법으로 실시하였다. 반응기를 통과한 가스는 수조에서 실린더(내용적 110ml)를 사용하여 모두 포집하여 이를 GC(Agilent 6890, TCD, MS 5A)를 사용하여 수소의 양을 측정하였다.

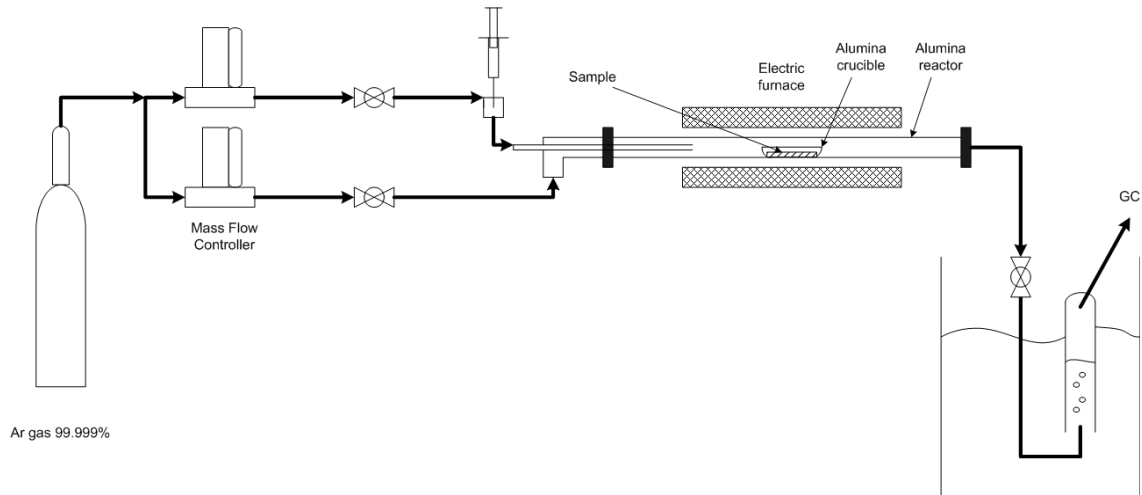


Fig. 3.3.4 Thermal reduction and water splitting experimental setup

(다) X선 회절 분석 및 라만 분광 분석

X선 회절 분석은 준비된 시료 및 환원 후 물분해 반응이 이루어진 시료에 대하여 실시하였다. 사용된 장치는 Bruker사 Model D-8 이며 광원으로는 Cu-K α 을 사용하였으며 2°/min의 스캔 속도로 10-80°까지 측정하였다. 라만 분광 분석은 Bruker사 모델 FRA 106 Raman spectrophotometer를 사용하였으며 광원은 Nd:YAG laser (1.064 μ m wavelength)을 사용하였으며 CaF beam splitter와 InGaAs detector를 이용하였다. laser power는 70 ~ 100 mW로 조정하였다.

다. 결과

(1) TGA를 이용한 수소환원 및 물분해 특성 실험에서 X선 회절 및 라만 분광 분석 결과

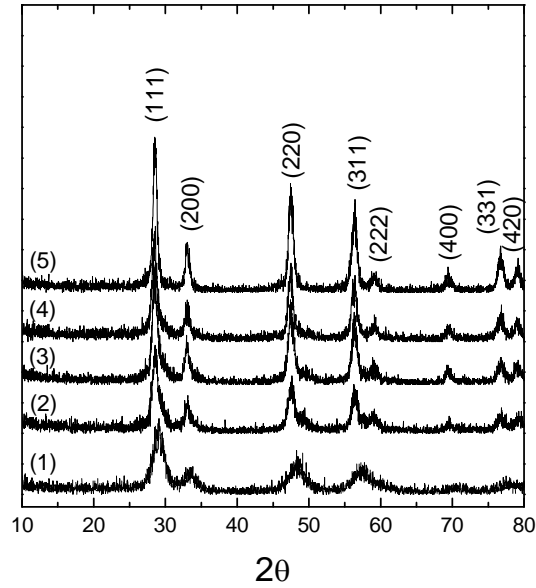


Fig. 3.3.5 XRD patterns of the prepared samples.

(1) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (2) $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, (3) $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$,
(4) $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, (5) CeO_2

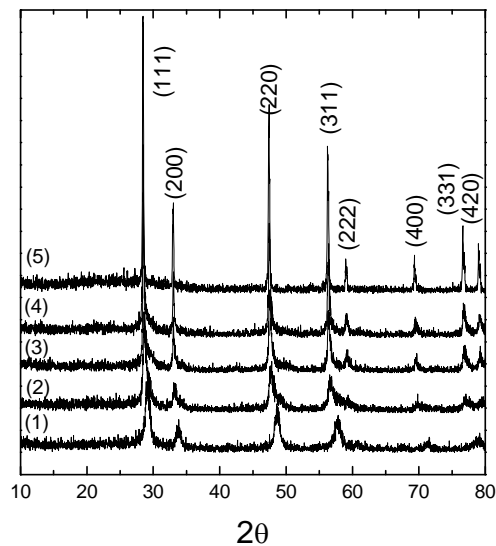


Fig. 3.3.6 XRD patterns of the samples after water splitting reaction on TGA.

(1) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (2) $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, (3) $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$,
(4) $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, (5) CeO_2

Fig.3.3.6-6은 공침법으로 제조된 샘플과 수소환원 및 물분해 반응 후 샘플에 대한 XRD 분석 결과이다. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 는 CeO_2 와 유사한 패턴을 보이고 있으며 상분리는 발견되지 않았다. 이 결과는 고용체의 형성이 되었음을 제시하지만 XRD 패턴이 넓고 입자의 크기가 작아 완전한 cubic fluorite 구조를 형성하였다고 결론 짓기 어렵다. 또한 반응 전후의 샘플에 대한 XRD 패턴상에서 알 수 있는 것은 열적이력을 거치면서 입자의 성장을 확인 할 수 있으며 역시 상분리 현상은 발견되지 않는다. Yashima와의 연구결과에 의하면 t'-phase와 t''-phase의 상분리를 XRD상의 (400), (004)면에 해당하는 70° 부근에서의 피크의 분리로 알 수 있다고 보고하였으나 본 실험결과에서는 결정화도가 낮아 이를 확인 할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 Raman 분광기법을 활용하여 반응전후의 샘플에 대한 구조적 변화를 확인하였다.

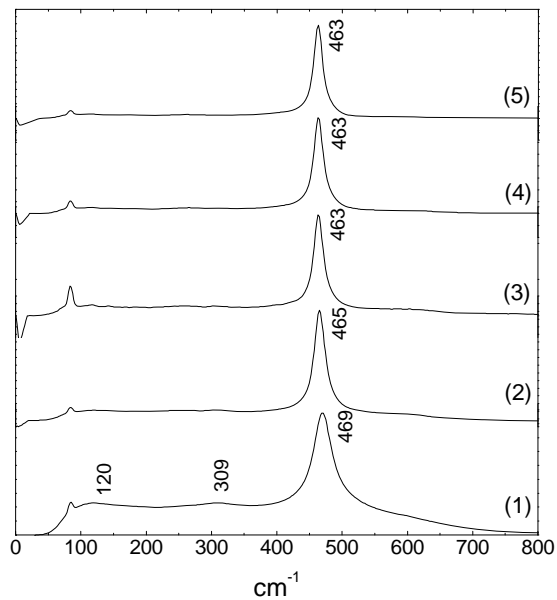


Fig. 3.3.7 Raman spectra of the prepared samples.
 (1) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (2) $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, (3) $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$,
 (4) $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, (5) CeO_2 .

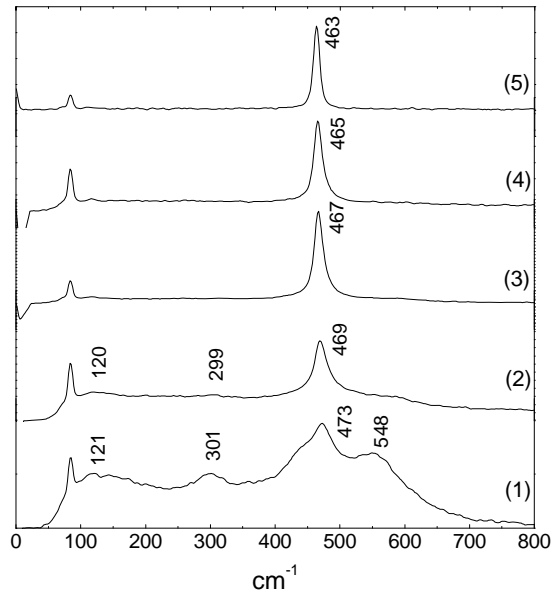


Fig. 3.3.8 Raman spectra of the samples after water splitting reaction on TGA.

(1) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, (2) $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, (3) $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$,
 (4) $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, (5) CeO_2 .

Fig. 3.3.7-8은 반응전후의 샘플에 대한 Raman 분광 분석 결과이다. tetragonal의 ZrOS는 6개의 Raman active mode ($A1g + 3Eg + 2B1g$)을 가지고 있으나 cubic fluorite구조는 오직 1개의 Raman active mode($F2g$)를 갖는다¹⁸⁾¹⁹⁾. 제조된 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 에 대한 Raman 분석 결과 cubic phase에 해당하는 특성 band가 $x \geq 0.6$ 에 대해 463cm^{-1} 에서 발견되면 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 에 대해서만 t'' -phase의 특성 band가 120, 309, 469cm^{-1} 에서 발견된다. $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 는 열역학적으로 t'' -phase 형성이 어려우나 입자가 작은 경우 t'' -phase형성이 가능한 것으로 보인다. 그리고 반응후 샘플에 대한 Raman 분석 결과 $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ 와 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 는 각각 t'' -phase와 t' -phase로 상변이가 발생한 것을 확인 할 수 있었다.

(2) TGA 실험 결과

ZrO₂의 경우 1273K까지 수소에 의해 1% 정도만이 환원되는 것으로 보고되고 있으며 따라서 본 실험에서 환원 및 산화는 Ce⁺⁴/Ce⁺³가 관여하는 것으로 여길 수 있다.

Fig.3.3.9-10에서 볼 수 있듯이 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂의 무게 감소가 가장 많았으며 Zr의 함량이 증가함에 따라 저온에서 수소환원 특성이 향상되는 것을 확인 할 수 있다. Ce_{0.5}Zr_{0.5}O는 0.74 mg의 무게 감소를 보이면 이는 Ce⁺⁴의 88%가 환원된 것에 해당된다. 다른 Ce-Zr 혼합산화물은 대략 0.65 mg의 무게 변화를 보인다. Zr의 혼합으로 인한 CeO₂의 환원 특성의 향상은 Zr이 혼합됨으로써 산소결함구조가 안정화되는 것으로 설명가능하며 또한 본 실험의 Raman분석에서와 같이 산소이온의 위치가 변형됨으로써 산소의 이동도의 향상되는 것으로도 설명될 수 있다. 또한 타 연구자의 결과에 의하면 단위셀의 크기가 감소하여 환원으로 인한 셀의 부피팽창시 발생하는 stress의 감소로도 설명하기도 한다.

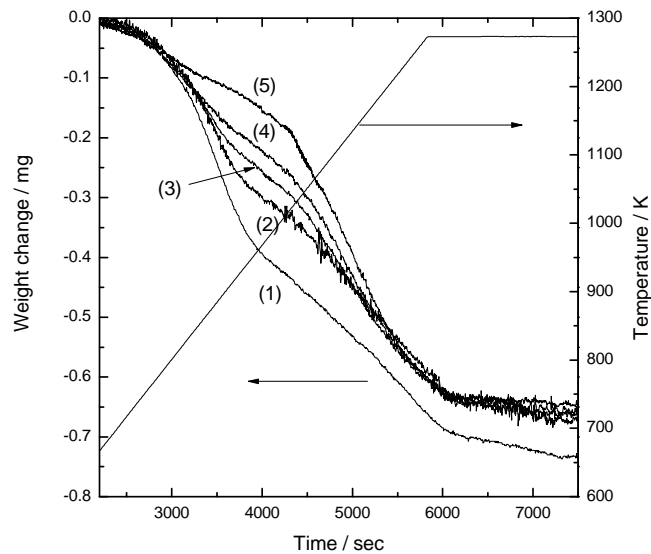


Fig. 3.3.9 Weight changes of (1)Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, (2)Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, (3)Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂, (4)Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, (5)CeO₂ during 2.5 vol.% hydrogen gas reduction with temperature and time in thermogravimetric reactor.

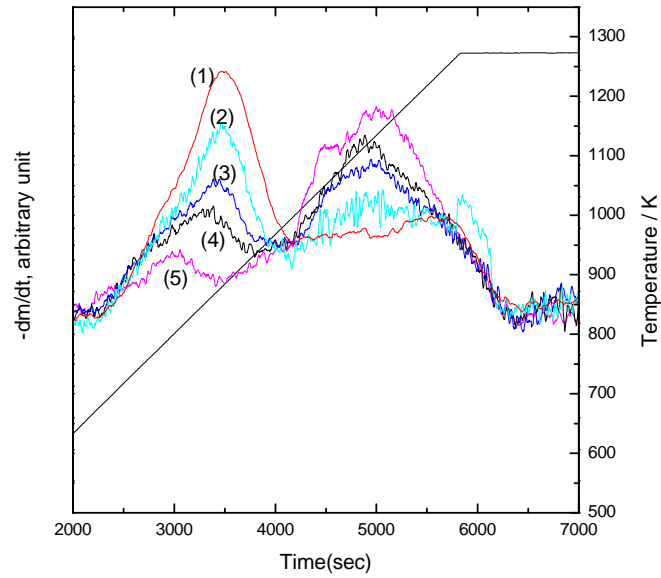


Fig. 3.3.10 Weight change rate of (1) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$,
 (2) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, (3) $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$, (4) $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$,
 (5) CeO_2 during 2.5 vol.% hydrogen gas
 reduction with temperature and time in
 thermogravimetric reactor.

(3) 열적환원 및 물분해 실험 결과

$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 의 열적환원 및 물분해시 수소발생량을 CeO_2 와 비교하기 위하여 1600°C 에서 30분간 환원 후 물분해 반응을 진행하였다.

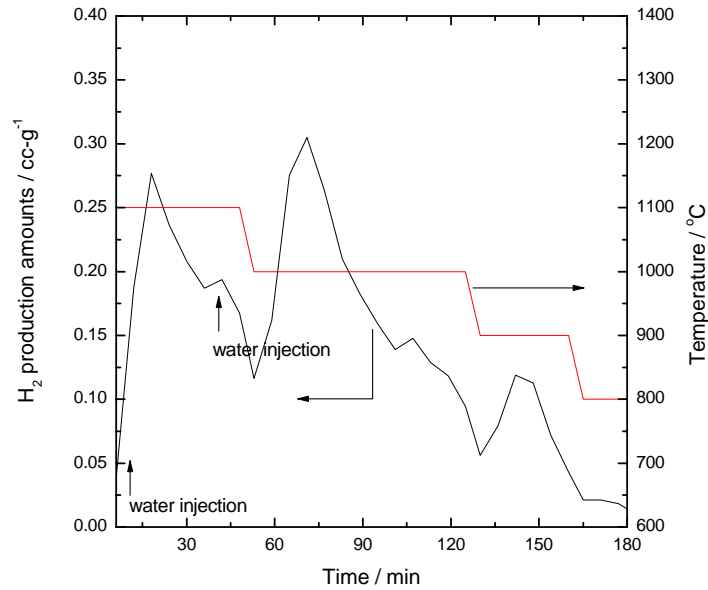


Fig. 3.3.11 Hydrogen production amounts of $\text{CeO}_{2-\delta}$ reduced at 1600°C for 30min with time and temperature (intermittent injection)

Fig.3.3.11는 반응기에 carrier가스를 흘리면서 간헐적인 물의 공급을 통한 열적으로 환원된 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 의 물분해 결과이다. 그림에서 볼수 있듯이 1100°C 에서 초기 물공급시 수소 발생이 증가하다가 감소하여 수분을 더 공급하였으나 수소발생이 계속 감소하여 1000°C 로 온도를 낮추었다. 이때 다시 수소발생이 증가하였으며 시간이 지나자 감소하였다. 이에 다시 900°C 로 온도를 낮추자 수소발생이 미량 증가하다 다시 감소하였다. 이는 앞의 Fig3.3.1에서 열역학적 계산결과에서 알 수 있듯이 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 의 환원 정도 낮아질수록 물분해 온도가 낮아지는 특성을 보이는 결과와 일치한다. 본 실험의 총 수소 발생량은 4.35cc/g 로 나타났다. 이는 TGA를 이용하여 1600°C 에서 열적환원실험 결과에서 나타난 무게 감소를 수소 발생량으로 환산시 약 9cc/g 의 수소발생량에 비교하면 작은 양이나 반응온도를 낮춘다면 9cc/g 의 수소를 모두 발생시킬 수 있으리라 사려된다. 하지만 이는 반응속도 및 수분과 접촉을 향상시키기 위한 수단이 추가되어야만 할 것이다.

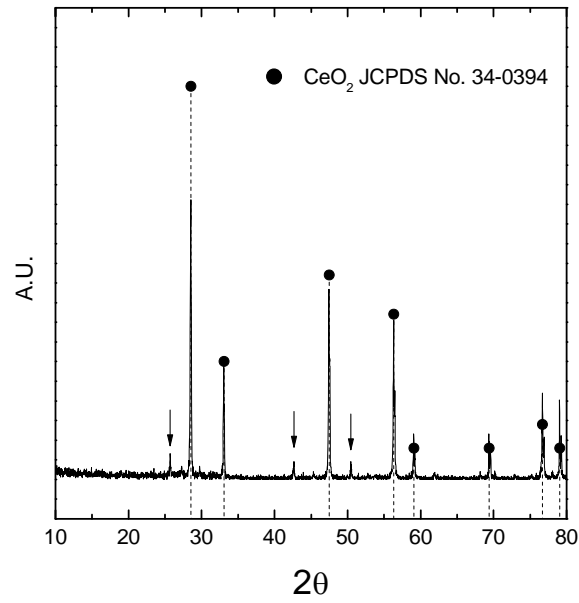


Fig. 3.3.12 XRD patterns of thermally reduced CeO₂ at 1600°C for 30min

Fig.3.3.12은 열적으로 환원된 CeO₂의 XRD pattern으로 주요 peak의 위치가 JCPDS card의 CeO₂와 동일한 위치에 있다. 하지만 그림에서 화살표로 표시된 작은 peak가 관찰되는데 이는 ideal fluorite구조에서 산소의 결함으로 발생하는 defect에 의해 나타난 것 peak로 사료된다.

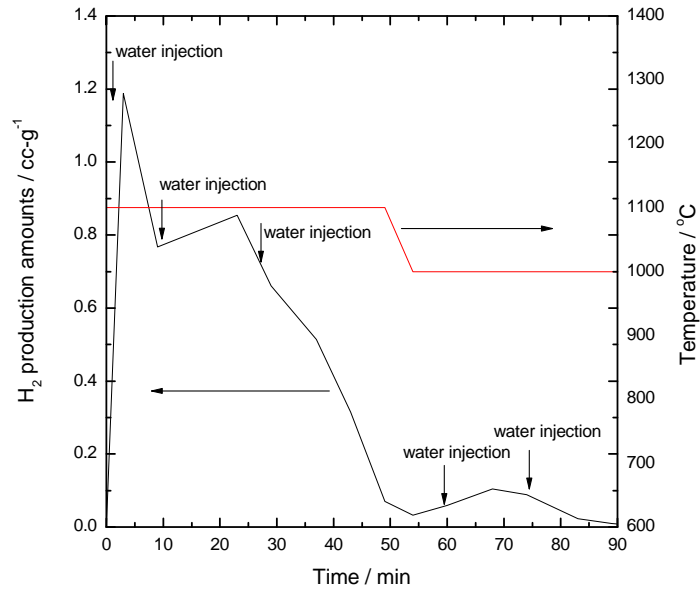


Fig. 3.3.13 Hydrogen production amounts of CeO_{2-6} reduced at 1600°C for 30min with time and temperature(intermittent injection and reactor isolation)

Fig.3.3.13은 열적으로 환원된 CeO_{2-6} 를 물을 주입하고 반응기에 출구부분의 밸브를 잠가서 고립시킨 후 일정시간 반응이 진행시킨 후 반응 결과물을 Ar가스로 sweeping하여 측정된 수소 발생 결과이다. 기존의 간헐적 수분 공급에 비해 단시간에 수소 발생이 많은 것을 확인 할 수 있으며 50분 내에 수소 발생이 4.37cc/g 으로 나타났다. 총 수소발생량은 4.69cc/g 이었다.

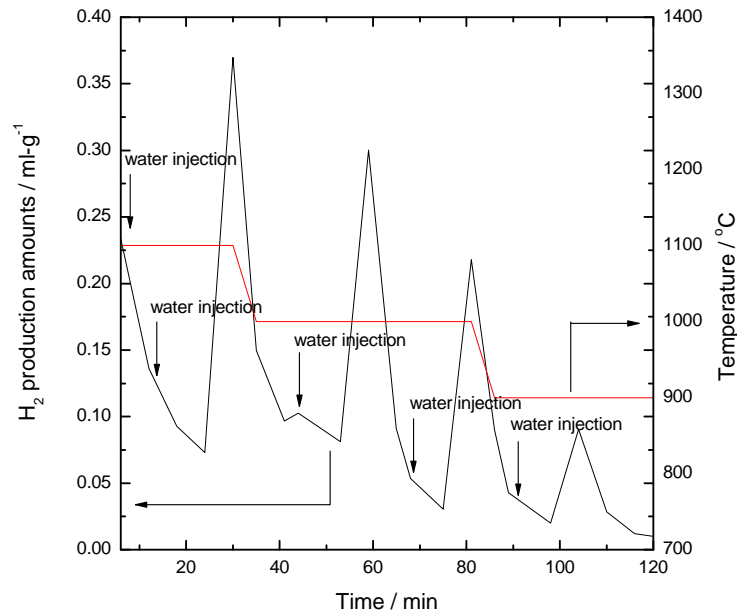


Fig. 3.3.14 Hydrogen production amounts of CeO₂(80mol%)-ZrO₂(20mol%) reduced at 1600°C for 30min with time and temperature

CeO₂(80mol%)-ZrO₂(20mol%)의 경우 1600°C 30min 환원 후 물분해를 실시한 결과 총 수소발생량: 2.32cc/g 이었다. 이는 CeO₂자체의 수소 발생량에 비해서 적은 양이다. CeO₂-ZrO₂ 혼합산화물은 결정구조의 뒤틀림으로 인하여 defect 존재시 구조가 더욱 안정화 되는 것으로 사려되며 따라서 산소분압(스팀분압)이 낮은 상태에서는 환원상태로 안정하여 물분해 반응이 원활하지 못한 것이 수소발생량이 적은 것으로 사료된다.

2. CeO₂-Lanthanide 산화물의 환원 및 물 분해 특성

가. Introduction

CeO₂는 2단계 물 분해 사이클 반응이 가능한 물질이다. CeO₂는 환원 반응에서 격자 부피가 O₂의 방출량이 증가함에 따라 Ce⁴⁺ 이온에서 Ce³⁺ 이온으로의 원자가 변화와 동반하여 이온 반경의 증가(Ce³⁺:0.1143nm>Ce⁴⁺:0.097nm)하여 팽창된다. O₂가 결합된 CeO_{2-x}는 구조적 상 변환 없이 +3에서 +4로의 원자가 변화에 의해 순식간에 H₂O를 분해시켜 H₂을 발생시킨다. Ar 분위기에서 1773K의 온도로 8분 동안 환원 반응을 수행하여 격자

내의 O₂가 방출된다면 Ce⁴⁺ 이온의 약 3.5%가 Ce³⁺ 이온으로 환원된다. Kaneko 등은 CeO₂의 2단계 물 분해 사이클은 1773K에서 Ar 흐름하의 O₂ 방출 단계와 1273K에서 수증기에 의한 CeO_{2-δ}의 산화를 통한 H₂ 발생 단계에서 각각 거의 동일한 O₂와 H₂ 가스량이 10번 이상 반복 됨을 실험을 통해 입증하였다²⁰⁾.

그러나, CeO₂는 고온에서 활동성이 저하되고 소결(sintering)되는 위험 요소가 있다. 이러한 이유로, 전이 금속이나 희토류 원소를 첨가(합성)하여 CeO₂의 열적 안정성을 증가시키기 위한 연구가 진행되어 왔다.

ZrO₂는 고온에서 CeO₂가 심하게 소결되는 것을 막고, 벌크 산소의 이동도를 증가시키는 뛰어난 첨가제로써 이미 입증되었다²¹⁾²²⁾²³⁾. 또한, CeO₂-ZrO₂에 Pr의 첨가는 열적 안정성이 증가되고 상분리가 일어나지 않는다²⁴⁾. 이는 Pr이 Ce와 유사하게 산소 빈자리의 이동과 동등한 전자 hopping에 의해 원자가가 변하지만 fluorite-related structure가 유지되기 때문이다. 즉 Pr의 첨가는 산소 빈 공간 주위의 양이온을 분산시키고, 산소 이동에 필요한 활성화 에너지를 비교적 작게 만들어 CeO₂의 OBC(oxygen buffering capacity)²⁵⁾와 OTC(oxygen transport capacity)²⁶⁾를 진전시킨다.

CeO₂의 환원 및 물 분해 특성을 향상시키기 위해서는 전이금속이나 희토류 금속을 일부 첨가하여 고온의 환원 반응에서 소결 현상이 억제되어야 하고, 낮은 온도에서의 환원 반응성과 물 분해 반응성이 우수하여야 한다. 따라서, 이번 연구에서는 CeO₂의 반응성을 향상시키기 위한 방법으로 원자가가 대부분 3+로 Ce와 화학적 성질이 매우 비슷한 란타늄 족 금속을 일부 치환한 Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}(M=La, Pr, Nd, Gd)를 제조하여 그 특성을 평가하고자 하였다.

나. 시료 제조 및 실험 방법

Ce_{0.9}M_{0.1}O₂(M=La, Pr, Nd, Gd)을 제조하기 위하여 reagent grade의 Ce(NO₃)₃-6H₂O와 M(NO₃)₃-6H₂O(M=La, Pr, Nd, Gd)를 혼합하여 co-precipitation method로 이용하였다. 반응물의 몰비는 9:1(Ce:M)로 고정하였으며, 각 시약은 AIDRICH 사의 순도(purity) 99.9% 이상의 powder를 사용하였다. 제조는 298K~308K의 조건에서 수행하였으며, 0.5mol NH₄OH 용액을 사용하여 pH 10을 유지하였다. 물과 아세톤으로 세척을 하고, 필터링 후에 373K으로 건조기에서 24시간 건조 후 그 건조체를 773K의 온도에서 3시간 동안 air 분위기로 소성하였다. 제조된 시료에 대하여 XRD 분석을 통해 결정 구조를 확인하였다. 열적환원 및 물분해 실험은 Fig.3.3.4에서 실시한 방법과 동일하게 하였으며 환원온도는 1400 °C에서 30분간 실시하면서 발생한 산소의 양을 측정하였으며 물분해는 1000 °C에서 진행하였다.

다. 결과 및 토의

(1) XRD 분석 결과

각각의 제조된 $Ce_{0.9}M_{0.1}O_2$ ($M=La, Pr, Nd, Gd$)에서 fluorite structure를 갖는 CeO_2 피크를 관찰할 수 있었다. 또한, 환원과 물 분해 반응 후에도 fluorite 구조가 유지가 되었으며 반응이 진행됨에 따라 피크의 intensity가 증가함을 볼 수 있었다. 이와 더불어, 환원 후의 결과에서 CeO_2 피크는 낮은 2θ 쪽으로 shift가 일어남을 볼 수 있는데 이는 고온에서의 소결로 인하여 입자가 커졌기 때문으로 여겨진다. 치환된 란탄족 금속의 종류와 상관없이 상의 분리나 각 물질의 성분상은 나타나지 않았다.

(2) SEM 분석결과

CeO_2 와 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 의 $1400^\circ C$ 에서 열적환원 및 $1000^\circ C$ 물 분해 반응 후 표면의 형태 변화를 HITACHI사의 S-4700 FE-SEM (Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 관찰하였다. 그 결과, CeO_2 에 비하여 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 의 표면에서 소결 현상이 억제됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는, 앞서 언급한 바와 같이 전이 금속이나 희토류 금속을 CeO_2 에 첨가함으로써 고온에서의 소결 현상이 억제된다는 결과와 상응한다.

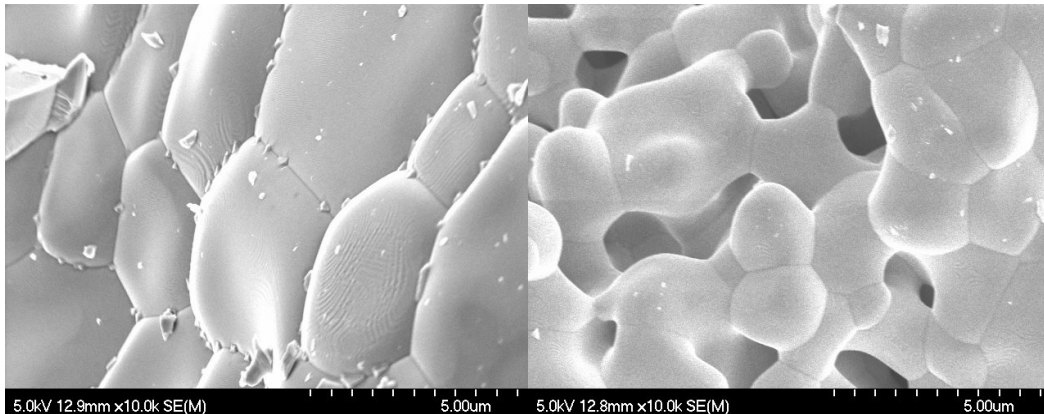


Fig. 3.3.15 SEM images of (a) CeO_2 and (b) $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ after thermal reduction at $1400^\circ C$ and subsequent water splitting at $1000^\circ C$

(3) Thermal reduction results

Fig.3.3.16은 각 물질에 대하여 열 환원 반응을 물 분해 반응을 통해 얻어진 결과이다. 각각의 실험은 $1673K$ 까지의 동일한 승온 속도($20K/min$)와 반응이 진행되는 동안 동일하게 유지되는 Ar gas의 flow rate($40cc/min$)에서 수행되었다. Fig.3.3.16.에서 보면 $1673K$ 까지 승온하는 동안 2단계의 온도 범위에서 환원이 일어남을 볼 수 있다. 첫 번째는 $673K\sim 873K$ 사이에서 급격하게 일어나고, 그 다음 단계의 환원은 $1400K$ 이상의 고온 영역에서 산소가 방출된다. 실험에 사용된 모든 시료에서 두 단계에 걸친 환원이 발생하였으며, 온도 범위 또한 거의 일치함을 볼 수 있다. 낮은 온도에서 발생한 산소는 표

면산소로 결정구조내부에 존재하는 산소가 아니면 실제 물분해시에 기여할 수 없는 산소에 해당한다. $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ 는 다른 시료에 비하여 낮은 온도 영역에서 환원량의 큰 차이를 볼 수 있다. 이것은 Ce^{4+} 에 비해 더 큰 이온 반경을 가진 낮은 원자가의 Pr^{3+} 의 혼입을 통해 결정 내부에 더 큰 결함 구조가 만들어지고 산소 이동도는 더욱 증가하기 때문이다.

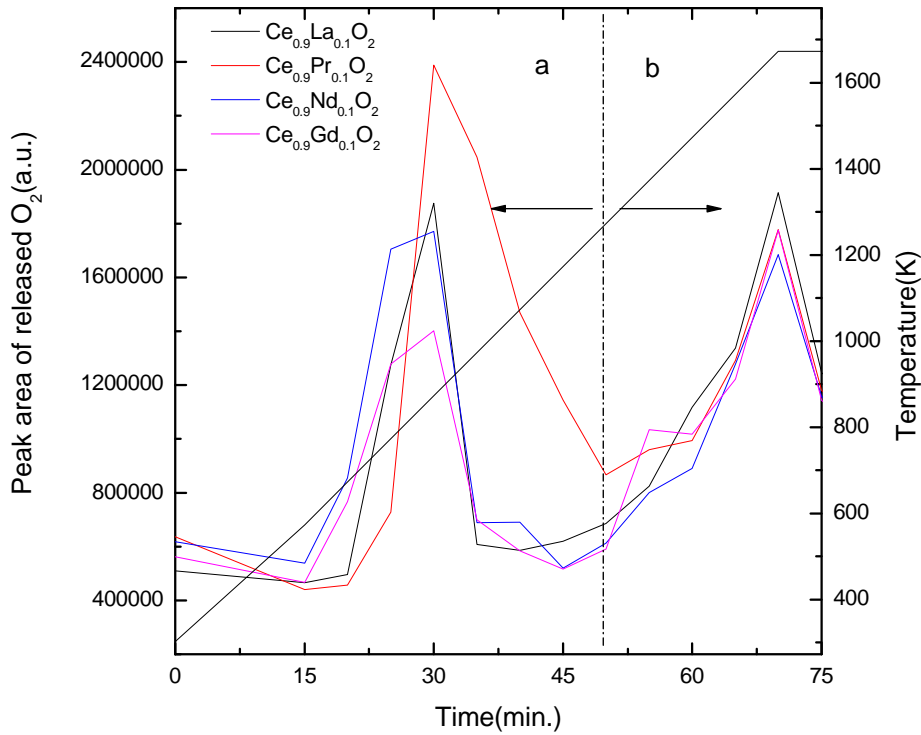


Fig. 3.3.16 Oxygen evolution behavior of CeO_2 -lanthanide during thermal reduction

(4) water splitting reaction

물 분해 반응기를 사용하여 1273 K에서 각각의 물질에 대하여 물 분해 실험을 하여 얻어진 결과이다.

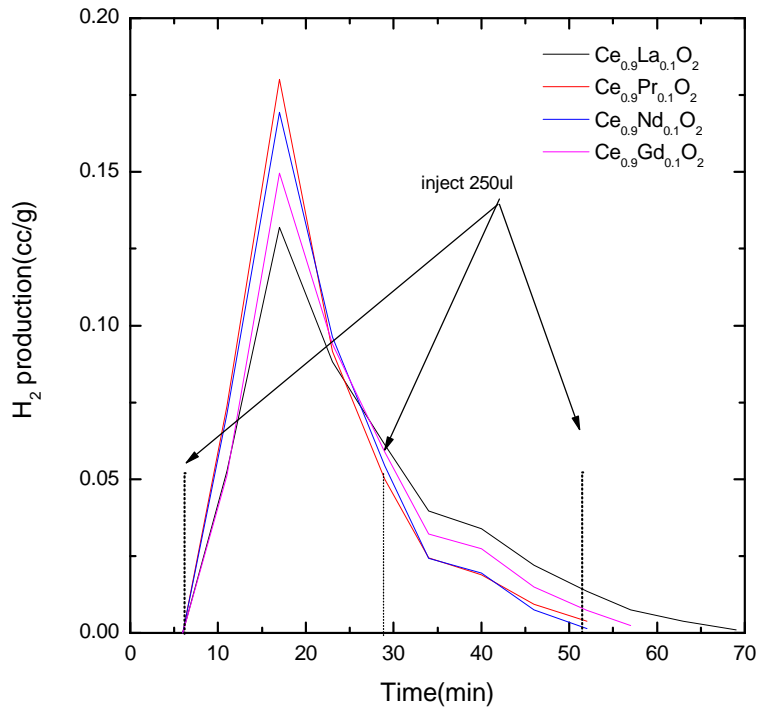


Fig. 3.3.17 Hydrogen gas production amounts of the reduced CeO_2 -lanthanide with time during hydrolysis reaction

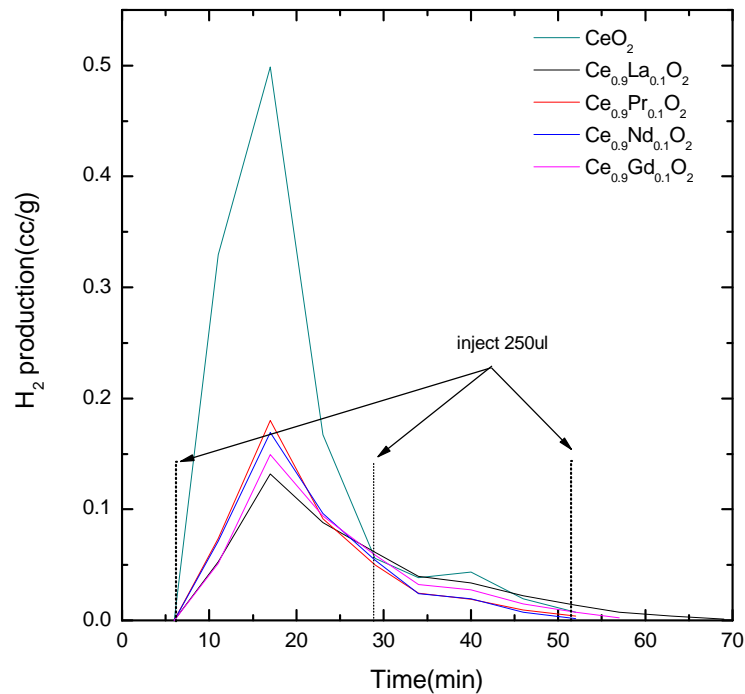


Fig. 3.3.18 Hydrogen gas production amounts of the reduced CeO_2 and CeO_2 -lanthanide with time during hydrolysis reaction

Fig.3.3.17에서 보듯이 물 분해 결과는 Ce-La > Ce-Pr > Ce-Nd > Ce-Gd 혼합 산화물 순으로 나타났다. 각각의 시료는 다르지만, 물 분해 결과 수소를 발생하는 시간이나 발생량, 반응성 등은 거의 같았다. 그러나, Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂의 경우, 시료들 중 가장 많은 환원량을 보였지만, 물 분해 결과 수소 발생량은 Ce-La 혼합 산화물보다 더 적었고, 환원시 방출된 산소량과 물 분해 시 생성된 수소 발생량의 비가 다른 시료들보다 훨씬 낮았다. 이는 오로지 전체적으로 환원되는 Pr³⁺의 재산화가 일어나기 어렵기 때문일 것이라 사료된다.

Cerium과 Lanthanide의 혼합 산화물에 대한 환원과 물 분해 실험 결과, Fig.3.3.18과 같이 CeO₂와 비교하여 고온의 환원 반응에서 소결 억제 현상을 보이긴 하였지만, 환원이나 물 분해 반응성에 대해서는 특별히 향상된 특성은 나타나지 않았다.

3. 소 결

Cerium에 ZrO₂, Lanthanide, Y₂O₃(타 첨가물과 유사한 결과로 보고서에서 제외됨)의 혼합 산화물에 대한 환원과 물 분해 실험 결과, CeO₂에 이종 산화물을 치환함으로써 결정구조의 변화를 줄 수 있었으며 특히 ZrO₂의 경우 환원시 산소의 방출이 매우 용이하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 열적 안정성의 향상도 morphology의 관찰을 통해 확인 할 수 있었다. 하지만 이들 치환 산화물들은 결정구조의 변화로 인하여 부분 환원된 상태에서 낮은 산소분압(물분압)에서 안정하여 물분해시 수소발생량에서는 CeO₂ 자체에 비하여 성능이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

제 4 절 인공태양을 이용한 열화학적 물분해 수소제조 연구

1. 7kW Solar simulator를 이용한 코디어라이트-물라이트 모노리스형 반응기 시스템 연구

인공태양을 이용한 열화학적 물분해 연구는 국내에서 진행된 예가 거의 없는 상태이다. 국외의 경우 Volumetric gas-particle solar receiver-reactor에 대한 연구가 Hunt²⁷⁾에 의해 진행 되었으며, 이러한 개념의 반응기는 주로 PSI/Switzerland에서 Fe₃O₄ → FeO, ZnO → Zn로 분해하기 위해 설계되고 시험되었다²⁸⁾²⁹⁾. 그리고 최근 M. Roeb 등³⁰⁾에 의해 Zn-Mn-ferrite를 코팅한 하니컴이 적용된 solar reactor에서 물분해 연구가 있었으며, H. Kaneko 등³¹⁾은 rotary형태의 태양반응기에서 연속적인 환원, 물분해를 통한 수소

생산가능성을 제시하였다.

본 연구에서는 Xenon lamp를 이용한 인공태양과 집광 장치 그리고 부분환원상태에서 물을 분해할 수 있는 Fe_3O_4 와 CeO_2 를 코팅한 하니컴 모노리스를 설치한 반응기로 구성된 태양 열화학 반응시스템의 개념을 실증하고자 하였다.

가. 실험 장치 및 방법

(1) solar simulator 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 변화시킴으로써 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. 3.4.1에 나타내었다.

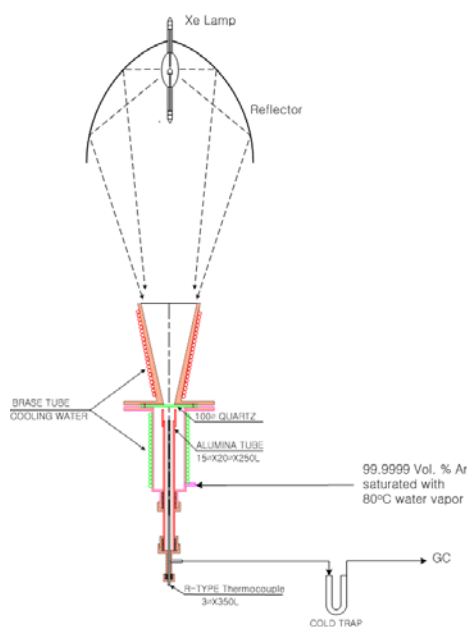


Fig. 3.4.1 Conceptual drawing of solar simulator and reactor

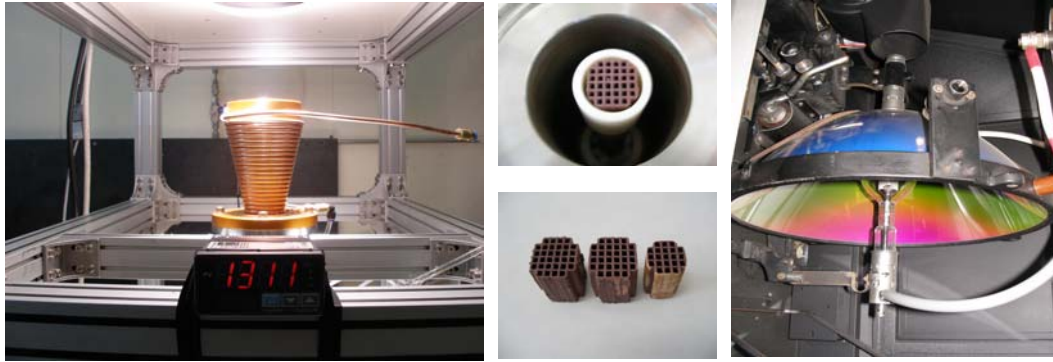


Fig. 3.4.2 7kW solar simulator and reactive material washcoated monolith

(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 CeO_2 (99.9 %, Aldrich)에 20 wt%의 Fe_3O_4 가 loading 되도록 Fe-nitrate를 물에 녹인 후 진공증발건조기에서 제조한 후 773 K 공기 분위기에서 3시간동안 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 mill (Fritsch Pulverisette 5, Germany)에서 450 RPM으로 2시간동안 밀링한 후 washcoating하여 1473 K에서 2시간 소성하여 1.08 g의 active material를 코팅하였다. 집광반응기 내부에 코팅된 하니컴 모노리스는 Fig. 3.4.3과 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.

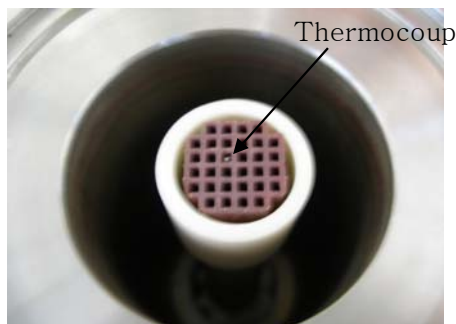


Fig. 3.4.3 Top view of honeycomb monolith, coated with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, installed in the solar reactor.

나. 결과 및 고찰

(1) 환원 및 물분해 반응 결과

Fig. 3.4.4는 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 있듯이 약 1673 K에서 환원시 발생 산소에 비해 1823 K에서 발생 산소의 양이 더 많음을 알 수 있다. 1673 K에서 환원시 20분가량의 환원 시간동안 산소가 발생하는데 반해 1823 K에서는 10분가량의 짧은 시간에 환원이 완료되었다. 또한 환원시 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 10분후에 수소발생량이 감소하였다. 이후 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 진행되는 이유이기도 하다³²⁾³³⁾. 또한 결과로 알 수 있듯이 단일반응기에서 온도조절을 통하여 물로부터 산소와 수소의 분리생산이 가능함을 확인할 수 있었다.

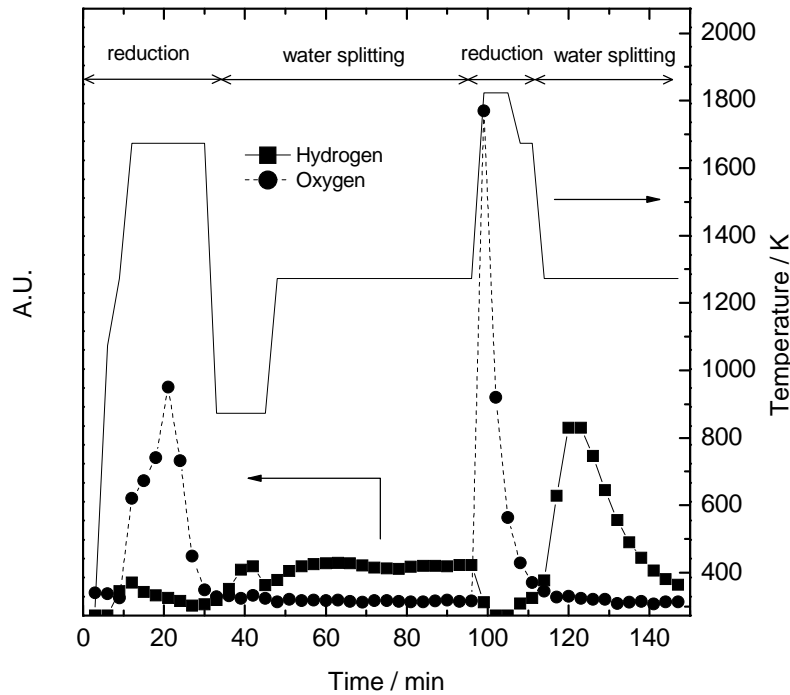


Fig. 3.4.4 Hydrogen and oxygen evolution results of the solar reactor, which is installed with a monolith coated with Fe_3O_4 (20 wt%)/ CeO_2 (80 wt%), using 7 kW solar simulator with temperature and time.

Fig. 3.4.5은 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 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. 3.4.6은 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 높았으며 활성물질의 성분인 Fe와 Ce의 산화물이 지지체중의 Mg, Al, Si와 함께 고용체를 형성한 것으로 보인다.

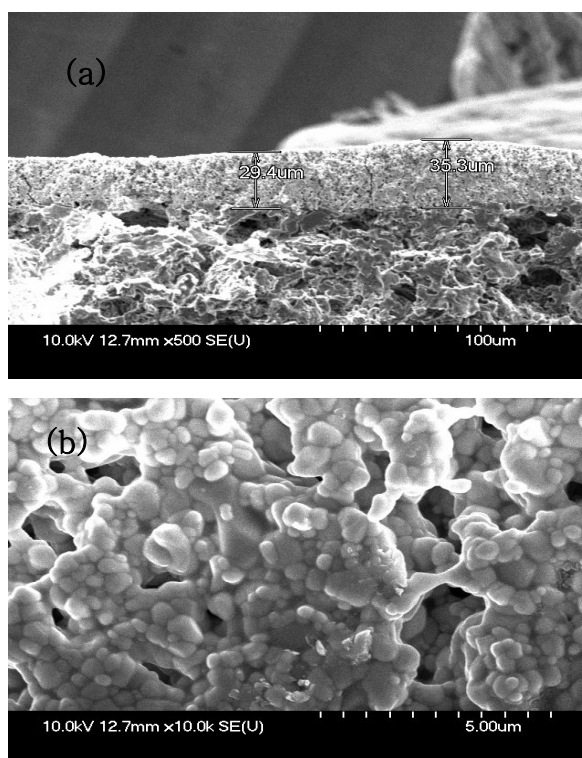


Fig. 3.4.5 SEM image of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ washcoated honeycomb as prepared, (a) cross section (b) surface

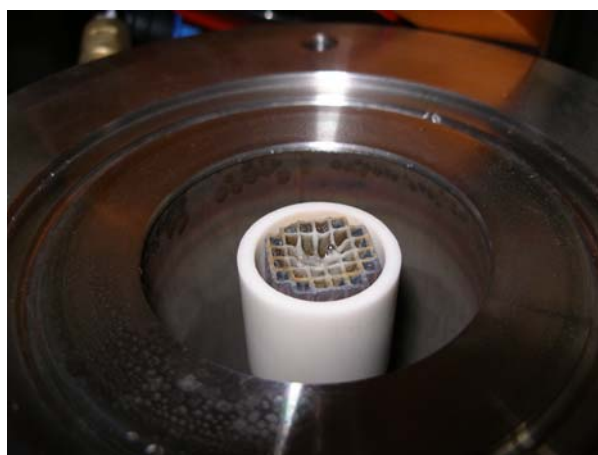


Fig. 3.4.6 Picture of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ washcoated honeycomb after reaction on the solar reactor

Fig. 3.4.7은 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.

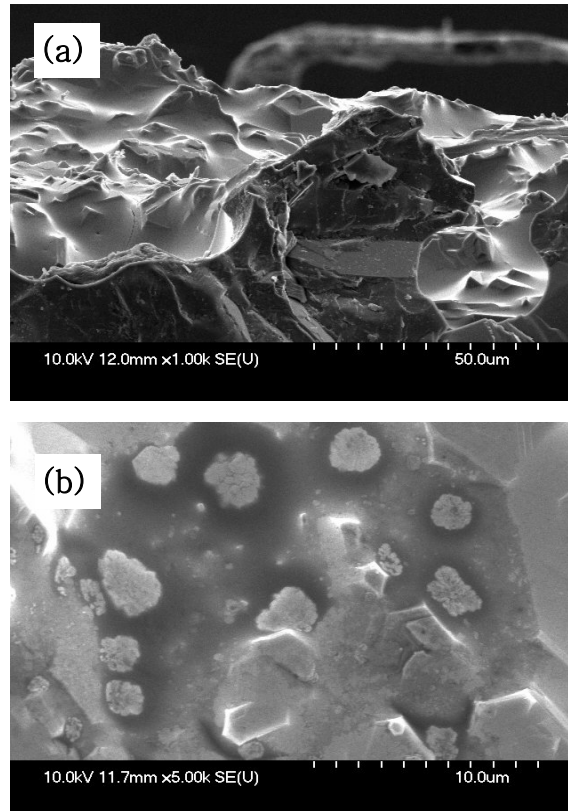


Fig. 3.4.7 SEM image of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ washcoated honeycomb after reduction at 1673 K and subsequent water splitting at 1273 K, (a) cross section (b) surface

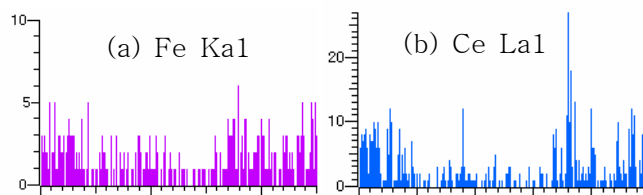
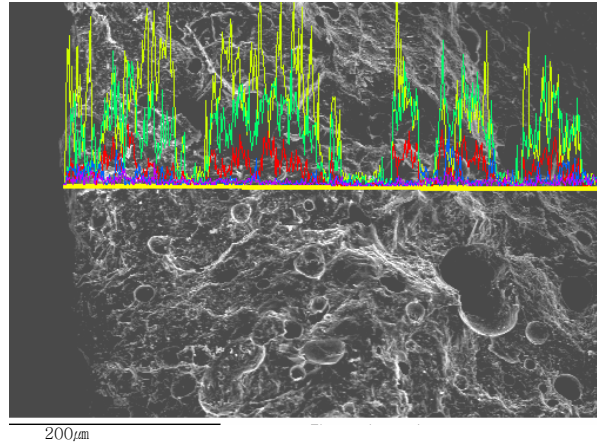


Fig. 3.4.8 (a) Fe and (b) Ce distribution across the honeycomb monolith wall after reduction at 1673 K and subsequent water splitting at 1273 K.

이를 확인하기 위해 EDX분석을 실시하였다(Fig. 3.4.8). 그 결과 하니컴 모노리스의 내부에 Fe성분과 Ce성분이 분포하고 있는 것으로 보아 활성성분이 지지체 내부로 흡수된 것을 다시 확인 할 수 있었다. 따라서 하니컴 지지체 선택시 활성물질과 지지체 간의 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.

다. 소 결

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

- 1) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (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.

2. SiC지지체를 이용한 2단계 열화학적 물분해 수소제조 연구

이전에 이용된 코디어라이트-플라이트 모노리스의 경우 녹는점이 낮으며 활성물질과 고용체를 형성하는 문제점이 있어 고온에서 안정하며 검은색으로 빛을 잘 흡수할 수 있는 SiC 모노리스 담체를 지지체로 이용하는 연구를 진행하였다. SiC 모노리스 담체(Fig.3.4.10)는 200 CPSI(Cell Per Square Inch) SiC honeycomb을 사용하였다. 하니컴 담체에 Fe₃O₄(20wt%)/CeO₂를 약 40wt%(0.5-0.6g)가량이 되도록 washcoating하여 400℃ 공기분위기에서 열처리 한 후 Fig.3.3.4의 장치에서 1400℃에서 환원 후 1000℃ 및 900℃에서 물분해를 실시하였다. Fig. 3.4.11과 같이 1000℃ 물분해시 수소 발생량은 약 25 cc/g 이었으나 수소가외에 CO가스의 발생이 확인되었다. SiC의 열적 분해 및 물과 가스화 반응을 확인하기 위해 SiC honeycomb만을 환원 후 물분해 한 결과 첫 번째 사이클에서 2.0 cc/g의 수소가 발생하여 SiC honeycomb의 탄소가 분해되고 탄소와 물이 반응하여 수소가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 2차 사이클에서는 0.06 cc/g으로 물과 탄소의 반응에 의한 수소발생이 감소함을 알 수 있다. 또한 이러한 탄소-물의 반응을 줄이기 위해 물분해 온도를 낮추어 실험을 한 결과 활성물질을 담지한 SiC의 경우 4.33 cc/g의 수소가 발생하였으며 SiC만을 반응시킨 경우 첫 번째 사이클에서 0.61 cc/g, 두 번째 사이클에서 0.02 cc/g의 수소가 발생하는 것으로 보아 1400 ℃환원, 900 ℃이하 물분해 조건에서 SiC을 담체로 사용하는 경우 SiC에서 분해된 탄소에 의한 gasification에 의한 수소 발생은 미미할 것으로 판단된다.





Fig. 3.4.10 Photograph of SiC honeycomb(200 CPSI)

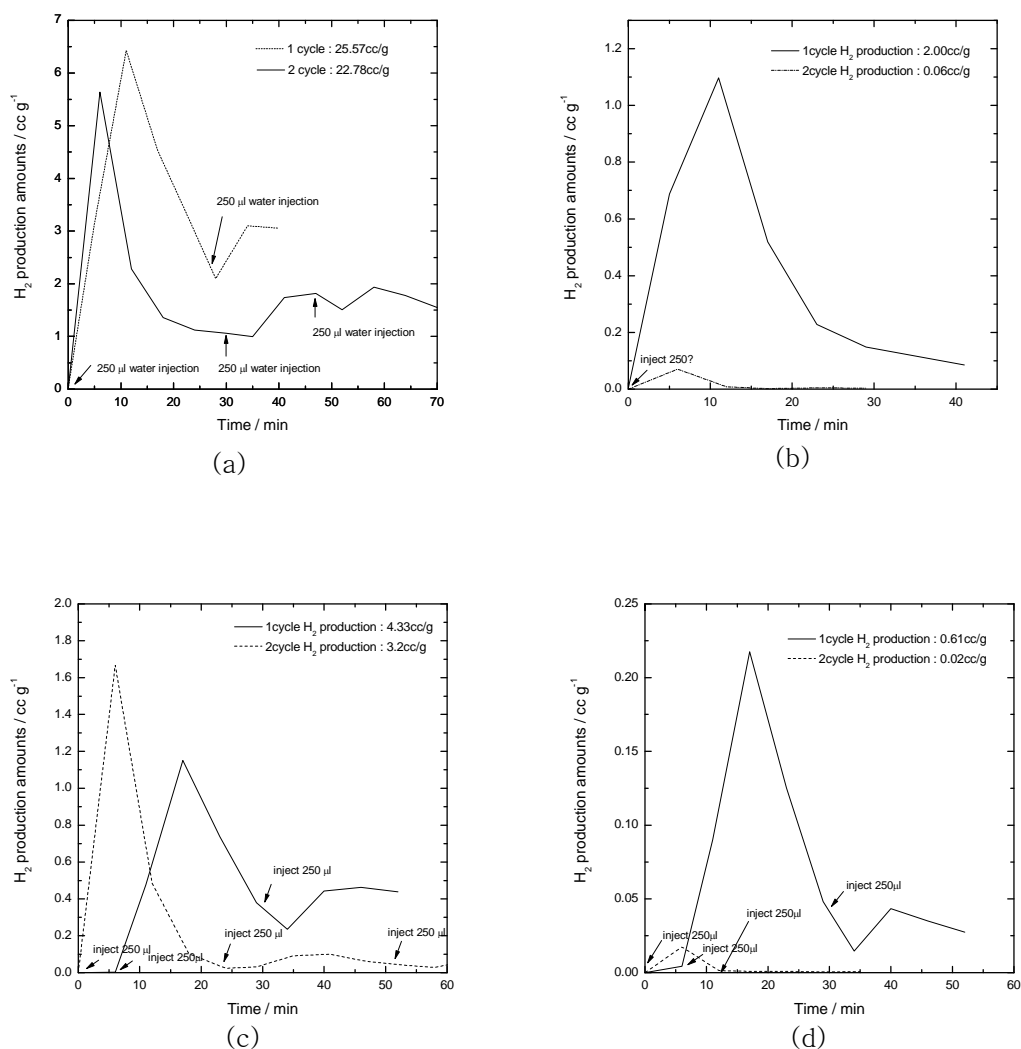


Fig. 3.4.11 Hydrogen production amounts of (a) $Fe_3O_4(20wt\%)/CeO_2/SiC$ honeycomb, (b) SiC foam, which was reduce at $1400^\circ C$ and water splitting at $1000^\circ C$, (c) $Fe_3O_4(20wt\%)/CeO_2/SiC$ honeycomb, (d) SiC foam, which was reduce at $1400^\circ C$ and water splitting at $900^\circ C$.

Fig. 3.4.12.은 SiC honeycomb(a) 과 활성물질이 코팅된 상태(b), 물분해 반응 후의 표면사진(c, d)이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응 후 표면의 상태는 반응전 상태에 비해 입자가 보이지 않는데 이는 활성물질의 소결 및 SiC중 일부가 분해되어 SiO₂ 산화막이 형성되어 나타나는 현상임을 EDX분석을 통해 확인 할 수 있었다.

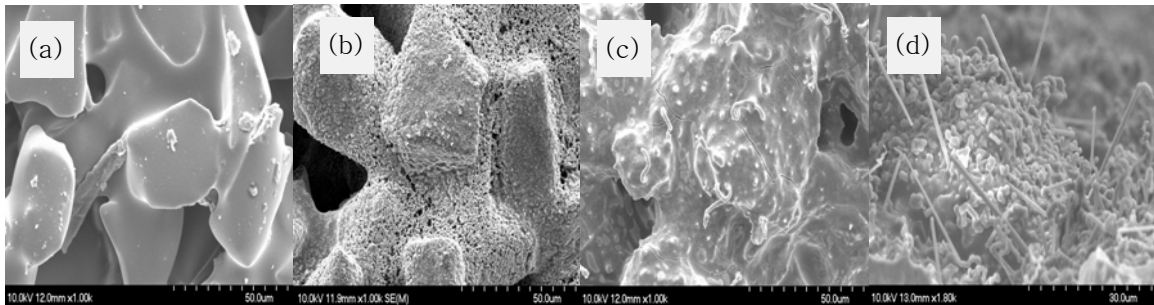


Fig. 3.4.12 (a) SiC honeycomb, (b) Fe₃O₄(20wt%)/CeO₂ washcoated honeycomb, (c) and (d) Fe₃O₄(20wt%)/CeO₂ washcoated honeycomb after water splitting reaction at 1000°C

3. 태양광 집열기 구조에 따른 열적환원 및 물분해 연구

7 kW 인공태양을 이용한 열화학적 물분해 수소제조 연구를 위하여 Fig.3.4.13과 같은 석영으로 구성된 반사판을 이용하여 반응기를 구성하였다. 포물선형태의 집광기를 이용한 반응기의 경우 집광면만이 가열되어 순간적인 초점부위의 온도는 2000°C에 가까이 상승되나 초점 이외의 부위는 온도 구배가 매우 심하였다.

Fig. 3.4.14는 SiC foam(0.53g)에 CeO₂(0.72g)를 washcoating하여 R-type 열전대에 장착하여 반응기에 설치된 사진이다. Fig.3.4.15은 인공태양의 집광열을 이용한 환원 및 물분해를 실시한 결과이다. 첫 사이클에서 12.77 cc/g의 수소가 발생하였으며 2번째 사이클에서 5.29 cc/g의 수소가 발생하였다. 하지만 두 번째 사이클의 환원과정 중 발생한 수소를 확인 할 수 있는데 이는 SiC중 불안정한 탄소성분이 첫 번째 환원과정 중 일부 분해되어 두 번째 사이클의 환원과정 중 잔류 수분에 의해 수증기분해가 일어난 것으로 사료된다.

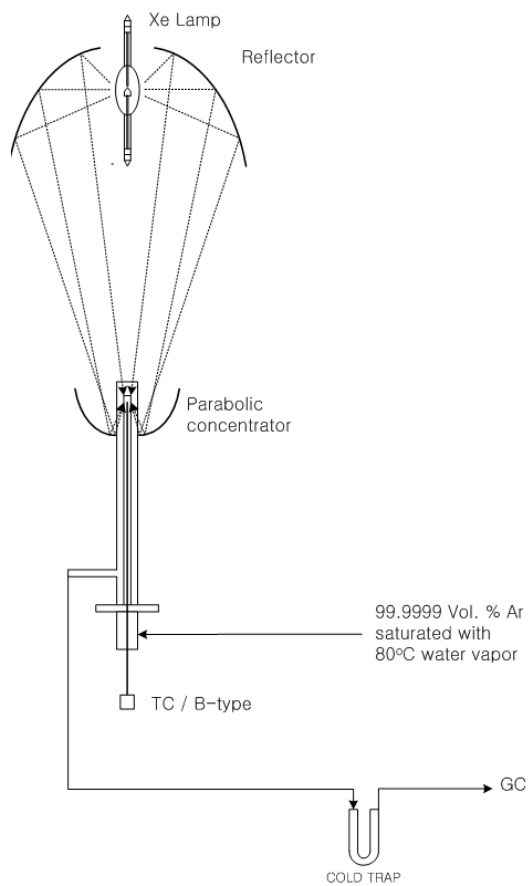


Fig. 3.4.13 Solar reactor system with parabolic solar concentrator and SiC foam coated with active materials

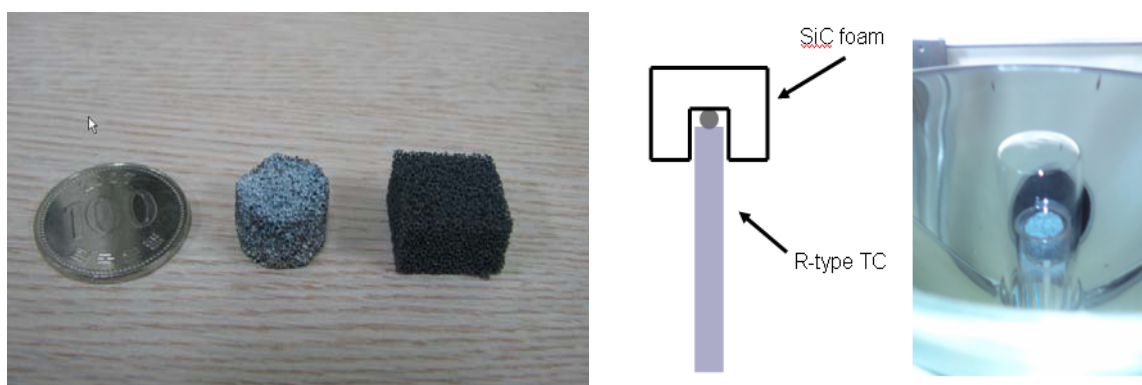


Fig. 3.4.14 CeO_2 coated SiC foam(left), schematic diagram of CeO_2/SiC foam in parabolic solar reactor system(right).

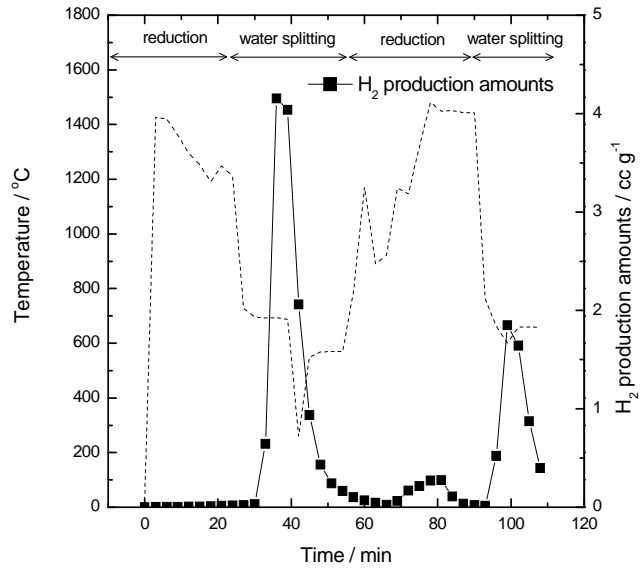


Fig. 3.4.15 Photograph of solar reactor experiment on CeO₂ coated SiC foam(left), hydrogen production amounts of CeO₂/SiC foam in parabolic solar reactor system(right).

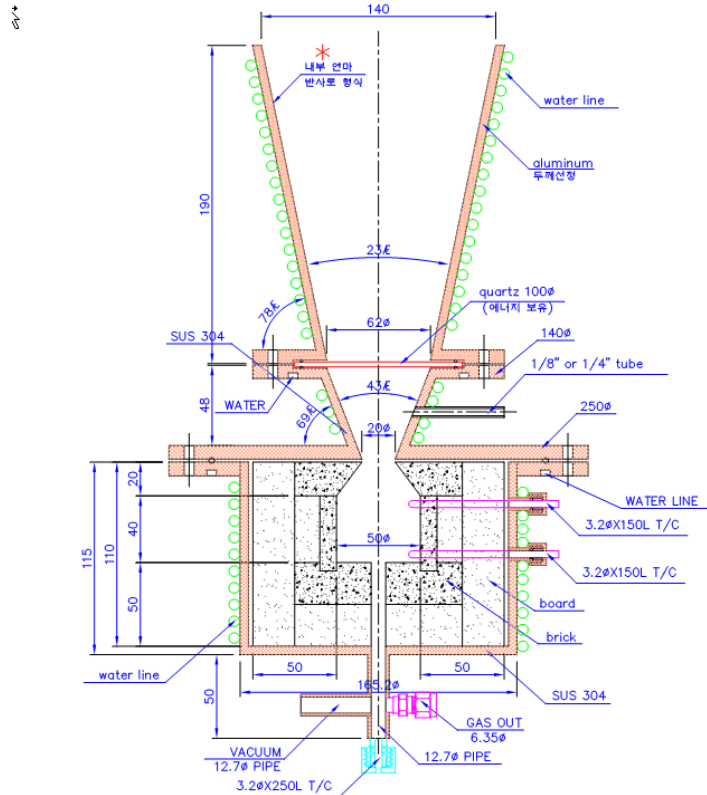


Fig. 3.4.16 Solar reactor system with CPC

포물선 구조의 집광시스템의 문제인 심각한 온도 구배 문제의 해결을 위하여 CPC구조의 집광시스템을 Fig.3.4.16과 같이 구성하였다. 하지만 인가 전류를 120 A까지 상승시켰음에도 불구하고 cavity 내부 온도가 1000 °C에 미치지 못하였다. 포물선 구조의 집광시스템의 경우 60-80A의 인가전류에서 1600°C의 온도를 얻을 수 있었던데 반하여 충분한 환원온도를 획득하는데에는 실패하였다. 이에 cavity의 크기를 20 mm 정도로 줄여서 온도 구배를 확인한 결과 약 100A의 전류로 1400 °C의 온도를 얻을 수 있었다. 온도 구배는 포물선 구조의 집광기에 비하여 심하지는 않았으나 CPC설계의 문제로 cavity 입구 부분의 온도가 가장 높게 나타나는 문제가 있었다. 이의 개선을 위하여 CPC 및 cavity의 광학 설계 전문 소프트웨어의 도입과 설계 제작 연구가 필요하다.

4. 300 kW 인공태양을 이용한 200 L급 물분해 수소제조 연구

300 kW급 인공태양을 이용한 열화학적 물분해 수소제조의 실증을 위하여 포물선 형태의 집광시스템의 초점부위에 외경 50 mm의 석영관을 반응기로 사용하였다. 반응기 내부는 철산화물약 1 kg과 가스의 흐름을 원활하게 하기 위한 지르코니아 볼 1-2mm을 섞어서 충전하였다. 철산화물은 미리 메탄가스를 이용하여 800 °C에서 환원하였다. 먼진 반응기에 Ar가스를 100 cc/min - 200 cc/min으로 흘리면서 인공태양의 입력 전류를 증가시키면서 반응기 내부에 장착된 k-type 열전대의 온도가 500 - 600 °C까지 상승하게 하였다. 스팀의 공급은 peristaltic pump를 이용하여 3-6 cc/min의 유속으로 약 150 °C로 가열된 스팀 발생장치로 공급하여 스팀을 제조하여 이를 반응기에 공급하였다. 발생한 수소는 GC 분석을 통하여 확인하였으며 수소 발생 유량은 습식 가스메타를 이용하여 측정하였다. 결과 수소의 발생량은 스팀의 공급량과 반응기의 온도에 따라 변화하였으며 그 변화폭은 1.5 L/min - 4.3 L/min 였다.

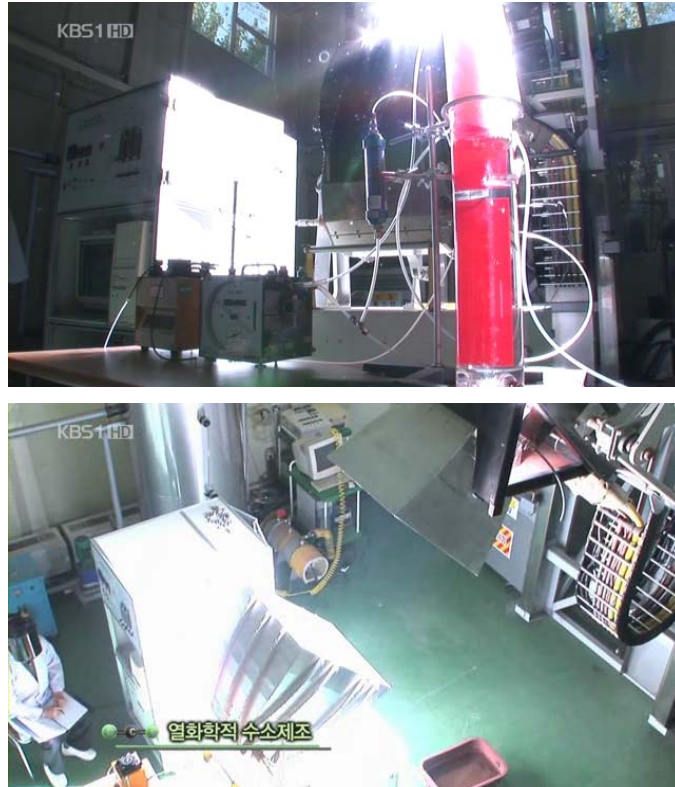


Fig. 3.4.17 Hydrogen production demonstration by splitting water using 300 kW solar simulator.

제 5 절 페라이트계의 산화 환원특성 향상 연구

1단계의 연구결과로부터 마그네타이트의 철 이온 일부를 전이금속으로 치환함으로써 보다 낮은 온도에서 환원반응이 진행됨을 확인 할 수 있었다. 또한 동일한 조성으로 제조된 금속치환 페라이트일지라도 제조방법에 따라 수소발생량이 다름을 확인 하였다. 표면적을 확대시키는 것과 같은 물리적 변화 만을 꾀한 경우에도 수소발생량이 증대됨을 확인할 수 있었다. 또한 열적으로 안정하고 산화/환원반응에 활성을 갖지 않는 물질을 바인더로 혼합한 경우에 금속산화물의 활성과 내구성이 향상됨을 확인하였다.

1단계 연구결과를 토대로 2단계에서는 공정구성이 간편하고 제조비용이 저렴한 금속페라이트의 합성방법의 개발, 전이금속 치환량의 최적화, 산화/환원공정조건의 변화 등을 통한 수소발생량 향상을 연구전략으로 설정하였다.

합성방법에 있어서는 값 비싼 전구체를 사용하는 기존의 sol-gel 방법 대신에 PVA(polyvinyl alcohol)를 킬레이트제로 사용하는 PVA sol-gel 방법을 통한 페라이트 합성에 대하여 중점적으로 연구를 수행하였다.

전이금속의 치환량 최적화는 금속이온의 치환량을 0.5~1.5개 까지 변화를 주어 진행하였으며 산화/환원 반응 특성의 변화와 함께 반응전후의 결정구조 변화 등이 고찰되었다. 금속산화물의 산화/환원 공정 구성을 위한 연구로는 감압환원 공정과 압제 반응매체 반응기 구성에 의한 연구가 수행되었다.

1. 반응매체의 제조

가. PVA sol-gel법에 의한 전이 금속 페라이트의 제조

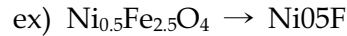
PVA sol-gel법은 킬레이트 제로 사용되는 PVA가 기존 알콕사이드 sol-gel법에서 사용되는 전구체와 비교하여 매우 저렴하고 합성공정 또한 단순, 간단하여 제조공정 비용이 낮은 것이 특징이다. PVA sol-gel법에서는 합성하고자 하는 페라이트의 금속이온의 개수의 두배에 해당하는 알콜기를 갖도록 PVA를 용해하여 혼합하면 금속 킬레이트 sol을 얻을 수 있다. 얻어진 sol은 건조과정을 통하여 gel이 되며 공기분위기 하에서 열처리과정을 통하여 목적인 페라이트가 합성된다. 상세한 합성 방법은 다음과 같다.

Ni, Co, Mn ferrite를 제조하기 위하여 출발 물질로서 일본 JUNSEI사의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 과 polyvinyl alcohol이 사용되었으며 각각의 전이 금속(Ni, Co, Mn) 전구체들은 철이온 0.5, 1.0, 1.5개 치환에 해당하는 양이 사용되었다.

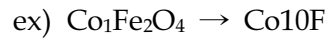
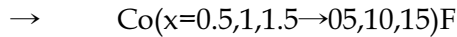
먼저 증류수 약 150 ml를 80 °C로 가열하였다. 온도가 도달하면, 각각의 출발 물질들을 원하는 양만큼 넣고 550 rpm의 회전수로 교반하였다. 시약이 균질하게 용해되었을 때 PVA를 투입 하였고, 용액이 투명해질 때까지 80 °C로 유지하면서 약 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 sol을 용기에 담은 후 80 °C의 oven에서 12시간 건조 하였다. 그 다음 건조체를 air 분위기에서 1100 °C(Heating rate : 10 °C/min) 에서 4시간 이상 소성하였다. 합성된 시료는 다음과 같이 명명되었다.

a. $\text{Ni}(x=0.5,1,1.5)\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (Ni-ferrite)

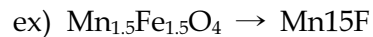
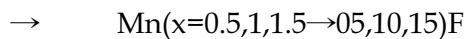
→ $\text{Ni}(x=0.5,1,1.5 \rightarrow 05,10,15)\text{F}$



b. $\text{Co}(x=0.5,1,1.5)\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (Co-ferrite)



c. $\text{Mn}(x=0.5,1,1.5)\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (Mn-ferrite)



나. Sol-gel 법을 이용한 바인더 혼합체 제조

치환량 최적화 연구를 통하여 우수한 산화, 환원특성을 보인 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 를 대상으로 1단계에서 확인된 바인더 혼합효과를 확인하고자 하였다. 바인더로는 ZrO_2 를 선정하였다.

본 연구에서는 보다 균질한 혼합체를 얻기 위하여 1단계에서 시도된 기계적 혼합을 사용하지 않고 Zr butoxide를 이용한 sol-gel법을 이용 ZrO_2 sol을 얻는 과정에서 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 제조를 위한 전구체를 혼합하는 방법을 사용하였다.

먼저 EtOH에 Zirconium butoxide solution을 충분히 교반 하였다. 이후 치환 양 0.5에 해당하는 Ni 전구체($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 혼합하였다. 이후 pH 10이 될 때까지 urea를 적가하고 약 1시간가량 교반하였다. Ni 이온 1개, Fe 이온 1.5개에 해당하는 전구체 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.48 g)와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (6.9 g)를 용해한 수용액을 별도로 준비한 후, 기 제조된 Ni-ZrO₂ sol에 혼합하고 상온에서 3시간 가량 교반하였다. 만들어진 용액은 80 °C에서 12시간 동안 건조되었고, 전 시료 소성 방법과 마찬가지로 1100 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 만들어진 시료는 Ni15F-SG로 명명하였다.

다. 압축형 반응매체의 제조

압축형 반응매체의 제조를 위한 모체로 NGK에서 제공한 SiSiC honey comb(200 cpi)을 사용하였다. 압축에 코팅되는 활성물질로는 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 이 선정되었다. 압축형 반응매체는 2종류로 만들어졌다. 하나는 SiSiC 모체에 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 미세 입자를 wash coat 방법을 통하여 입히는 방법이었으며, 다른 하나는 먼저 SiSiC 모체에 sol-gel coat 방법을 이용하여 ZrO_2 입히고 이후에 PVA sol-gel 법으로 제조된 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 졸을 입히는 방법이었다. 코

팅과정 이후에 80 °C에서 12시간 건조하고, 1100 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 두 방법 모두 활성 물질은 약 10 μm 두께로 코팅되었으며 두 번째 방법에서의 ZrO_2 코팅 두께는 약 5 μm 이었다.

2. 실험 방법

제조된 금속산화물의 산화, 환원 특성 평가는 IR-furnace를 이용하여 수행되었다. IR-Furnace는 복사전열 방식의 furnace로써 급격한 가열과 냉각이 용이하다는 장점을 갖고 있으며 금속산화물 열화학사이클의 열원이 궁극적으로는 태양에너지로부터 얻어져야 하기 때문에 수소생산공정을 모사한다는 의미에서 적용하게 되었다.

사용된 IR-furnace는 4개의 IR-lamp가 장착되어져 있으며 최대 출력에서 1300 °C까지 가열이 가능하였다. 로 내부에는 최대 5 cm의 외경을 갖는 반응관을 설치할 수 있으나 본 실험에서는 고온 도달을 위하여 2 cm의 외경을 갖는 quartz 재질의 반응관을 사용하였다. quartz 반응관 내부는 금속산화물을 담거나 거치할 수 있는 상하 관통구조의 용기를 설치할 수 있는 구조로 제작되었다.

입자상의 금속산화물의 평가 시에는 용기의 상, 하단에 zirconia paper를 대고 그 사이에 평가를 위한 금속산화물을 담았다.

환원분위기조성을 위한 가스로는 Ar 가스가 사용되었다. 물 분해 시 사용되는 수증기는 일정온도에서 운반가스에 포화시켜 제조되었다. 이송가스에 75 °C로 포화된 수증기를 20 cc/min으로 공급하였다. 이때 제조된 수증기의 분압은 0.243이었다. 반응생성 가스는 이송가스에 의하여 수증기 제거기로 보내어진다. 수증기가 제거된 반응가스는 대기 중으로 배출되어지도록 하였으며 일부를 peristaltic pump를 이용 gas chromatography로 공급하여 가스 분석을 실시하였다. 반응장치 구성 개략도를 Fig. 3.5.1에 나타내었다.

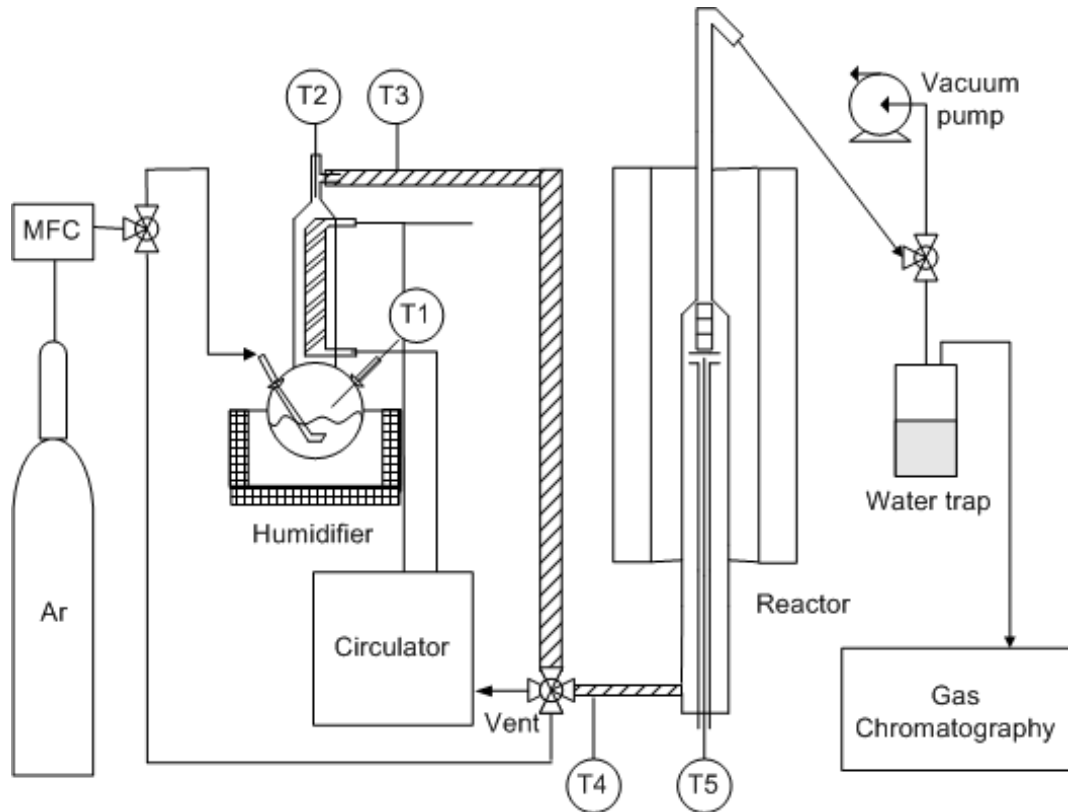


Fig. 3.5.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

3. XRD, SEM 분석

산화, 환원 평가 전후의 금속산화물에 대하여 XRD와 SEM 분석을 실시하였다. XRD 분석에 사용된 분석기는 Rigaku사의 DMAX-2500 이었으며 광원으로는 Cu-K α 튜브를 사용하였고, 스캔속도는 2 °/min 이며 측정 범위는 10 ~ 80 ° 범위로 측정하였다. SEM 분석에 사용된 분석기는 Hitachi사의 S-4700 FE-SEM(Scanning Electron Microscopy)이었다.

4. 결과 및 고찰

가. 최적 치환량

전이금속의 최적 치환량 결정을 위한 산화, 환원 특성 평가 결과를 Table 3.5.1에 나타내었다. 실험은 1200 °C에서 열적 환원을 진행시킨 후 1분 이내에 700 °C로 반응온도를 낮춘 후 수증기를 공급하여 물 분해 산화 반응이 진행되도록 하였다.

사용된 시료는 PVA sol-gel 방법으로 제조된 전이금속 치환 페라이트로서 전이금속 치환량은 각각 0.5, 1.0, 1.5 이었다.

Table 3.5.1 Total evolution amount of product during thermal reduction and water splitting reaction.

Sample	Total evolution amount of O ₂ gas (cc/g) in thermal reduction	Total evolution amount of H ₂ gas (cc/g) in water splitting reaction
Ni05F	11.50	0.47
Ni10F	3.14	1.25
Ni15F	4.63	1.40
Co05F	14.94	0.47
Co10F	3.83	0.72
Co15F	17.92	1.21
Mn05F	21.54	0.31
Mn10F	18.70	0.02
Mn15F	27.16	0

전이금속 치환 페라이트를 이용한 기존의 열화학 수소 제조 사이클에서는 치환량을 최대 1.0으로 국한하였다. 국한한 이유로는 치환되는 2가 철 이온이 스피넬구조의 페라이트에 1개가 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 우리가 사용하는 페라이트 입자는 단위 셀이 성장하여 여러 단위 셀이 묶인 입자(grain)로 존재한다. 전이금속을 과 치환하는 경우 페라이트 셀에서 분리되어 별개의 산화물로 존재할지 또는 별도로 존재할지라도 수소생산을 위한 산화, 환원특성에 미치는 영향이 긍정적일지 부정적일지에 대한 고찰이 진행되어야 할 것으로 판단되어 과치환 영역에 대한 실험을 진행하였다.

결과에서 확인할 수 있듯이 열 환원 시 발생한 산소 발생량은 수소 발생량에 비교하여 적게는 2배에서 많게는 10배 이상의 발생량을 보여주고 있다.

1차열 환원 시 과다한 산소발생량의 원인을 두 가지로 살펴볼 수 있는데 가장 큰 원인은 페라이트 제조 시 과산화되어 적철광(hematite)이 형성될 수 있는 가능성이며 다음 원인은 입자 표면에 부착 또는 결합된 산소가 해리된 것에서 찾아 볼 수 있다.

그러나 1차 환원 시 나타나는 과다 산소 발생은 연속 사이클 반응을 진행시키면 2차 환원 반응 시부터는 발생하지 않는다. 따라서 수소와 산소 발생량의 비를 비교하는 경우 해당 사이클의 산소발생량은 직전 물 분해 반응에서 생성된 수소발생량과 비교하는 것이 바람직하다.

1차 수소 발생량만을 대상으로 비교하면 Ni-페라이트와 Co-페라이트의 경우에는 전이금속의 치환량이 증가함에 따라 수소발생량이 증가함을 알 수 있다. 이에 반하여 Mn-페라이트의 경우에는 치환량이 증가함에 따라 수소발생량이 감소하는 결과를 보여주었다.

결과적으로 전이금속의 치환을 통하여 Ni-페라이트에서 상대적으로 우수한 효과를 얻을 수 있었으며, 치환량의 변화만으로도 수소발생량을 약 3배 이상 높일 수 있음을 확인하였다.

Fig. 3.5.2는 시간에 따른 수소발생량을 나타낸 것이다. 결과에서 확인할 수 있듯이 발생량에서는 각 금속치환 페라이트 별로 차이를 보이지만 시간에 따른 수소 발생 추이는 유사함을 알 수 있다.

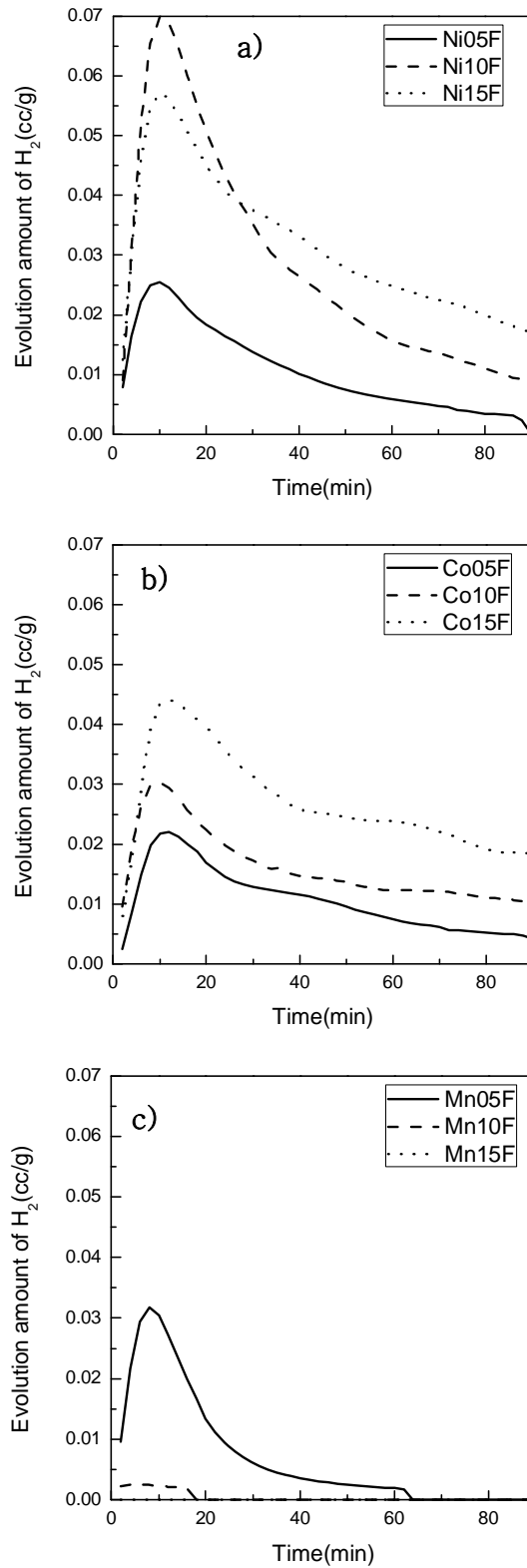


Fig. 3.5.2 The amounts of hydrogen gas production during water splitting reaction; a) Ni ferrite, b) Co ferrite and c) Mn ferrite.

수증기의 공급과 함께 수소발생량은 증가하기 시작하여 반응시간 약 10분 내외에서 정점에 도달하고 상승곡선과 비교하여 상대적으로 완만한 기울기로 수소발생량이 감소함을 보여준다. 이와 같이 수소발생량이 서서히 감소하면서 장시간 발생하는 것은 1단계 연구 결과에서 보고된 바와 같이 반응이 페라이트 결정내의 산소 확산속도에 제한되기 때문으로 판단된다.

Fig. 3.5.3은 제조된 각 금속 치환 페라이트에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 각 XRD pattern에서는 각각의 Ni 및 Co 치환 페라이트를 나타내는 스피넬구조의 peak과 함께 헤마타이트(Fe_2O_3)의 peak을 확인할 수 있었다.

산화, 환원 특성 평가에서 1차 환원 시 과도한 산소가 발생한 원인이 과산화에 기인한 헤마타이트의 존재에 있음을 알 수 있다. 반면 Mn 치환 철산화물에서는 Fe_2O_3 , Mn_2O_3 형태의 peak 만을 확인할 수 있었다. 연속 산화, 환원 사이클 반응에 의하여 페라이트 구조로 환원되어 지겠지만 페라이트 제조를 위한 열처리 시에 매우 주의가 필요함을 알 수 있다.

Fig. 3.5.4는 열적 환원반응과 물 분해 산화반응이 진행된 이후에 금속산화물을 취하여 XRD 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 반응 전 시료에서 Fe_2O_3 peak을 확인할 수 있었던 것과는 달리 물 분해 산화반응 이후의 시료에서는 Fe_2O_3 의 peak은 검출되지 않았다. 또한 반응 전 Fe_2O_3 , Mn_2O_3 로 분리된 형태를 보여준 Mn 치환 철산화물의 경우에 Mn-ferrite의 결정이 주를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

반응 전후의 XRD 분석결과와 비교에서 과치환된 전이금속이 철산화물과 고용체(solid solution)를 형성하지 않고 각각의 전이금속산화물로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 앞선 열역학 분석에서 Ni, Co, Mn 산화물은 물 분해 능력이 없음을 확인하였다. 또한 전이금속이 금속으로 존재한다고 하여도 Ni와 Co는 물 분해 능력이 없으며 Mn만이 물 분해 능력을 갖게 된다. 앞선 산화 환원 특성 평가결과에서 Mn-페라이트의 수소발생량이 가장 적었기 때문에 Mn 금속의 존재여부는 유의할 수준이 아님을 알 수 있다.

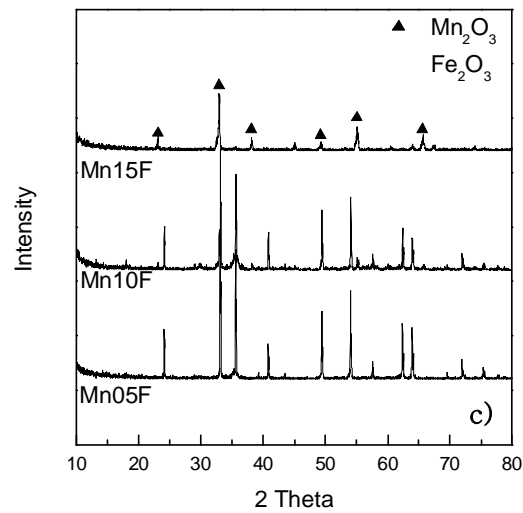
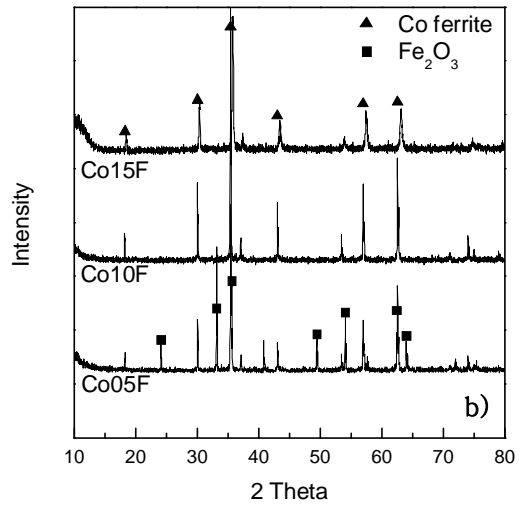
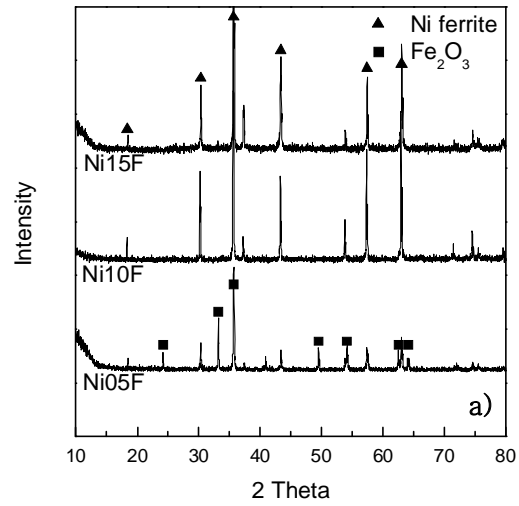


Fig. 3.5.3 The XRD patterns of the prepared samples; a) Ni-ferrite, b) Co-ferrite and c) Mn-ferrite.

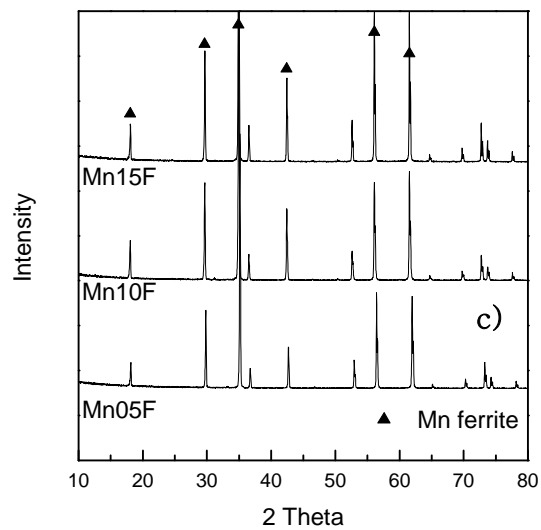
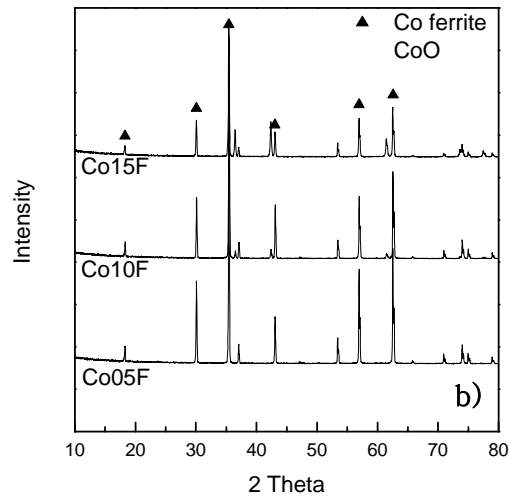
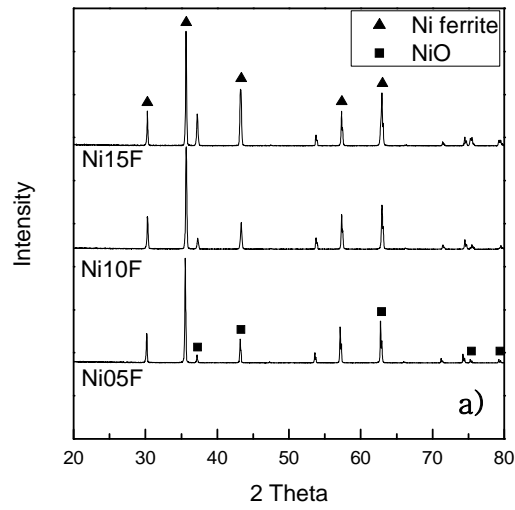


Fig. 3.5.4 The XRD patterns of samples after reaction; a) Ni-ferrite, b) Co-ferrite and c) Mn-ferrite.

Fig. 3.5.5는 물 분해 반응이후에 취한 Ni15F를 대상으로 진공분위기하에서 온도를 증가시키며 XRD 분석을 수행한 결과를 보여준다. 실온상태에서는 NiO와 Ni-페라이트 peak을 확인할 수 있었다. 분위기 온도를 1000℃ 까지 증가시킨 경우 37° 부근의 NiO peak은 큰 변화를 보여주고 있지 않은 반면 Ni-페라이트의 주 peak을 나타내는 35.5° 부근에 위치한 peak은 온도의 증가와 함께 35°방향으로 위치가 이동되고 있음을 알 수 있다. 이는 페라이트 격자 내의 산소가 해리됨에 따라 산소결핍 페라이트의 격자상수가 증가함에 기인한 것이다.

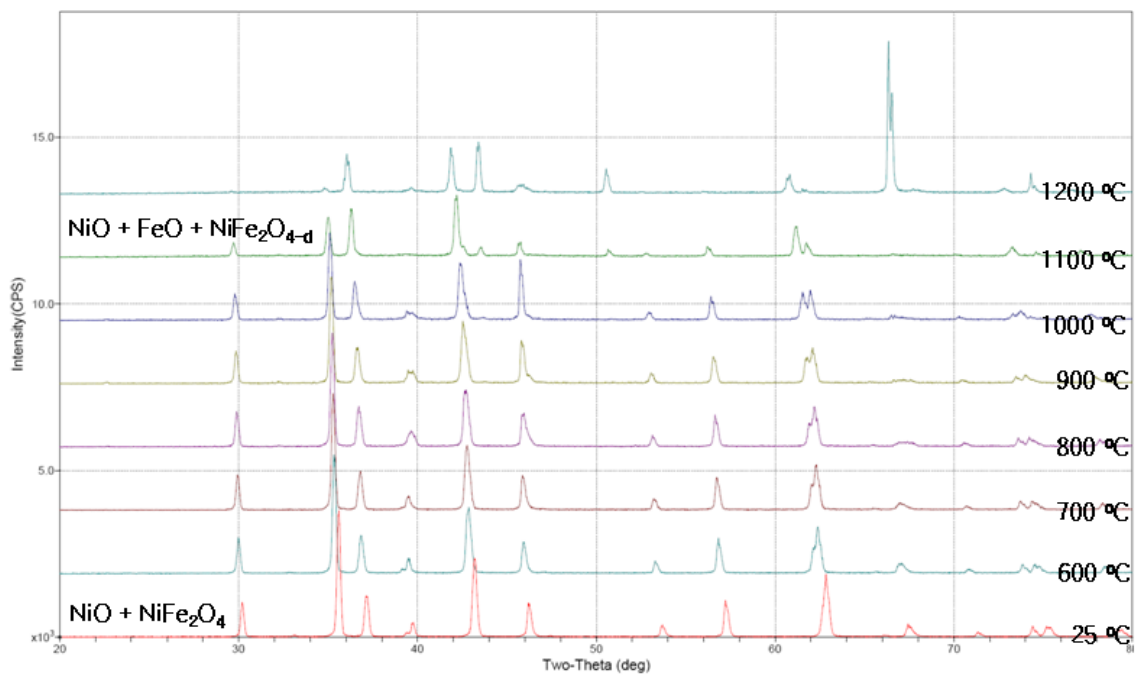


Fig. 3.5.5 XRD patterns of Ni15F with temperature increase in vacuum condition.

분위기 온도 1100 ℃에서 의미 있는 결정구조의 변화를 확인할 수 있는데 Ni-페라이트의 peak은 감소하고 FeO의 peak이 새롭게 검출되었다. 온도 1200 ℃에서는 Ni-페라이트 peak이 소멸되고 NiO와 FeO의 peak만 존재함을 확인할 수 있었다.

결과적으로 환원에 의하여 Ni 또는 Fe 금속으로의 환원은 확인할 수 없었으며 진공분위기에서는 물 분해 능력을 갖는 FeO가 상대적으로 낮은 온도인 1100 ℃에서 생성됨을 확인하였다.

이상의 결과를 종합하여 고찰하면 전이금속의 과치환이라는 표현은 적합치 않으며 1개

이상 첨가된 금속은 별도의 금속산화물로 존재하기 때문에 화학적 특성변화에 의하여 Ni15F의 수소발생량이 증가되었다고 볼 수 없다. Ni15F에서 보여주는 수소발생량의 증가는 NiO의 존재로 인하여 열적으로 보다 안정한 상태를 이루어 Ni-페라이트의 산화, 환원 특성이 개선된 현상으로 사료된다. 그러나 완전한 규명을 위하여서는 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

나. 산화/환원 특성 향상

1단계 연구결과와 기 수행된 2단계 연구결과로부터 동일한 물질의 전이금속 페라이트일 지라도 물리적 변화를 통하여 산화, 환원 특성이 크게 개선됨을 알 수 있었다.

본 연구에서는 1단계에서 확인된 바인더효과를 증대시키는 실험과 감압환원공정구성 실험 그리고 압체형 반응매체를 이용한 실험을 수행하여 산화, 환원 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

바인더의 혼합은 페라이트입자 간의 응결을 억제하고 입자의 성장을 억제함으로써 반응 속도의 개선과 함께 열안정성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다. 1단계에서는 불활성 물질과 단순 물리적 혼합 또는 불활성 물질 표면에 코팅하는 방법이 연구되었다. 본 연구에서는 불활성 물질과 전이금속 치환 페라이트를 제조하는 단계에서부터 균질하게 혼합하는 방법을 찾고자하였다. 이 방법의 문제점으로는 각 전구체로부터 고용(solid solution) 성을 갖는 새로운 물질이 합성될 가능성이 있다는 것이다. 제조 후 XRD 분석을 통하여 이와 같은 문제는 발생하지 않고 원하던 바인더와 페라이트 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3.5.6은 최적 치환량 결정 연구에서 수소발생량이 우수한 것으로 나타난 Ni15F와 sol-gel 방법으로 합성성단계에서 ZrO₂와 혼합하여 제조된 Ni15F-SG의 물 분해시 수소발생량을 반응시간에 따라 나타낸 것이다. 앞서 기술한바와 같이 첨가된 Ni 1.5개 중 0.5개의 Ni은 페라이트형태의 고용체가 아닌 별도의 금속산화물(NiO)로 존재함을 알 수 있다. 따라서 바인더 혼합 페라이트를 제조함에 있어 0.5개의 Ni에 해당하는 전구체를 ZrO₂를 sol-gel 법으로 제조하는 과정 중에 혼합하는 방법을 적용하였다. 또한 NiFe₂O₄ 제조를 위한 Ni와 Fe 전구체로 이루어진 수용액을 겔화공정 직전에 혼합하여 전구체 수용액의 산(HNO₃)에 의하여 겔화시키는 방법으로 바인더 혼합 Ni15F를 제조되었다. 바인더 혼합 Ni15F에서 Ni15F의 물비는 0.3이었다.

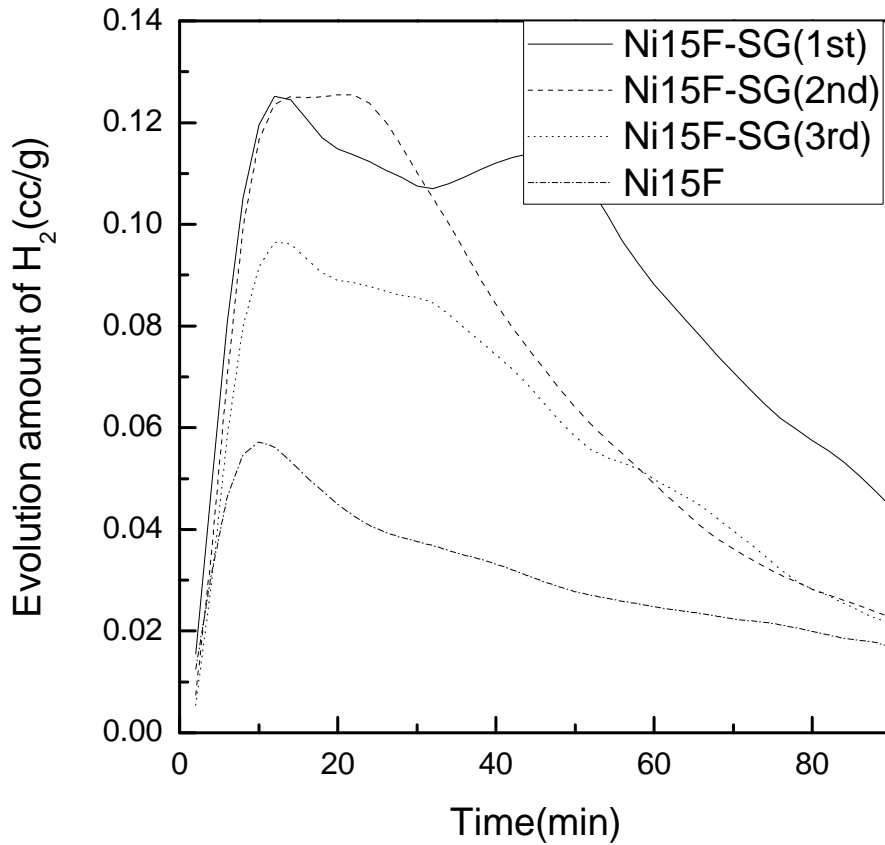


Fig. 3.5.6 The amounts of hydrogen gas production during water splitting reaction of Ni15F-SG and Ni15F.

이렇게 제조된 시료를 Ni15F-SG라고 명명하였고, 이 시료의 실험은 PVA sol-gel 방법에 따라 제조된 시료의 열적 환원 및 물 분해 반응 과정과 동일하게 수행 하였다. 실험은 열적 환원과 물 분해 반응의 연속 cycle을 3번 수행하였다. 결과에서 Ni15F-SG의 수소 발생량이 Ni15F 보다 많다는 것이 확연하게 나타나고 있다. 또한 수소발생의 정점을 보여주는 10분대 이후에도 많은 양의 수소가 지속적으로 발생하고 있음을 알 수 있다. 앞서 기술한바와 같이 10분대 이후에 수소발생량이 감소하면서 긴 시간동안 낮은 농도의 수소가 발생하는 것은 반응속도가 산소의 격자확산에 제한되기 때문이다. Ni15F-SG에서 보여주

는 높은 농도의 수소발생은 바인더의 혼합에 의하여 Ni-페라이트 입자가 상대적으로 미세하게 형성됨으로써 산소의 격자확산 영향을 감소시킨데 기인한 것으로 판단된다.

Table 3.5.2에는 각 사이클에서 발생한 산소와 수소의 양을 나타내었다. 각 사이클에서 발생한 수소의 양은 Ni15F와 비교해서 2배 이상의 결과임을 알 수 있다. 또한 바인더 첨가에 의하여 활성 페라이트의 양은 Ni15F의 1/3에 해당함으로 활성물질만을 대상으로 비교하면 수소발생량이 6배 이상 향상된 것이다.

Table 3.5.2 Total evolution amount of product during 3 cycles : Ni15F-SG sample.

Cycle	Total evolution amount of O ₂ gas (cc/g) in thermal reduction	Total evolution amount of H ₂ gas (cc/g) in water splitting reaction
1st	2.14	3.00
2nd	1.78	4.75
3rd	2.34	3.52

따라서 이전의 전이금속 치환 페라이트에서 보여주는 낮은 수소발생 결과는 페라이트 입자의 중심에는 산화, 환원반응에 참여하지 않는 페라이트가 존재한다고 생각할 수 있다. 물론 산화 환원반응을 장시간 동안 충분히 진행시킬 수 있겠으나 공정의 효율 감소결과로 이어지고 실험장치와 달리 플랜트에서는 공정내에 불순물로 존재하는 산소를 수십 ppm 이하로 제어한다는 것이 용이하지 않기 때문에 바인더 혼합에 의한 수소발생량 증대는 중요한 의미를 갖는다.

산소와 수소의 발생량을 비교하면 각 사이클에서 수소 발생량은 직후 열분해 시 발생한 산소와 2:1의 몰 비를 이루고 있음을 알 수 있다. 이것은 물 분해 시 산화된 만큼의 산소는 열 분해 시 페라이트로부터 해리되는데 문제가 없음을 보여주는 결과이다. 따라서 환원반응과 관련하여서는 물리적 측면에서의 페라이트의 열적 안정성 개선 그리고 물 분해 반응과 관련하여서는 반응속도 개선 노력이 매우 중요함을 알 수 있다.

Ni15F의 진공 가열분위기에서의 XRD분석결과에서 확인할 수 있었듯이 감압상태에서는 동일한 온도조건에서도 상압일 때의 결과보다 환원정도가 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 페라이트 입자주변의 산소분압이 낮아져 환원특성이 향상된 결과이다.

Fig. 3.5.7은 PVA sol-gel 방법으로 제조된 Ni10F를 대상으로 1200℃에서 환원을 진행하고 800℃에 물 분해 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

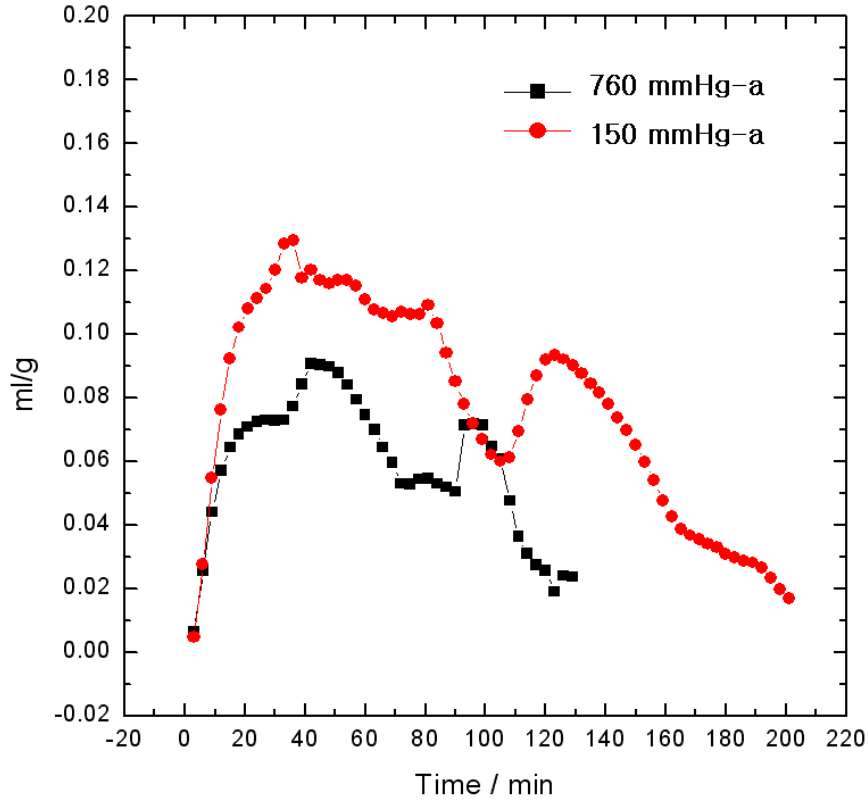


Fig. 3.5.7 Hydrogen production amounts of Ni10F reduced at 760 mmHg and 150 mmHg, respectively.

실험은 상압의 분위기와 함께 150 mmHg-a의 감압 분위기에서 각각 환원반응을 진행시킨 후 상압에서 물 분해 반응이 수행되었다. 그림은 물 분해 반응 시 생성된 수소량을 시간에 따라 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 상압 분위기에서 환원된 시료의 수소발생량 보다도 감압 분위기에서 환원된 시료의 수소 발생량이 2배 이상 높음을 알 수 있다. 1000°C 이상에서 진행되는 금속산화물의 환원 공정은 피할 수 없는 공정이며 열적 안정성 확보는 지속적으로 수행되어야 할 과제이다. 따라서 보다 낮은 온도에서 열에 의한 물리적 변화를 줄이면서 동일한 환원율을 얻을 수 있다는 것은 큰 의미를 갖는다. 물론 감압 시스템 도입이 효율에 미치는 영향은 반드시 검토되어야 할 사항일 것이다. 물 분해 산화반응의 반응속도 개선의 하나로 표면반응면적을 넓혀주는 것이다. 표면반응

면적의 확대효과를 확인하기 위하여 암체형 반응 매체를 제조하였다. 암체의 모체로는 NGK에서 제공한 SiSiC honey comb가 사용되었다. SiSiC에 활성물질 코팅방법으로는 wash coat 방법이 대표적 방법일 것이다. 본 연구에서는 PVA sol-gel coat 방법을 사용하여 Ni15F를 SiSiC에 코팅하였다. 먼저 Ni15F PVA sol을 제조한 다음 SiSiC를 sol에 담그는 dip coat 방법을 사용하였다. 코팅을 수회 반복하여 활성물질의 두께가 약 10 μm 가 되도록 하여 실험에 사용하였다.

Fig. 3.5.8은 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환원반응을 진행시킨 후 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 물 분해 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 수증기의 공급과 함께 수소의 발생량이 급격하게 증가하여 약 15분 내외에서 정점에 도달하였다. 이때까지의 수소발생 누적량은 약 50 cc/g으로써 입자형태의 Ni15F를 대상으로 수행된 수소발생량보다 20배 이상의 결과치를 보여준다. 15분 이후에는 수소발생량이 감소하기 시작하였는데 120분 이후에는 100 cc/g을 넘는 누적량을 보여주었다.

과다한 수소발생은 금속산화물의 물 분해 반응과 함께 다른 영향이 있을 것으로 판단하고 환원반응 시 생성된 가스의 분석결과를 검토한 결과 이산화탄소가 발생하였음을 확인할 수 있었다. SiSiC 형태로 결합되어 있는 탄소가 환원반응 시 페라이트의 격자산소와 반응하여 이산화탄소를 형성한 것이다. 따라서 과다한 수소의 발생은 과다한 환원에 기인한 것임을 알 수 있었다.

암체의 표면 변화를 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3.5.9에 나타내었다. SEM분석에서 코팅된 활성물질의 두께는 약 10 μm 임을 확인할 수 있었다. Fig. 9-c)는 물 분해 산화반응 이후에 취해진 암체형 매체 표면을 확대한 사진으로써 침상 구조의 물질이 성장해 있음을 확인할 수 있었으며 EDX 분석을 통하여 침상의 물질이 SiO₂임을 확인할 수 있었다. 따라서 SiSiC 결정구조가 환원반응 시 결합이 생기고 노출된 Si가 물 분해 반응 시 산화되어 수소발생량 증가에 영향을 미치 것으로 판단된다.

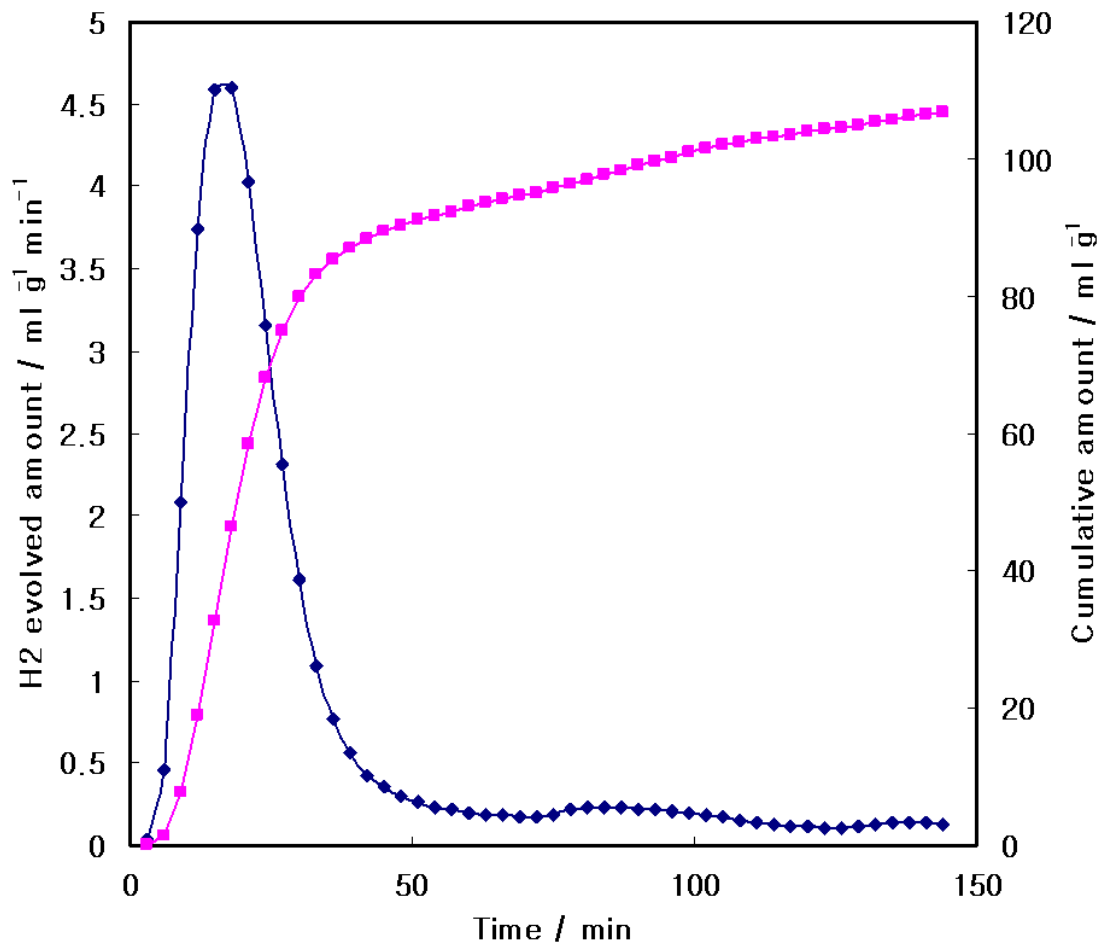


Fig. 3.5.8 Hydrogen production amounts of Ni15F as a form of monolith prepared by PVA method.

암체의 표면 변화를 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3.5.9에 나타내었다. SEM분석에서 코팅된 활성물질의 두께는 약 10 μm 임을 확인할 수 있었다. Fig. 9-c)는 물 분해 산화반응 이후에 위해진 암체형 매체 표면을 확대한 사진으로써 침상 구조의 물질이 성장해 있음을 확인할 수 있었으며 EDX 분석을 통하여 침상의 물질이 SiO_2 임을 확인할 수 있었다. 따라서 SiSiC 결정구조가 환원반응 시 결함이 생기고 노출된 Si가 물 분해 반응 시 산화되어 수소발생량 증가에 영향을 미치 것으로 판단된다.

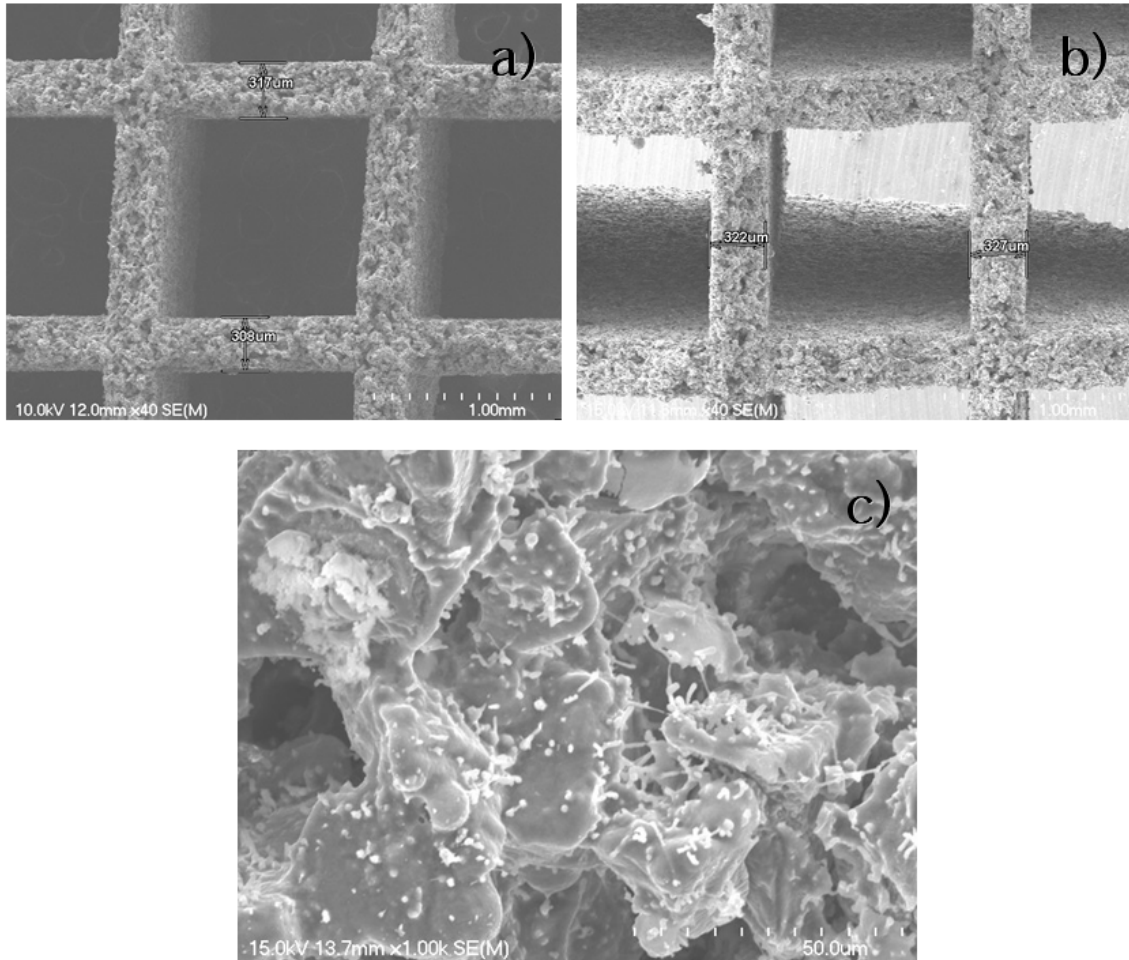


Fig. 3.5.9 SEM images ; a) SiSiC honey comb, b) Ni₁₅F coated honey comb and c) SiO₂ of needle type

암체형 반응매체 구성에 있어서 모체와 페라이트의 직접접촉을 차단하여야 할 필요성이 대두되었다. 산화, 환원 반응에 활성이 없고 활성물질과 고용체를 형성하지 않는 물질을 SiSiC 모체에 선 코팅하고 페라이트를 이후에 코팅하는 방법을 시도하였다. 이와 같은 불활성 물질로는 선행연구에서 바인더로서 우수한 성질을 나타낸 ZrO₂를 선정하였다. 코팅 방법으로는 sol-gel dip coat 방법을 사용하였다.

ZrO₂의 코팅두께는 약 5 μm이었으며 Ni₁₅F의 코팅 두께는 약 10 μm이었다.

Fig. 3.5.10은 상기 방법으로 제조된 암체형 반응매체를 이용하여 물 분해 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 환원 및 산화반응 조건은 앞선 암체반응실험과 동일하게 하였다. 그림에는 50회 반복 산화, 환원반응을 수행하여 그 결과를 함께 나타내었다.

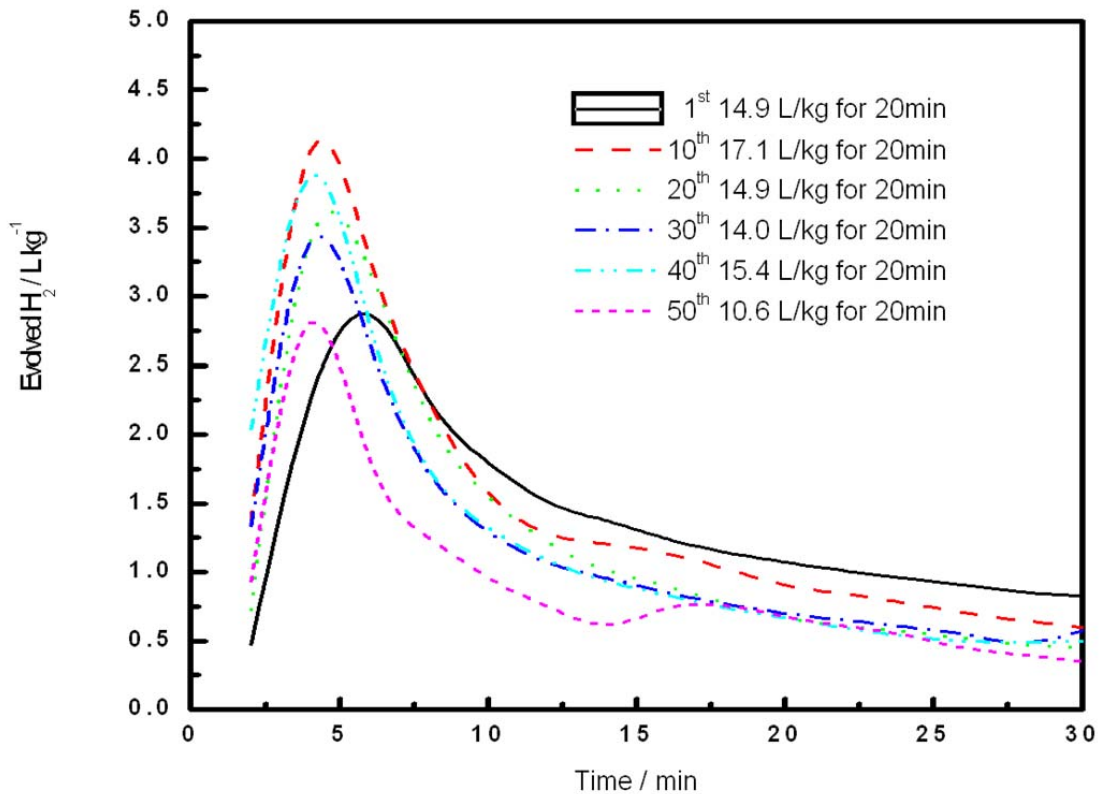


Fig. 3.5.10 Hydrogen production amounts and durability of Ni15F of monolith type prepared by ZrO₂ coating

ZrO₂를 선 코팅한 암체형 매체의 경우에는 반응속도가 향상되어 약 5분 내외에서 수소 발생의 정점을 보여주고 있다. 또한 사이클의 반복에 의하여 정점에 더욱 빠르게 도달하고 있음을 알 수 있다. 수소 발생량은 ZrO₂를 코팅하지 않은 경우와 비교하여 약 1/10로 감소하였다. 50회 반복결과 안정적으로 산화 환원 반응이 진행되어 페라이트 사이클의 공정구성에 있어 암체형 반응기의 가능성을 확인 할 수 있었다.

이상의 연구결과 전이금속치환 페라이트의 경우 Ni-페라이트가 우수한 열화학적 물 분해 특성을 보였으며 이 때 Ni은 1.5 이상으로 과다하게 첨가한 경우 우수한 특성을 보였다. Ni15F를 활성물질로 선정하였을 때 열화학공정구성은 불활성 물질을 선 코팅한 암체형 반응기를 통하여 가능할 것으로 판단되었다.

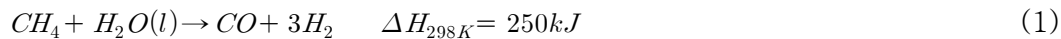
제 6 절 태양열화학에 의한 화석연료 개질 수소생산용 매체 개발 연구

1. Cu-ferrite을 이용한 열화학적 화석연료 개질 연구

가. 금속산화물을 이용한 열화학적 화석연료 개질 소개

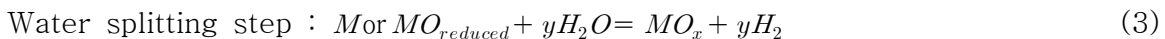
화학 에너지로의 태양 에너지의 전환은 인류 복지를 위한 가장 중요한 기술적 해결책중의 하나이다. 이러한 관점에서, 석탄 가스화³⁴⁾, 산화재로써 금속 산화물을 이용한 2단계 태양 열화학 천연 가스 개질³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾, 수증기 메탄 개질³⁸⁾³⁹⁾과 같은 태양 열화학 공정으로써 몇 개의 흡열 공정이 연구되었다. 이러한 반응들을 수행하기 위해 필요로 하는 열과 온도는 central power tower system, parabolic dish system 그리고 double concentration system과 같은 태양 집열 시스템에 의해 공급될 수 있다⁴⁰⁾.

합성 가스는 sunbelt 지역에서의 태양 에너지를 이용하여 수증기 메탄 개질에 의해 생산해 낼 수 있다.

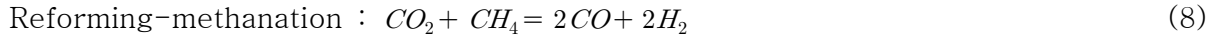
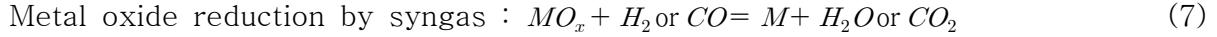
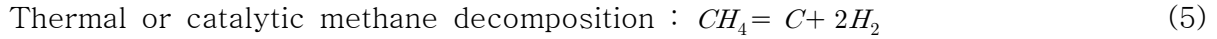
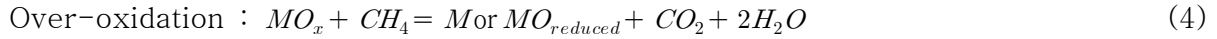


Sunbelt 지역에서 멀리 떨어진 지역으로의 생성된 합성 가스를 쉽게 전송하기 위해서는 생성된 합성 가스를 가솔린이나 메탄올, DME 등과 같은 액체 형태로 바꾸기 위한 Fischer-Tropsch 합성이나 메탄올 합성과 같은 전환 기술이 요구된다. 전환된 수증기 메탄 개질체는 water-gas 반응에 의해 H₂/CO의 비가 3.0 보다 큰 합성가스를 생산한다. 그러나, 액체 연료의 합성 가스 전환을 위한 이상적인 H₂/CO의 비는 2.0이다.

최근, 합성 가스 생산을 위하여 산화재로서 많은 다양한 금속 산화물을 이용한 2단계 열화학 메탄 개질에 대한 연구가 진행되었다⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾.



Fe₃O₄, WO₃, CeO₂, ZnO 등과 같은 금속 산화물의 격자 산소의 이용은 가스 상태의 산소가 없는 분위기에서 메탄의 재산화를 피하기 위한 유망한 접근일 것이라 할 수 있다. 그러한 공정의 이점은 생성된 합성 가스의 구성에서 H₂/CO의 비가 2라는 것이다. FeO, Fe, W, WO₂, CeO_{2-y}, Zn 등과 같은 환원된 금속 산화물이나 금속들은 식(3)의 물 분해에 의해 순수한 수소를 생산하는데 이용되어질 수 있다. 이론적으로 CO나 CO₂ 가스가 없는 H₂ 가스가 생성될 수 있고, 생성된 H₂ 가스는 직접 PEM(Proton Exchange Membrane) fuel cells에 이용될 수 있다. 불행하게도, 아래 서술한 것과 같은 다른 경쟁 반응이 합성 가스 생산 단계에서 발생할 수 있다.



Steinfeld⁴⁷⁾ 등은 열역학적으로 $Fe_3O_4 + CH_4$ 의 반응 시스템은 1027°C 이상의 온도와 1 기압에서 가스상의 67% H_2 와 33% CO 의 혼합 가스와 고체상의 금속 Fe 로 구성된 화학 평형 조성을 얻는다고 보고하였다. $C(\text{graphite})$ 와 H_2 로의 CH_4 의 분해(해리)는 열역학적으로 577°C 이상의 온도에서 유리하다. 그리고, 식(4)~(10)과 같이 다른 경쟁 반응은 반응 시스템이 복잡하다. 저자의 계산(산출)에 따르면, 높은 반응 온도는 아마 CO 선택도를 증가시킬 것이다. 그들은 태양로 내에서 900~1000°C의 온도와 1기압에서 Fe_3O_4 를 가지고 메탄 개질을 수행하였다.

그러나, 그 실험 조건에서는 화학적 평형에 이르지 못하였다. 또한, 727~1327°C에서 ZnO -환원과 CH_4 개질이 결합된 공정을 보고하였다⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁵⁰⁾. 그 연구들은 1000°C 이상의 고온에서 Fe_3O_4 나 ZnO 환원과 CH_4 개질이 결합된 공정은 열역학적으로나 반응 속도론적으로 이점이 있음(유리함)을 보여주었다. 하지만, 환원된 금속(비휘발성)은 고온에서 열적 소결 현상이 일어난다. 고온은 태양 에너지를 집광하기 위해 더 뛰어난 광학기와 값비싼 반응기 구성 물질을 요구한다. 낮은 반응 온도는 금속 산화물의 환원 반응 속도와 CO 선택도를 감소시킬 것이다. 공정의 적용에 있어서는 trade-off 가 존재한다.

선행 연구들은 합성 가스 생성 단계에서 카본 침적과 금속 carbide 의 형성을 보고하였다⁵¹⁾⁵²⁾⁵³⁾. 합성 가스 생성 단계(식2)에서 형성되는 카본이나 금속 carbide는 물 분해 단계(식11)의 수증기와 CO 가스를 형성할 것이다. 매우 작은 양의 CO 가스는 PEM 연료 전지에서 이용되는 촉매를 비활성화시킬 수 있다. 물 분해 단계로부터 발생된 수소를 직접 PEM 연료 전지에 적용하기 위해서는 카본 침적이나 carbide의 형성은 합성 가스 생성 단계에서 억제되어야 한다.



Fe_3O_4 와 금속(Ni, Mn, Zn, Cu, Co)이 치환된 페라이트들은 풍부하고 값이 저렴하기 때문에 이러한 공정을 위한 가장 강력한 후보 물질들 중의 하나이다. 하지만, $\alpha\text{-Fe}$ 와 금속 Ni 은 메탄 분해(식5)를 위한 촉매-활성종이다. 그리고, Ni 이나 Fe 에서 카본의 분해는 carbide의 형성과 카본 단결정(whisker)의 성장을 초래한다⁵⁴⁾⁵⁵⁾⁵⁶⁾. 2단계 메탄 개질 공정에서 Fe 를 포함하는 산화물을 적용하기 위해서는 금속 Fe 에 의한 메탄 분해의 촉매작용이 억제되어야 하고, Fe 에서 카본의 분해가 이루어져야 한다.

수증기 메탄 개질 공정에서 카본의 형성을 최소화하기 위해서는, 전체 공정의 크기 제어, carbide 형성의 억제, coke 가스화의 가속화, 그리고 dopant 추가에 대하여 고려하여야 한다⁵⁷⁾⁵⁸⁾. 비표면적을 제어함에 의해 carbide의 형성을 억제하기 위한 노력들 중 하나는 메탄 분해를 위해 불활성 금속을 이용하여 Fe이나 Ni의 합금을 만드는 것이다⁵⁹⁾. 메탄에 화학 흡착되지 않음으로써 지방족 탄화수소로부터 카본 침적을 위한 활성도를 보이지 않는 물질로 Cu가 보고되었다⁶⁰⁾⁶¹⁾. 카본으로의 메탄이 분해되는 것은 Cu를 포함하는 페라이트 상에서 억제시킬 수 있을 것이라 기대된다. 그리고, 이미 TGA에서 메탄 분위기로 $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)의 환원 특성에 대하여 연구하였다⁶²⁾. $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ($x=1.0$)은 가장 빠른 환원 반응 속도와 카본 침적이 억제되는 특성을 보였다. 이번 연구에서는, TGA를 이용하여 메탄 분위기에서 Fe_3O_4 와 비교하여 환원 거동과 카본 형성에 대한 $CuFe_2O_4$ 에서의 Cu의 역할에 대하여 연구하였다. Cu는 carbide의 형성을 억제함을 확인하였다 그리고 iron carbide는 카본 침적을 가속화시키는데 중대한 역할을 한다. Fe_3O_4 와 비교하여 $CuFe_2O_4$ 를 이용하여 900°C에서 1시간동안 합성 가스 생성 단계에서 더 많은 양의 H_2 와 CO를 얻을 수 있었다. 또한, 고정층 반응기에서 $CuFe_2O_4$ 를 이용하여 2단계 메탄 개질의 사이클 반복 결과를 이번 논문에 나타내었다.

나. 실험

(1) 시료제조

$CuFe_2O_4$ 는 공침법에 의해 제조되었다⁶³⁾. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Junsei, 99%)는 0.1mol/L의 고정된 농도도 증류수에 용해하였다. 두 용액을 교반기를 이용하여 65°C에서 완전하게 혼합하였다. 침전을 용이하게 하기 위해 용액의 pH가 9.5가 될 때까지 0.5mol/L의 암모니아수를 첨가하였다. 아세톤과 물로 세척한 후에 침전된 입자를 24시간 동안 100°C에서 건조한 다음 800°C에서 2시간동안 소성하고, 입방 구조를 얻기 위해 air 분위기에서 상온까지 빠르게 냉각시켰다⁶⁴⁾. $CuFe_2O_4$ 의 BET 표면적(Micromeritics ASAP 2020)은 $0.42m^2/g$ 이다. Fe_3O_4 는 Aldrich 사의 98% 순도 시약을 사용하였고, BET 표면적은 $3.76m^2/g$ 이다.

(2) Reduction in a thermogravimetric analyzer

Fe_3O_4 와 $CuFe_2O_4$ 의 환원 실험들은 TGA(SETARAM TGA92)에서 수행되었다. 장치모식은 Fig. 3.6.1a.에 나타내었다. 준비된 시료(30mg)을 알루미나 도가니에 담아놓는다. TGA의 가열로 온도는 상온에서부터 반응 온도(600, 700, 800 그리고 900°C)까지 20°C/min의 승온 속도로 증가한다. 승온 하는 동안 Ar 가스(99.9999 vol.%)를 20ml/min의 유량으로 TGA 반응 구역으로 공급한다. 또한, TGA내의 천칭을 보호하기 위해 TGA head로 퍼지 가스(Ar, 99.9999 vol.%, 20ml/min)를 공급한다. TGA 내의 전체 가스 유량은 40ml/min(반응 구역 : Ar 20ml/min, 보호가스 : Ar 20ml/min)이다. 반응 온도에 도달한 후에 Ar에서 CH_4 가스(99/99 vol.%)로 전환하여 20ml/min의 유량으로 반응 구역에 가

스를 공급한다. 반면, 보호 Ar 가스는 계속적으로 공급해준다. 그러므로, 시료가 환원하는 동안 50 vol.% 이하의 메탄 분위기가 된다. 환원이 완료된 후에, 메탄 가스는 Ar 가스로 전환하여 반응 구역에 공급된다. 가열로의 온도는 상온까지 냉각시킨다.

(3) Structure characterization

XRD 분석은 제조된 시료와 반응 후의 시료에 대하여 수행하였다. 각 온도별 TGA에서 환원된 시료를 분석하였다. XRD는 Bruker사의 Model D8로 스캔속도 2 °/min, 측정 범위는 10-70 ° 로 Cu K α 방사선을 가지고 화학종들의 구조를 분석하는데 이용되었다.

(4) Reaction in a fixed bed

CuFe₂O₄를 이용한 2단계 메탄 개질은 900°C에서 대기압의 고정층 반응기에서 수행되었다(Fig. 3.6.1b). 반응 온도는 CO 선택도, 반응 속도, 열적 소결 그리고 Kodama⁶⁵⁾등의 이전 보고서에 견주어 선택되었다.

CuFe₂O₄(1g)는 직경 6.0mm이고 길이가 155mm인 U자형의 석영관에 채웠다. 석영관은 반응 구역에서 18mm의 더 큰 직경을 갖는다. 반응기의 온도가 900°C까지 20°C/min의 승온 속도로 증가하는 동안 10ml/min의 유량으로 Ar 가스를 통과시켰다. 온도는 반응기 내부 바닥에 위치한 CuFe₂O₄과 접촉한 K-type의 열전대를 이용하여 제어하였다. 900°C에 도달한 이후에 Ar 가스는 유량이 10ml/min인 51.56vol%의 CH₄ 가스로 전환하였다. 반응은 50분동안 유지하였다. 생성된 가스를 정화하기 위해 CH₄ 가스를 Ar 가스로 전환하였다. 그 이후에 반응기의 온도를 800°C로 감소시키고, 환원된 CuFe₂O₄를 이용한 물 분해 공정을 120분동안 연속적으로 진행하였다. 물 분해 공정에서 60°C의 증기압을 가지고 분리된 Ar 가스는 10ml/min의 유량으로 반응기에 주입되었다.

사이클 공정들의 반복 실험을 위해, 이러한 합성 가스 생성과 물 분해 공정들을 번갈아 5번 반복하였다. 생성된 가스들은 수상치환법에 의해 집기병에 모아졌다⁶⁶⁾. 반응 공정 후에, 모여진 생성 가스들의 부피를 측정하였고, 가스 성분들은 TCD 검출기가 달린 GC(Agilent 7890A)에 의해 분석되었다.

이러한 실험들은 통해, 합성 가스 생성 단계 동안 CO, CO₂ 그리고 카본이나 graphite와 같은 관심 있는 가스상의 카본 생성물들의 선택도는 다음의 관계에 따라 카본을 기초로 하여 결정된다.

$$S_j = M_j / (M_{CO} + M_{CO_2} + M_{carbon})$$

$$M_{carbon\ or\ graphite} = M_{CH_4,feed} - M_{CO} - M_{CO_2} - M_{CH_4,unreacted}$$

합성 가스 생성 단계에서 발생된 H₂O의 양은 다음의 관계에 따라 결정된다.

$$M_{H_2O} = 2(M_{CH_4,feed} - 0.5M_{H_2} - M_{CH_4,unreacted})$$

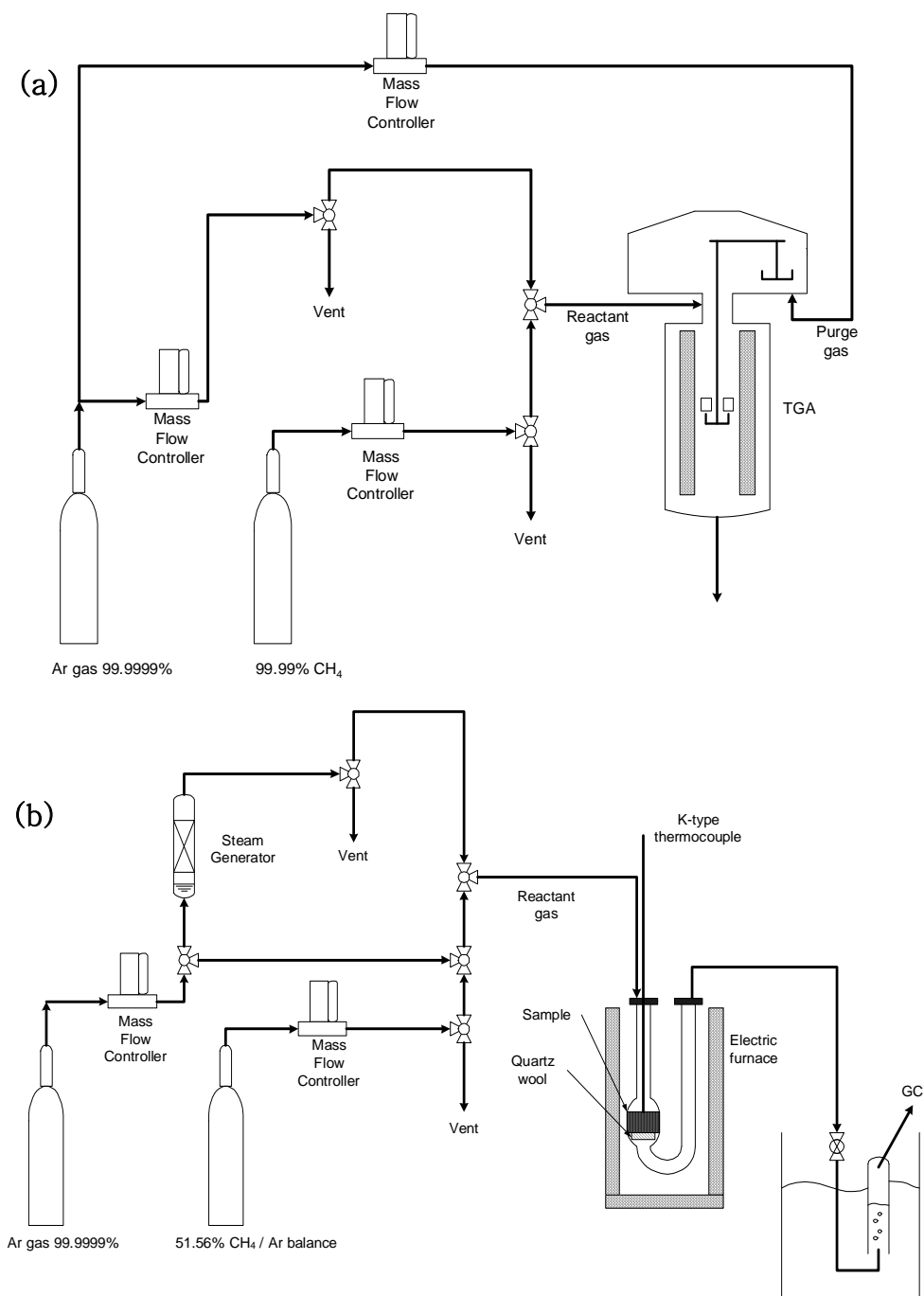


Fig. 3.6.1 Schematic of the experimental set-up for (a) methane reduction I TGA and (b) the two-step thermochemical methane reforming in a fixed bed reactor.

다. 결과 및 토의

(1) Structural changes of Fe_3O_4 and CuFe_2O_4

Fig. 3.6.2는 다른 온도에서 환원되고 수거된 Fe_3O_4 시료에 대한 XRD 패턴을 보여준다. Fe_3O_4 는 전형적인 스피넬 구조를 가진다. 600°C 에서 CH_4 에 의해 환원된 Fe_3O_4 의 XRD 피크는 스피넬 형태의 구조를 갖는데, 이것은 구조적 변화 없이 메탄과 반응한 스피넬 구조내의 격자 산소의 작은 양에 의한 것이라 여겨진다.

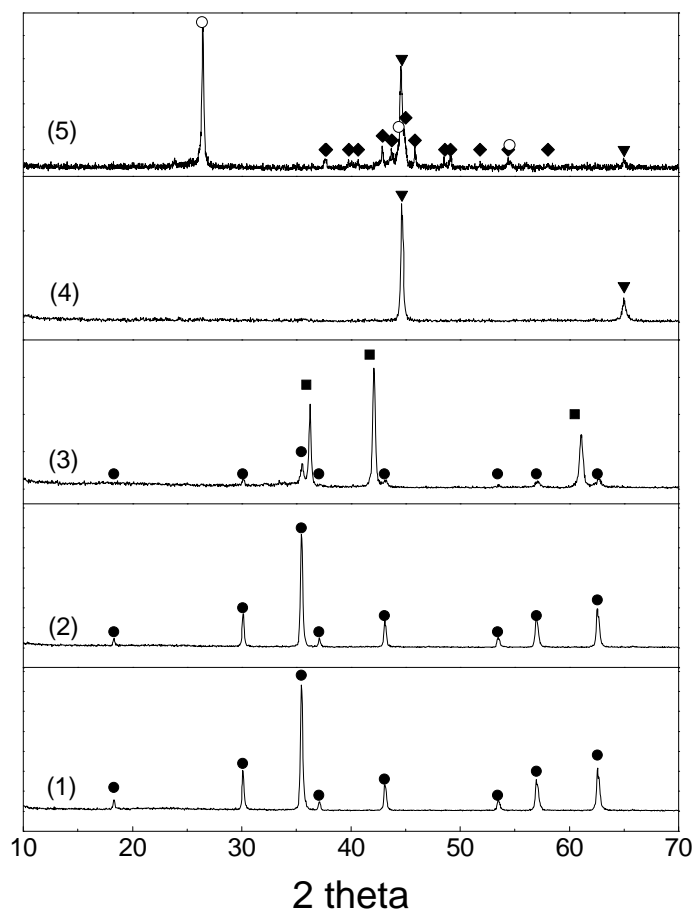


Fig. 3.6.2 XRD patterns of (1) as-received Fe_3O_4 , as-reduced Fe_3O_4 at (2) 600°C , (3) 700°C , (4) 800°C , and (5) 900°C (● : Fe_3O_4 JCPDS 89-3854, ■ : FeO JCPDS 89-2468, ▼ : Fe JCPDS 87-0721, ◆ : Fe_3C JCPDS 85-1317, ○ : graphite JCPDS 41-1487).

700°C에서 Fe₃O₄는 FeO와 Fe₃O₄로 분해된다. 800°C에서의 XRD 피크는 금속 Fe만 보여진다. 900°C에서는 Fe₃C와 graphite에 기인한 XRD 피크가 나타난다. Shimokawabe⁶⁷⁾는 700°C이하에서 별도의 2단계 메카니즘(Fe₂O₃에서 Fe₃O₄, Fe₃O₄에서 Fe를 통하여 Fe₂O₃의 환원이 진행된다고 보고하였다. 900°C 부근의 온도에서 수행된 환원의 경우에는 두 단계의 반응이 동시에 발생한다. 현 연구의 조건에서 FeO는 700°C에서 Fe₃O₄와 Fe 사이의 중간상으로 보인다.

Fig. 3.6.3에서 보여지는 바와 같이 CuFe₂O₄는 Fe₃O₄와 유사한 패턴을 가진다. CuFe₂O₄는 보통 정방정계적으로(tetragonally) 찌그러진 스피넬 구조를 가지기 때문에 다른 스피넬 구조의 페라이트와는 현저히 다르다. CuFe₂O₄는 square brackets 내에 위치한 8면체(octahedral)의 양이온들로 Fe³⁺[Fe³⁺Cu²⁺]O₄²⁻의 구조적 방식에 의해 표현된다. 그러나, 열처리나 담금질은 Cu⁺에 의해 갈라진 틈새(interstitial) 사이트를 차지하고, Cu⁺에서 Cu²⁺로 환원된 tetrahedral 사이트에 위치한 Cu²⁺에 의해 tetragonal distortion으로 환원될 수 있다⁶⁸⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾.

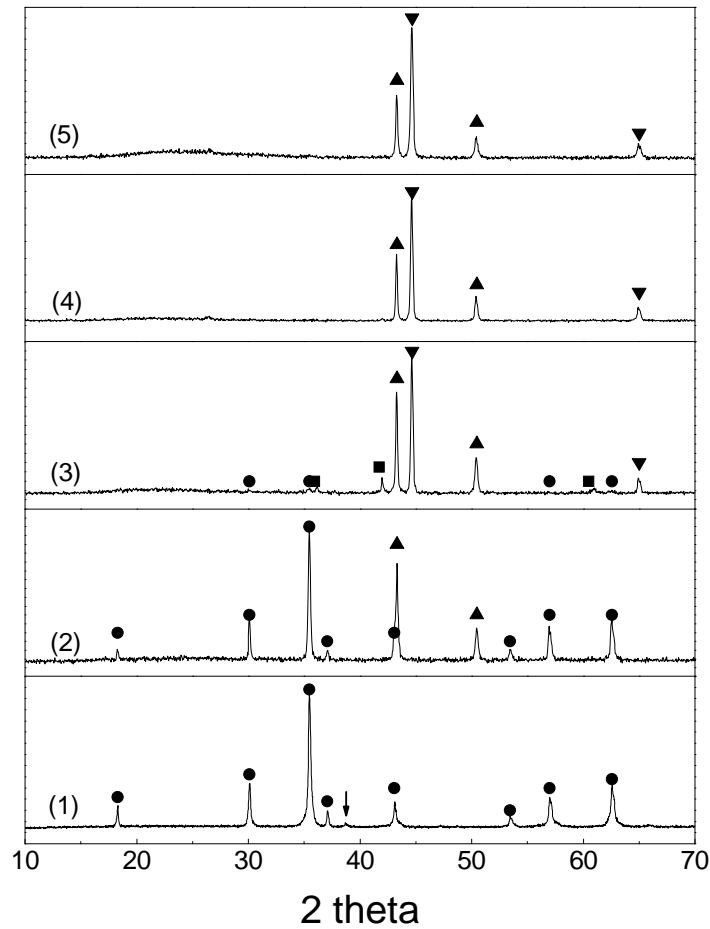


Fig. 3.6.3 XRD patterns of (1) as-prepared CuFe_2O_4 , as-reduced CuFe_2O_4 at (2) 600°C , (3) 700°C , (4) 800°C , and (5) 900°C (● : Fe_3O_4 JCPDS 89-3854, ■ : FeO JCPDS 89-2468, ▼ : Fe JCPDS 87-0721, ▲ : Cu JCPDS 89-2838, ↓ : CuO JCPDS 89-5899).

CuFe_2O_4 의 XRD 패턴으로부터 양이온의 분포와 Cu 이온의 산화 상태는 tetragonality가 보여지지 않는 CuFe_2O_4 를 만든다고 여겨진다. 또한 매우 작은 CuO 피크가 Fig. 3.6.3에서 보여진다. XRD 분석 결과로부터, 메탄 분위기로 600°C 에서 CuFe_2O_4 가 환원이 된다면 금속 Cu는 CuFe_2O_4 스피넬 구조로부터 분리되기 시작한다. 다수의 Fe_3O_4 스피넬 구조에 기인한 피크는 Fe_3O_4 상의 형성을 가리킨다.

700°C 에서 CuFe_2O_4 는 적은 양의 FeO 와 Fe_3O_4 와 함께 Cu와 Fe로 분해된다. 환원 온도가 800°C 로 증가함에 따라, Fe_3O_4 와 FeO 구조에 기인한 피크는 사라지고, CuFe_2O_4 는

금속 Cu와 Fe로 완전하게 분해된다. 또한, 900°C에서 CuFe_2O_4 는 금속 Cu와 Fe로 완전하게 분해된다. 900°C에서 graphite, 카본이나 금속 carbide의 상은 검출되지 않았다. Shin⁷¹⁾등은 수소 가스 분위기에서의 CuFe_2O_4 의 환원 거동에 대하여 보고하였다. 금속 Cu는 CuFe_2O_4 로부터 분리되고, 동시에 Fe_3O_4 가 형성된다. Fe_3O_4 는 FeO를 지나 금속 Fe로 완전하게 환원된다. 우리의 실험 결과들 또한 비슷한 결과를 보여주었다. Boudard 반응에 의한 카본의 형성은 900°C에서조차도 불리하다. 그러나, 메탄 분해에 의한 카본의 형성은 열역학적으로 고온에서 매우 중요하다⁷²⁾. 촉매 작용에 의한 카본의 형성 방식은 매우 복잡하고, 피하기가 어렵다. 잘 알려진 Fe, Co 그리고 Ni은 카본 형성을 위한 활성 촉매들인 반면, Cu와 Pt는 비활성 촉매들이다⁷³⁾. 특히, 금속 Fe는 메탄내의 카본을 분해하여 카본 단결정을 성장시킨다. Cu는 메탄과 화학 흡착하지 않고 지방족 탄화수소 개질 반응에서 카본 침적에 대한 활성도를 보이지 않음이 보고되었다⁷⁴⁾⁷⁵⁾. Bernardo⁷⁶⁾등은 메탄의 분해로부터 carbide의 형성을 제어하기 위한 Ni과 Cu와 합금을 제작하려고 노력하였다. Trimm⁷⁷⁾은 Zn, Cu, Sn 등과 같은 소량의 물질(dopant)들의 분리는 표면에서 분리되는 Cu와 coke 형성에 대하여 확연한 효과가 있음을 보여주었다. XRD 분석 결과, 분리된 금속 Cu는 메탄 분해에 있어서 비활성 촉매이고, 금속 carbide와 graphite의 형성을 억제한다고 여겨진다.

(2) Reduction behavior of Fe_3O_4 and CuFe_2O_4 at different reduction temperatures by methane

Fe_3O_4 에 Cu의 첨가 효과는 카본 침적을 억제하고 환원 특성을 향상시키기 위한 목적으로 Fe_3O_4 와 비교하여 연구되었다.

Fig. 3.6.4는 메탄 분위기로 600°C에서의 Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 의 무게 변화를 보여준다. 보는 바와 같이, 환원은 30분 이내에 완전하게 진행되 Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 의 무게 변화는 각각 약 1.65wt%와 8.65wt%이다. Fe_3O_4 의 0.24개의 산소 원자와 CuFe_2O_4 의 1.29개의 산소 원자가 환원되었음을 가리킨다.

Table 3.6.1은 Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 에 대하여 가능한 양론적인 분해 반응의 무게 변화를 보여준다. 실험 결과와 Table 3.6.1사이의 상호 관계는 CuFe_2O_4 가 메탄에 의해 Cu와 Fe_3O_4 상으로 분해되었고, Fe_3O_4 는 상변환 없이 부분적으로 환원되었음을 가리킨다. 그리고, XRD 결과(Fig.3.6.2와 3.6.3)는 TGA 결과와 일치한다.

메탄 분위기, 700°C의 TGA내에서 Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 의 무게 변화는 Fig. 3.6.5에 보여진다. 고체와 파선의 가로 줄은 Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 의 이론적인 무게 변화이다. Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 의 환원 거동은 두 단계로 나타났다.

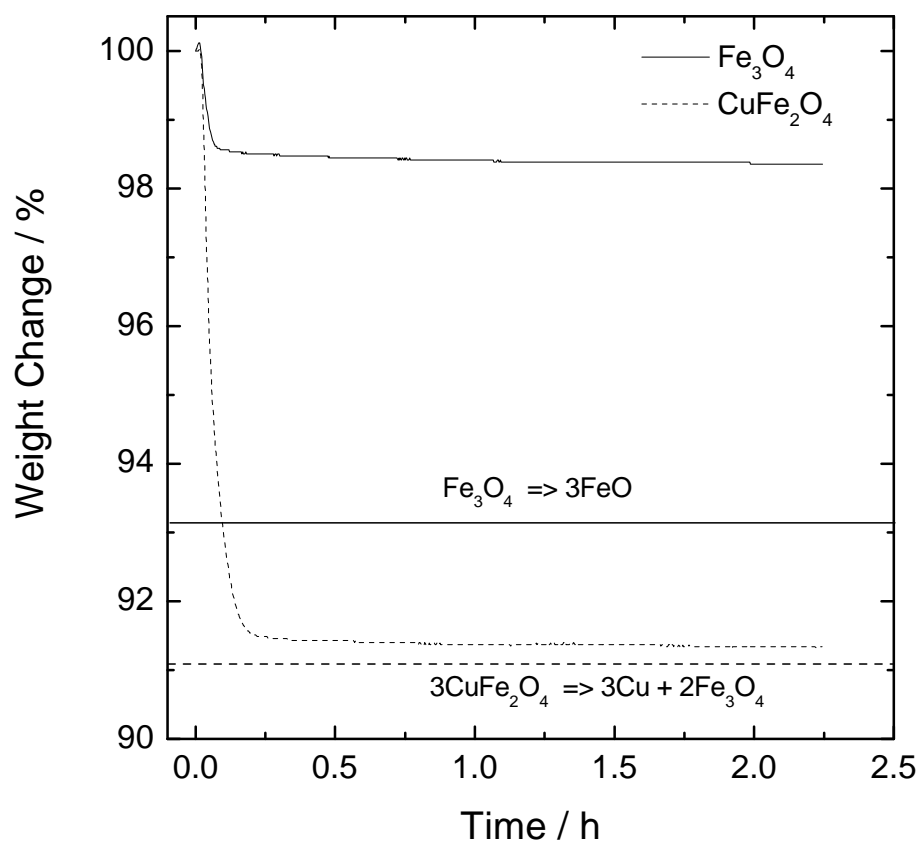


Fig. 3.6.4 The weight changes of CuFe₂O₄ and Fe₃O₄ at 600°C in methane atmosphere.

Table 3.6.1 The theoretical weight changes (%) of the possible stoichiometric decomposition reactions of Fe₃O₄ and CuFe₂O₄

Reactions	Theoretical weight change, %
Fe ₃ O ₄ → 3FeO	6.9
Fe ₃ O ₄ → 3Fe	27.6
3CuFe ₂ O ₄ → 3Cu + 2Fe ₃ O ₄	8.9
3CuFe ₂ O ₄ → 3Cu + 6FeO	13.4
3CuFe ₂ O ₄ → 3Cu + 6Fe	26.8

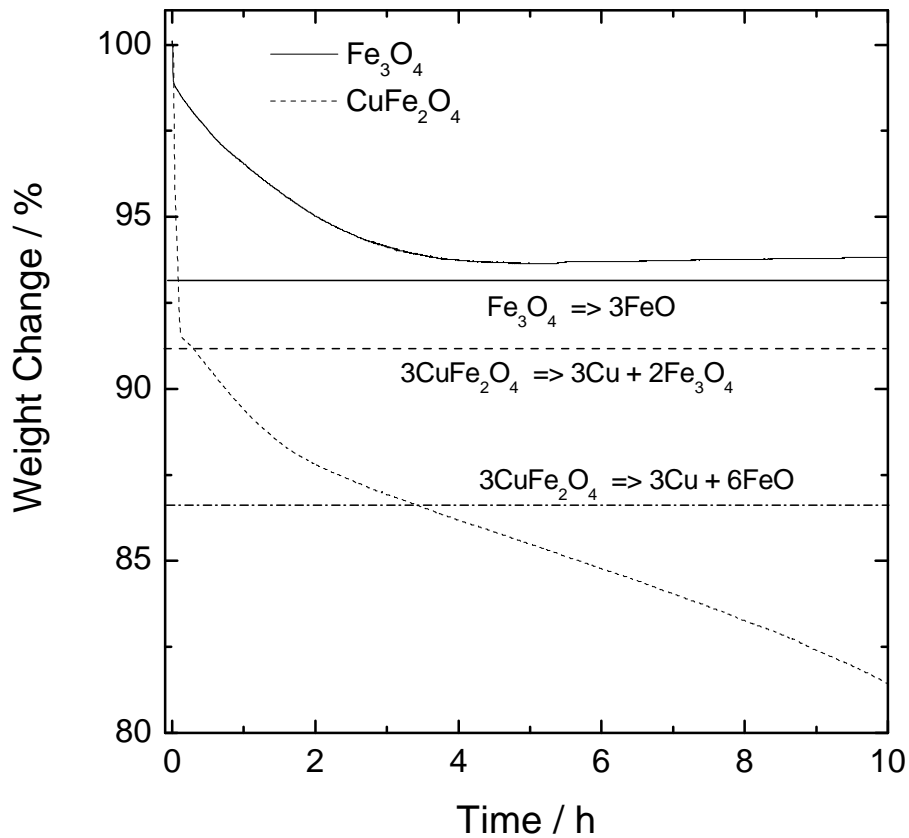


Fig. 3.6.5 The weight changes of CuFe_2O_4 and Fe_3O_4 at 700°C in methane atmosphere.

6분 이내의 반응 초기 빠른 무게 변화 단계에서 Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 의 무게 변화는 각각 6.2wt%와 18.5wt%이다. Fe_3O_4 의 6.2wt%의 무게 변화는 0.90개의 산소 원자를 잃었다는 것을 의미하며, 거의 완전히 FeO 로 환원되었다. CuFe_2O_4 18.5wt%의 무게 변화는 CuFe_2O_4 가 Cu , FeO 와 금속 Fe 로 분해되었다는 것을 의미한다. XRD 분석(Fig.3.6.2와 3.6.3)과 TGA 결과등에 기초하여, Fe_3O_4 는 FeO 로 느리게 환원이 진행되지만, 700°C 에서는 더 이상 환원이 발생하지 않는다는 결론에 이를 수 있다. CuFe_2O_4 의 경우, Cu 의 분리와 Fe_3O_4 의 형성이 발생한 후에 Fe_3O_4 에서 FeO 로 분해됨과 동시에 최종적으로 FeO 는 Fe 로 환원된다. 스피넬 구조로부터 Cu 의 분리는 마이크로 구조 내에서 틈(crack)의 성장과 결손 구조 형성을 촉진시킨다⁷⁸⁾. 이러한 cracking은 메탄의 물질 전달을 촉진시킨다⁷⁹⁾⁸⁰⁾.

메탄 분위기의 800°C에서의 CuFe_2O_4 와 Fe_3O_4 의 환원은 Fig. 3.6.6에 나타내었다. Fe_3O_4 의 경우, 10시간동안까지도 Fe_3O_4 가 완전히 환원되지 않는다. 그러나, CuFe_2O_4 는 약 2시간안에 완전히 환원되고 무게는 서서히 증가한다. 메탄에 의해 금속으로 완전히 환원되는 CuFe_2O_4 의 이론적인 무게 변화는 Table 3.6.1에서 보여진 바와 같이 26.8%이다. 하지만 CuFe_2O_4 의 무게 손실은 Fig. 3.6.6에서와 같이 2.1시간의 반응 시간에서 23.9%이다. 우리의 실험 조건은 반응 온도에 도달하기 전에 시료는 불활성 분위기에 있다. CuFe_2O_4 는 승온하는 동안 CuFeO_2 와 Fe_2O_3 로 분해되고, 산소 가스가 해리된다⁸¹⁾. 또한, 750°C이상의 고온에서 air 분위기로 담금질 처리를 하는 것은 산소가 결핍된 스피넬 페라이트의 형성을 초래한다⁸²⁾. 제조된 시료내의 적은 양의 CuO 상은 불활성 분위기에서 승온하는 동안 환원될 수 있다. 위에서 언급된 이유는 CuFe_2O_4 의 이론적인 무게 변화와 실험상의 무게 변화의 차이를 설명할 수 있다. Fig. 3.6.6에서 CuFe_2O_4 의 무게 증가는 카본 침착의 결과이지만, XRD 분석에서는 graphite나 carbide 상 피크(Fig. 3.6.3)의 증거는 보여지지 않는다.

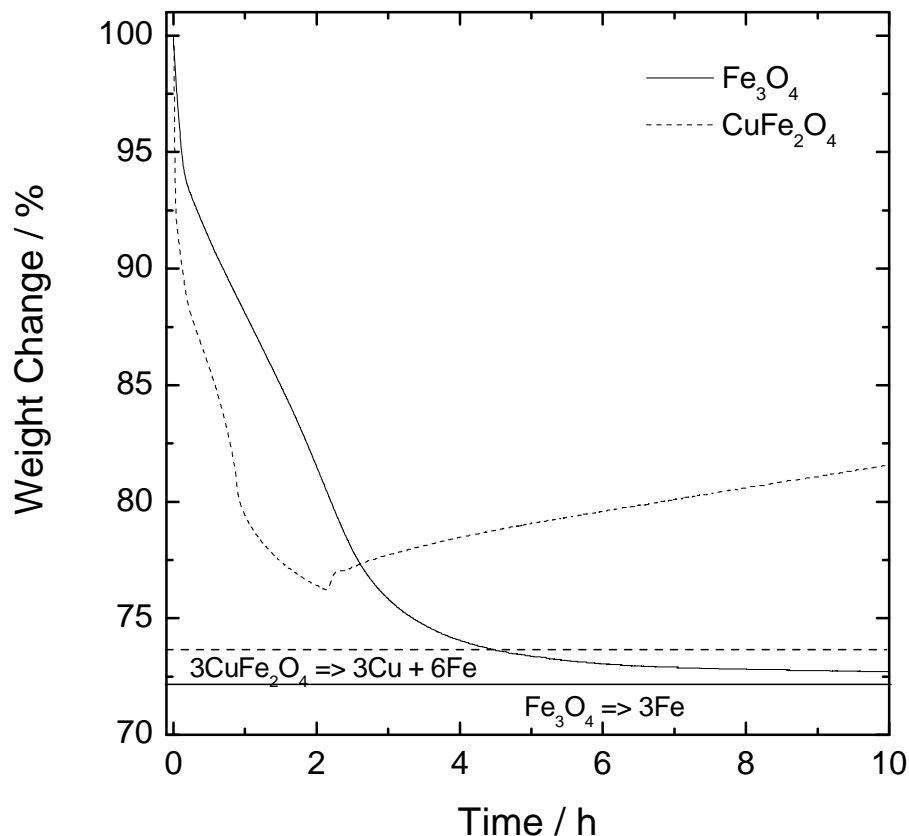


Fig. 3.6.6 The weight changes of CuFe_2O_4 and Fe_3O_4 at 800°C in methane atmosphere.

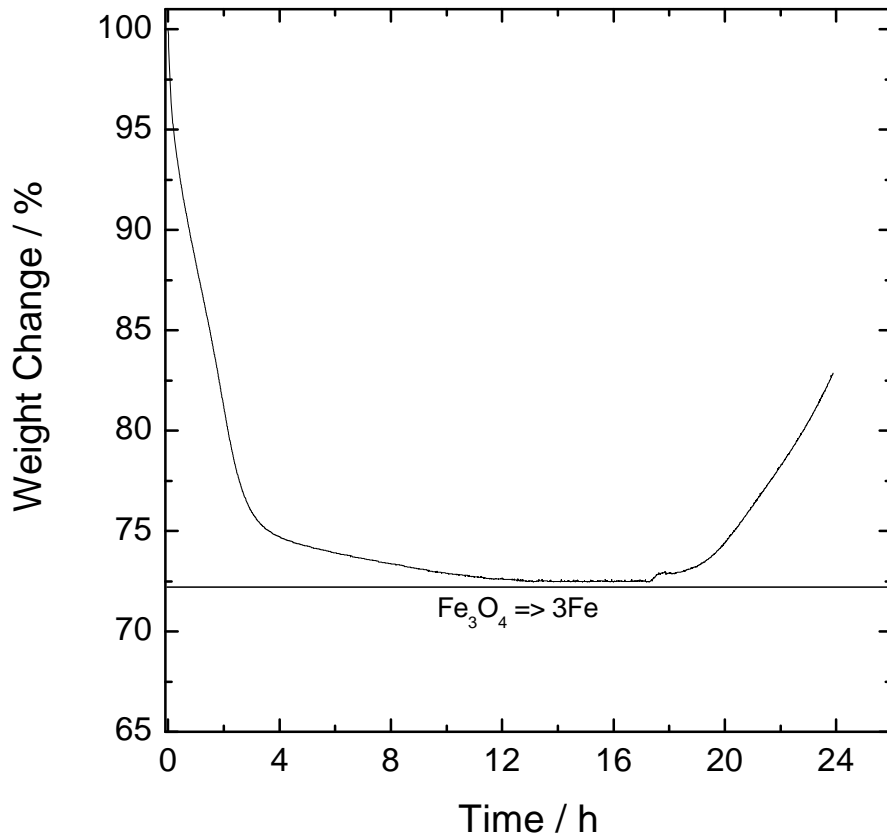


Fig. 3.6.7 The weight change of Fe_3O_4 in TGA at 800°C in methane atmosphere, continued for 24 h.

메탄 촉매 분해는 완전히 환원된 CuFe_2O_4 상에서 발생할 수 있지만, 카본 침적량은 적고, 그 상은 비결정형이다. 또한 카본은 금속 Fe 안에 용해되지 않는다.

Fe_3O_4 의 경우에, 메탄 촉매 분해는 격자 산소가 고갈될 때까지도 발생하지 않는다. 800°C 의 TGA에서 24시간 동안 지속된 Fe_3O_4 의 환원 결과(Fig. 3.6.7)에 의해 확인된다. 급격한 무게 증가는 약 18시간 뒤에 보여진다. 이러한 결과는 Fe_3O_4 에 첨가된 Cu가 환원 반응 속도를 촉진시키고, 카본 침적과 carbide의 형성을 억제함을 가리킨다.

Fig. 3.6.8은 900°C 에서 환원하는 동안의 CuFe_2O_4 와 Fe_3O_4 의 무게 변화를 보여준다. CuFe_2O_4 의 경우, 환원은 약 20분에 완료되고, XRD(Fig. 3)에서 현저한 카본 검출 없이 카본 침적에 의해 무게가 서서히 증가한다. 또한, 이론적인 무게 변화와 실험상 결과의 차이는 CuFe_2O_4 의 열적 환원에 의해 나타난다. Fe_3O_4 의 경우, 35분 후에 환원이 완료되고, XRD 분석(Fig. 3.6.2)에서 나타나는 탄소를 포함하는(탄소질) 물질의 형성에 의해 무

게가 증가한다.

Fig. 3.6.9는 900°C에서 금속 Fe(72.4wt%)로 완전히 환원된 후 탄소질 물질의 형성에 의해 77wt%까지 무게가 증가하는 Fe₃O₄의 XRD 분석 결과이다.

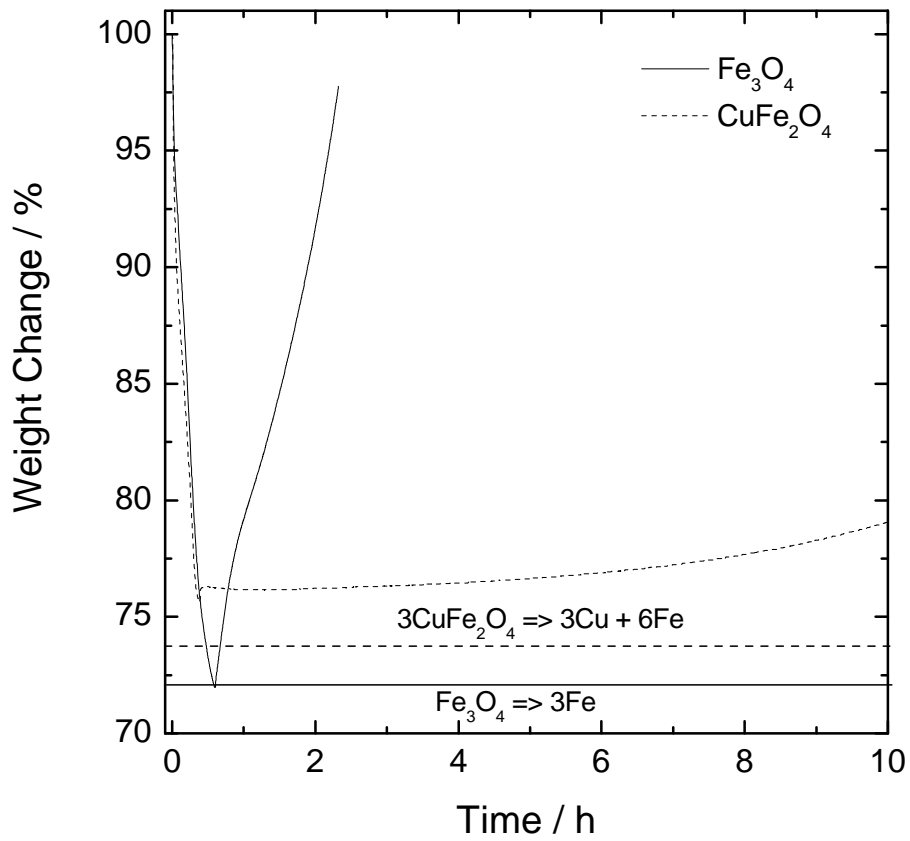


Fig. 3.6.8 The weight changes of CuFe₂O₄ and Fe₃O₄ at 900°C.

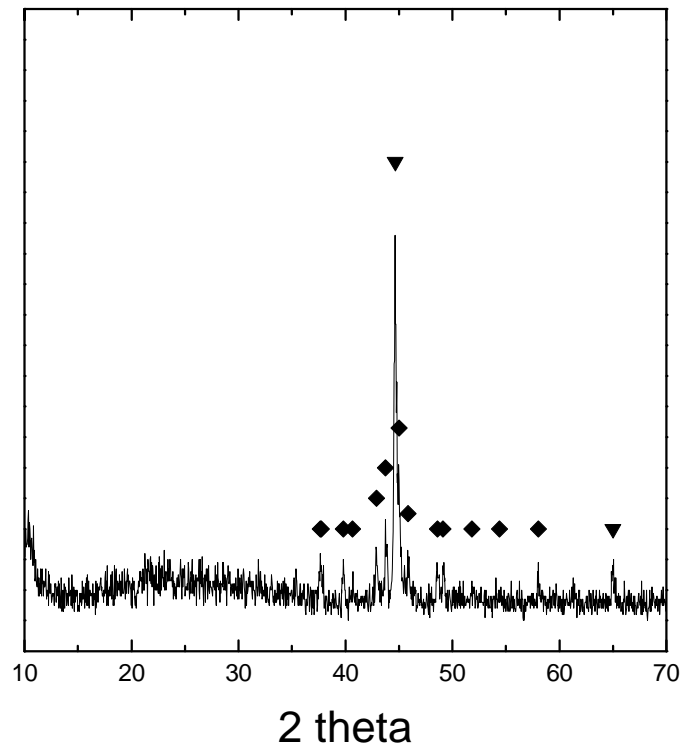


Fig. 3.6.9 XRD pattern of the Fe_3O_4 which was fully reduced at 900°C , followed by 77 wt% weight increase (▼ : Fe JCPDS 87-0721, ◆ : Fe_3C JCPDS 85-1317).

Fig. 3.6.9에서 Fe_3C 상은 보이지만 graphite 상은 보이지 않는다. 이에 반해, 900°C 에서 금속 Fe로 완전히 환원되고, 약 96wt%까지 무게가 증가하는 Fe_3O_4 (Fig. 3.6.8)에 대해서 graphite와 Fe_3C 상이 Fig. 2에서 보여진다. Fe_3O_4 와 CuFe_2O_4 에서의 카본 침착에 의한 무게 증가 경향은 다르다. Fe_3O_4 의 경우, Fe가 촉매로서 메탄 분해에 작용하고 메탄 분해를 위한 촉매인 Fe_3C 또한 쉽게 형성한다⁸³⁾. CuFe_2O_4 의 경우, 초기에 금속 Fe의 표면에서 메탄이 분해된다. 그러나, 이웃한 금속 Cu는 Fe 표면에서 carbide의 형성을 억제하는 것처럼 보인다. 이러한 결과로부터, 카본 침착과 carbide의 형성은 초기에 시작되고, 나중에 graphite가 형성된다는 결론을 내릴 수 있다. 또한 표면에서의 carbide의 형성은 메탄 분해 촉매 작용을 촉진시킨다.

(3) Two-step methane reforming using CuFe_2O_4

CuFe_2O_4 와 Fe_3O_4 를 이용한 메탄 개질은 900°C 의 고정층 반응기에서 수행되었다. Fig.

3.6.10은 합성 가스 생성 단계 동안 반응하지 않은 메탄 gas와 방출되는 생성 가스량을 시간의 변화에 따라 나타내었다. CuFe_2O_4 (Fig. 3.6.10a)의 경우, CH_4 은 초기 H_2 와 CO 에 비해 많은 양의 CO_2 와 CuFe_2O_4 의 격자 산소에 의해 과산화되었다. 20분 뒤에, H_2 와 CO 가스의 양은 약 0.85mmol/g 과 0.45mmol/g 으로 각각 안정화되었다. 50분 후에 H_2 가스의 양은 급격하게 증가하였다. 이와 반대로, CH_4 과 CO 가스의 양은 감소하였다. 환원된 금속 Fe에 의해 H_2 와 카본으로의 메탄 촉매 분해는 50분 이후에 급격하게 발생하는 것처럼 보인다. 80분 후에는 H_2 의 양이 급격하게 감소하고, CH_4 가스의 양은 증가한다. 환원된 금속들의 활성 사이트상의 카본 침착은 메탄 분해를 억제하는 것처럼 보인다.

Fe_3O_4 (Fig. 3.6.10b)의 경우, CH_4 은 20분 이내에 과산화된다. 20분 후에는 H_2 와 CO 가스의 양이 안정화되고, 110분에 이르기까지 꾸준히 증가한다. H_2 가스의 양은 50분 후에 급격하게 증가한다. 그와는 반대로, CH_4 과 CO 가스의 양은 감소한다. 그러한 현상은 CuFe_2O_4 에서도 보여진다. 그러한 결과들은 CuFe_2O_4 의 격자 산소에 의한 합성가스 생성 단계는 50분안에 완료된다. 하지만, Fe_3O_4 의 합성가스 생성 단계는 110분동안 지속된다. CuFe_2O_4 는 1시간안에 생성되는 CO 와 H_2 의 양이 Fe_3O_4 보다 우수하다.

Fig.3.6.11은 합성가스제조단계를 거친 CuFe_2O_4 와 Fe_3O_4 에 대하여 TEM 분석을 실시한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 CuFe_2O_4 의 경우 환원되어 금속이된 Fe가 촉매작용을 하여 탄소의 생성을 촉진시키게 된다. 생성된 탄소는 금속산화물을 encapsulating 하거나 금속 입자로부터 카본이 성장하여 whisker의 형태로 생성되어지며 본 연구에서 CuFe_2O_4 의 일부 입자 주변에 탄소에 의해 감싸여져있는 것을 확인할 수 있었다. 금속표면에 형성된 탄소물질이 어떠한 이유로 촉매입자의 전면에 carbon layer를 형성하게 되면 더 이상의 가스 흡착이 어려워 탄소의 성장이 멈추게 되는 경우가 있다. 본 연구에서는 환원된 Cu 입자가 카본의 침착 억제에 기여하는 것으로 사료된다. Fe_3O_4 의 경우 CuFe_2O_4 의 입자에 비해 입자가 크다는 것을 알 수 있다. 입자 크기가 증가된 Fe입자로부터 탄소가 필라멘트의 형태가 아닌 판상의 형태로 형성되었는데, 이는 $902 \sim 1102^\circ\text{C}$ 에서 메탄의 열분해에 의해 금속표면에서 graphite 형태로 성장한다는 타 연구자의 결과와 일치한다.

CuFe_2O_4 를 이용한 합성가스 생성과 물 분해 사이클은 연속적으로 5회를 실시하였다. 합성가스 생성 단계에서 환원된 금속에 의해 메탄 촉매 분해를 피하기 위해서는, CuFe_2O_4 의 합성 가스 생성 단계는 50분 동안 유지되어야 한다. 이러한 실험조건으로 5회의 반복 사이클을 실시한 결과를 Table 3.6.2에 나타내었다. CuFe_2O_4 의 경우, H_2/CO 의 비가 거의 2이고, CO 의 선택도는 약 54~60%이다. 카본 선택도는 약 4~23%이고, 물 분해에 의한 수소 발생량은 6.7~11.3mmol이다. CO 와 CO_2 가스는 물 분해 단계에서 방출되지 않았다.

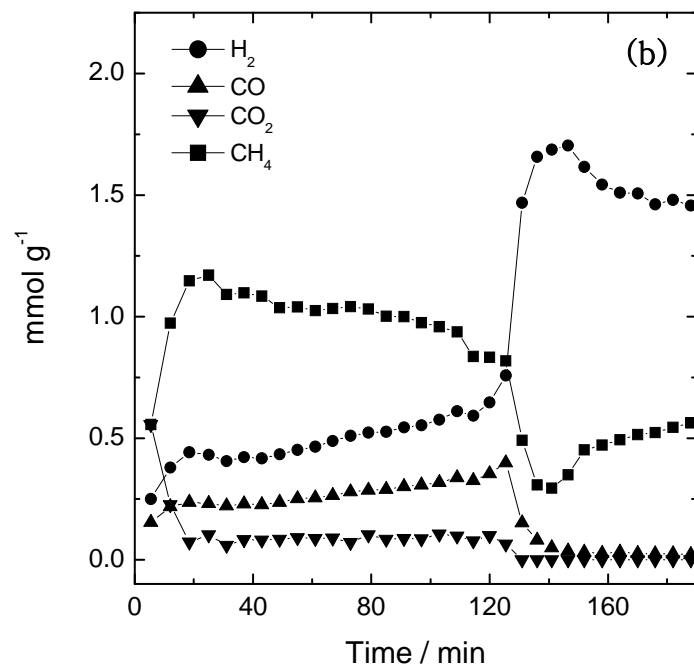
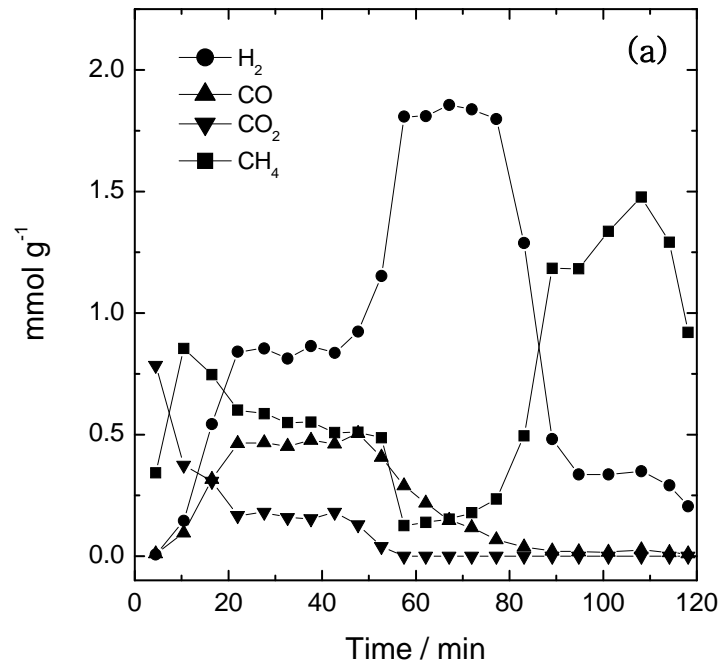


Fig. 3.6.10 The time variations of the evolved gas product amounts and the unreacted methane gas during syngas production step of (a) CuFe_2O_4 and (b) Fe_3O_4 .

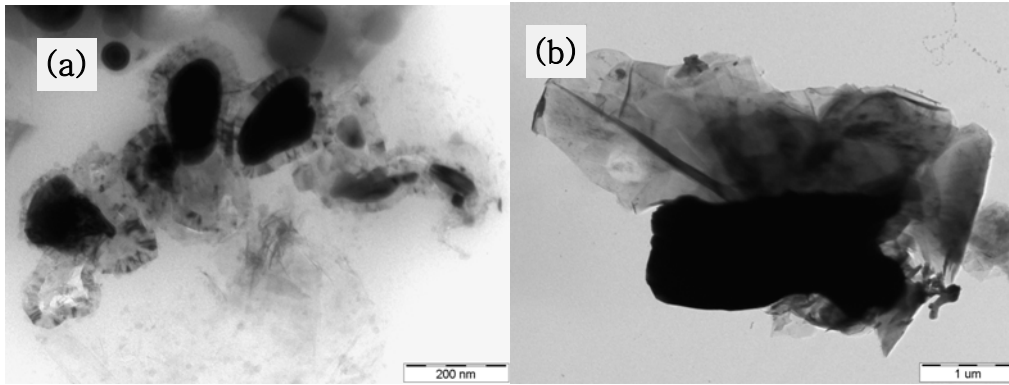


Fig. 3.6.11 TEM photographs of (a) CuFe_2O_4 and (b) Fe_3O_4 after the reaction.

라. 소결

Fe_3O_4 는 2단계 메탄 개질에 의한 높은 CO 선택도를 가지고 합성 가스 생성을 위한 산소 운반체로서 이용된다.

Table 3.6.2 The produced gas evolution amounts and selectivity in syngas production step and water splitting step using CuFe_2O_4

Run	Process	CH ₄ conversion (%)	Total gas evolution amounts (mmol/g)					Selectivity (%)			H ₂ /CO
			H ₂	CO	CO ₂	C	H ₂ O	CO	CO ₂	C	
1 st	S-P ^a	55.6	5.6	3.1	2.4	0.2	6.0	54.9	42.1	3.5	1.8
	W-S ^b		10.7								
2 nd	S-P	33.5	3.5	2.0	0.9	0.6	3.5	57.2	25.7	17.1	1.8
	W-S		7.0								
3 rd	S-P	37.4	5.8	2.1	0.8	0.9	1.9	55.3	21.0	23.7	2.7
	W-S		6.7								
4 th	S-P	45.9	4.9	2.8	1.2	0.7	4.6	59.6	25.5	14.9	1.8
	W-S		9.5								
5 th	S-P	54.5	6.0	3.3	1.5	0.8	5.3	58.9	26.8	14.3	1.8
	W-S		11.3								

FeO, Fe₃O₄₋₆와 같은 환원된 철산화물이나 Fe는 물 분해에 의해 순수한 수소를 생산해 낼 수 있다. 하지만 금속 Fe는 메탄 분해에 촉매 작용을 하고, 카본 침적과 carbide의 형성을 야기한다. 환원 반응 속도를 향상시키고, 카본 침적을 억제하기 위해서 Cu가 Fe₃O₄에 치환되었다. TGA와 XRD 분석 결과로부터, Fe₃O₄에 Cu의 첨가는 메탄 분위기에서 환원 반응 속도를 향상시킨다. 또한 Cu는 CuFe₂O₄가 완전히 Cu와 Fe로 환원되었을 때, 카본으로의 메탄 분해를 방해하며, carbide 형성을 억제한다. Carbide의 형성은 메탄 분해에 촉매 작용을 함으로써 탄소질 물질의 형성을 가속화시키는 것처럼 보인다. 2단계 메탄 개질 실험에서, 수행된 실험 조건에서 Fe₃O₄와 비교하였을 때, CuFe₂O₄는 높은 CO 선택도, 짧은 반응 시간, 낮은 카본 침적을 보여주었다. 그러한 결과로부터, CuFe₂O₄는 합성가스로의 메탄 전환을 위한 산소 전달 물질로서 유망있는 후보임을 알 수 있다. 카본 침적의 억제는 환원된 CuFe₂O₄를 이용한 물 분해 반응을 통해 순수한 수소 생성을 향상시킬 수 있다.

2. ZrO₂와 CeO₂를 지지체로한 CuFe₂O₄를 이용한 메탄 개질 연구

가. 서 론

앞의 연구를 통하여 Fe₃O₄에 비해 CuFe₂O₄가 메탄 개질 특성 및 카본 침적 억제 특성에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이전 연구에 의하면 합성가스 생성 단계에서 금속 산화물의 활성과 열적 안정성을 증가시키기 위하여 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂는 후보 지지체로 사용되었지만, CeO₂는 아직 사용되지 않았다.

CeO₂는 급속한 산화 환원(redox) 사이클을 견뎌낼 수 있는 능력 때문에 TWC(Three Way Catalyst)에서 OSC(Oxygen Storage Capacitor)로서 사용되었다. CeO₂는 뛰어난 산화환원 특성과 산소 저장 용량⁸⁴⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾때문에 지지체와 촉진체로서 빈번하게 사용되었다. Otsuka 등은 열화학 메탄 개질을 위한 산화제로서 CeO₂를 사용하려고 시도하였다⁸⁷⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾.

이번 연구에서는, CuFe₂O₄와 비교하여 반응성, CO 선택도, 열적 안정성의 향상을 위하여 2단계 열화학 메탄 개질에 ZrO₂와 CeO₂에 지지된 CuFe₂O₄가 연구되었다. CeO₂의 산화환원 특성의 효과를 알아보기 위하여, CuFe₂O₄/ZrO₂, CuFe₂O₄/CeO₂ 그리고 CeO₂에 대하여 TGA 분석과 사이클 실험이 수행되었다. ZrO₂는 반응성과 열적 안정성에서 CeO₂보다 뛰어났다. 그리고 CeO₂의 산화 환원 특성이 합성 가스 생성 단계에서 카본 침적을 억제하고 CO 선택도를 향상시킴을 볼 수 있었다.

나. 실험방법

(1) 시료 제조

CeO₂는 침전법에 의해 제조되었다. Ce(NO₃)₃·H₂O (Aldrich, 99%)는 0.02 mol/L의 고정된 농도로 탈이온수에 용해되었다. 침전을 쉽게 하기 위하여, 5 mol/L의 암모니아수를 용액의 pH가 약 10이 될 때까지 첨가하였다. 아세톤과 물로 세척한 뒤, 침전물을 120°C에서 24 시간 동안 건조한 뒤, 공기 분위기의 500°C에서 3 시간 동안 소성하였다. 나노 크기의 m-ZrO₂(Aldrich, 99%)는 CuFe₂O₄의 지지체로 사용되었다.

CuFe₂O₄/ZrO₂와 CuFe₂O₄/CeO₂의 제조를 위해서, Kodama 등, Shimizu 등이 이전에 보고한 페라이트에 지지체로서 ZrO₂, CeO₂ 입자를 코팅하는데 이용한 aerial oxidation 법을 사용하였다. ZrO₂ 또는 CeO₂ 입자는 증류수에 미리 현탁하였다. 2 시간동안 N₂를 통과시킨 뒤 Cu(NO₃)₂·3H₂O(Junsei, 99%)와 Fe(NO₃)₃·H₂O(Junsei, 98%)의 적절한 비율을 ZrO₂ 또는 CeO₂ 현탁액에 용해시켰다. 이 용액에 0.15 mol/l NaOH 용액을 첨가하여 pH 8.5로 적정하였다. CuFe₂O₄/ZrO₂나 CuFe₂O₄/CeO₂의 CuFe₂O₄의 함량은 20 wt%로 고정하였다. 65°C까지 가열한 뒤, NaOH 용액의 첨가에 의해 pH 8.5를 유지하며 현탁액에 공기를 통과하도록 하였다. 생성물은 5000 rpm으로 원심분리에 의해 수집되었다. 증류수와 아세톤으로 세척한 뒤, 24 시간 동안 100°C로 건조되었다. 분말은 Ar 분위기에서 2 시간 동안 800°C에서 소성하였다.

분말 X-선 회절(XRD) 패턴은 CuKα를 광원으로 Rigaku사의 DMAX 2500 diffractometer를 이용하여 제조되고, 반응된 시료에 대하여 2°/min의 스캔 속도로 10에서 80°까지 측정하였다.

(2) TGA를 통한 비등온 환원 실험

CuFe₂O₄/ZrO₂, CuFe₂O₄/CeO₂, CeO₂의 환원 실험은 열중량 분석기(SETARAM TGA92)에서 수행되었다. 도식도는 Fig. 3.6.12a에 나타내었다. 준비된 시료(50 mg)는 알루미늄 도가니에 장착되었다. TGA의 로 온도는 실온에서 10°C/min의 승온 속도로 900°C까지 가열하였다. 온도가 증가하는 동안 CH₄ 가스(99.99 vol.%)를 20 ml/min의 유속으로 TGA 반응 지역에 공급하였다. 또한 TGA의 천칭을 보호하기 위해 흐름 가스(Ar, 99.9999 vol.%, 20 ml/min)를 TGA의 상부로 공급하였다. TGA에서 전체 가스 유속은 40 ml/min(반응지역 Ar 20 ml/min, 보호가스: Ar 20 ml/min)로 공급하였다.

(3) 고정층에서의 반응

2단계 메탄 개질은 900°C에서 대기압으로 고정층 반응기에서 수행하였다(Fig.3.6.12b).

반응 온도는 CO 선택도, 반응 속도, 열적 소결 그리고 Kodama 등에 의한 이전 연구를 고려하여 선택하였다. 제조된 시료(1 g)은 직경 6.0 mm와 길이 155 mm의 U자형 석영관 반응기에 충전되었다. 석영관의 반응 구역은 18 mm의 더 큰 직경을 갖는다. 반응 온도는 Ar 가스를 10 ml/min의 유속으로 흘리면서 20°C의 승온 속도로 900°C까지 증가시켰다. 온도는 반응기 내부에 위치한 시료 입자와 접촉하고 있는 K-type 열전대를 사용하여 조절하였다. 900°C에 도달한 뒤에 Ar 가스는 10 ml/min 유속의 51.56 vol.% CH₄ 가스(Bal. Ar)로 전환되었다. 반응은 50분 동안 유지 되었다. 그리고 생성된 가스들의 제거를 위하여 CH₄ 가스를 Ar 가스로 전환한 후, 반응기의 온도를 800°C까지 냉각하였다.

환원된 시료의 물 분해 공정은 120분 동안 연속해서 수행하였다. 물 분해 공정에서 70°C에서 수증기로 포화된 Ar 가스는 18 ml/min의 유속으로 반응기로 주입하였다. 사이클 공정에 대한 반복 실험에서, 이러한 합성가스 생성과 물 분해 공정은 연속적으로 5번 반복되었다.

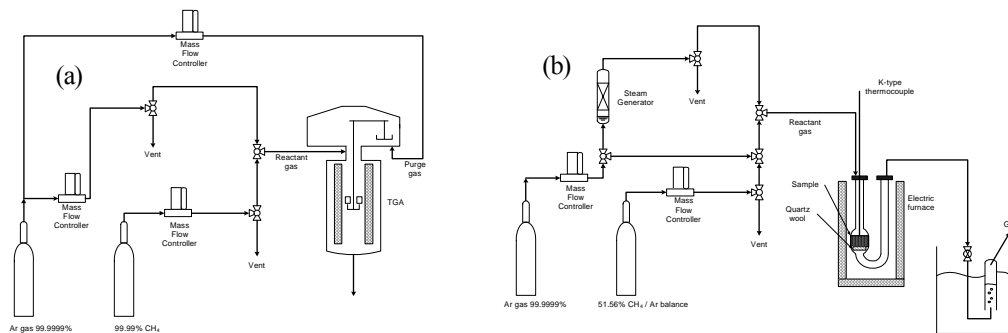


Fig. 3.6.12 Schematic of the experimental set-up for (a) methane reduction in TGA and (b) the two-step thermochemical methane reforming in a fixed bed reactor.

합성가스 생성 단계에서 방출된 전체 가스는 수상 치환 방법에 의해 포집되었고, 가스 조성은 GC(Agilent, 7890, carboxen 1004, TCD 검출기)를 이용하여 분석하였다. 물 분해 단계에서 생성된 가스는 증기를 제거하기 위해 얼음물을 이용하여 냉각시켰고, 가스 조성의 분석을 위해 GC로 공급되었다. 이러한 실험에서, 합성 가스 생성 단계에서 CO, CO₂와 카본, graphite와 같은 관심있는 카본 생성 가스의 선택도는 아래의 관계식에 따라 카본을 기저로 하여 결정되었다.

$$S_j = M_j / (M_{CO} + M_{CO_2} + M_{carbon}),$$

$$M_{carbon \text{ or } graphite} = M_{CH_4, \text{ feed}} - M_{CO} - M_{CO_2} - M_{CH_4, \text{ unreacted}}$$

$$Y_j = M_j / M_{CH_4, \text{ feed}},$$

$$Y_{H_2} = M_{H_2} / 2M_{CH_4, \text{ feed}}$$

다. 결과 및 고찰

(1) Non-isothermal reduction on TGA

지지된 CuFe_2O_4 의 환원성에 대하여 알아보기 위한 메탄을 이용한 비등온 환원 실험은 TGA에서 수행되었다. 또한, CeO_2 환원은 CeO_2 의 환원성을 산출하기 위하여 수행되었다 (Fig. 3.6.13). $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 와 CeO_2 의 최대 무게 변화는 각각 5.4%, 8.0% 그리고 3.0%이다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 무게는 약 400°C 에서 감소하기 시작하였다. CeO_2 의 환원은 약 730°C 에서 시작하였다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 와 CeO_2 상의 카본 침척에 의한 평탄한 무게 증가는 완전한 환원 뒤에 관찰되었다. 그와는 달리, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 에서는 카본 침척에 의한 갑작스런 무게 증가가 나타났다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 환원 양상은 카본 침척에 기인한 무게 증가 전에 세 단계에 걸쳐 비슷한 거동을 보였다. 첫 번째 단계는 100wt%에서 약 98wt%까지 갑자기 무게가 감소한다. 두 번째 단계에서는 무게 감소율의 감소가 거의 98wt%까지 나타났으며, 마지막 단계에서는 카본 침척이 될 때까지 빠른 무게 감소가 나타났다.

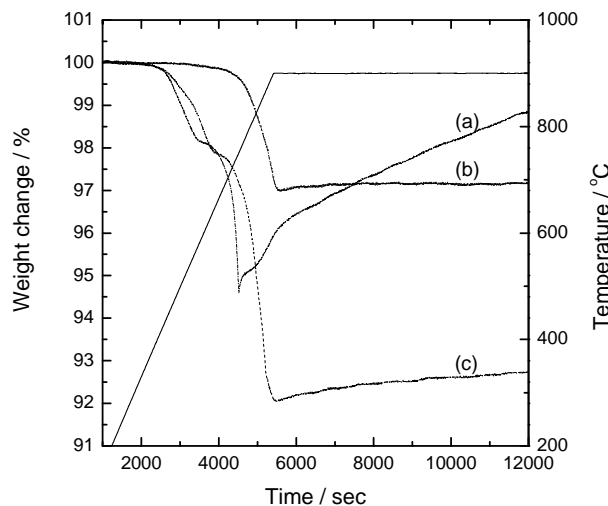


Fig. 3.6.13 Weight changes of (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, (b) CeO_2 and (c) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ in non-isothermal methane reduction condition.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 은 유사한 환원 양상을 보여주었지만, 환원 속도와 카본 침척에서 두 가지의 다른 거동을 보였다. CuFe_2O_4 는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 보다 빠른 반응 속도를 보였다.

Fig. 3.6.14은 제조된 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 SEM 형상이다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 에서 더욱 규칙적이고, 작은 크기의 입자가 관찰되었다. ZrO_2 는 CeO_2 에 비하여 녹는점이 높고, 열적으로 더욱 안정한 지지체로 잘 알려져 있다. 이것은 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 의 더욱 빠

른 환원성을 설명할 수 있다. Wimmer⁹⁰⁾등과 Go⁹¹⁾등은 상대적으로 더 큰 입자들을 이용한 반응성을 포함하는 토포케미컬(topochemical) 방식과 일반적으로 반응 속도를 제한하는 확산에 대하여 보고하였다.

Fig. 3.6.13에서 보면, CeO₂는 카본 침척에 반응이 억제된다. CeO₂ 표면에서 열적 또는 촉매적 메탄 분해가 발생하지만, CeO₂는 표면의 카본을 산화하기 위해 격자 산소를 제공하고, CO나 CO₂ 가스를 생성한다. CeO₂는 일반적으로 많은 탄화수소 반응에서 지지체로서 이용되고, CeO₂ 자체의 redox 활성도에 의하여 카본 침척에 저항성을 제공하는 것으로 알려져 있다⁹²⁾. 최근, Huang과 공동 연구진들⁹³⁾은 ceria 위의 니켈 촉매가 self de-coking 능력, 즉 격자 산소로부터 보충된 산소 중에 의해 가스화를 거쳐 침척된 카본 종들의 제거하는 능력을 보임을 입증하였다. CuFe₂O₄/CeO₂안의 CeO₂는 같은 메커니즘에 의해 카본 침척을 억제하는 것처럼 보인다. 낮은 온도에서 약 98wt%까지 감소하는 첫 번째의 빠른 무게 변화는 CuFe₂O₄/ZrO₂와 CuFe₂O₄/CeO₂에서 CuFe₂O₄가 Cu와 Fe₃O₄로 분해된 것으로 보인다. 이전 보고서⁹⁴⁾에서 CuFe₂O₄는 600℃에서 유사한 환원 양상을 보였다. 그리고 XRD 분석에서 Cu와 Fe₃O₄로의 CuFe₂O₄가 분해된 것으로 드러났다. 두 번째 무게 감소는 금속 Fe로 분해된 Fe₃O₄와 일치한다고 여겨진다.

CuFe₂O₄/CeO₂의 경우, CeO₂의 환원은 두 번째의 빠른 무게 감소에서 연속적으로 발생한다. CuFe₂O₄/ZrO₂는 반응 속도 관점에서 보면 더욱 적절한 매개체일 것이라 여겨지지만, CuFe₂O₄/CeO₂는 같은 무게의 매개체에 의해 생성된 더 많은 합성 가스를 의미하는 무게 감소량과 카본 침척 억제 관점에서 더욱 뛰어나다.

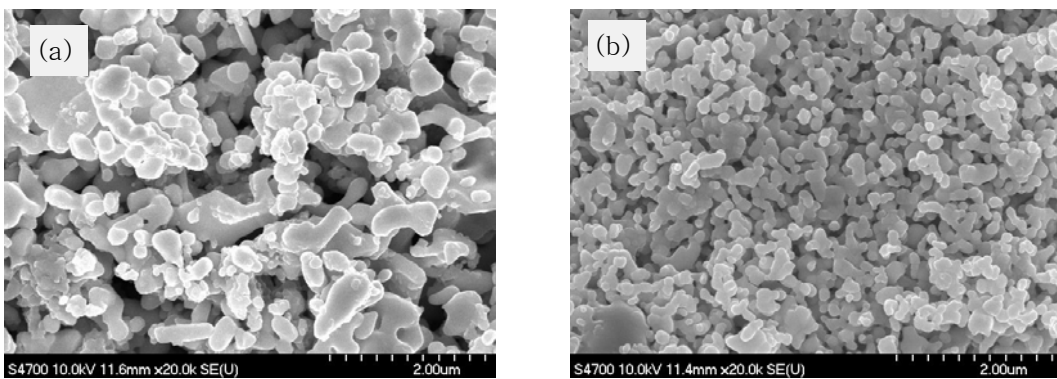


Fig. 3.6.14 SEM images of (a) the prepared CuFe₂O₄/CeO₂ and (b) CuFe₂O₄/ZrO₂

(2) Two step methane reforming with $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ and $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 과 CeO_2 를 이용한 열화학 메탄 개질은 900°C 의 고정층 반응기에서 수행되었다. Fig. 4는 합성 가스 생성 단계 동안의 반응되지 않은 메탄 가스와 방출되는 생성 가스의 양을 시간의 변화에 따라 나타내었다.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ (Fig. 3.6.15a)의 경우, CH_4 은 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 의 격자 산소에 의해 과산화되었다. 초기 CO_2 가스량은 H_2 와 CO 양보다 크다. 6분이 지난 후, H_2 와 CO 가스의 양은 CO_2 양을 초과하며 이는 메탄의 부분 산화가 지배적이라는 것을 의미한다. 9분 뒤에는 CO 가스량은 감소하고, H_2 가스량은 증가하며 이는 격자 산소가 고갈되었다는 것과, 카본과 수소로의 메탄 분해가 지배적이라는 것을 의미한다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (Fig. 3.6.15b)의 경우, CH_4 은 초기에 너무 많이 산화된다. 10분 후에, H_2 와 CO 가스량은 격자 산소에 의한 CH_4 의 부분 산화에 기인하여 크게 증가한다. 20분 후에는, CO 가스량이 격자 산소의 고갈로 인하여 감소하고, 미반응 메탄 가스의 증가는 카본과 수소로의 메탄 분해를 의미하는 CO 가스의 감소량에 비해 적다. CeO_2 (Fig. 3.6.15c)의 경우, CO 가스 생성량은 급격하게 감소하지 않고, 메탄의 부분 산화는 서서히 발생한다. 3분 후에, 형성된 CO_2 가스는 거의 없다.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 는 매우 반응성이 뛰어나고, 격자 산소는 12분 안에 소진된다. 하지만, 높은 반응성은 낮은 CO 가스 선택도를 가져온다. 그와는 달리, CeO_2 는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 에 비해 반응성이 낮지만, CO_2 로의 메탄 과산화를 현저하게 억제하고, 격자 산소에 의한 메탄 부분 산화는 50분까지 지속된다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 는 적당한 반응성을 가지고, 미반응된 메탄의 양은 CeO_2 의 것보다 작다. 그러므로, 메탄의 과산화는 억제된다.

이러한 결과로부터, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 환원 거동은 CuFe_2O_4 와 CeO_2 의 환원 결과의 조합임을 추론할 수 있다.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 를 이용한 합성가스 생성과 물 분해 사이클은 연속적으로 5번 수행되었다. 합성가스 생성 단계에서 환원된 금속에 의한 메탄 촉매 분해를 피하기 위하여 합성가스 생성 단계의 반응 시간은 9분으로 고정하였다.

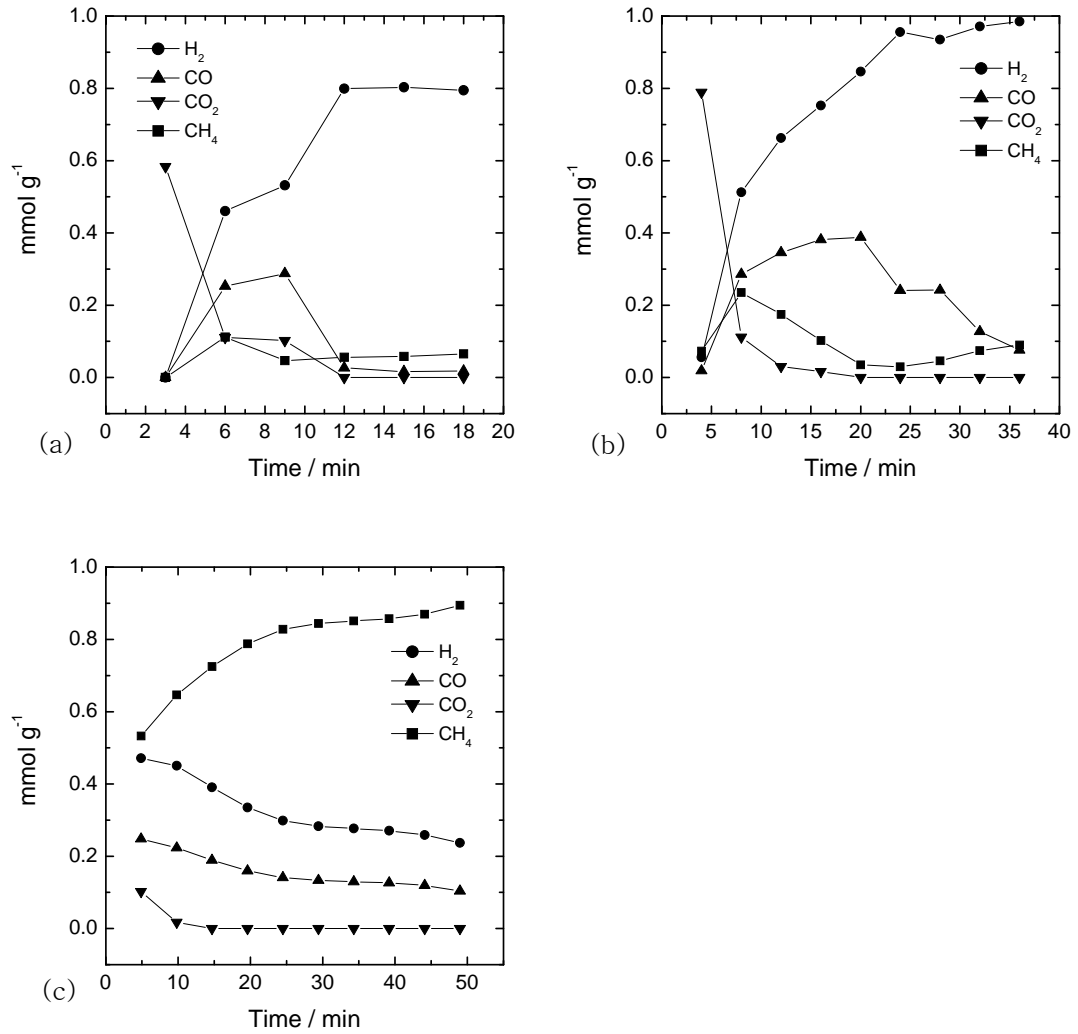


Fig. 3.6.15 The time variations of the evolved gas product amounts and the unreacted methane gas during syngas production step of (a) CuFe₂O₄/ZrO₂, (b) CuFe₂O₄/CeO₂ and (c) Fe₃O₄.

Table 3.6.3-4은 CuFe₂O₄/ZrO₂와 CuFe₂O₄/CeO₂에 대하여 사이클이 반복되는 동안 생성된 가스량을 보여준다.

Table 3.6.3 The produced gas evolution amounts and selectivity in syngas production step and water splitting step using $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$

Run	Process	CH ₄ conversion(%)	Total gas evolution amounts(mmol/g)					Selectivity(%)			H ₂ /CO
			H ₂	CO	CO ₂	C	H ₂ O	CO	CO ₂	C	
1st	S-P	99.2	1.9	0.9	0.3	0.6	4.0	50.4	14.9	34.7	2.2
	W-S		2.6								
2nd	S-P	99.3	2.3	0.9	0.2	0.7	4.0	50.5	10.4	39.1	2.6
	W-S		2.7								
3rd	S-P	99.1	2.2	0.8	0.2	0.7	4.0	46.4	11.1	42.5	2.8
	W-S		2.3								
4th	S-P	99.0	2.0	0.8	0.2	0.7	4.0	47.2	11.0	41.8	2.6
	W-S		2.3								
5th	S-P	98.9	1.9	0.7	0.2	0.6	4.0	47.9	13.8	38.4	2.6
	W-S		2.0								

Table 3.6.4 The produced gas evolution amounts and selectivity in syngas production step and water splitting step using $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$

Run	Process	CH ₄ conversion(%)	Total gas evolution amounts(mmol/g)					Selectivity(%)			H ₂ /CO
			H ₂	CO	CO ₂	C	H ₂ O	CO	CO ₂	C	
1st	S-P	58.7	0.9	0.6	0.2	0.4	1.6	46.0	17.2	36.8	1.5
	W-S		1.0								
2nd	S-P	61.9	1.3	0.89	0.1	0.3	1.2	67.6	6.6	25.9	1.5
	W-S		1.0								
3rd	S-P	79.1	2.5	1.3	0.1	0.2	0.8	81.9	4.8	13.3	1.9
	W-S		1.8								
4th	S-P	84.5	2.8	1.5	0.1	0.2	0.7	85.6	4.2	10.2	1.9
	W-S		1.9								
5th	S-P	88.0	2.9	1.6	0.1	0.2	0.7	86.2	4.9	8.9	1.9
	W-S		2.1								

Table에서 볼 수 있듯이 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 는 메탄 전환율에서 우수한 성능을 보이며 물분해시 수소발생량이 많다. 하지만 CO 선택도는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 가 우수하며 카본의 침적에서도 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 가 좋은 성능을 발휘하고 있다. 주목할 점은 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 는 사이클이 반복될 수록 메탄전환율이 증가하고 수소발생량도 증가하며 CO선택도도 매우 높게 유지되는 특징을 보인다. 이는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 가 어떠한 이유로 인하여 redox 특성이 메탄의 개질에 유리하게 변화되고 있음을 나타낸다.

Fig. 5는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 에 대한 합성가스 생성과 물 분해의 5번째 사이클 반응 후의 SEM 형상을 보여준다. 열적 소결에 의한 확연한 입자 크기의 성장은 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 상에서 찾아볼 수 없다. 그러므로, 입자 크기는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 에 비해 작다. 그 결과 ZrO_2 가 CeO_2 에 비해 열적 안정성에서 더욱 효과적인 지지체임이 나타났다.

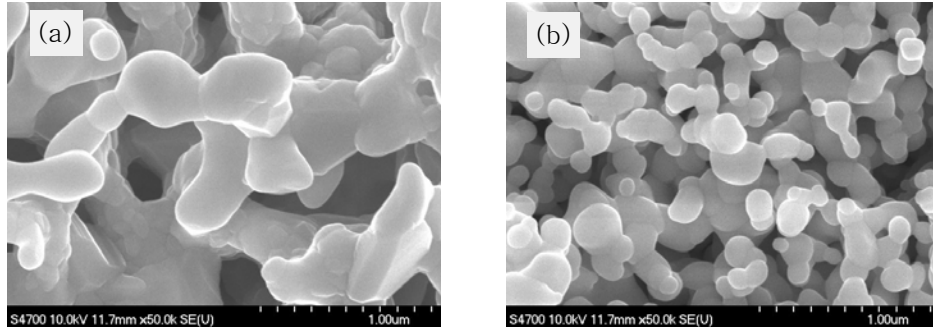


Fig. 3.6.16 SEM photographs of (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ and (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ after 5th cyclic reactions.

XRD 분석은 사이클 반응 동안의 상의 변화와 안정성을 알아보기 위해 수행되었다 (Fig.3.6.17). 제조된 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 에서 tetragonal CuFe_2O_4 와 monoclinic의 ZrO_2 상이 보여진다. 첫 번째 환원 단계 후, ZrO_2 위의 CuFe_2O_4 는 금속 Cu와 Fe로 환원되었고, 카본이나 iron carbide는 형성되지 않았다. 5번째 물 분해 단계 후의 XRD 패턴은 금속 Cu와 Fe_3O_4 상의 형성을 보여주었다. CuFe_2O_4 와 4H_2 을 형성하기 위한 물을 이용한 Cu와 2Fe의 반응 Gibbs free energy 변화는 900°C 에서 78.134kJ 이다. 이것은 언급된 반응이 비자발적인 반응이며, 물을 이용한 Fe와 Cu의 반응으로부터 Fe_3O_4 가 오로지 가능성 있는 화학종임을 의미한다. 5번째 사이클 반응 후 ZrO_2 의 상은 변하지 않는다.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 경우, Tetragonal CuFe_2O_4 와 Cubic CeO_2 상이 제조된 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 에서 보여진다. 첫 번째 환원 단계 후, CeO_2 위의 CuFe_2O_4 또한 금속 Cu와 Fe로 환원되었다. 그러나 금속 Fe 피크의 강도는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 달리 Cu와 비슷하며, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 에서의 Cu보다 크다. 이것은 합성가스 생성 단계 동안 CeO_2 격자안으로 금속 Fe가 용해된 것으로 생각된다. 물을 이용한 5번째 산화 후의 XRD 패턴에서 CeFeO_3 상이 보였다. CuFeO_3 상은 거친 환원 환경⁹⁵⁾이나, $820\sim 850^\circ\text{C}$ 의 온도에서 봉인된 진공상태의 석영관안의 CeO_2 와 Fe_2O_3 그리고 금속 Fe의 양론적인 혼합물을 가열함⁹⁶⁾에 의해 만들어질 수 있다. 이것은 합성가스 생성 단계 동안 CeO_2 안으로 금속 Fe의 일부가 용해되고, 물 분해 단계에서 CeFeO_3 가 형성된 것으로 추론된다.

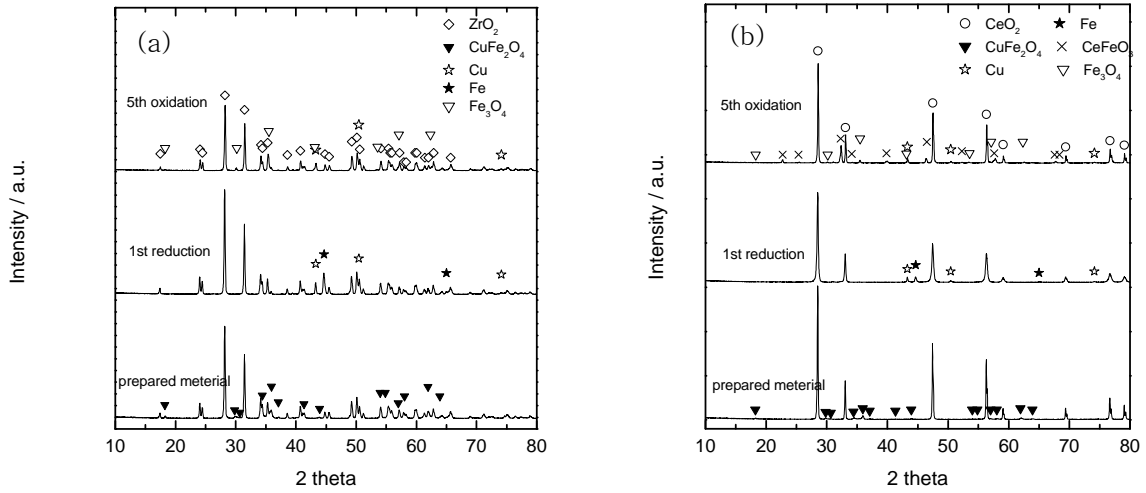


Fig. 3.6.17 XRD patterns of (a) the prepared, after 1st reduction and after 5th hydrolysis reaction of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ and (b) the prepared, after 1st reduction and after 5th hydrolysis reaction of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$

합성 가스 생성 단계 후의 CeFeO_3 의 환원된 상을 확인하기 위해, 6번째 합성가스 생성 단계를 수행하였고, 환원된 시료에 대해 XRD 분석을 수행하였다(Fig.3.6.18).

Fig. 3.6.18에서 CeFeO_3 상은 사라졌다. Fe의 피크 강도는 Cu보다 작았다. 또한, 화살표가 가리키는 확인되지 않은 피크들을 발견하였고, 그 피크는 31.0° 와 35.5° 에서 각각 위치한다. 그 피크들은 환원이나 서로 다른 크기의 이온들의 용해에 따른 결손 구조나 구조적 변형에 의해 설명되어질 수 있다. Fornasiero P. 등⁹⁷⁾은 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 혼합 산화물의 환원에 의해 형성된 비슷한 피크를 보고하였다.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와는 매우 다른 반응 거동을 보였다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 의 경우, Fe_3O_4 로부터 격자 산소가 2번째 사이클 후 메탄 산화에 참여한다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 경우, Fe_3O_4 , CeFeO_3 그리고 CeO_2 의 격자 산소는 합성 가스 생성 단계에 참여한다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 는 더욱 열적으로 안정하고 메탄과 반응성이 좋으나, 높은 반응성은 격자 산소에 의한 CO와 H_2 로의 메탄 부분 산화를 억제할 수 있다. 반대로 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 비교해서 열적 안정성과 반응성은 없지만, CeFeO_3 와 CeO_2 가 redox 반응에 참여한다. 또한, CeFeO_3 와 CeO_2 는 CO와 H_2 로의 메탄의 부분 산화를 향상시킬 것이라 여겨진다.

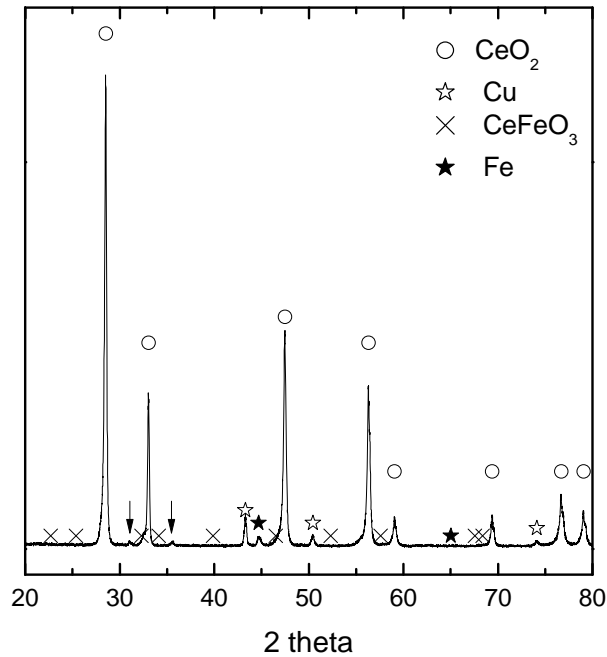


Fig. 3.6.18 XRD patterns of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ after 6th syngas production step.

라. 소 결

CuFe_2O_4 의 카본 침적 억제 특성 및 메탄 개질 특성을 유지하면서 열안정성을 확보하고 반응성을 향상시키기 위해 ZrO_2 와 CeO_2 를 지지체로 사용하는 연구를 진행하였다. $\text{CeFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와는 매우 다른 반응 거동을 보였다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 의 경우, Fe_3O_4 , CeFeO_3 그리고 CeO_2 의 격자 산소는 합성 가스 생성 단계에 참여한다. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 는 더욱 열적으로 안정하고 메탄과 반응성이 좋으나, 높은 반응성은 격자 산소에 의한 CO와 H_2 로의 메탄 부분 산화를 억제할 수 있다. 반대로 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 는 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 와 비교해서 열적 안정성과 반응성은 떨어지지만, CeFeO_3 와 CeO_2 가 redox 반응에 참여 한다. 또한, CeFeO_3 와 CeO_2 는 CO와 H_2 로의 메탄의 부분 산화를 향상시킬 것이라 여겨진다. 그리고 이러한 고용체 및 세리아의 영향으로 사이클이 반복됨에 따라 그 성능이 향상되는 것을 확인 할 수 있었다.

제 7 절 유망한 열화학사이클 연구 및 신규 고효율 열화학 사이클 개발

1. 2단계 열화학사이클의 열역학적 분석

기존의 제시된 유망한 2단계 열화학사이클의 열역학적, 실험적 검토를 실시하였다. 열역학적 검토는 주기율표상의 금속에 대하여 1500 ℃와 2000 ℃에서 깁스반응에너지변화를 계산하고 분해가능성이 있는 금속산화물에 대하여 다시 물분해 반응에 대한 반응깁스에너지변화를 계산하였다. 계산 결과상 가능성 있는 것으로 판단된 금속산화물 redox반응을 아래의 표에 나타내었다.

Table 3.7.1 Redox reaction Gibb's energy changes of the potential candidate materials

원소 기호	O ₂ 생성반응	ΔG(kJ/mol)		H ₂ 생성 반응(500 ℃)	ΔG(kJ/mol)
		2000℃	1500℃		
Ga	Ga ₂ O = 2Ga + 1/2O ₂ (g)	2000℃	338.302	2Ga + H ₂ O = Ga ₂ O + H ₂ (g)	-120.422
	1/2Ga ₂ O ₃ = 1/2Ga ₂ O + 1/2O ₂ (g)	2000℃	17.647	1/2Ga ₂ O + H ₂ O = 1/2Ga ₂ O ₃ + H ₂ (g)	-104.989
Ge	GeO = Ge + 1/2O ₂ (g)	2000℃	201.458	Ge + H ₂ O = GeO + H ₂ (g)	22.132
	GeO ₂ = GeO + 1/2O ₂ (g)	1500℃	62.702	GeO + H ₂ O = GeO ₂ + H ₂ (g)	-112.008
		2000℃	-50.573		
Sn	SnO = Sn + 1/2O ₂ (g)	2000℃	81.785	Sn + H ₂ O = SnO + H ₂ (g)	-33.907
	SnO ₂ = SnO + 1/2O ₂ (g)	2000℃	36.527	SnO + H ₂ O = SnO ₂ + H ₂ (g)	-41.612
Pb	PbO = Pb + 1/2O ₂ (g)	2000℃	27.801	Pb + H ₂ O = PbO + H ₂ (g)	27.961
	PbO ₂ = PbO + 1/2O ₂ (g)	1500℃	-126.994	PbO + H ₂ O = PbO ₂ + H ₂ (g)	189.256
		2000℃	-186.566		
	Pb ₂ O ₃ = 2PbO + 1/2O ₂ (g)	1500℃	-90.460	2PbO + H ₂ O = Pb ₂ O ₃ + H ₂ (g)	178.571
		2000℃	-128.289		
	Pb ₃ O ₄ = 3PbO + 1/2O ₂ (g)	1500℃	-123.990	3PbO + H ₂ O = Pb ₃ O ₄ + H ₂ (g)	176.883
2000℃		-190.352			
Ce	1/2CeO ₂ = 1/2Ce + 1/2O ₂ (g)	2000℃	310.628	1/2Ce + H ₂ O = 1/2CeO ₂ + H ₂ (g)	-294.466
	1/3Ce ₂ O ₃ = 2/3Ce + 1/2O ₂ (g)	2000℃	395.052	2/3Ce + H ₂ O = 1/3Ce ₂ O ₃ + H ₂ (g)	-359.585
Eu	EuO = Eu + 1/2O ₂ (g)	2000℃	359.607	3EuO + H ₂ O = Eu ₃ O ₄ + H ₂ (g)	-180.306
	Eu ₂ O ₃ = 2EuO + 1/2O ₂ (g)	2000℃	246.982	2EuO + H ₂ O = Eu ₂ O ₃ + H ₂ (g)	-213.788
	Eu ₃ O ₄ = 3EuO + 1/2O ₂ (g)	1500℃	-32.385	Eu + H ₂ O = EuO + H ₂ (g)	-343.310
2000℃		-270.372			
Fe	FeO = Fe + 1/2O ₂ (g)	2000℃	122.027	Fe + H ₂ O = FeO + H ₂ (g)	-43.960
	Fe ₃ O ₄ = 3FeO + 1/2O ₂ (g)	1500℃	111.723	3FeO + H ₂ O = Fe ₃ O ₄ + H ₂ (g)	-49.130
2000℃		66.674			
Zn	ZnO = Zn + 1/2O ₂ (g)	2000℃	113.910	Zn + H ₂ O = ZnO + H ₂ (g)	-102.461
Nb	NbO = Nb + 1/2O ₂ (g)	2000℃	223.802	Nb + H ₂ O = NbO + H ₂ (g)	-178.996
	NbO ₂ = NbO + 1/2O ₂ (g)	2000℃	190.430	NbO + H ₂ O = NbO ₂ + H ₂ (g)	-134.027
	Nb ₂ O ₅ = 2NbO ₂ + 1/2O ₂ (g)	2000℃	151.141	2NbO ₂ + H ₂ O = Nb ₂ O ₅ + H ₂ (g)	-83.180
Cd	CdO = Cd + 1/2O ₂ (g)	2000℃	29.176	Cd + H ₂ O = CdO + H ₂ (g)	-11.474
In	1/3In ₂ O ₃ = 2/3In + 1/2O ₂ (g)	2000℃	70.425	2/3In + H ₂ O = 1/3In ₂ O ₃ + H ₂ (g)	-54.150
Cs	1/2Cs ₂ O ₂ = 1/2Cs + 1/2O ₂ (g)	2000℃	4.276	1/2Cs + H ₂ O = 1/2Cs ₂ O ₂ + H ₂ (g)	82.866
	Cs ₂ O = 2Cs + 1/2O ₂ (g)	2000℃	91.239	2Cs + H ₂ O = Cs ₂ O + H ₂ (g)	-73.147
		1500℃	-21.650		
	Cs ₂ O ₂ = Cs ₂ O + 1/2O ₂ (g)	2000℃	-47.962	Cs ₂ O + H ₂ O = Cs ₂ O ₂ + H ₂ (g)	128.897
		1500℃	-8.444		
Cs ₂ O ₃ = Cs ₂ O ₂ + 1/2O ₂ (g)	2000℃	-27.711	Cs ₂ O ₂ + H ₂ O = Cs ₂ O ₃ + H ₂ (g)	125.972	
	1500℃	-624.875			
Cs ₂ O ₄ = Cs ₂ O ₃ + 1/2O ₂ (g)	2000℃	-889.507	Cs ₂ O ₃ + H ₂ O = Cs ₂ O ₄ + H ₂ (g)	364.636	

W	$1/2WO_2 = 1/2W + 1/2O_2(g)$	2000℃	98.860	$1/2W + H_2O = 1/2WO_2 + H_2(g)$	-53.915
	$WO_3 = WO_2 + 1/2O_2(g)$	2000℃	113.892	$WO_2 + H_2O(g) = WO_3 + H_2(g)$	10.637
	$W_3O = 3W + 1/2O_2(g)$	1500℃	-48.959	$3W + H_2O = W_3O + H_2(g)$	-32.536
		2000℃	-201.058		

Table 3.7.1의 결과는 2000℃에서 분해반응(산소생성반응)의 반응깁스에너지변화가 200 kJ/mol이하이며 500℃에서 물분해 반응시 반응깁스에너지변화가 15 kJ/mol이하인 경우에 대하여 간추린 결과이다. 선별된 2단계 열화학사이클 후보중 Cd, In, Ga, Pb는 녹는점이 낮아 물분해 반응시 기-액 접촉에 문제가 있을 것으로 예상되면 Nb, Eu, Cs은 환원 온도가 상대적으로 매우 높으며 W은 WO₂의 물분해 반응이 원활하지 않을 것으로 예상된다. 따라서 Ge, Sn이 가능성이 높은 것으로 판단되며 특히 Ge의 경우 매우 가능성이 높으며 비교적 저온인 1600℃ 근처의 온도에서 환원 가능한 실현성 있는 열화학사이클의 구성이 가능하리라 판단된다. 이들 반응 중 기존에 많은 연구가 진행된 Fe₃O₄, CeO₂에 대해서는 1600℃ 정도의 온도에서 환원 및 물분해 반응을 진행하였으며 Zn의 경우 환원반응에 대하여 많은 연구가 진행된 바 있어 물분해 온도 및 전환율에 관한 연구를 진행하였다. 또한 가능성이 있는 것으로 판단된 Ge에 대하여 열화학사이클을 구성하였으며 이에 대한 심도있는 열역학분석, 효율, 엑서지 분석, 열적 환원 및 물분해 실험을 진행하였다.

2. CeO₂ 그리고 Fe₃O₄ 중고온 분해 및 물분해 연구

2단계 금속산화물 열화학사이클 중 주목받는 산화환원쌍으로 Fe₃O₄/FeO, CeO₂/Ce₂O₃에 대한 환원 및 물분해 특성에 대하여 연구하였다. 두 열화학사이클의 최고환원온도는 2000℃ 이상이나 이러한 경우 Fe₃O₄의 경우 FeO로 상변화하면서 액화 및 기화현상이 발생하여 환원 결과물을 분쇄해야하는 난점이 있고 CeO₂의 경우 Ce₂O₃로 변화하면서 기화하여 이를 포집하고 급냉시켜야 한다. 본 연구에서는 기화현상이 발생하지 않는 조건인 1600℃ 이하에서 두 산화환원쌍에 대한 환원 및 물분해 특성을 연구하였다.

먼저 두 물질의 상압에서 1600℃에서 1 kmol의 Fe₃O₄ 혹은 CeO₂를 100 kmol의 질소와 공존시 평형 조성으로부터 Fe₃O₄ → FeO, CeO₂ → Ce₂O₃를 100% 분해율로 보았을 때 분해율을 계산하였다. 결과 Fe₃O₄는 59.2%, CeO₂는 25.8%로 나타나 Fe₃O₄가 환원특성에서는 유리할 것으로 판단되었다.

Table 3.7.2 The degree of reduction calculated at 1600 °C, 1bar and N₂ atmosphere.

Reactant	The degree of conversion (%)
Fe ₃ O ₄	59.2
CeO ₂	25.8

두 물질 모두 첫 번째 환원단계에서 1000℃이하에서 다량의 산소가 발생하는데 이는 표면 산소로 두 번째 사이클 이후에는 나타나지 않는다.

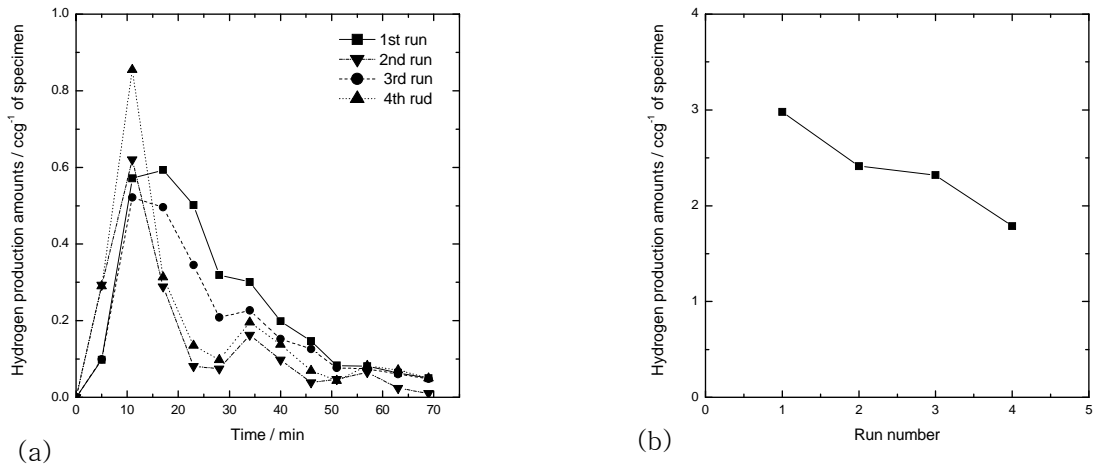


Fig. 3.7.1 (a) Hydrogen production rates and (b) hydrogen production amounts of Fe₃O₄, which was reduce at 1600℃, at each run during water decomposition at 1000 °C.

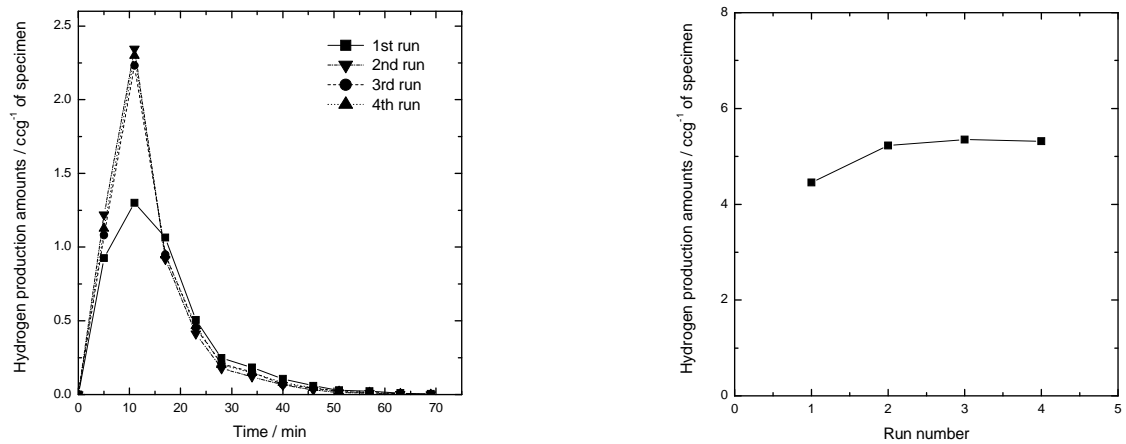


Fig. 3.7.2 (a) Hydrogen production rates and (b) hydrogen production amounts of CeO₂, which was reduce at 1600℃, at each run during water decomposition at 1000 °C.

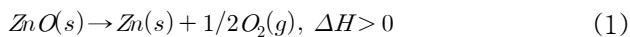
Fig.3.7.1과 Fig.3.7.2에서 볼 수 있듯이 Fe₃O₄의 경우 약 1시간 가량 물분해가 지속적으로 발생하나 CeO₂의 경우 30분이내에 물분해가 종료하며 Fe₃O₄의 경우 부분적인 액화 및 소결현상으로 수소발생량이 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만 CeO₂의 경우 소결현상이 적으며 수소발생량도 안정적으로 5 cc/g을 보였다.

열역학적으로 Fe₃O₄는 CeO₂에 비하여 환원특성의 측면에서 우수하게 나타났으며 실제 본 연구의 TGA실험 실시 결과 1400°C에서 Fe₃O₄의 경우 CeO₂에 비해 환원량이 크나 실제 물분해 수소생산량이 적은 것으로 나타났으며 소결현상과 표면 산화막 형성에 의한 물질전달의 어려움으로 판단되며 이는 물분해 kinetics에서도 나타났다. 따라서 철산화물의 경우 환원 후 비표면적이 넓거나 열적으로 안정한 지지체를 사용하거나 열적으로 안정한 금속을 치환함으로써 수소발생량을 늘릴 수 있을 것으로 판단되며 중고온의 온도에서 이러한 물성 개선시 CeO₂에 비해 우수한 결과가 예측된다.

3. 열 중량 분석기에서 zinc 입자 크기와 반응 온도에 따른 물 분해 특성 연구

가. 서 론

2단계 금속산화물을 이용한 열화학 사이클들 중 태양에너지를 열원으로 이용한 ZnO/Zn redox system의 물 분해 사이클이 Bilgen에 의해 처음 제안되었고⁹⁸⁾, 현재 Switzerland의 PSI (paul scherrer institute) 에서 가장 활발히 연구되고 있다. ZnO/Zn 열화학 사이클은 공정 중 열 회수를 통해 이론적으로 82%의 효율을 가지고, 열 회수 없이 29%의 효율을 가지게 된다는 연구결과가 발표된바 있어 주목받고 있다⁹⁹⁾. 이 사이클의 반응식은 다음과 같다.



(1)의 과정은 흡열반응이고 전체 공정 중 가장 높은 온도를 필요로 한다 (2340 K에서 $\Delta G=0$)³⁾. 따라오는 (2)의 과정은 발열반응이고 수소를 생산하는 단계이다.

ZnO/Zn 사이클중 물 분해 반응은 수증기와 고체 입자가 반응하는 기-고 반응이다. Zinc입자의 표면에서 수증기가 반응하면서 반응 생성물인 ZnO 층을 생성하고, 수소기체는 이 ZnO 층을 통해 확산되어 빠져나간다. 이 후의 반응은 생성된 ZnO 층으로 수증기가 확산 되고, ZnO층 아래쪽의 미 반응 Zinc와 수증기가 반응을 하면서 ZnO층은 점점 미 반응핵 중심으로 향한다. 이 때 ZnO층은 반응의 진행을 막는 요소가 되고, 이 구간에서 수증기의 확산 속도가 반응속도에 영향을 미치게 된다. 또한 Zinc입자의 물 분해 반응은 발열반응으로 전체적으로 극심한 온도 구배를 가져올 수 있다¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾. 따라서 Zinc 입자의 반경이 작을수록 ZnO층의 두께는 작아지고 결과적으로 반응으로 인한 Zinc에서 ZnO로의 전환율이 더 빨라질 것으로 예상된다. 그리고 입자의 크기가 작을수록 비교적 큰 입자보다 반응 면적이 넓어지므로, 그만큼 반응성이 좋을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구를 통해 Zinc의 물 분해 반응 ((2)의 과정) 에서, Zinc 입자의 크기에 따른 전환율과 morphology의 변화 그리고 반응 온도의 영향을 관찰하여 적절 반응 온도와 입자의 크기를 알아내고자 하였다.

나. 실험

(1) Zinc 시약

본 실험에서 사용한 시약은 입자의 크기 별로 Aldrich 사의 Zinc metal을 사용하였다. 사용된 Zinc 시약은 다음과 (Table 3.7.3) 같으며, 이 후 설명의 편의를 위해 각 시약마다 sample name을 부여하였다.

(2) 실험 장치 및 방법

Fig. 3.7.3은 TGA (Thermo gravimetric analyzer, SETARAM : TGA 92) 실험을 위한 장치이다. 실험 전, 각각의 Zinc 시료를 약 40 mg씩 TGA에 적재하고, TGA 실험의 비활성 분위기를 유지하기 위하여 Ar 가스로 TGA 내부를 약 24시간 동안 Purging 하였다.

각 시료마다 350, 400°C의 등온실험을 하였고, 20°C/min의 승온 속도로 반응 온도에 도달 하게 하였다. 승온 중에는 Ar 가스를 사용하였고, 반응 온도에 도달하면 Ar 가스와 60°C로 포화된 수증기가 섞인 기체를 20 cc/min으로 TGA에 공급하여 4시간 동안 물 분해 반응 실험을 수행 하였다.

TGA 안에서 시료의 무게가 증가한 것은 물 분해 반응 중 Zinc가 산소와 화학 결합을 하여 일어난 결과로 볼 수 있다. 따라서 다음과 같은 식 (3)을 이용해 Zinc에서 ZnO로의 전환율을 계산 할 수 있다.

$$Conversion(\%) = \left(1 - \frac{N_{Zn,f}}{N_{Zn,i}}\right) \times 100 \quad (3)$$

$N_{Zn,i}$: 반응 전 Zinc의 양(mol)

$N_{Zn,f}$: 반응 후 Zinc의 양(mol)

위의 방법으로 TGA 로부터 얻어지는 실시간 무게 증감 자료 (TG data) 를 시간과 전환율에 대한 그래프로 나타내어 입자 크기에 따른 각각의 Zinc시료를 반응 온도에 따라 비교할 수 있었다.

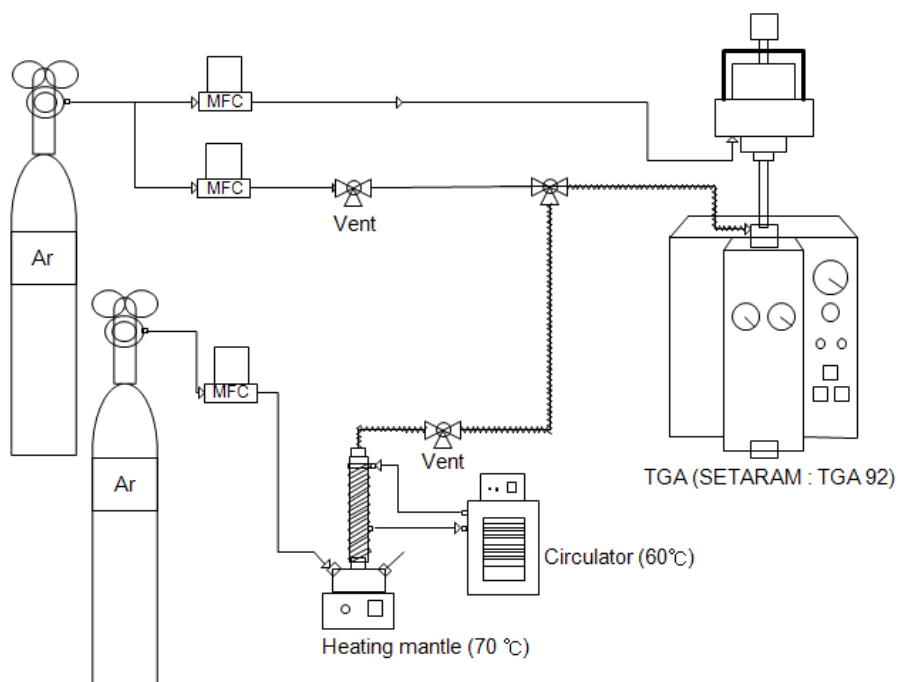


Fig. 3.7.3 A schematic diagram of experimental apparatus.

Table 3.7.3 Commercial Zinc reagents for the experiments

Zinc reagent	Sample name
ZINC NANOSIZE ACTIVATED POWDER (Aldrich Cat# 578002)	nano sample
ZINC, DUST, <10 MICRON, (Aldrich Cat# 209988)	10μm sample
ZINC, POWDER, -100 MESH, 99.998% (Aldrich Cat# 324930)	150μm sample
ZINC, GRANULES, -30+100 MESH, 99.8+% (Aldrich Cat# 243477)	150-600μm sample

(3) PSA, SEM, XRD Analysis

실험 전, 사용된 시료들의 입자 평균 사이즈를 알기 위해서 PSA (particle size analyzer, Fritsch : D-55743Idar-Oberstein) 분석을 하였고 d_{50} 값을 입자 평균 사이즈로 선택하였다.

그리고 실험 전·후, Zinc 입자의 형태를 알아보기 위해 반응물과 생성물에 대해 SEM (scanning electron microscope, HITACHI : S-4700) 분석을 하였다.

마지막으로 실험 후 생성된 입자에 대해 XRD (x-ray diffraction, Bruker : D8 advance) 분석을 하여, 물 분해 반응 동안 생성된 물질을 확인하였다.

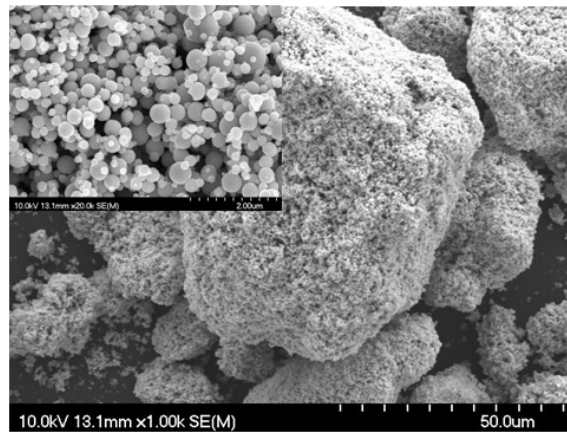


Fig. 3.7.4 SEM images of nano sample

다. 결과 및 고찰

PSA 분석에서 10, 150 μm sample은 각각 8.25, 52.387 μm 로 측정되었다. 그러나 nano sample은 입자들 사이의 물리적 응집 효과로 인해 응집된 상태의 크기 (0.717 μm , Fig. 3.7.4) 가 측정되어 분석의 정확성이 떨어졌고, 150~600 μm sample은 입자 하나하나의 크기가 너무 크고 무거워 분석되지 않았다.

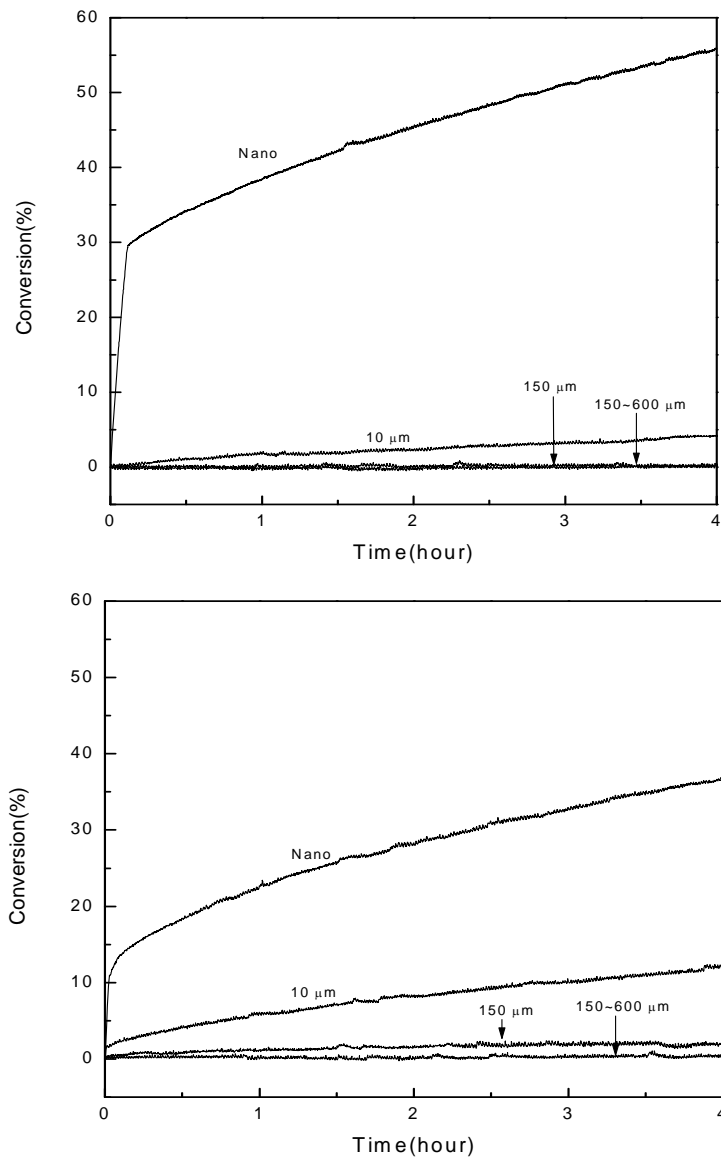


Fig. 3.7.5 Hydrolysis of zinc samples with various particle sizes in the TGA at 350°C and 400°C temperature (above : 350°C, below : 400°C)

Fig. 3.7.5은 (3)의 식을 이용하여 Zinc에서 ZnO로 전환되는 전환율을 계산 하고, 이를 시간에 대한 그래프로 나타낸 것이다. 실험 결과, 350, 400°C 두 가지 TGA 실험에서 nano sample의 전환율이 가장 높았고 다음으로 10 μm sample의 순이었으며 150, 150~600 μm sample의 전환율은 거의 0 %에 가까웠다. 이는 입자의 크기가 작을수록 전환율이 높다는 이전의 연구 결과와 일치하였다¹⁵⁾.

그러나 본 TGA실험에서 4시간의 물 분해 반응 동안 Zinc가 ZnO로 완전히 전환되지 않았던 것과 달리, Hans H. Funke 등에 의하면 비 등온 조건의 TGA 실험에서 이론적으로 약 650 K의 온도조건과 충분한 물 공급이면 수 분 안에 Zinc에서 ZnO로 완전 전환

된다고 하였다. 이는 반응의 진행을 저해하는 ZnO층 생성, Zinc 입자 사이의 온도 구배 등의 반응 메커니즘을 고려하지 않은 이론적 결과이기 때문이다.

한 종류의 sample에 대해 서로 다른 온도 조건의 실험 결과를 비교해 보았다. 이에 nano, 10 μ m sample의 전환율은 상반된 결과를 나타내었다: 10 μ m sample은 낮은 온도 (350 $^{\circ}$ C) 조건에서의 전환율이 4.11 %, 높은 온도 (400 $^{\circ}$ C) 조건에서의 전환율이 12.30 % 이었던 반면, nano sample은 높은 온도 (400 $^{\circ}$ C) 조건에서의 전환율이 36.49 %, 낮은 온도 (350 $^{\circ}$ C) 조건에서의 전환율이 55.81 % 이었다. 이렇게 입자 크기에 따른 온도 대비 전환율이 다르게 나타나는 현상은 SEM 분석을 통한 표면 morphology로부터 확연히 알 수 있었다.

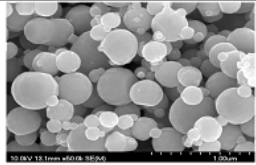
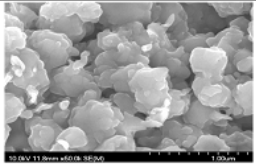
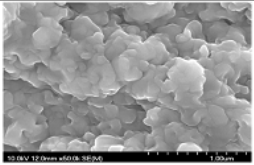
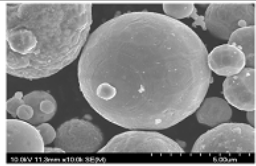
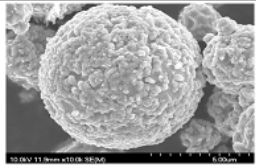
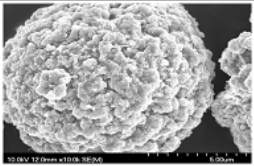
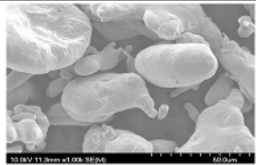
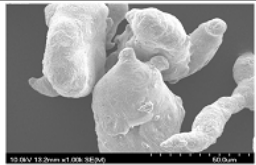
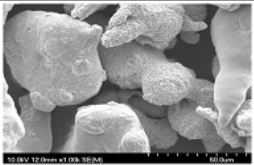

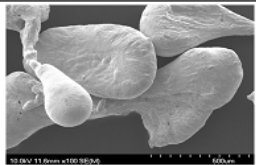
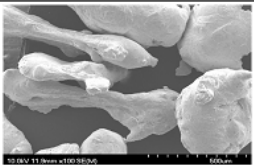
Sample	As received	After reaction at 350 $^{\circ}$ C TGA	After reaction at 400 $^{\circ}$ C TGA
Nano			
10 μ m			
150 μ m			
150~600 μ m			

Fig. 3.7.6 SEM images of the surface of the Zinc samples as received and after TGA experiment.

Fig. 3.7.6는 실험 전, 350 $^{\circ}$ C와 400 $^{\circ}$ C 조건에서의 실험 후 생성물에 대한 SEM 사진을 정리해 놓은 것이다. 그리고 Table 3.7.4는 TGA 실험 결과의 최종 전환율을 나타낸 표이다.

Table 3.7.4 The conversions of the samples from Zinc to ZnO in TGA experiment.

	Conversion(350 °C)	Conversion(400 °C)
Nano sample	55.81%	36.49%
10µm sample	4.11%	12.30%
150µm sample	0.1%	1.82%
150~600µm sample	0.1%	0.37%

SEM 사진을 통하여 nano sample은 반응 후 입자의 모양이 바뀔 뿐만 아니라, 입자끼리 소결되어 뭉쳐지는 것이 보여 졌다. 이것은 SEM사진을 통해서 ZnO층은 확인 할 수 없었지만, 앞선 TGA 결과들을 통해 물 분해 반응 중 ZnO가 생성되는 동시에 입자들끼리 소결되는 것으로 사료된다. 특히 400°C 조건에서 그 현상을 잘 보여주었는데, 반응 중 이러한 현상으로 인해 입자의 반응면적이 좁아지고 표면의 ZnO 층을 생성하여 반응성을 떨어트리게 된다. nano sample의 TGA 실험 결과에서 400°C조건의 전환율이 350°C 조건보다 낮았던 것은 이러한 이유 때문이다.

또한 반응 초기의 급격한 전환율 곡선을 (Fig. 3.7.5) 비교해 보면, nano sample의 경우 반응 초기의 급격한 기울기가 관찰되었고 이 결과로부터 400 °C 조건의 실험보다 350°C 조건의 실험이 초기에 더 많은 반응이 진행했다는 것을 알 수 있다. 즉, 400°C 조건의 실험은 반응 초기에 격렬한 물 분해 반응으로 아주 빠르게 ZnO 층을 생성하고, 이 층으로 인해 전체 반응성이 떨어지고 결과적으로 낮은 전환율을 보여 주는 것으로 사료될 수 있다. 이는 Zinc의 물 분해 반응이 300°C부터 반응이 천천히 시작되고 400°C부터 반응이 격렬히 진행된다는 이전의 연구결과와 일치 한다¹⁰²⁾.

반면, 10 µm sample은 온도가 높아질수록 표면의 상태가 점점 거칠어졌으나 nano sample처럼 입자가 소결되어 서로 뭉쳐지는 현상은 나타나지 않았다. 결과적으로 두 조건에서 (350, 400°C) 동일한 반응면적을 갖게 하였고, 온도상승으로 인한 반응성 증가효과로 400°C 조건의 TGA 실험 결과에서 더 높은 전환율을 보여주었다.

마지막으로 실험 후, 생성물에 대해 XRD 분석을 하였다 (Fig. 3.7.7). 350°C의 조건에서 물 분해 시, nano, 10 µm sample에서 그리고 400°C 의 조건은 nano, 10, 150 µm sample에서 ZnO와 Zinc의 XRD 패턴이 확인되었다. 이를 통해 Zinc가 입자 크기에 제한된 물 분해 반응을 진행 하면서 ZnO로 전환되었다는 것을 알 수 있었다. 그리고 이러한 ZnO의 생성은 앞서 말했듯이 반응의 진행을 저해하는 요소가 된다.

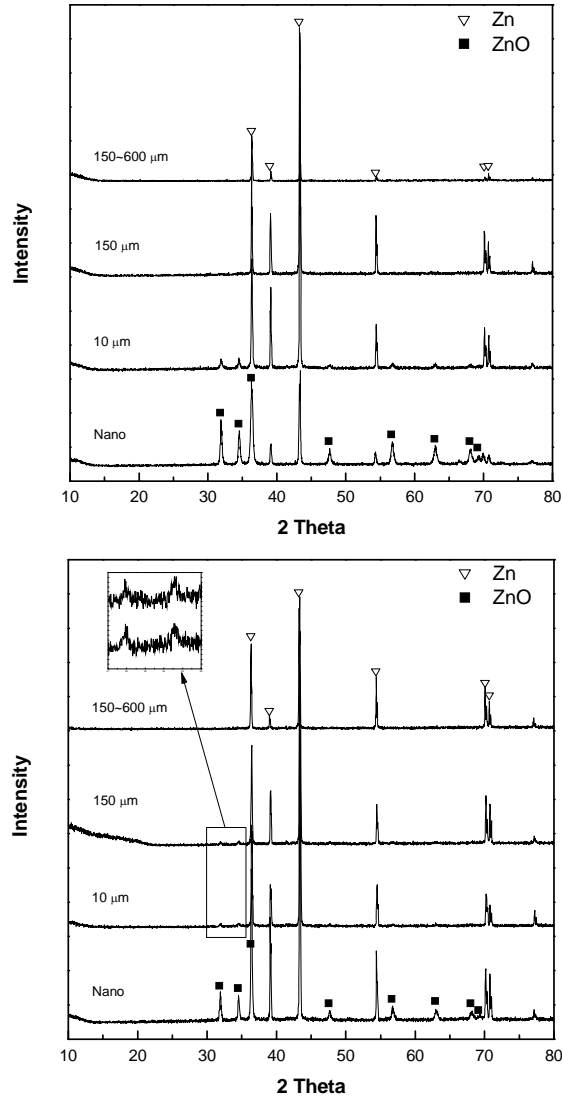


Fig. 3.7.7 XRD results after the hydrolysis of zinc samples
(above : 350 °C, below : 400 °C)

라. 소 결

본 연구를 통하여 Zinc가 물 분해 반응 중 부분적으로 ZnO로 전환된다는 것을 XRD 결과를 통하여 알 수 있었고, 그 전환율은 입자 크기와 온도 따라 달라진다는 것을 TGA와 SEM분석을 통해 알 수 있었다. 이를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 입자의 크기가 작을수록 반응의 속도를 저해하는 ZnO (Ash layer) 층의 두께가 얇아지고 결과적으로 같은 시간 내에서 전환율이 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 nano sample은 다른 sample들 보다 비교적 넓은 비표면적을 갖기 때문에 TGA 실험에서 가장 높은 전환율을 보여주었다.

2) nano sample에서 입자 표면의 심한 변형과 입자사이의 소결현상으로 인해 오히려 온도가 증가 할 수록 반응성을 떨어트리는 결과를 나타낸 반면 반응으로 인한 표면 변형만을 보인 10 μm sample은 온도가 높을수록 전환율이 높아지는 결과를 보여 주었다.

4. KIER 4 thermochemical cycle

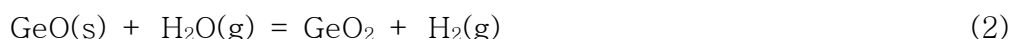
가. 서론

기존의 2단계 태양 열화학사이클로 유망하며 많은 연구가 있어 왔던 ZnO/Zn, Fe₃O₄/FeO, CeO₂/Ce₂O₃ 열화학사이클의 경우 그 작동 온도가 2000℃로 높아 태양반응기의 재질, 가격, 수명 면에서 제한이 따랐다. 반응 온도를 낮추기 위해 Mn₃O₄/MnO, Co₃O₄/CoO 그리고 Nb₂O₅/NbO₂ redox pair를 이용한 열화학사이클이 고려되었으나 이들의 물분해 능력이 철산화물에 비해 떨어지는 문제가 있었다. 또한 이러한 노력의 일환으로 철산화물의 일부를 치환하여 보다 낮은 온도에서 환원이 가능하게 하는 열화학사이클이 개발되었으나 비양론적인 반응으로 인하여 매 사이클당 수소발생량이 적은 단점이 있다. 최근 CdO/Cd 사이클 및 SnO₂/SnO에 대한 연구가 있었다. CdO의 경우 낮은 온도인 약 1400℃에서 환원가능하나 Cd의 녹는점이 낮아 물분해에서 수소발생량이 매우 미미한 결과를 보고하고 있으며 SnO₂/SnO의 경우 상압에서 환원은 1600℃이상에서 원활하게 일어날 것으로 예측된다.

본 연구를 통하여 앞의 주기율표상의 금속산화물에 대한 검토 결과 그 후보로 확인된 Ge 산화물에 대하여 열화학사이클을 구성하고 이를 열역학적, 실험적으로 구현하고자 하였다.

나. 열역학적 고찰

제안된 열화학 사이클은 다음의 이 단계로 구성된다.



이 사이클을 이용한 태양 열화학사이클의 구성과 이에 따르는 개략적인 시스템을 Fig. 3.7.8에서 설명하였다. 케르마늄 열화학사이클 시스템의 열역학적 분석은 열적 환원과 물분해 반응을 위해 수행되었다. 반응에 의한 Gibbs 자유 에너지 변화와 산화물의 평형 조성은 HSC Chemistry 5.1 소프트웨어를 사용하여 주어진 조건하에 계산되었다.

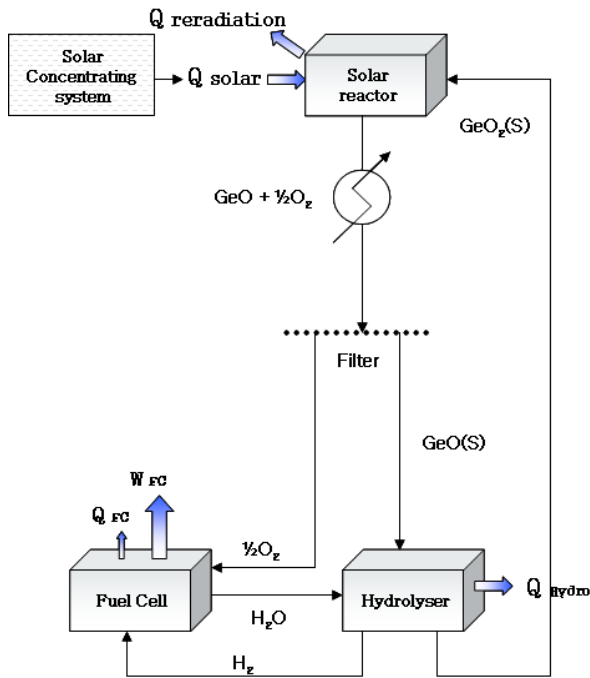
Table 3.7.5은 GeO₂, SnO₂, Fe₃O₄, CeO₂ 그리고 ZnO 환원에 대한 반응의 Gibbs 자유 에너지 변화를 보여준다. GeO₂ 환원의 ΔG_{rxn}은 1785℃에서 0이며 이때, SnO₂ 환원의

ΔG_{rxn} 보다 270°C 낮다. 만약 태양열의 화학 반응기가 태양광 집광 시스템으로 사용된다면, 태양광 반응기의 cavity와 conduction loss로부터 재 반사 손실을 줄이기 위하여 낮은 환원 온도가 유리해질 것이다. 열 손실의 감소는 사이클의 열적 효율을 증가시킬 것이다. 게다가 GeO의 물 분해를 위한 반응의 Gibbs 자유 에너지는 1000°C 이하에서 음수이다. 이것은 물 분해 반응이 1000°C 이하에서 자발적으로 발생한다는 것을 나타낸다.

Table 3.7.5 Reaction Gibbs free energy changes of GeO₂, SnO₂, ZnO, Fe₃O₄, CeO₂ and CdO decomposition.

Reaction	$\Delta G_{rxn}=0$, Temperature (°C)
GeO ₂ = GeO(g) + 1/2O ₂ (g)	1785
ZnO = Zn(g) + 1/2O ₂ (g)	2070
SnO ₂ = SnO(g) + 1/2O ₂ (g)	2055
CdO = Cd(g) + 1/2O ₂ (g)	1551
Fe ₃ O ₄ = 3FeO + 1/2O ₂	2830
2CeO ₂ = Ce ₂ O ₃ + 1/2O ₂	2436

공정 효율과 제안된 열화학 사이클의 exergy는 Steinfeild¹⁰³⁾와 Abanades 등¹⁰⁴⁾에 의해 보고된 방법을 사용하여 산정되었다. 이 방법은 제안된 물 분해 사이클의 이상적인 최대 exergy 효율의 확립을 위한 second-law 분석을 제공한다. Fig. 3.7.8은 공정 효율과 exergy를 산정하기 위해 사용된 개념적인 공정 흐름도를 보여준다. 공정은 1500°C에서 GeO₂의 흡열 반응인 열적 환원, 수증기에 의한 GeO의 물 분해 그리고 생산된 수소 가스를 사용한 이상적인 연료 전지에 의한 전기 발생으로 구성된다. 태양광 화학 반응기와 태양광 집광 시스템은 GeO₂의 열적 환원을 위해 요구되는 온도를 얻기 위하여 적합하다. 계산을 위해 태양광 리시버는 5000의 집광비 C와 1000 W/m²의 직각입사에너지량, I 로 흑체를 완벽하게 고립시키는 것으로 가정되었다.



$$\Delta H_{\text{GeO}_2, 25^\circ\text{C} \rightarrow \text{GeO} + 1/2\text{O}_2, 1500^\circ\text{C}} = 609 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{\text{Hydro}} = \Delta H_{\text{GeO} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{GeO}_2 + \text{H}_2} = -48 \text{ kJ/mol at } 25^\circ\text{C}$$

$$W_{\text{F.C.}} = -\Delta G_{\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = 237 \text{ kJ/mol at } 25^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = -286 \text{ kJ/mol at } 25^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{F.C.}} = (\Delta H - \Delta G) = -49 \text{ kJ/mol at } 25^\circ\text{C}$$

$$\eta_{\text{absorption}} = 1 - \sigma \cdot T^4 / (I \cdot C) = 0.89 \text{ (C=5000, at } 1500^\circ\text{C)}$$

$$Q_{\text{solar}} = 684 \text{ kJ/mol}$$

Process efficiency

$$\eta_{\text{exergy}} = W_{\text{FC}} / Q_{\text{solar}} \times 100 = 34.6\%$$

$$\eta_{\text{energy}} = -\Delta H_{\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}} / Q_{\text{solar}} \times 100 = 41.74\%$$

Cycle efficiency

$$\eta_{\text{energy}} = -\Delta H_{\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}} / \Delta H_{\text{GeO}_2, 25^\circ\text{C} \rightarrow \text{GeO(g)} + 1/2\text{O}_2(g), 1500^\circ\text{C}} \times 100 = 46.9\%$$

Fig. 3.7.8 Schematic diagram of the KIER 4 thermochemical cycle.

GeO₂에서 GeO(g)로의 환원은 1500°C에서 609.5 kJ/mol의 엔탈피 변화로 흡열 반응이다. 이상적인 태양광 반응기의 흡수 효율($\eta_{\text{absorption}}$)은 약 89%이다. 반응을 이끌기 위해 필요한 태양열(Q_{solar})은 687.8 kJ/mol이다. 가스 상태의 GeO 생성물의 응축과 산소 가스 분리는 급냉 또는 냉각 공정을 거치는 동안 진행된다. 수소는 GeO의 수증기 분해에 의해 생산되고 생산된 수소 가스는 약 25°C에서 전기를 발생하기 위하여 이상적인 연료 전지로 공급된다.

이상적인 연료 전지에 의해 생성된 전기(W_{FC})는 반응의 Gibbs 자유 에너지 변화에 대응한다. 즉 25°C에서 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, $-\Delta G_{\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}} = 237.41 \text{ kJ/mol}$ 이다. 전체 반응은 물 분해에 대응한다: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ ($\Delta H^\circ = 285.83 \text{ kJ/mol}$). 이것은 물 분해 반응에서 생성된 GeO₂가 태양광 반응기로 순환하기 때문이다. 공급은 오직 물이고 생성물은 수소와 산소이다. 또한 수소와 산소 생성물은 전기를 생산하기 위하여 사용되고 다시 물을 생성한다.

결과로 전체 공정의 exergy 효율($\eta_{\text{exergy}} = W_{\text{FC}} / Q_{\text{solar}} \times 100$)은 약 34.6%이다.

GeO₂의 분해는 다른 반응 조건하에 분석되었다. GeO₂의 완전한 분해는 비활성 가스 없이 1 bar, 1793°C에서 발생하는 것으로 예상되었다. GeO₂ 분해 분율은 Fig. 3.7.9에 나타난 것과 같이 시스템 내의 비활성 가스의 농도 증가에 따라 증가한다. 평형조성계산에서 15 kmol의 N₂와 1500°C에서 완전한 GeO₂(1 kmol) 분해가 일어날 것이라 예상된다. N₂/GeO₂=5의 경우, GeO₂의 40%만이 분해될 것으로 기대된다. 그러므로, 온도와 불활성 가스 공급의 증가가 GeO₂의 분해율을 증가시키기 위해서 요구된다.

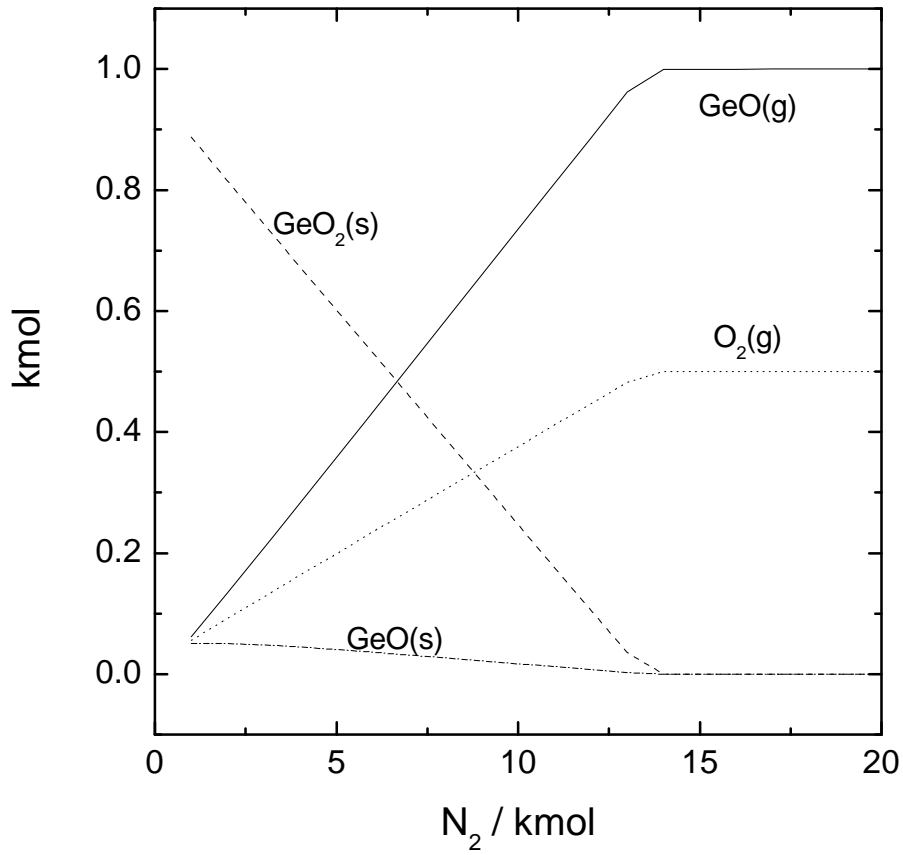


Fig. 3.7.9 Equilibrium composition of 1 kmol GeO_2 at 1 bar, 1500 °C as a function of the amount of N_2 .

Fig. 3.7.10은 GeO_2 에 대한 N_2 의 비를 5로 설정했을 때 1500°C에서 GeO_2 분해에 대한 전체 압력의 영향을 보여준다. 1 bar에서, 40%의 GeO_2 가 분해될 것으로 예상되었다. 그러나, GeO_2 분해는 전체 압력이 0.41 bar로 감소했을 때 완료될 것으로 예상되었다.

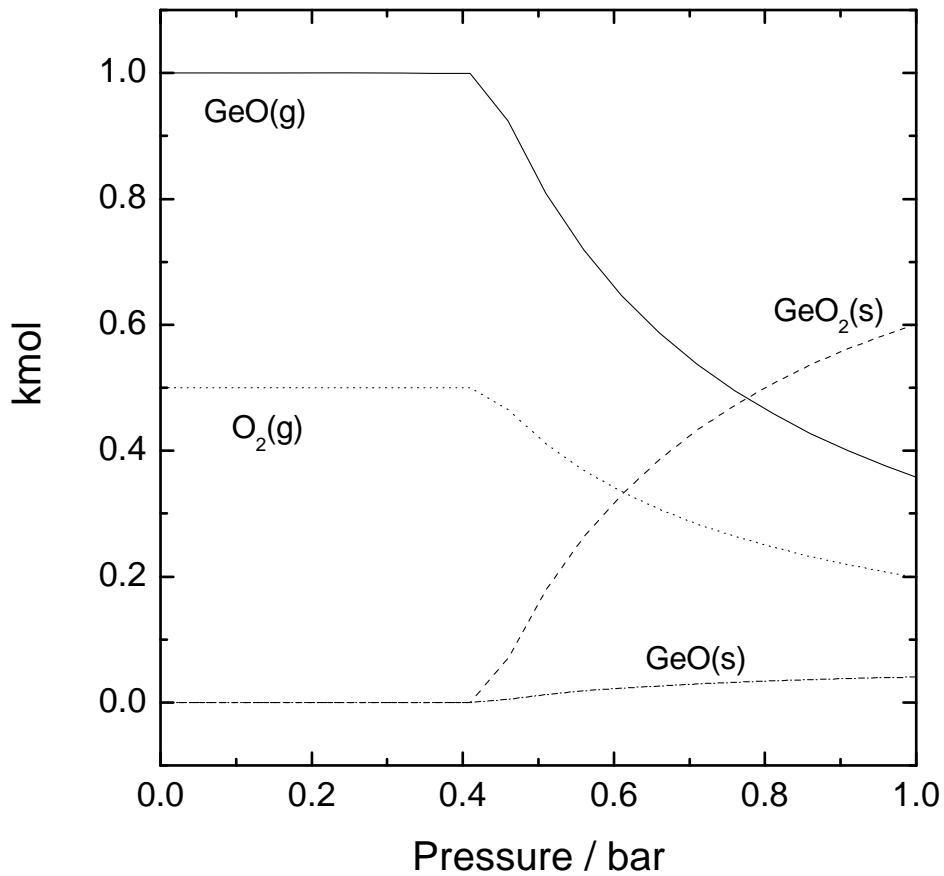


Fig. 3.7.10 The influence of total pressure on GeO_2 decomposition at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ when the N_2 to GeO_2 ratio was set to 5.

Fig. 3.7.11는 1 bar에서 GeO_2 1 kmol의 물 분해를 위한 평형 조성을 보여준다. 그림에서 보여진 바와 같이 수소 수율은 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 80%가 되는 것으로 예상된다. 물 분해 반응의 예상된 고체 생성물은 게르마늄 금속과 GeO_2 이다. 이것은 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 GeO_2 의 불안정성에 기인한 것이다. Ge 형성은 이 논문에서 나중에 더 자세하게 토론될 것이다. 수소 수율은 미반응 고체 생성물의 다단계 물 분해 반응에 의해 증가될 수 있다.

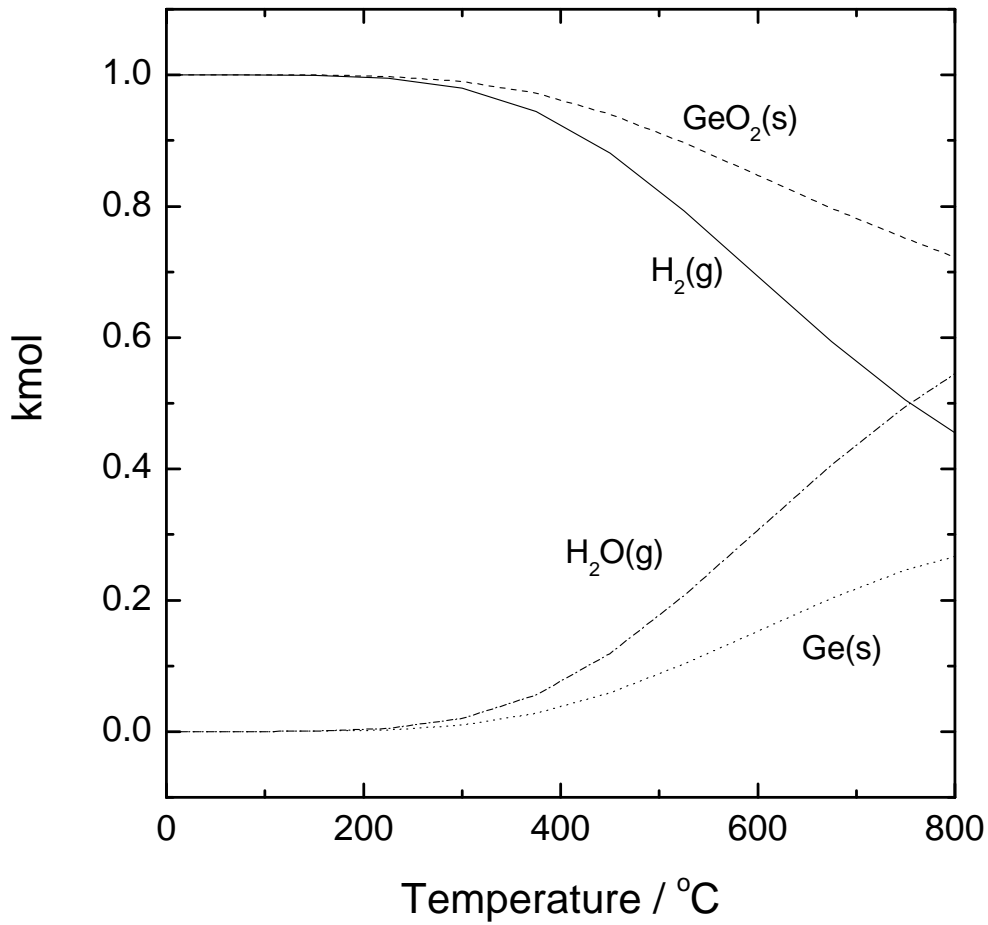


Fig. 3.7.11 Equilibrium composition for the hydrolysis of 1 kmol GeO at 1 bar (1 kmol H₂O) as a function of temperature.

다. 실험 방법

(1) GeO₂의 열분해

GeO₂의 열분해는 TGA-MASS(SETARAM Setsys evolution, PFEIFFER Omnistar GSD301)에서 시험되었다. 42.8 mg의 GeO₂(99.998 wt%, Aldrich)를 Pt 도가니에 담았다. TGA 로의 온도는 3°C/min의 승온속도로 1480°C까지 증가하여 2 시간 동안 유지하였다. TGA 장치로 분석하는 동안 Ar 가스(99.999%, 200 ml/min)를 공급했다.

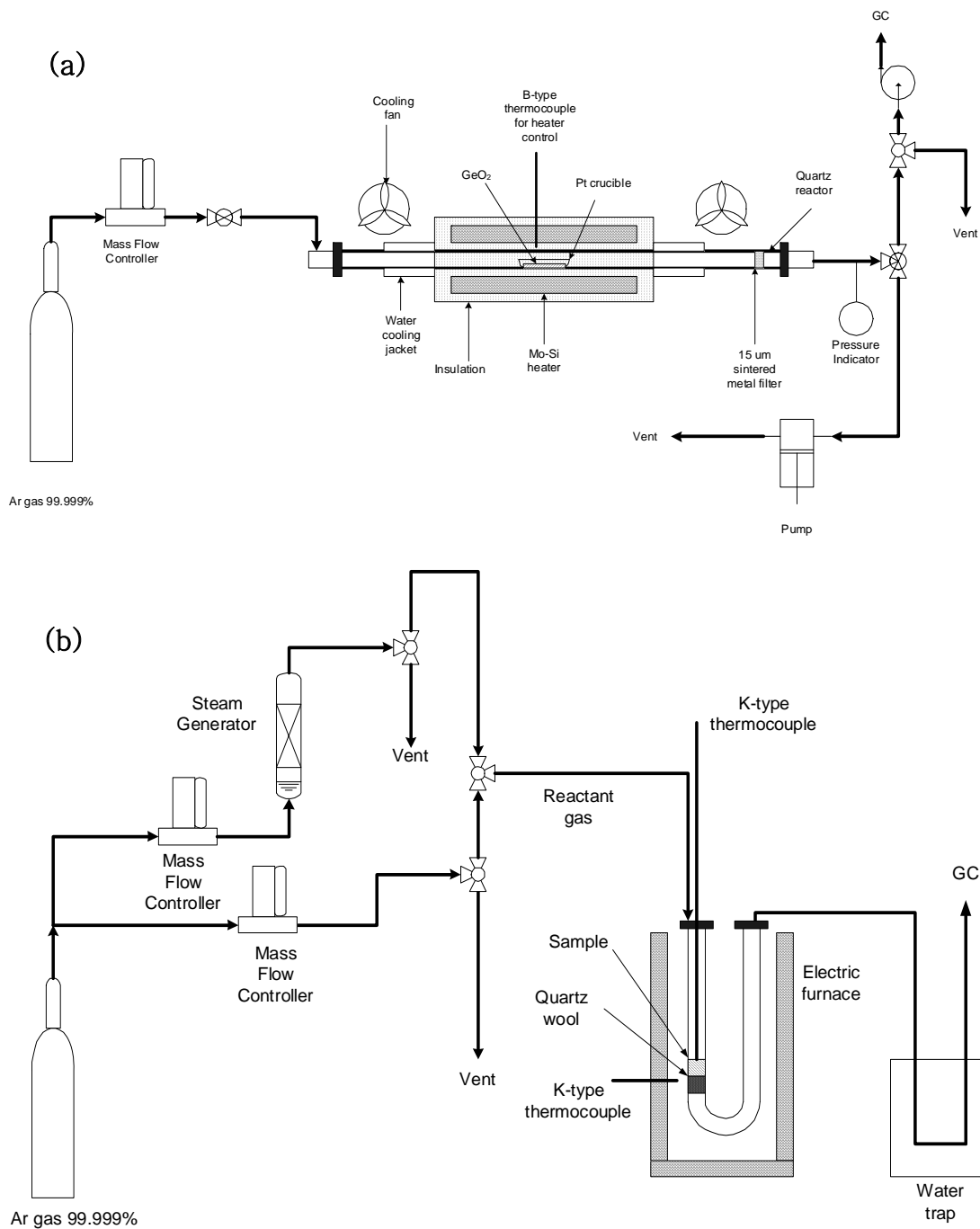


Fig. 3.7.12 (a) Experiment schematic diagram of the thermal decomposition of GeO_2 and (b) hydrolysis reaction for the condensed-filtered particles from GeO_2 decomposition.

열분해와 분해되고 응축된 GeO_2 입자의 시료채취는 Mo-Si heating element가 설치된 반응기 안에서 수행되었다. Fig. 3.7.12(a)는 열분해 실험의 개략적인 모식도를 나타낸다. Ar(99.999 vol%)는 운반기체로 사용되었으며 질량유량조절기를 사용하여 200 ml/min의

유속으로 조절되었다. 직경과 길이가 각각 20 mm와 700 mm인 석영관이 반응기로 사용되었다. 시료(0.48 g)는 로의 가운데에 조심스럽게 위치한 Pt 도가니(10 mm×10 mm×20 mm)에 의해 반응기 안에 놓였다. 온도는 로의 가운데에 위치한 Pt-Rh (40%)/Pt-Rh (6%) 열전대를 사용하여 조절되었다.

유출 가스의 급냉을 위하여 내부에 냉각수가 흐르는 황동관이 가열 부위의 출구에 설치되었다. 소결된 금속 분말 여과기(15- μm pore size)는 급냉후에 생성된 응축된 입자를 잡기 위하여 반응기의 출구 근처에 설치되었다. 반응기 온도는 상온으로부터 1460°C까지 50분 동안 증가되었다. 열적 환원은 1460°C에서 200분간 유지되었다. 열적 환원동안, 유출 가스는 채집되었고 산소 함유량은 가스 크로마토그래피(molecular sieve 5A-packed column, TCD, Agilent 6890)에 의해 분석되었다. 분말 X-선 회절(XRD) 패턴은 Rigaku Model DMAX 2500 diffractometer와 CuK_α 방사를 이용하여 응축되고 여과된 입자 생성물에 대하여 2°/min의 스캔 속도로 10에서 80°까지 수집되었다.

(2) 응축되고 여과된 고정층 입자 생성물의 물분해

응축되고 여과된 입자 생성물의 물분해는 대기압에서 고정층 반응기로 수행되었다(Fig. 3.7.12(b)). 응축되고-여과된 입자 생성물(0.095 g)은 직경이 6.0 mm이고 길이가 155 mm인 U자 형태의 석영관 반응기에 채워졌다. 반응기 온도는 20 ml/min의 유속으로 Ar 가스를 통과시키면서 20°C/min의 승온속도로 700°C까지 증가되었다. 반응기의 온도는 반응기의 외부에 위치한 K-type 열전도쌍을 사용하여 조절하였고 반응기 내부의 온도는 반응기 내부의 시료와 접촉한 K-type 열전도쌍에 의하여 감시되었다. 반응기의 온도가 150°C에 도달했을 때, 70°C에서 수증기로 포화된 Ar 가스는 20 ml/min의 유속으로 도입되고 물분해반응은 시작된다. 유출 가스 생성물은 미반응된 수증기를 제거하기 위하여 냉각되고 가스 크로마토그래피(carboxen 1004 packed column, TCD, Agilent 7890 GC)로 유입된다. 시료 채취 시간은 2 분이였다. 700°C에 도달한 뒤에 반응은 2 시간동안 유지되었다.

라. 결 과

(1) 열적 분해와 물분해의 결과

열역학적 분석은 1 atm의 불활성 가스의 흐름 조건하에 1500°C에서 GeO_2 에서 GeO 로 완전히 분해되는 것으로 예상되었다(Fig. 3.7.9). TGA-MASS 분석은 GeO_2 의 열적 분해가 약 1250°C에서 시작된다는 것을 가리킨다(Fig. 3.7.13). 질량은 감소되고 산소는 약 1250°C에서 방출되기 시작했다. 로의 온도가 1480°C로 유지되는 동안, 무게는 꾸준히 감소하고 산소의 방출 정도는 최대에 달했다. 더 이상 무게의 감소가 없을 때 산소 방출

을 멈추었다. 1 atm의 불활성 분위기에서 1480°C 일 때 초기에 담지된 GeO₂는 완전하게 분해되었다. 결과는 GeO₂는 GeO와 O₂로 1500°C 이하에서 분해될 수 있다는 것을 제시한다. 무게의 감소는 GeO₂의 증기화로 설명할 수 있다. 그러나 1027-1327°C의 온도 범위에 걸쳐 GeO₂(g) 분압은 GeO(g)의 분압보다 거의 두 배까지 작은 것으로 보고되었다¹⁰⁵⁾.

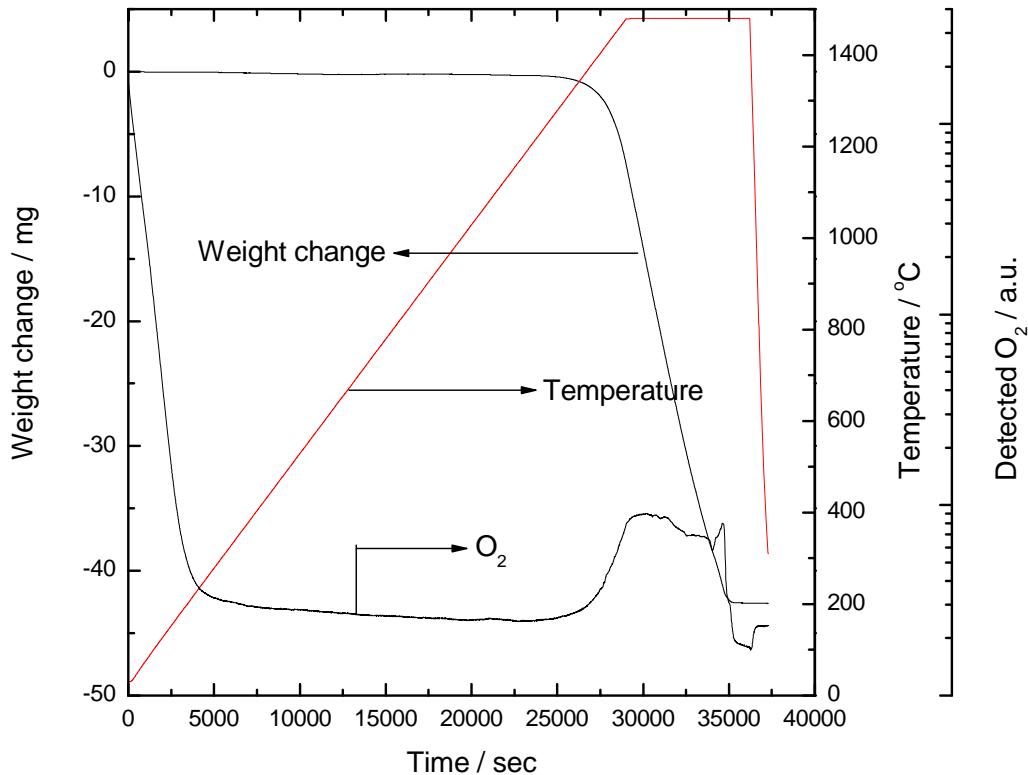


Fig. 3.7.13 Weight change in GeO₂ and oxygen gas evolution in a TGA-MASS experiment as a function of temperature.

GeO₂에서 GeO로의 분해는 Mo-Si 히터 장치가 있는 반응기에서 GeO₂의 열적 분해로부터 방출된 산소의 양을 측정하여 확인하였다(Fig. 3.7.12(a)). 이를 위해, 0.48 g의 GeO₂는 1460°C에서 200 분 동안 분해되었다. 열적 분해 단계 동안의 방출된 산소량은 39.1 ml였다. 완전한 GeO₂ 분해의 경우 방출된 산소의 이론적인 양은 0.48 g의 GeO₂에 대하여 51.4 ml이다. 급냉 전에 산소와 분해된 GeO의 재산화는 산소 발생량을 감소시킬 수 있는 가능성이 있다. 환원 후에 잿빛 짙은 갈색의 응축된 입자들이 여과기와 반응기 외부에 설치된 물-냉각자켓에서 관찰되었다. XRD 분석은 응축되고 여과된 입자를 확인하기 위하여 수행되었다(Fig. 3.7.14). 결과는 GeO₂와 Ge 상의 공존을 나타낸다. GeO 상은 검출되지 않았다. GeO₂에 대한 더 넓은 피크 폭이는 GeO₂ 상이 Ge 상보다 더 작은

입자를 갖는다는 것을 나타낸다. GeO는 급냉하는 동안 Ge와 GeO₂로 불균등화된다고 생각된다. 열역학적인 분석은 또한 GeO는 800°C 이하에서 불안정하다는 것을 보여준다 (Fig. 3.7.15). 1 kmol의 GeO는 800°C 이하에서 0.5 kmol Ge와 0.5 kmol GeO₂로 불균등화되는 것으로 예상되었다. Pauleau와 Remy¹⁰⁶⁾은 또한 그들의 반응속도 연구에서 GeO가 Ge와 GeO₂로 불균등화($1/2\text{Ge(s)} + 1/2\text{GeO}_2\text{(s)} = \text{GeO(s)}$) 되는 것을 보고하였다. Fig. 3.7.16는 응축되고 여과된 입자의 SEM 사진을 보여준다. 입자 scale은 1 마이크로 이하이다. 물분해 반응에서 물분해 반응 동안 화합하기 어려운 산화물 층의 형성은 분완전한 반응에 대한 주요 원인이다. 작은 입자 scale은 반응물과 생성 가스에 대한 짧은 경로길이를 의미한다. 나노 입자 scale은 반응속도와 전환율을 개선하는 것으로 생각된다¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾.

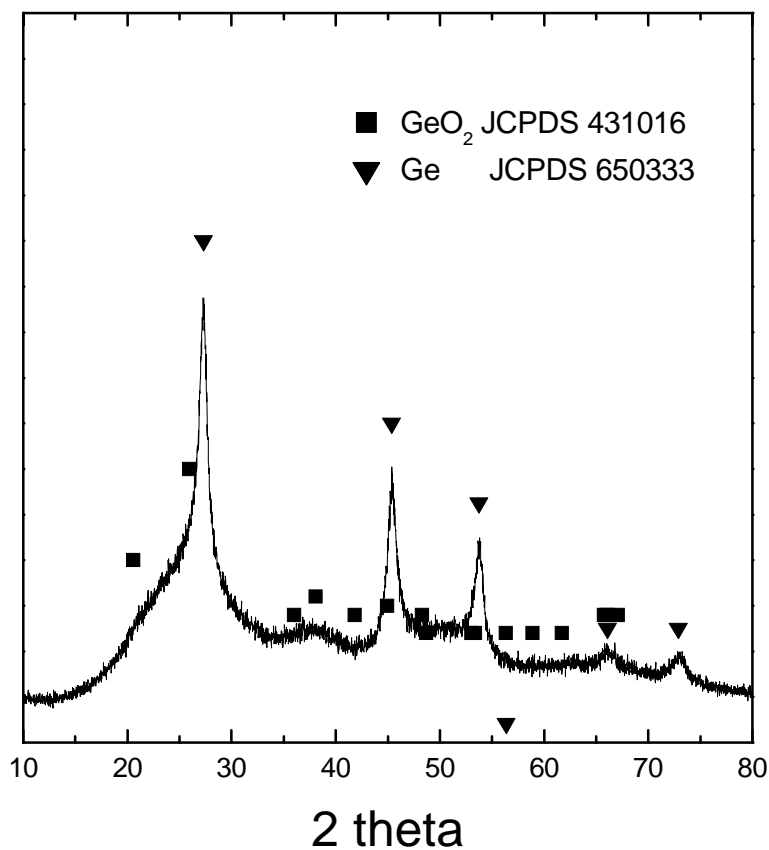


Fig. 3.7.14 XRD peak of the condensed-filtered particles from GeO₂ decomposition.

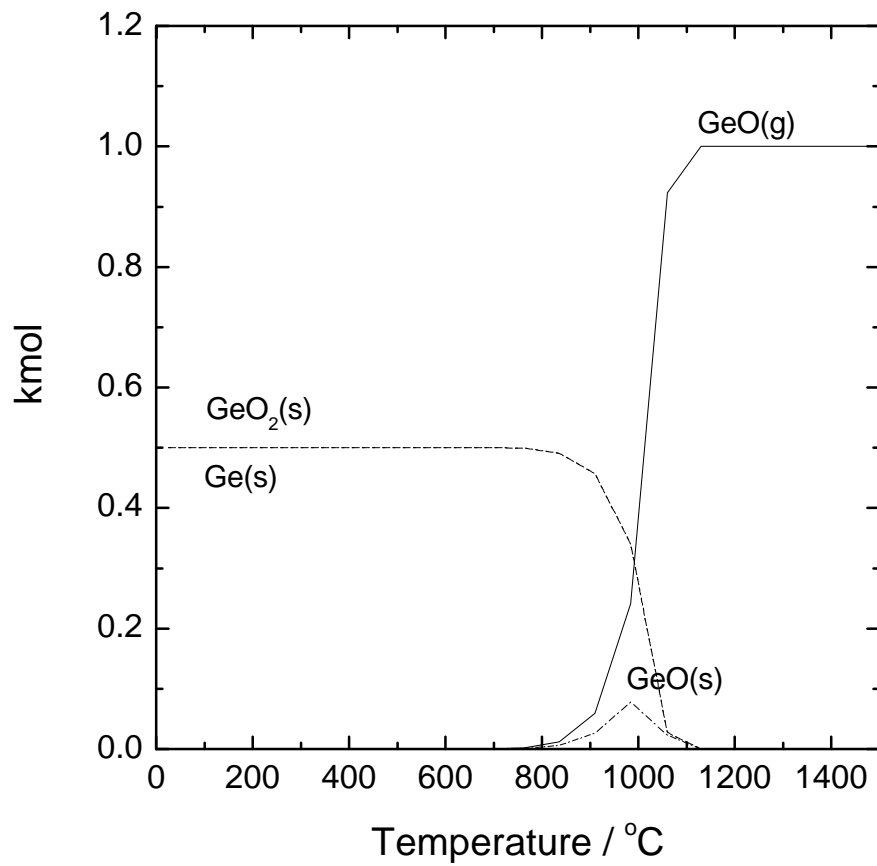


Fig. 3.7.15 Equilibrium composition for the disproportionation of 1 kmol GeO at 1 bar as a function of temperature.

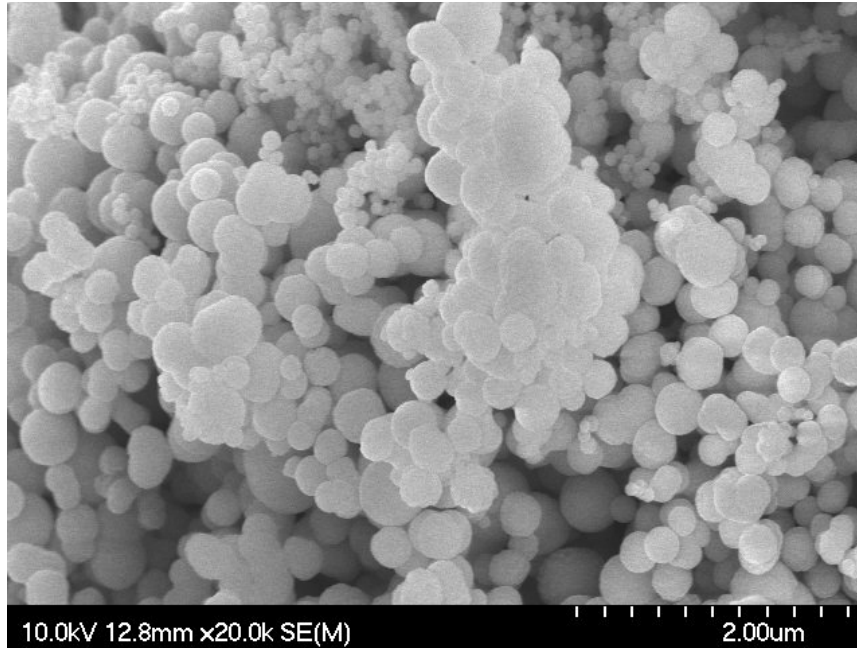


Fig. 3.7.16 SEM image of the condensed-filtered particles from GeO_2 decomposition.

백색의 응축된 입자 scale는 로의 격리된 지역의 끝에 있는 석영 반응기 내부에서 관찰되었다. scale의 XRD와 EDX (Horiba EMAX 7200-H) 분석은 GeO_2 로 나타났다. 재산화되고 증기화된 GeO_2 는 1200°C 이하인 반응기 내부에 응축된다. 이것은 GeO_2 의 녹는점과 끓는점이 각각 1116°C 와 1200°C 이기 때문이다¹⁰⁹⁾¹¹⁰⁾.

응축되고 여과된 입자(0.095 g)의 물분해는 $150\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 수행된다(Fig. 3.7.12(b)). Fig. 3.7.17는 생산된 수소의 양을 나타낸다. 수소는 약 200°C 에서 방출되기 시작하고 약 600°C 에서 첫 번째 최대 피크에 도달하고 그 이상의 온도에서는 감소한다. 반응기 내부 온도가 700°C 에 도달한 뒤, 생성된 수소의 양은 약 45 분 동안 꾸준히 증가한 뒤 감소된다.

$1/2$ Ge와 $1/2$ GeO_2 의 완전한 물분해를 위한 이론적인 수소 제조는 253 ml/g 이다. 실제 생성된 수소의 양은 우리 실험에서 응축되고 여과된 입자 시료에 대하여 224 ml/g 이다. 그러므로 물분해 반응의 전환율은 88.5% 이다. 반응기 내에 입자의 색은 밝은 회색으로 변한다. 회갈색의 scale은 반응기 내부의 출구에서 관찰되었다. GeO_2 상이 지배적이고 Ge에 대한 매우 작은 피크는 반응 후 반응기 내에 남아있는 입자에 대하여 XRD 분석으로 정의되었다. 이것은 Ge가 물과 완전하게 반응하지 않는다는 것을 의미한다. 다음의 물분해 메카니즘은 결과에 의해 제안되었다. 초기에 나노 크기의 Ge 입자는 600°C 이하에서 물과 반응하면서 GeO_2 와 수소 가스를 생성한다. 계속해서 미반응된 Ge가 GeO_2 와 반응하기 시작하고 700°C 부근에서 GeO 고체상을 생성한다. 그러나 GeO는 물과 반응하

거나 Ge와 GeO₂를 형성하기 위하여 즉시 불균등화된다. 왜냐하면 GeO 상은 이 온도에서 열역학적으로 불안정하다. 마지막으로 GeO는 승화를 시작하고 700°C 이상에서 기상과 고체상에서 물과 반응한다. 또한 미반응된 Ge 고체 입자는 700°C 이상에서 물분해에 참여한다. Pauleau와 Remy도 또한 Ge와 GeO₂의 혼합물로부터 GeO 승화 현상을 보고하였다. 반응기 출구의 scale은 승화된 GeO의 응축과 불균등화에 기인할 것이다.

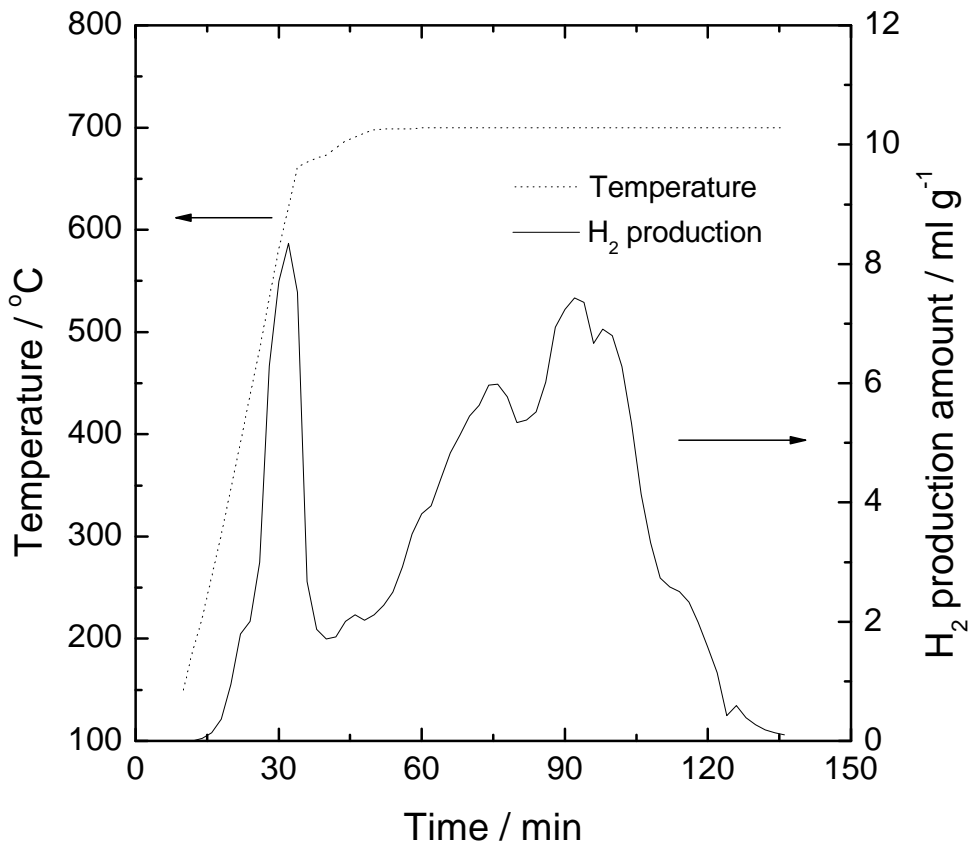


Fig. 3.7.17 Hydrolysis reaction on the condensed-filtered particles at 150 - 700 °C.

마. 소 결

게르마늄 산화물로 물로부터 수소를 제조하기 위한 신개념 이 단계 열화학 사이클은 제안되고 증명되었다. 이 공정은 두 단계로 구성된다: GeO₂에서 GeO로의 분해와 GeO의

물분해에 의한 수소 제조. 열역학 분석은 열화학 사이클이 실현 가능하고 낮은 환원 온도와 높은 열적 효율을 위해 매력적이다. GeO_2 의 열적 환원은 1500°C 이하에서 실증되었고 결과로 냉각지역에서 불균등화를 통하여 GeO 로부터 Ge 와 GeO_2 가 형성되었다. GeO 불균등화는 또한 800°C 이하에서 GeO 의 열역학적 불안정성으로 설명된다. 방출된 산소 가스의 양은 우리의 실험 조건하에 76% GeO_2 분해를 나타낸다. GeO_2 분해로부터 나노 크기의 응축되고 여과된 입자는 SEM 사진으로 관찰되었다. 이 입자는 물과 반응하고 g당 224 ml의 수소를 발생했다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 목표달성도

연구개발목표	연구개발내용 및 범위	달성도
<input type="checkbox"/> 5L/kg·hr급 수소 발생 금속산화물 개발 및 50cycle 안정성 시험 연구	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최적 조성의 Ni-ferrite 도출 및 binder를 통한 열안정성 확보 <ul style="list-style-type: none"> - Ni의 과치환을 통한 Ni-ferrite의 환원, 물분해 수소생산 성능 향상(5 cc/g 수소발생, 1200℃ 환원) - ZrO₂, YSZ, CeO₂를 바인더로 활용한 성능 비교 연구 - Ni-ferrite/ZrO₂를 이용한 50 cycle 안정성 확보 	100
<input type="checkbox"/> 200 ℓ -H ₂ /kg-metal-oxide·hr 수소발생량을 갖는 화석연료 개질 수소생산용 금속산화물 개발 (산화/환원 50사이클 이상)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 200 L/kg·h급의 열화학적 화석연료 개질을 유동층반응기를 이용하여 실증 완료 ○ CuFe₂O₄ 시스템의 메탄 전환율 향상 및 CO 선택도 향상, 과산화 방지를 위한 support 도입: 메탄 전환율 80%이상, H₂/CO ≈ 2.0, CO선택도: 80% ○ ferrite/support의 매체 기능 향상을 통한 반복 사용성 및 수소저장체로서의 성능 향상 	100
<input type="checkbox"/> 인공 태양(solar simulator)을 이용한 열화학에 의한 수소생산 실증, 인공태양용 열화학 반응 시스템 연구	<ul style="list-style-type: none"> ○ 모노리스 하니컴, 세라믹 폼을 이용 태양 반응시스템 연구 ○ 포물선 및 CPC형의 집광 시스템을 이용한 태양 반응시스템 연구 ○ 하니컴 및 폼(SIC)을 이용한 Ni-ferrite의 열적환원 및 물분해 50 cycle 안정성 시험 ○ 화석연료 및 수소 동시제조 세라믹 멤브레인 장치의 장기 운전 안정성 확보를 위한 신개념 운영 공정 개발 ○ 300 kW급 인공태양을 이용하여 화석연료 개질, 물 분해 수소제조 실증을 하였으며 200 L/kg 수소 발생 확인 	100
<input type="checkbox"/> 고효율 태양 열화학 공정 선별, 효율 분석, 신규 고효율 열화학사이클 개발	<ul style="list-style-type: none"> ○ 100여개의 태양열화학사이클의 선별 및 자체 기준에 따른 선별, 효율을 평가 실시 ○ 알카리금속, 전이금속, 희토류, 기타금속에 대한 redox 반응의 열역학적 분석을 통한 저온, 양론 반응이 가능한 신규 열화학사이클 개발 (KIER 4 cycle) ○ KIER 4 cycle의 열적환원은 1500 °C이하에서 가능하며 물분해시 200 cc/g이상의 수소 발생을 실험적으로 확인 	100

제 2 절 관련분야 기여도

- 7 kW의 인공태양로 및 태양반응기 시스템을 구축하였으며, 300kW의 인공태양을 활용한 태양반응기 구축을 통해 향후 관련 연구가 국내에서 진행되는 데 기반을 확보.
- 기존의 Ni-ferrite에 대해 Ni을 과치환하여 열안정성의 향상 및 물분해수소제조에서 향상을 확인하였으며 저온 열화학사이클의 구성에 진일보 시킬 수 있었음
- 신규 고효율 열화학사이클 개발을 통해 기존의 외국에서 개발된 열화학사이클에 비해 실현 가능성이 매우 높고 열효율이 우수한 원천기술 확보
 - 100여개의 태양 열화학사이클의 DB구축 및 자체 기준에 따른 선별, 효율을 평가 실시하여 다양한 열화학사이클 중 태양열을 열원으로 하는 경우에 대하여 실현 가능성을 정량화 할 수 있게 하였다.
 - 알카리금속, 전이금속, 희토류, 기타금속에 대한 redox 반응의 열역학적 분석을 통한 저온, 양론 반응이 가능한 신규 열화학사이클 개발 (KIER 4, KIER 5 cycle)
 - KIER 4 cycle의 열적환원은 1500 °C이하에서 가능하며 물분해시 200 cc/g (200 L/kg·h급)이상의 수소 발생을 실험적으로 확인
 - 기존 Zn/ZnO, Fe₃O₄/FeO, CeO₂/Ce₂O₃, SnO₂/SnO, CdO/Cd 사이클에 비해 공정효율 및 실현가능성 측면에서 매우 유리함 (PCT 특허출원완료)
- 열화학적 화석연료 개질 기술 개발
 - 200 L/kg·h급의 열화학적 화석연료 개질을 유동층반응기를 이용하여 실증 완료
 - 합성가스제조단계에서 카본 침적을 억제하는 매체 개발을 통해 물분해 단계에서 순수한 수소제조 가능성 확대
 - CuFe₂O₄ 시스템의 메탄 전환율 향상 및 CO 선택도 향상, 과산화 방지를 위한 support 도입: 메탄 전환율 80%이상, H₂/CO ≈ 2.0, CO선택도: 80%
 - 촉매 개념의 촉매-ferrite/support의 매체 기능 향상을 통한 반복 사용성 및 수소저장체로서의 성능 향상
 - 세라믹 멤브레인을 이용한 1단계 화석연료개질 및 물분해 기술 가능성 확인
- 하니컴 및 폼(SiC)을 이용한 Ni-ferrite의 50 cycle 안정성 시험을 통해 상용화 가능성 확대

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

제 1 절 연구개발결과에의 응용 및 사업화

- 순수 물분해의 경우 현재 화석연료를 사용한 수소생산과 비교하여 가격경쟁력이 없어 기업의 참여나 사업화가 어려운 실정이다. 향후 지구온난화에 따른 이산화탄소 감소 노력과 이산화탄소세의 증가와 이에 따른 국제적 노력, 화석연료의 고갈 등으로 인해 경쟁력은 지속적으로 증가할 것이다. 또한 집광기술의 발달로 공정 건설단가의 감소가 경쟁력 향상으로 이어질 것이다. 스위스나 일본의 경우와 같이 인근 호주, 이스라엘, 사하라 사막에 이러한 대량 태양열화학수소제조설비를 건설하고 생산된 수소를 들여오는 개념을 염두에 두고 지속적인 연구개발과 대형화를 통한 경쟁력 향상과 기업화를 이끌어 낼 수 있으리라 기대된다.
- 본 연구개발과정에서 개발된 KIER 4 열화학사이클은 공정효율이 열회수 없이 30% 이상으로 고가의 PV 패널 대신 비교적 저가의 heliostat를 이용하므로 공정 건설비가 적게 들고 따라서 수소가격에서 경쟁력 확보가 가능하므로 추가 연구시 기존 신재생 에너지에 대비에 일사량이 풍부한 지역에서 월등한 경쟁력을 확보 할 수 있는 원천기술임.
- 모노리쓰형 하니컴 반응시스템 및 KIER 4사이클의 반응기 설계/해석, 코팅기술, 냉각 기술, 열회수 기술 등의 보완하여 10 kW 규모의 태양 집광열을 이용하여 실증하고 100-500 kW급의 파일럿 설계/실증 후 1 MW급 이상의 상용 수소 제조 공정 실용화 가능 예상.
- 열화학적 화석연료의 개질을 통해 1차반응으로 얻은 합성가스는 액화석유의 제조에 적합한 조성이며 2차반응으로 물분해를 통해 수소의 원천분리제조가 가능하여 사업적으로 매우 유용한 공정기술임.
- 열화학적 화석연료 개질 연구는 향후 CO₂를 원천 분리하면서 화석연료로부터 수소를 제조할 수 있는 기술로의 응용이 가능하며 따라서 대량 매체 생산기술 및 매체 성능 향상, 유동층 반응 시스템 최적화를 통해 합성석유 생산 및 CO₂ 원천분리 수소제조 공정으로 상용화가 가능하다.
- 금속산화물의 산화/환원반응을 이용한 물분해 수소제조기술의 공정핵심기술 및 소재(매체)기술은 이산화탄소의 저장기술의 하나인 산소결핍 금속산화물을 이용한 이산화탄소 분해기술의 핵심기술로서 응용가능하다.
- 개발된 매체의 석탄가스화나 Chemical-Looping Combustion, Chemical-Looping Reforming

의 공정에 매체로서의 활용이 가능

- 산화/환원 반응을 수반하는 고온용 반응기 설계 및 촉매 연소 기술에 활용할 수 있다.
- 금속산화물의 산화/환원 특성을 이용하여 CO₂의 고정이나 폐기물/저급화석연료를 고급화하는 기술이 개발되고 있음.
- 산화철의 산화-환원을 이용한 화학적 수소 저장 연구 결과를 활용한 실용화 연구가 수반될 경우 연료 전지에 사용할 수 있는 안전하고 간편한 고 순도의 수소 공급원으로 큰 잠재력을 가진다고 할 수 있다.
- 분리막을 이용한 화석연료개질 및 물분해 기술은 향후 화석연료로부터 CO₂를 원천분리하면서 연료전지에 집적 이용 가능한 순수 수소제조가 가능한 기술로 매우 큰 잠재력을 지닌다.

제 2 절 추가연구의 필요성

- 본 연구개발과정에서 개발된 KIER 4 열화학사이클은 공정효율이 열회수 없이 30% 이상으로 기존의 외국에서 개발된 ZnO/Zn, Fe₃O₄/FeO, SnO₂/SnO 열화학사이클에 비해 그 효율이 높으며 이들 열화학사이클에 비해 낮은 온도에서 구동됨으로 실현가능성이 높다. 따라서 환원 수율 향상, 물분해 전환율 향상 연구, 반응기시스템 및 집광시스템의 추가연구를 통한 준과일럿 규모의 실증을 통해 가능성 및 경쟁력을 확인하여 상용화 가능성 타진이 필요하다.
- 열화학적 화석연료 개질 연구과정에서 개발된 매체기술은 향후 CO₂를 원천 분리하면서 화석연료로부터 수소를 제조할 수 있는 기술로의 응용이 가능하리라 판단된다. 따라서 대량 매체 생산기술 및 매체 성능 향상, 유동층 반응 시스템 최적화를 통해 합성석유 생산 및 CO₂ 원천분리 수소제조 공정으로 상용화가 가능하다.

제 6 장 참고문헌

- [1] Perkins C., Weimer AW. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* 29(2004) 1587-1599
- [2] Funk JE, Reinstrom RM. Energy requirements in the production of hydrogen from water. *I EC Proc. Res. Dev.* 1966;5(3):336-342
- [3] Kogan A. Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products.2. Experimental feasibility study. *Int. J. Hydrogen Energy* 23(2) 89-98(1998)
- [4] T. Nakamura, Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy*, Vol. 19, pp. 467-478(1977)
- [5] Sibieude F, Ducarroir M, Tofighi A, Ambriz J. High temperature experiments with a solar furnace: the decomposition of Fe₃O₄, Mn₃O₄, CdO. *Int J Hydrogen Energy* 7(1):79-88(1982)
- [6] Lundberg M. Model calculations on some feasible two-step water splitting processes, *Int. J. Hydrogen Energy* 18(5) 369-376(1993)
- [7] Ehrensberger K, Frei A, Kuhn P, Oswald H, Hug P. 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* 78, 151-160(1995)
- [8] Tamaura T, Steinfeld A, Kuhn P, Ehrensberger K. Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water -splitting thermochemical cycle. *Energy* 20(4) 325-330(1995)
- [9] T.Kodama, Y. Kondoh, et al. Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co-Ferrite. *Solar Energy* 78 623-631(2005)
- [10] Palumbo R, et al. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process. 1. The scientific framework for the process. *Chem. Eng. Sci.* 53(14) 2503-2517(1998)
- [11] K. Otsuka, M. Hatano, and A. Morikawa, *J. Catal.*, 79, 493 (1983).
- [12] S. Abanades and G. Flamant, *Solar Energy*, in press (2006).
- [13] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli and M. Graziani, Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties, *J. Catalysis*, 151, 168-177(1995)

- [14] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar, M. Granziani, *J. Catal.* 168(1997) 386
- [15] G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Granziani, M. S. Islam, J. D. Gale, *J. Phys. Chem. B* 101(1997) 1750
- [16] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, "X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio(Ce/Zr=1)", *Catalysis Today*, 74, 2002, pp.225-234.
- [17] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr_{1-x}Ce_xO₂ Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4) 1067-71(1994)
- [18] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr_{1-x}Ce_xO₂ Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4) 1067-71(1994)
- [19] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa and M. Yoshimura, Zirconia-Ceria Solid Solutions Synthesis and Temperature-Time-Transformation Diagram of The 1:1 Composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1745-50(1993)
- [20] Kaneko et al., *Energy*, 32, 2007
- [21] Trovarelli, Imperial College Press, 2002
- [22] Burch, *Catal. Rev.*, 46, 2004
- [23] Aneggi et al., *J. Alloys Compd.*, 408e412, 2006
- [24] Jen et al., *Catal. Today*, 50, 1999
- [25] Kang et al., *J. Solid State Chem.*, 155, 2000
- [26] Bernal et al., *Surf. Interface Anal.*, 30, 2000
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, N. Satou, "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co-Ferrite", *Solar Energy*, Vol. 78, 2005, pp. 623-631.
- [33] 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.
- [34] Kodama T, Miura S, Shimizu T, Kitayama Y. *Energy* 1997 22 (11) 1019 - -27.
- [35] Steinfeld A, Kuhn P, Karni J. *Energy* 1993 18(3) 239 - -49.
- [36] Steinfeld A, Frey A, Kuhn P, Wuillemin D. *Int J Hydrogen Energy* 1995 20 793 - -804.
- [37] Kodama T, Ohtake H, Matsumoto S, Aoki A, Shimizu T, Kitayama Y. *Energy* 2000 25 411 - -25.
- [38] Bohmer M, Langnickel U, Sanchez M. *Solar Energy Mater* 1991 24 441 - -8.
- [39] Yokota O, Oku Y, Sano T, Hasegawa N, Matsunami J, Tsuji M, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2000 25 81 - -6.
- [40] Kodama T. *Prog Energy Combust Sci* 2003 29 567 - -97.
- [41] Steinfeld A, Kuhn P, Karni J. *Energy* 1993 18(3) 239 - -49.
- [42] Steinfeld A, Frey A, Kuhn P, Wuillemin D. *Int J Hydrogen Energy* 1995 20 793 - -804.
- [43] Pantu P, Kim K, Gavalas GR. *Applied Catalysis A General* 2000 193 203 - -14.
- [44] Otsuka K, Wang Y, Nakamura M. *Applied Catalysis A General* 1999 183 317 - -24.
- [45] Kodama T, Shimizu T, Satoh T, Nakata M, Shimizu KI. *Solar Energy* 2002 73(5) 363 - -74.
- [46] Shimizu T, Shimizu K, Kitayama Y, Kodama T. *Solar Energy* 2001 71(5) 315 - -24.
- [47] Steinfeld A, Kuhn P, Karni J. *Energy* 1993 18(3) 239 - -49.
- [48] Steinfeld A, Frey A, Kuhn P, Wuillemin D. *Int J Hydrogen Energy* 1995 20 793 - -804.

- [49] Steinfeld A, Kuhn P, Reller A, Palumbo R, Murray J, Tamaura Y. *Int J Hydrogen Energy* 1998 23 767 - -74.
- [50] Steinfeld A, Brack M, Meier A, Weidenkaff A, Wuillemmin D. *Energy* 1998 23 803 - -14.
- [51] Kodama T, Shimizu T, Satoh T, Nakata M, Shimizu KI. *Solar Energy* 2002 73(5) 363 - -74.
- [52] Shimizu T, Shimizu K, Kitayama Y, Kodama T. *Solar Energy* 2001 71(5) 315 - -24.
- [53] Takenaka S, Hanaizumi N, Son VTD, Otsuka K. *J Catalysis* 2004 228 405 - -16.
- [54] Trimm DL. *Cat Rev-Sci Eng* 1977 16(2) 155 - -89.
- [55] Rostrup-Nielsen J, Trimm DL. *J Catalysis* 1977 48 155 - -65.
- [56] Cooper BJ, Trimm DL. *J Catalysis* 1980 62(1) 35 - -43.
- [57] Trimm DL. *Catalysis Today* 1999 49 3 - -10.
- [58] Trimm DL. *Chem Eng Process* 1984 18 137 - -48.
- [59] Bernardo CA, Alstrup I, Rostrup-Nielsen J. *J Catalysis* 1985 96 517 - -34.
- [60] Nishiyama Y, Tamai Y. *J Catalysis* 1974 33 98 - -107.
- [61] La Cava AI, Bernardo CA, Trimm DL. *Carbon* 1982 20 219 - -23.
- [62] Woo S-W, Kang K-S, Kim C-H, Park C-S. *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc* 2007 18(2) 124 - -31.
- [63] Woo S-W, Kang K-S, Kim C-H, Park C-S. *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc* 2007 18(2) 124 - -31.
- [64] Tang XXT, Manthiram A, Goodenough JB. *J Solid State Chem* 1989 79 250 - -62.
- [65] Kodama T, Shimizu T, Satoh T, Nakata M, Shimizu KI. *Solar Energy* 2002 73(5) 363 - -74.
- [66] Kodama T, Shimizu T, Satoh T, Nakata M, Shimizu KI. *Solar Energy* 2002 73(5) 363 - -74.
- [67] Shimokawabe M. *Thermochim Acta* 1979 28 287 - -305.
- [68] Tang XXT, Manthiram A, Goodenough JB. *J Solid State Chem* 1989 79 250 - -62.
- [69] Janicki J, Pietrzak J, Porebska A, Suwalski J. *Phys Status Solidi A* 1982 72 95 - -8.
- [70] Villette C, Tailhades Ph, Rousset A. *J Solid State Chem* 1995 117 64 - -72.
- [71] Shin HC, Choi SC, Jung KD, Han SH. *Chem Mater* 2001 13 1238 - -42.
- [72] Steinfeld A, Kuhn P, Karni J. *Energy* 1993 18(3) 239 - -49.
- [73] Nishiyama Y, Tamai Y. *J Catalysis* 1974 33 98 - -107.
- [74] Nishiyama Y, Tamai Y. *J Catalysis* 1974 33 98 - -107.

- [75] La Cava AI, Bernardo CA, Trimm DL. Carbon 1982 20 219 - -23.
- [76] Bernardo CA, Alstrup I, Rostrup-Nielsen J. J Catalysis 1985 96 517 - -34.
- [77] Trimm DL. Catalysis Today 1999 49 3 - -10.
- [78] Khedr MH, Farghali AA, Abdel-Khalek AA. J Anal Appl Pyrolysis 2007 78 1 - -6.
- [79] Park JY, Levenspiel O. Chem Eng Sci 1975 30 1207 - -14.
- [80] Park JY, Levenspiel O. Chem Eng Sci 1977 32 233 - -4.
- [81] Kaneko H, Yokoyama T, Fuse A, Ishihara H, Hasegawa N, Tamaura Y. Int J Hydrogen Energy 2006 31 2256 - -65.
- [82] Villette C, Tailhades Ph, Rousset A. J Solid State Chem 1995 117 64 - -72.
- [83] Takenaka S, Hanaizumi N, Son VTD, Otsuka K. J Catalysis 2004 228 405 - -16.
- [84] H.-S. Roh, K.-W. Jun, and S.-C. Baek, J. Ind. Eng. Chem. 2003 9 168.
- [85] H.-S. Seo, and E.-Y. Yu, J. Ind. Eng. Chem. 2005 11 681.
- [86] K. Otsuka, M. Hatano, and A. Morikawa, J. of Catalysis 1983 79 493.
- [87] Robbins M., Wertheim G. K., Menth A., Sherwood R.C. J. Phys. Chem. Solids 1969 30 1823-5.
- [88] Tretyakov Y. D., Sorokin V.V., Kaul A.R., Erastova A.P. J. Solid State Chemistry 1976 18 253-61.
- [89] Fornasiero P., Balducci G., Monte R. Di, Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. J. Catalysis 1996 164 173-83.
- [90] Wimmers O. J., Arnoldy P., Moulijn J. A. J. Phys Chem 1986 90 1331-7.
- [91] Go K.-S., Son S.-R., Kim S.-D. Int. J. Hydrogen Energy 2009 33 5986-95.
- [92] Wang. S. Lu. G.Q. Applied Catalysis B Environmental 1998 19 267-77.
- [93] Huang. T.-J., Lin H.-J. Yu T.-C. Catalysis Letters 2005 105 239-47.
- [94] Kang K.-S., Kim. C.-H., Cho W.-C., Bae K.-K., Woo S.-W., Park. C.-S Int. J. Hydrogen Energy 2008 33 4560-8.
- [95] Tretyakov Y. D., Sorokin V.V., Kaul A.R., Erastova A.P. J. Solid State Chemistry 1976 18 253-61.
- [96] Robbins M., Wertheim G. K., Menth A., Sherwood R.C. J. Phys. Chem. Solids 1969 30 1823-5.
- [97] Fornasiero P., Balducci G., Monte R. Di, Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. J. Catalysis 1996 164 173-83.
- [98] Bilgen E and Bilgen C., "Solar hydrogen production using two-step thermochemical cycles", International journal of hydrogen energy, Vol. 7, 1982, pp. 637-644.

- [99] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen—a review.", *Solar Energy*, Vol. 78, 2005, pp. 603–615.
- [100] A. Weidenkaff, A.W. Reller, A. Wokaun and A. Steinfeld, "Thermogravimetric analysis of the ZnO/Zn water splitting cycle", *Thermochimica acta*, Vol. 359, 2000, pp. 69–75.
- [101] Hans H. Funke, Henry Diaz, Xinhua Liang, Casey S. Carney, Alan W. Weimer and Peng Li, "Hydrogen generation by hydrolysis of zinc powder aerosol", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 33, 2008, pp. 1127–1134.
- [102] Irina Vishnevetsky and Michael Epstein, "Production of hydrogen from solar zinc in steam atmosphere", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 32, 2007, pp. 2791–2802.
- [103] Steinfeld A. Solar hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(6):611 - -9.
- [104] Abanades S, Charvin P, Lemont F, Flamant G. Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(21):6021 - -30.
- [105] Kazenas EK, Bol'shikh MA, Petrov AA. Thermodynamics of processes of vaporization, dissociation, and gas-phase reactions in vapors over germanium - oxygen system. *Russian Metallurgy* 1996;3:16 - -22.
- [106] Pauleau Y, Remy J-C. Kinetics of the formation and sublimation of germanium monoxide. *Journal of the Less-Common Metals* 1975;42:199 - -208.
- [107] Wegner K, Ly HC, Weiss RJ, Pratsinis SE, Steinfeld A. In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H₂ production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(1):55 - -61.
- [108] Ahn S-H, Kang K-S, Kim C-H, Bae K-K, Kim Y-H, Park C-H. Particle size and reaction temperature effects on the hydrolysis reaction of zinc in TGA. *Transactions of the Korea Hydrogen and New Energy Society* 2008;19(4):305 - -12.
- [109] Sarver J, Hummel F. Alpha to beta transition in germania quartz and a pressure - temperature diagram for GeO₂. *Journal of the American Ceramic Society - Discussions and Notes* 1960;43(6):336.
- [110] Cheung CKW, McNamara P, Barton GW, Liu Z. Germania nanocrystals in modified chemical vapor deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008;354:3958 - -64.

