

## 고온 태양열을 이용한 합성가스 및 수소 생산 : ZrO<sub>2</sub> 나노 구조화에 따른 산화/환원 특성

장종탁\*, 이종민\*\*, 조은수\*\*, 양승찬\*\*, 윤기준\*\*\*, 한귀영\*\*\*

\*성균관대학교 대학원 화학공학부 (chemsk@skku.edu),

\*\*경기과학고등학교 (cafejongmin@gmail.com/choisokok2@naver.com/smc7305@nate.com)

\*\*\* 성균관대학교 화학공학부 (kijyoon@skku.edu/gyhan@skku.edu)

### Syngas and Hydrogen Production under concentrated solar radiation : Redox system of ZrO<sub>2</sub> nano-structure

Jang, Jong-Tak\*, Lee, Jong-Min\*\*, Cho, Eun-Su\*\*, Yang, Seung-Chan\*\*, Yoon, Ki-June\*\*\*,  
Han, Gui-Young\*\*\*

\*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University (chemsk@skku.edu),

\*\*Gyeonggi Science Highschool (cafejongmin@gmail.com/choisokok2@naver.com/smc7305@nate.com),

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

#### Abstract

---

Solar thermochemical syngas and hydrogen production process by redox system of metal oxide was performed under direct irradiation of the metal oxide on the SiC ceramic foam device using solar simulator. CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube has been synthesized by anodic oxidation method. Syngas and hydrogen production process is one of the promising chemical pathway for storage and transportation of solar heat by converting solar energy to chemical energy. The produced syngas had the H<sub>2</sub>/CO ratio of 2, which was suitable for methanol synthesis or Fischer-Tropsch synthesis process. After ten cycles of redox reaction, CeO<sub>2</sub> was analyzed using XRD pattern and SEM image in order to characterize the physical and chemical change of metal oxide at the high temperature.

Keywords : 인공태양 (Solar simulator), 세리아(CeO<sub>2</sub>), 지르코니아 나노튜브(ZrO<sub>2</sub> nanotube), 합성가스(Syngas), 수소(Hydrogen), 산화/환원 (redox system)

---

#### 1. 서 론

현재 인류는 화석연료를 주 에너지원으로 사용하고 있으나 화석연료는 자원의 유한성

과 화석연료의 사용에 따른 환경오염 등의 큰 문제점을 안고 있다. 특히 화석연료의 연소과정에서 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화 현상의 주범으로 지목되고 있어 대기

중 이산화탄소 농도를 줄이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 화석연료에 따른 문제를 해결하기 위해 태양에너지를 대체자원으로 활용하려는 연구가 수행되고 있다. 세계 각국에서는 고온 태양열에 대한 관련 기술의 개발이 급속하게 진행되고 있는데, 집열된 고온 태양열이 최종 소비처까지 고온 열전달 매체의 수송과정에서 열손실이 매우 크다는 단점이 있다. 하지만, 태양열 에너지를 이용하여 화학적 연료를 생산함으로써 연료에 에너지가 저장되는 방법을 사용할 경우 이동성과 저장성 측면에서 큰 이점을 가질 수 있다. 이에 적용되는 화학적 연료 중에서도 물에서 생산되는 수소는 특히 전 세계적으로 관심을 끌고 있는 에너지 매체이다. 무엇보다도 물을 원료로 하기 때문에 이산화황, 이산화탄소를 방출시키지 않아 지구 환경보전에 유용하게 이용될 수 있다. 또한, 물리적 화학적 성질과 중량단위로 보았을 때 가장 높은 에너지 밀도를 가지는 특징이 있다. 그러나, 직접 물 분해를 하는 경우 매우 높은 온도 (4000 K) 이상의 고온이 필요한데, 이렇게 매우 높은 고온을 이용하기 위해선, 재료, 장치의 열 안정성 등의 많은 제약이 있다. 최근 물의 직접 열 분해 문제를 해결하기 위해 열화학적 물 분해가 많이 선행되었다. 직접 물 분해보다 비교적 저온에서 일어나는 열화학적 물 분해는 이를 도와줄 수 있는 매개체를 사용하게 되는데 이 매개체로 금속 산화물을 이용한다.

## 2. 금속산화물을 이용한 고온 태양열 산화/환원 반응에서 합성가스 및 수소 생산

### 2.1 CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 의 산화-환원 반응

최근 태양열을 이용한 2단계 열화학적 물 분해가 각광을 받으며 많은 연구가 선행되었다. 이 공정은 금속산화물의 산화/환원 반응을 이용한 직접 열분해 방식으로, 환원 단계에서 산소를 방출하고, 산화 단계에서 순

수한 수소를 생산하는 청정한 공정이다. 하지만, 금속산화물의 직접 열분해는 매우 고온 (>1400°C) 에서 이루어지므로 금속산화물의 소결현상이 발생한다는 단점이 있다. 그러나, 메탄을 환원제로 이용한 금속산화물의 산화/환원 반응은 직접 열분해보다 낮은 온도 (800~900°C) 에서 수행할 수 있으며, 환원 단계에서 합성가스 (H<sub>2</sub>+CO) 가 2:1 비율로 생산되어 메탄올, 암모니아 합성 등에 이용될 수 있다는 장점이 있다. 또한, 산화 단계에선 환원된 금속산화물에 수증기를 공급하여 순수한 수소를 생산할 수 있다(fig. 1).

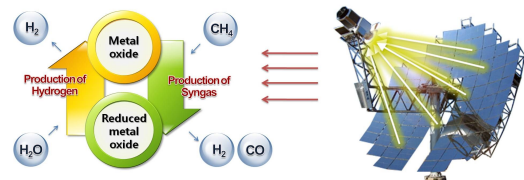


Fig. 1. 고온 태양열을 이용한 금속산화물의 산화/환원 반응

본 연구에서는, 환원 단계에서의 부반응 (CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>) 으로 인한 탄소침적을 억제하며, 고온에서 열적 안정성을 갖는 CeO<sub>2</sub> 를 선정하여 산화/환원 반응을 수행하였다. 메탄을 환원제로 이용한 CeO<sub>2</sub> 의 산화/환원 반응은 다음과 같다.



### 2.2 ZrO<sub>2</sub> nanotube 지지체

금속 산화물을 이용하여 연속적인 합성가스와 수소를 생산하기 위해서는 금속 산화물의 소결 현상 (sintering) 을 해결해야 한다. 고온에서의 소결 현상은 반복 실험에 있어 금속산화물을 심각하게 비활성화 시킨다. 최근 고온의 순환반응에서 발생하는 금속산화물의 소결현상을 해결하기 위하여 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등의 열적 안정성이 우수한 물질을 지

지지체로 사용한 연구가 Kodama를 중심으로 진행되고 있다. 본 연구에서는, 열적 내구성이 뛰어난 ZrO<sub>2</sub> nanotube 를 지지체로 제조하였다. 나노 구조화 지지체는, 고온에서의 산화/환원 반응 시 CeO<sub>2</sub> 의 소결현상을 억제할 뿐 만 아니라 나노 구조의 넓은 비표면적으로 금속산화물의 반응성을 향상 시킬 수 있다.

### 3. 실험 방법

#### 3.1 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> powder 제조

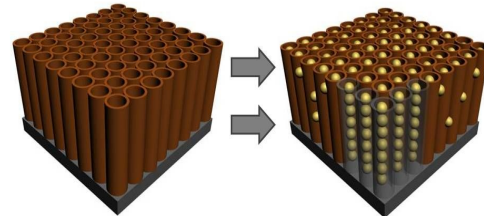
본 연구에서 사용한 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 는 합침법을 이용하여 제조하였다. ZrO<sub>2</sub> powder 가 분산된 D.I water 에 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O 를 첨가한 후 암모니아 수 (pH 9.5) 를 이용하여 합성하였다. pH 가 9.5 로 안정화 되면 aspirator 로 옮겨 D.I water 와 아세톤을 이용해 충분히 세척 한 후 80 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다. 건조된 침전물은 공기 중에서 900 °C 로 2시간 동안 소성하여 최종적으로 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 를 제조하였다.

#### 3.2 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube 제조

ZrO<sub>2</sub> nanotube 지지체 제조를 위하여 Zr-foil 의 표면에 산화막을 형성시키는 양극산화법을 이용하였다. 여기서 anode 는 Zr-foil 을 사용하였고 cathod 에는 Pt-foil 을 연결하였다. 이 두 양극을 전해질에 넣은 후 일정한 전압을 인가시켜 ZrO<sub>2</sub> nanotube 를 제조하였다. 제조된 ZrO<sub>2</sub> nanotube 는 분쇄하여 공기 중에서 400 °C, 6시간 동안 소성하였다.

CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube 를 제조하기 위해 D.I water 와 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O 를 혼합 한 후 제조된 ZrO<sub>2</sub> nanotube 에 drop 하여 오븐에서 건조하였다. 원하는 무게가 될 때까지 drop 과 건조를 반복하였으며, 최종적으로 제조된 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube 는 공기 중에서 900 °C, 2 시간 동안 소성하였다.

50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube 제조 방법에 대한 개략도는 fig. 2 에 나타내었다.



- |                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| 1. Washing                          | D.I Water, Acetone – 10 min  |
| 2. Etching                          | HF : HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 4 : 2   |
| 3. Anodizing                        | Ethylene glycol : glycerol<br>(50:50) containing 0.3M NH <sub>4</sub> F<br>and 4 vol% H <sub>2</sub> O |
| 4. Heat treatment                   | Tube furnace – 400°C, 6hr, air   |
| 5. CeO <sub>2</sub> powder dropping | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O + D.I water                                      |
| 6. Heat treatment                   | Tube furnace – 900°C, 2hr, air   |

Fig. 2. 50wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube 제조 방법

3.2 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube/SiC foam  
본 연구에서 사용한 다공성 폼 SiC ceramic foam 은 직경 30 mm, 두께 7mm 이며 기공크기는 1~2mm 이다.

50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 의 코팅 방법은 먼저, 다공성 폼을 D.I water 에 적신 후, mesh 를 이용하여 다공성 폼에 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 를 균일하게 분산하였다. 분산된 CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 에 micropipette 을 이용하여 D.I water 를 분사한 후 heating gun 으로 완전 건조 시켰다. 다공성 폼에 원하는 무게를 코팅시키기 위해 위와 같은 방법을 반복하였으며, 코팅방법에 대한 개략도는 fig. 3 에 나타내었다.

#### 3.3 CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiC foam device 의 산화/환원 반응

메탄과 수증기를 이용한 CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/foam device 의 산화-환원 반응 특성을 알아보기 위하여 본 연구에서는 2.5 kW xenon arc lamp 가 설치된 solar simulator 와 inconel

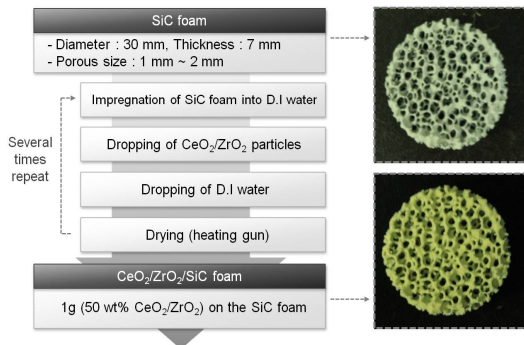


Fig. 3. 금속산화물 ( $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ) 코팅 방법

로 제작된 반응기를 사용하였다. 반응기의 연결 부분에는 carbon gasket 과 냉각수 라인을 설치하여 열 팽창과 수축에 의한 quartz 파손을 방지하였다. 또한, 빛이 닿는 다공성 폼의 center 와 edge 의 온도편차를 줄이기 위해 insulation jacket 을 설치하였으며, 다공성 폼이 고정될 수 있도록 반응기 내부를 disk 형태로 제작하였다.

$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  가 코팅된 다공성 폼의 표면 온도는 K-type thermocouple 을 설치한 후 data logger 를 통하여 실시간으로 분석하였다. 합성가스 생산 단계 (환원) 와 수소 생산 단계 (산화) 에서 생성되는 CO 와  $\text{H}_2$  를 정확하게 측정 할 수 있도록 mass flow controller 를 사용하여 기체를 공급하였다. 환원 단계인 합성가스 생성 단계에서의 메탄은 20%  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  혼합기체를 사용하였으며, 총 유속은  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$  으로 고정했다. 수소 생산 단계에서는 수증기  $7 \text{ cm}^3/\text{min}$  를 질소와 혼합하여 총  $22 \text{ cm}^3/\text{min}$  으로 일정하게 공급하였다. 합성가스 생산 단계와 수소 생산 단계의 반응 온도는 각각  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  로 고정했으며, 각각의 단계에서 반응 온도가 안정화 되는 시점에 메탄과 수증기가 유입되었다. 반응 동안 유출되는 기체는 분리컬럼 (Carboxen 1006) 을 사용한 GC의 TCD 를 이용하여 3 min 간격으로 실시간으로 분석하였다. 산화-환원 반응의 실험 장치 개략도는 fig. 4 에

나타냈으며, solar simulator 와 inonel reactor 는 각각 fig. 5 와 fig. 6 에 나타냈다.

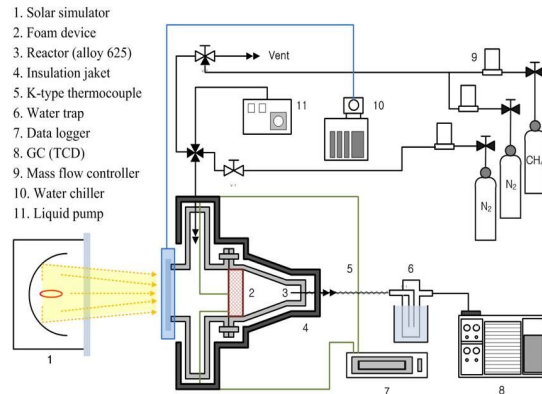


Fig. 4. Diagrams of experimental facility

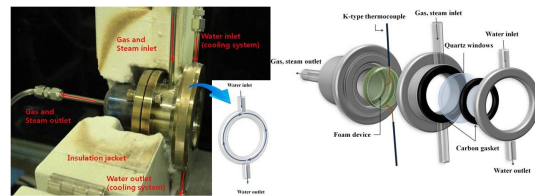


Fig. 5. Solar simulator

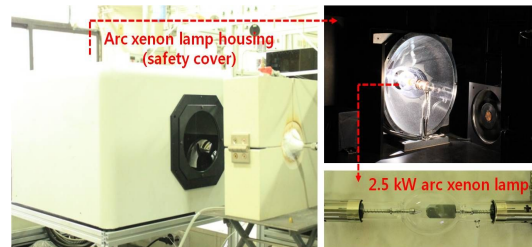


Fig. 6. Inonel reactor

#### 4. 실험 결과

Solar simulator를 이용한  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{foam}$  device 의 합성가스 생산 단계에서, 예상 가능한 탄소의 침적은 산화-환원 반응에 큰 영향을 미친다. 탄소의 침적으로 인한  $\text{H}_2$  의 증가와 CO 의 감소로 인해 원하는 합성가스 비 ( $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ) 가 생성되지 않는다. 또한, 수소 생산 단계에서 탄소와 수증기의 반응으로

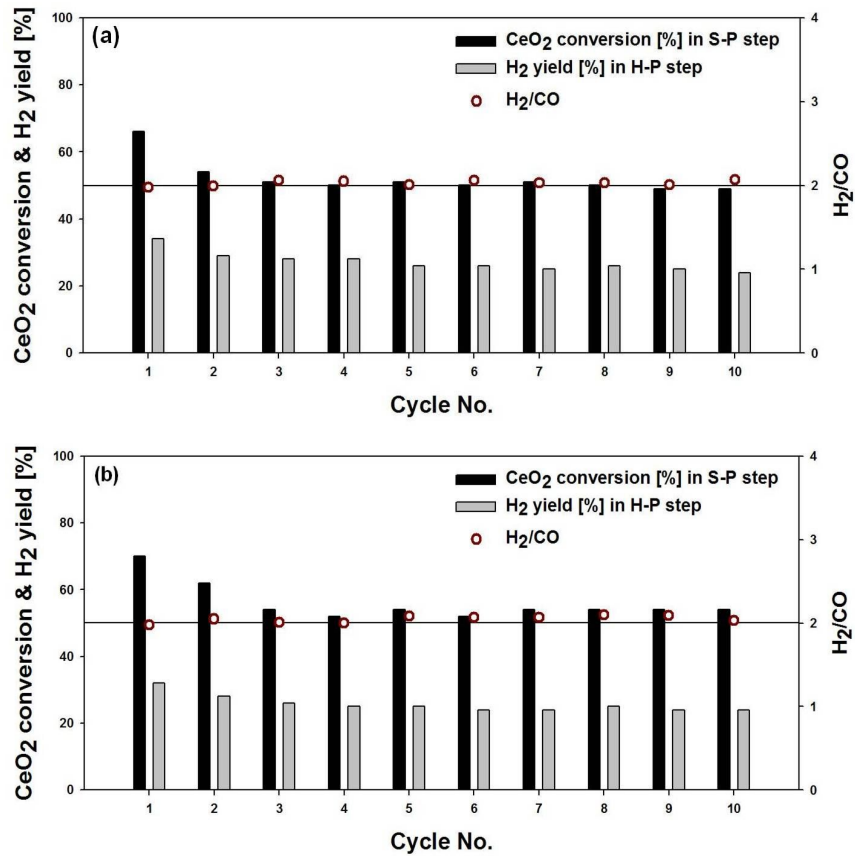


Fig. 7. CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiC foam 을 이용하여 10 cycle 동안 산화/환원 반응에서의 CeO<sub>2</sub> conversion, H<sub>2</sub> yield 그리고 H<sub>2</sub>/CO ratio. (a) CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiC foam, (b) CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube/SiC foam

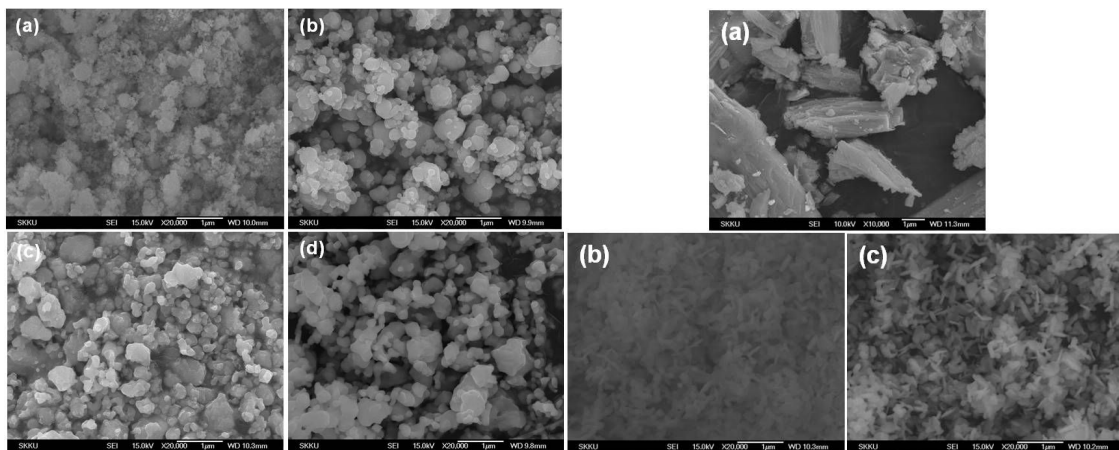


Fig. 8. SEM image (a) 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-fresh, (b) after 1 cycle, (c) after 5 cycle, (d) after 10 cycle  
 Fig. 9. SEM image (a) ZrO<sub>2</sub> nanotube-fresh, (b) 50 wt% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanotube-fresh, (c) after 10 cycle

인해 원하지 않는 CO 가 검출되어 순수한 수소의 생성이 어려워지게 된다.

본 연구에서는 금속산화물로 사용하는  $CeO_2/ZrO_2$  의 탄소 침적시기에 대하여 기존의 실험 결과를 바탕으로 탄소 침적 구간을 설정하였으며, 합성가스 생성 단계의 시간을 고정하여 반복 실험을 실시하였다.

Fig. 7(a) 는 50 wt%  $CeO_2/ZrO_2/SiC$  foam 을 이용하여 10 cycle 동안 산화/환원 반응에서의  $CeO_2$  conversion,  $H_2$  yield 그리고  $H_2/CO$  ratio 이다.  $CeO_2$  conversion 은 66 % 에서 54 % 로 감소를 보였지만, 2 ~ 10 cycle 까지 약 50 % 정도로 거의 유지되었다. 또한,  $H_2$  yield 도 두 번째 cycle에서 29 % 로 약 5 % 의 감소를 보였지만 10 cycle 까지 25 % 전 후로 유지되었다.

Fig. 7(b) 는 50 wt%  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube / $SiC$  foam 을 이용하여 10 cycle 동안 산화/환원 반응에서의  $CeO_2$  conversion,  $H_2$  yield 그리고  $H_2/CO$  ratio 이다.  $CeO_2$  conversion 은 첫 번째 cycle에서 70 %, 두 번째 사이클에서 62 % 로 감소를 보였지만, 2 ~ 10 cycle 까지 활성 유지를 보이며, 약 55 % 정도로 일정하게 유지되었다.  $H_2$  yield 도  $CeO_2$  conversion 과 비슷한 경향을 보이며, 약 26 % 로 유지되었다. 50 wt%  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube 는  $ZrO_2$  nanotube 표면에 분산된  $CeO_2$  의 넓은 비표면적으로 인해  $CeO_2/ZrO_2$  powder 보다 높은  $CeO_2$  conversion 및  $H_2$  yield 를 보였다. 또한, 합성가스 생산 단계에서의  $H_2/CO$  ratio 도 2.0 으로 일정하게 유지되었다. 50 wt%  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube 는 고온 10 cycle 산화/환원 반응 동안 활성 유지를 보이며, 열적 안정성, 장기적 안정성이 확인되었다.

Fig. 8 은 50 wt%  $CeO_2/ZrO_2$  을 이용한 산화/환원 반응 전 후의 SEM image 이다.  $CeO_2/ZrO_2$  는 10 cycle 동안 소결 또는 응집 현상이 발생하지 않았다. 또한, fig. 9 의 50 wt%  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube 의 SEM image 에서,  $ZrO_2$  nanotube 표면에 분산된  $CeO_2$  는

10 cycle 후에도 소결 및 응집이 발생하지 않았다. 따라서,  $CeO_2/ZrO_2$  powder 및 nanotube 는 우수한 금속산화물 및 지지체로 확인되었다.

#### 4. 결론

고온 태양열을 이용한 산화/환원 반응에서  $ZrO_2$  nanotube 지지체가 첨가된  $CeO_2$  의 합성가스 및 수소 생산에 대해 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $CeO_2/ZrO_2$  는 2번째 cycle 에서 활성 감소를 보였지만, 2 ~ 10 cycle 동안  $CeO_2$  conversion 및  $H_2$  yield 가 유지되었다 .
- (2)  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube 는  $CeO_2/ZrO_2$  powder 와 비슷한 경향을 보였지만,  $ZrO_2$  nanotube 의 넓은 비표면적으로 인해  $CeO_2$  conversion 및  $H_2$  yield 는  $CeO_2/ZrO_2$  powder 에 비해 높게 나타났다. 또한,  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube 는 고온 10 cycle 산화/환원 반응 동안 활성 유지를 보이며, 열적 안정성, 장기적 안정성이 확인되었다.
- (3) SEM image 에서  $CeO_2/ZrO_2$  nanotube 와  $CeO_2/ZrO_2$  powder 는 10 cycle 동안 소결 및 응집현상이 발생하지 않았다.

#### 후 기

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

#### 참 고 문 헌

1. T. Shimizu et al. 2001, Thermochemical methane reforming using  $WO_3$  as an oxidant below 1173K by a solar furnace simulator, Solar Energy. vol. 71, No. 5, pp. 315-324

2. T. Kodama. 2003, High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, *Progress in energy and combustion science*. vol. 29, pp. 567-597.
3. T. Kodama et al. 2000, Thermochemical methane reforming using a reactive  $\text{WO}_3/\text{W}$  redox system, *Energy*. vol. 25, pp. 411-425
4. T. Kodama et al. 2003, Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a  $\text{WO}_3$ -redox catalyst, *Energy*. vol. 28, pp. 1055-1068
5. A.Steinfeld et al. 1997, Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splittersm, *Hydrogen energy*. vol. 23, No. 9, pp. 767-77