

Dual-zone reactor와 CeO₂/ZrO₂ Foam Device를 이용한 고온 태양열 열화학 사이클의 수소 생산

조지현 · 서태범[†]

인하대학교 기계공학과

Hydrogen Production with High Temperature Solar Heat Thermochemical Cycle Using Dual-zone Reactor and CeO₂/ZrO₂ Foam Device

Cho Ji-Hyun · Seo Tae-Beom[†]

Department of Mechanical Engineering, Inha University

[†]Corresponding author: seotb@inha.ac.kr

Abstract

In this study, an artificial solar simulator composed of a 2.5 kW Xe-Arc lamp and mirror reflector was used to carry out the solar thermal two step thermochemical water decomposition cycle which can produce high efficiency continuous hydrogen production. Through various operating conditions, the change of hydrogen production due to the possibility of a dual-zone reactor and heat recovery were experimentally analyzed. Based on the reaction temperature of Thermal-Reduction step and Water-Decomposition step at 1,400°C and 1,000°C respectively, the hydrogen production decreased by 23.2% under the power off condition, and as a result of experiments using heat recovery technology, the hydrogen production increased by 33.8%. Therefore, when a thermochemical two-step water decomposition cycle is conducted using a dual-zone reactor with heat recovery, it is expected that the cycle can be operated twice over a certain period of time and the hydrogen production amount is increased by at least 53.5% compared to a single reactor.

Keywords: 접시형 태양열 집열 시스템(Dish type solar thermal system), 2단계 물분해(Two-step water splitting), 수소생산(Hydrogen production), 인공 태양 모사장치(Solar simulator), 열회수(Heat recovery)

1. 서론

지구온난화에 의한 환경재해가 해마다 증가하고 있는 것은 잘 알려진 사실이다. 이와 같은 지구 온난화 문제는 화석연료의 사용에서 기인한 것이기 때문에 전 세계적으로 기존의 에너지 자원을 무공해 대체 에너지원으로 전환할 수 있는 에너지 혁명이 반드시 필요하다¹⁾.



Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.37, No.5, pp.27-37, October 2017
<https://doi.org/10.7836/kses.2017.37.5.027>

pISSN: 1598-6411

eISSN: 2508-3562

Received: 24 July 2017

Revised: 28 September 2017

Accepted: 24 October 2017

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이러한 관점에서 궁극적인 차세대 대체에너지로 가장 주목을 받는 것이 바로 수소를 기반으로 하는 신·재생 에너지이다. 신·재생에너지를 활용하여 수소를 제조하게 되면 신·재생에너지를 화학적 형태로 수송 및 저장할 수 있다. 수소를 연료로 사용할 경우에 연소 시 발생하는 극소량의 NO_x를 제외하고는 공해물질이 생성되지 않으며, 자원이 무한한 물을 이용하여 제조할 수 있다는 점에서 자원 고갈의 위험이 없어 향후 화석에너지를 대체할 에너지원으로 각광받고 있다²⁾. 그러나 현재까지 신·재생에너지를 통한 수소 생산은 전체 수소 생산량의 5%를 차지하고 있는 반면 나머지 95%는 화석연료의 개질을 통해 이루어지고 있다³⁾.

신·재생에너지를 이용한 수소 생산기술 중에서 태양에너지를 이용한 열화학적 수소 생산기술은 반응에 사용되는 열을 태양열로부터 공급할 수 있기 때문에 재생 가능한 공정이며, 높은 전환 효율을 가질 수 있고, 태양열 에너지를 화학에너지로 변환하여 수송 및 저장이 가능하여 지속적인 수소생산이 가능한 기술로 평가되고 있다⁴⁾. 특히 금속산화물의 산화·환원반응을 이용한 열화학 2단계 물분해 사이클은 기술적으로 태양열로 획득이 가능한 온도범위에서 수소생산이 가능하며 단계별로 O₂와 H₂의 분리가 용이하고 상대적으로 낮은 온도에서 수행되기 때문에 화학반응기의 재질에 대한 제약이 완화되는 장점이 있어 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

금속산화물을 이용한 열화학 2단계 물분해 사이클은 일반적으로 다음과 같다.



식(1)은 금속산화물의 열적환원단계(Thermal Reduction Step, 이하 T-R 단계)로써 금속산화물이 태양열을 열원으로 하여 환원과정을 거쳐 산소가 배출된다. 식(2)는 물분해 단계(Water Decomposition, 이하 W-D 단계)로 식(1)에서 환원된 금속 산화물과 수증기와 반응하여 수소가 생산되면서 금속산화물은 다시 산화되는 단계이다.

이러한 태양열을 이용한 열화학 2단계 물분해 사이클은 향후 에너지 패러다임을 바꿀만한 기술로 기대되고 있지만 아직 개발 초기단계에 있어 안정적이고 상업적으로 가능하기 위해서는 재료, 기술 및 운전개념 등의 과제를 극복해야 한다. 특히 연속적인 수소생산을 통하여 수소 생산량을 증가시키는 것에 초점을 맞춰야 한다.

LEE 등은 T-R 단계와 W-D 단계가 수소생산에 미치는 영향을 분석하기 위하여 CeO₂를 세라믹 담체에 코팅하여 온도에 따른 각 단계별 H₂/O₂ 생산량과 반응 시간을 분석하였다⁵⁾. 또한 J. Lapp 등은 상대적으로 낮은 물분해 온도를 갖는 CeO₂/Ce₂O₃를 대상으로 기상 및 고상에 대한 반응기의 열회수 정도와 수소생산량과의 관계를 열역학적으로 해석하여 비교하였다⁶⁾. H. Kaneko 등은 회전형 반응기를 이용하여 CeO₂와 NiFe₂O₄ 등의 금속산화물의 수소 생산성에 대한 연구를 진행하였다. 회전형 태양열 반응기는 원통형의 회전체에 두 부분의 반응 공간으로 구성되어 이를 통해 각 반응 공간에서 산화 및 환원이 완료되면 회전하여 환원 및 산화가 진행된다

는 개념으로써 연속적인 수소생산이 가능하게 설계되었다⁷⁾.

본 연구에서는 태양열을 이용한 열화학 2단계 물분해 사이클의 연속적인 수소생산을 위하여 기존의 반응기 보다 많은 사이클을 수행하여 수소 생산량을 증가시킬 수 있도록 새로운 개념의 Dual-zone reactor의 도입을 고려하였다. 기존 열화학반응기에는 단일 반응기를 이용하여 T-R 단계와 W-D 단계를 순차적으로 진행하는 방식이 대부분이었다. 단일 반응기는 각 단계가 순차적으로 진행되어 사이클 수행시간이 길고(1~2시간), 따라서 하루 동안 수행할 수 있는 사이클의 수가 제한되어 수소 생산량이 작은 단점이 있다. 이를 해결하기 위한 Dual-zone reactor는 T-R 단계영역과 W-D 단계영역이 각각 분리되어 각 반응을 동시에 수행할 수 있다. 태양 복사에너지는 T-R 단계 영역으로만 조사되며, 태양 복사에너지가 조사되지 않는 영역은 W-D 단계를 수행한다. T-R 단계가 완료된 영역은 모터와 리니어 가이드 등을 통해 태양열 시스템의 초점에서 벗어나 W-D 단계를 수행하게 되며, W-D 단계 완료된 영역은 태양열 시스템의 초점부로 이동하여 T-R 단계를 수행하게 된다. 태양 복사에너지의 조사가 없는 W-D 단계에서의 수소생산을 위해 상대적으로 물분해 온도에 덜 민감한 CeO₂를 금속산화물로 이용하였다. 또한, 운반기체로의 열회수 정도에 따라 수소 생산량에 미치는 영향을 분석하였으며 이 결과를 단일 반응기에서의 수소 생산량과 비교하였다.

2. 실험장치

2.1 CeO₂/ZrO₂ 다공성 폼

Fig. 1은 ZrO₂ 다공성 폼에 CeO₂를 코팅하는 과정을 나타낸 것이다. CeO₂는 소결현상으로 인한 비활성화 방지 및 태양열을 효과적으로 흡수하기 위해 열적안정성이 우수하고 비표면적이 넓은 ZrO₂ 세라믹 다공성 폼(Drache GmbH, Germany)에 코팅하였으며 워시 코팅법(Wash-coating method)과 스피ن 코팅법(Spin-coating method)에 비해 코팅시간이 짧고 태양 복사에너지가 조사되는 담체의 전면부에만 코팅하는 드롭 코팅법(Drop-coating method)을 이용하여 20wt%의 양을 ZrO₂ 세라믹 다공성 폼 전면부에 코팅하였다⁸⁾.

2.2 인공 태양 모사 장치

CeO₂의 산화 및 환원에 필요한 열원은 Fig. 2의 2.5 kW 인공태양모사장치(Solar simulator)를 이용하였으며, 본 장비는 2.5 kW Xe-Arc lamp와 여기서 발생한 인공광원을 화학반응기로 전달하는 반사판으로 구성되었다. 인공태양모사장치를 이용한 빛의 조사는 금속산화물이 코팅된 담체의 중심부로 초점을 맞춘 뒤 담체의 직경에 빛이 고르게 조사되도록 Focal spot을 조절하였으며 각 단계별 목표온도에 도달할 때까지 10분당 0.1 kW의 속도로 전력을 증가시켰다.

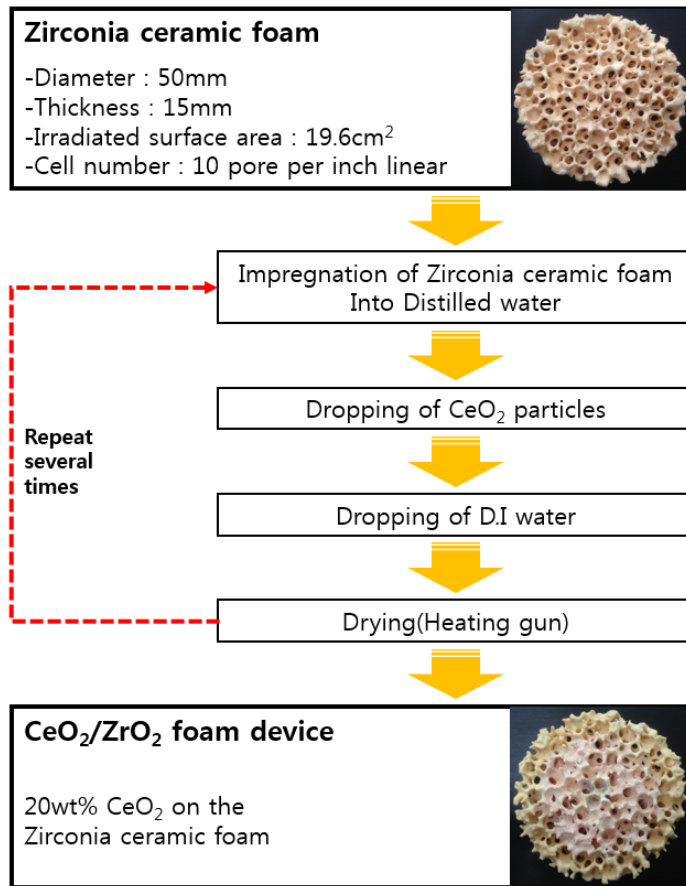


Fig. 1 CeO₂/ZrO₂ foam device

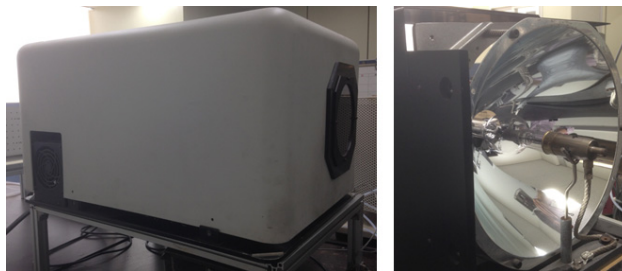


Fig. 2 Solar simulator

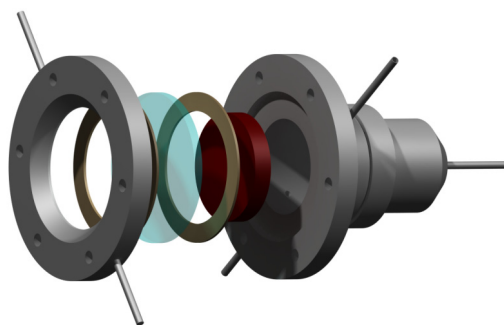


Fig. 3 Chemical reactor

2.3 화학반응기

화학반응기는 Fig. 3과 같이 고온 내열성이 우수한 원통형의 inconel로 제작하였고 금속산화물이 코팅된 다공성 폼 거치 및 quartz window의 장착이 용이하도록 분리형으로 제작하였다. N₂ 가스 및 수증기가 유입되는 입구와 생성가스가 배출되는 출구는 각각 반응기의 전면부와 후면부에 배치하였으며 금속산화물이 코팅된 다공성 폼의 표면온도를 측정하기 위해 전면부에 R-type 열전대를 삽입하여 온도를 측정하였다. 또한, 열팽창으로 인한 quartz window의 파손을 방지하기 위해 화학반응기 전면부에 water jacket을 장착하여 10°C의 냉각수를 전체 반응시간동안 순환시켰다.

3. 실험방법

Fig. 4는 2단계 열화학 사이클의 기본적인 실험장치 개략도를 나타낸 것이다. 전체적인 실험과정은 N₂ gas purging 단계, T-R 단계, W-D단계 순으로 구성되며 N₂ gas purging 단계는 화학반응기 및 각 유로내의 이물질 제거 및 파손여부를 확인하기 위하여 T-R 단계 시작 전 1회, 30분간 N₂를 공급하였다.

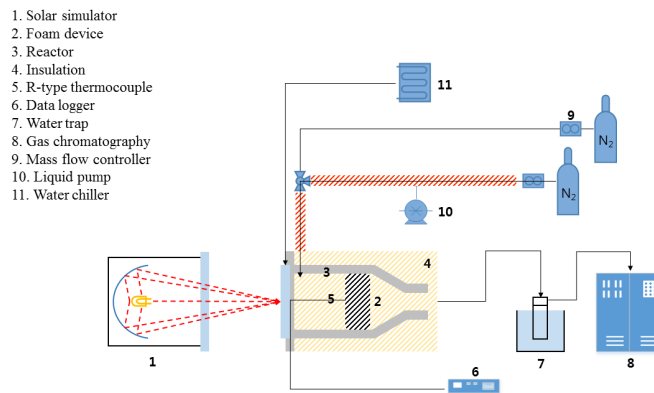


Fig. 4 Schematic diagram of experimental equipment

T-R 단계는 다공성 폼의 중심부 온도를 1400°C로 유지한 뒤 30분 동안 단계를 진행하였으며 질량유량계를 사용하여 N₂ 가스를 0.3 L/min의 유량으로 생성 가스를 운반하도록 설정하였다. W-D 단계는 T-R단계 종료 후, 인공태양모사장치를 조절하여 다공성 폼의 중심부 온도를 약 1000°C의 온도로 설정한 뒤 수소의 발생이 중단될 때까지 진행하였으며 이와 동시에 0.5 ml/min수증기와 0.1 L/min의 N₂ 가스를 공급하였다. 화학 반응을 거치고 나온 생성 가스는 냉각장치를 거치도록 하여 수분을 분리하고, 0.5ml 용량의 시린지를 사용하여 3분도 포집하였으며 포집된 가스는 가스 크로마토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 성분을 분석하였다.

열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor의 운용 가능성 및 수소 생산량에 미치는 영향을 확인 및 분석하기 위해 단일 반응기와 인공태양 모사장치를 이용하였다. T-R 단계에서 운반기체로 이용되는 N₂ 가스는 반응기

로 유입되기 전에 2.5 kW 히터를 통해 200°C로 예열하였으며, 1,400°C에서 30분간 T-R 단계를 수행한 뒤 인공태양 모사장치의 전원을 차단하여 W-D 단계를 진행하였다. W-D 단계가 진행되는 동안 N₂/수증기를 리본 히터를 통해 200°C로 예열하였고, 여기서 발생한 수소 생산량을 기존의 단일 반응기에서의 결과와 비교하였다. 전체적인 실험 조건은 Table 1과 같다.

Table 1 Experimental condition

Case	Redox material	Testing temperature		
		T-R step	W-D step	Heat recovery
1	NiFe ₂ O ₄	1,400°C	1,000°C	-
2	CeO ₂	1,400°C	1,000°C	-
3	CeO ₂	1,400°C	Solar simulator power off	-
4	CeO ₂	1,400°C	Solar simulator power off	T-R step : N ₂ (200°C), W-D step : N ₂ /steam (200°C)

4. 결과 및 고찰

열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor의 운용 가능성을 확인하기 위하여 단일 반응기와 인공태양 모사장치를 이용하여 1,400°C, 30분간 T-R 단계를 수행한 뒤 인공태양 모사장치의 전원을 차단하여 W-D 단계를 진행하였다. 여기서 발생한 수소 생산량을 기존의 일반적인 반응기 형태의 T-R 단계(1,400°C), W-D 단계(1,000°C)에서의 결과와 비교하였다.

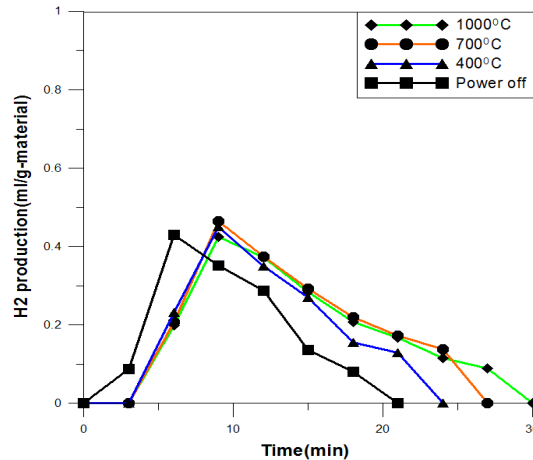


Fig. 5 Hydrogen production at W-D step temperature of power off~1000°C (1st cycle)

Fig. 5는 T-R 단계의 반응 온도를 1,400°C로 고정하고 W-D 단계 반응 온도를 1,000°C, 700°C, 400°C, Power off 조건으로 변화시켜가며 CeO₂에 대한 열화학 사이클을 수행한 것이다. W-D 단계 반응 온도가 증가

할수록 반응종료 시점이 증가하였고, 최대 수소생산 시점은 9분으로 동일하였다. Power off 조건의 경우 T-R 단계의 반응 온도인 1,400°C에서 전원을 차단함과 동시에 N₂/수증기를 공급하였기 때문에 수소 검출과 최대 수소생산 시점이 각각 3분과 6분으로 다른 반응 온도에 비해 빠르게 진행되었다. 또한 인공태양 모사장치를 통해 열원의 공급이 이루어지지 않기 때문에 반응의 종료가 18~21분에 종료되었다.

Fig. 6과 Table 2는 W-D 단계 조건에 따른 CeO₂의 1~3 사이클 동안의 수소 생산량과 평균 수소 생산량을 나타낸 것이다. T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건을 기준으로 Power off 조건의 경우 1.52ml/g-material로 23.23%의 수소 생산량 감소율을 보였다. 이는 T-R 단계의 반응 온도인 1,400°C에서 전원을 차단함과 동시에 N₂/수증기를 공급하였기 때문에 초기 온도가 다른 반응 온도보다 높고 반응기 내부의 잔열로 인하여 수소생산이 일정시간 동안 가능한 것으로 분석된다.

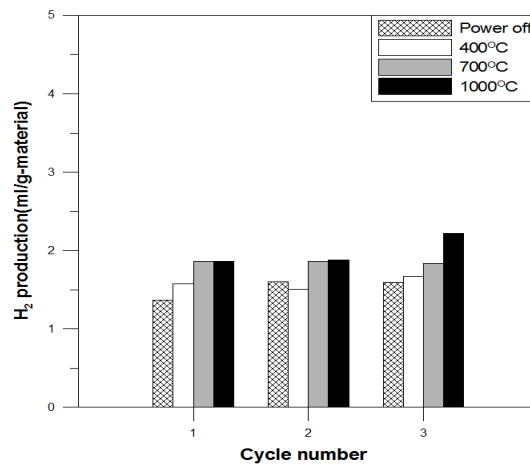


Fig. 6 Average of hydrogen production in the W-D step at power off~1000°C

Table 2 Evolved amount of hydrogen at W-D step temperature of power off ~ 1,000°C

H ₂ production (ml/g-material)	W-D step temperature			
	Power off	400°C	700°C	1,000°C
1st	1.37	1.58	1.86	1.86
2nd	1.60	1.51	1.86	1.88
3rd	1.59	1.67	1.84	2.22
Total	4.56	4.76	5.56	5.96
Average	1.52	1.58	1.85	1.98

Fig. 7은 T-R 단계의 반응 온도를 1,400°C로 고정하고 W-D 단계 반응 온도를 1,000°C, 열회수가 없는 Power off, 열회수를 적용한 Power off 조건으로 변화시켜가며 CeO₂에 대한 열화학 사이클을 수행한 것이다. Power off의 경우 수소 검출시점 및 종료시점이 W-D 단계 반응 온도 1,000°C에 비해 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다. 또한 열회수가 접목된 경우 환원되는 CeO₂의 양과 N₂/수증기의 유동 증가로 인해 열회수가 없는 경우

에 비해 수소 생산량이 증가한 것을 알 수 있다.

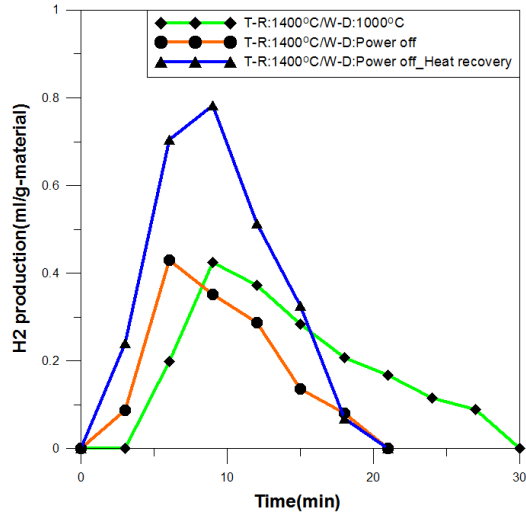


Fig. 7 Hydrogen production depending on W-D step condition (1st cycle)

Table 3은 W-D 단계 조건에 따른 CeO₂의 1~3 사이클 동안의 수소 생산량과 평균 수소 생산량을 나타낸 것이다. T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건을 기준으로 Power off 조건의 경우 1.52 ml/g-material로 23.23%의 수소 생산량 감소율을 보였으나, 열회수가 적용된 Power off 조건의 경우 2.65 ml/g-material로 수소 생산량이 33.83% 증가하였다. 이는 T-R 단계의 반응 온도인 1,400°C에서 전원을 차단함과 동시에 N₂/수증기를 공급하였기 때문에 초기 온도가 높고, 열회수에 의해 환원되는 CeO₂의 양이 증가하여 초기 수소 생산량이 크게 증가하였기 때문이다. 따라서 열회수가 적용된 Dual-zone reactor를 이용하여 열화학 2단계 물분해 사이클을 진행하였을 때 단일 반응기에 비해 일정 시간 동안 2배의 사이클을 운용할 수 있고 수소 생산량도 최소 53.53%증가할 것으로 예상된다.

Table 3 Evolved amount of hydrogen depending on W-D step condition

H ₂ production (ml/g-material)	T-R : 1,400°C W-D : 1,000°C	T-R : 1,400°C W-D : Power off without heat recovery	T-R : 1,400°C W-D : Power off with heat recovery
1st	1.86	1.37	2.63
2nd	1.88	1.60	2.81
3rd	2.22	1.59	2.53
Total	5.96	4.56	7.97
Average	1.98	1.52	2.65

Table 4는 단일 반응기 방식, Dual-zone reactor 방식, 열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor 방식의 수소 생산량 비교를 위하여 각 조건별 시간당 수소 생산량을 나타낸 것이다. 수행된 3 사이클의 평균 수소 생산량과 소요되는 T-R 단계, W-D 단계의 시간을 고려하여 시간당 수소 생산량을 계산하였다.

Table 4 Hydrogen production rate

Case	Redox pair	Reactor	W-D step temperature	H ₂ production (ml/g·h)
1	NiFe ₂ O ₄	Single	1,000°C	1.50
2	CeO ₂	Single	1,000°C	1.98
3	CeO ₂	Dual	Power off	3.04
4	CeO ₂	Dual	Power off (heat recovery)	5.3

Case 1은 선행연구로써 NiFe₂O₄/ZrO₂를 금속산화물로 이용한 단일 반응기 방식으로 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건이며, Case 2는 동일한 반응 온도 조건에서 CeO₂를 금속산화물로 이용한 단일반응기 방식을 나타낸 것이다. Case 3는 금속산화물로 CeO₂를 이용한 Dual-zone reactor 방식이며, Case 4는 동일한 금속산화물을 이용하여 열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor 방식을 나타낸 것이다.

Case 1의 경우, T-R 단계와 W-D 단계의 소요 시간이 각각 30분, 60분으로 1 사이클을 구성하는데 90분이 소요되었으며, 이때 생산된 수소의 양은 2.25 ml/g-material로 시간당 수소 생산량은 1.50 ml/g·h로 나타났다.

Case 2는 Case 1에 비해 1 사이클을 구성하는데 30분이 단축된 60분의 시간이 요구되었으며, 시간당 수소 생산량은 1.98 ml/g·h로 Case 1에 비해 43.18%증가된 수소 생산량을 나타내었다. 이를 통해 1 사이클당 수소 생산량은 NiFe₂O₄/ZrO₂가 많았지만 시간당 수소 생산량이 더 높은 CeO₂가 태양열 열화학 2단계 물분해 사이클에 더 적합한 것을 알 수 있다.

Case 3는 1 사이클당 수소 생산량이 1.52 ml/g-material로 기존의 단일 반응기에 비해 낮았지만 시간당 2회의 사이클을 구현할 수 있어 3.04 ml/g·h의 비교적 높은 시간당 수소 생산량을 보였으며, Case 4는 1 사이클당 수소 생산량과 시간당 수소 생산량이 각각 2.65 ml/g-material과 5.30 ml/g·h로 기존의 단일 반응기에 비해 증가한 것을 확인하였다.

5. 결론

본 연구에서는 인공 태양 모사 장치를 이용하여 CeO₂에 대한 2단계 물분해 열화학 사이클 실험을 수행하였다. 열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor의 운용 가능성을 확인하기 위하여 단일 반응기와 인공태양 모사 장치를 이용하였으며 열회수가 없는 기존의 수소생산량과 비교하였다. 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) Dual-zone reactor의 운용 가능성을 확인하기 위하여 T-R 단계의 반응 온도를 1,400°C로 고정하고

- W-D 단계 반응 온도를 다양하게 변화시켜가며 CeO_2 에 대한 열화학 사이클을 수행한 결과, Power off 조건의 경우 T-R 단계의 반응 온도인 $1,400^{\circ}C$ 에서 전원을 차단함과 동시에 N_2 /수증기를 공급하였기 때문에 수소 검출과 최대 수소생산 시점이 각각 3분과 6분으로 다른 반응 온도에 비해 빠르게 진행되었다.
- (2) Dual-zone reactor의 운용 가능성을 확인하기 위한 Power off 조건의 수소 생산량은 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 $1,400^{\circ}C$, $1,000^{\circ}C$ 인 조건을 기준으로 $1.52ml/g$ -material로 23.23%의 비교적 적은 수소 생산량 감소율을 보였다.
 - (3) 열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor의 운용 가능성 및 수소 생산량에 미치는 영향을 분석한 결과, 열회수를 적용한 Power off 조건의 경우 W-D 단계 반응 온도 $1,000^{\circ}C$ 에 비해 반응종료 시점이 감소하였지만 최대수소생산 시점의 수소 생산량은 증가하였다.
 - (4) T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 $1,400^{\circ}C$, $1,000^{\circ}C$ 인 조건을 기준으로 열회수가 적용된 Power off 조건의 경우 $2.65 ml/g$ -material로 수소 생산량이 33.83% 증가하였다.
 - (5) 단일 반응기 방식, Dual-zone reactor 방식, 열회수 기술이 적용된 Dual-zone reactor 방식의 수소 생산량 비교를 위하여 각 조건별 시간당 수소 생산량을 분석한 결과, Dual-zone reactor 방식을 구현한 Case 3는 1 사이클당 수소 생산량이 $1.52 ml/g$ -material로 기존의 단일 반응기에 비해 낮았지만 시간당 2회의 사이클을 구현할 수 있어 $3.04 ml/g$ -h의 비교적 높은 시간당 수소 생산량을 보였으며, 열회수가 적용된 Dual-zone reactor 방식은 1 사이클당 수소 생산량과 시간당 수소 생산량이 각각 $2.65 ml/g$ -material과 $5.30 ml/g$ -h로 기존의 단일 반응기에 비해 증가한 것을 확인하였다.

본 연구 결과를 기반으로 향후 열회수 기술의 개발과 더불어 실제 접시형 태양열 시스템을 이용한 실증실험을 하고자 한다. 또한 단일 반응기에 비해 연속적인 수소생산이 가능한 Dual-zone reactor에 접목시켜 일정시간 동안의 사이클 수 증가와 함께 수소생산량을 증가시키고자한다.

후기

이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.2013R1-A2A2A01014903).

REFERENCES

1. Richter, C., Teske, S., and Nebrera, J. A., Concentrating solar power global outlook 09, SolarPACES, 2009.
2. Lee, J. Y., Yi, Y. M., and Uhm, S. H., Understanding Underlying Processes of Water Electrolysis, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, No. 4, pp. 357-365, 2008.
3. Meier, A. and Sattler, C., Solar Fuels from Concentrated Sunlight, SolarPACES, 2009.

4. Xiao, L., Wu, S. Y., and Li, Y. R., Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions, *Renewable energy*, Vol. 41, pp. 1-12, 2012.
5. Lee, J. G., and Seo, T. B., Hydrogen Production with High Temperature Solar Heat Thermochemical Cycle using CeO₂/ZrO₂ Foam Device, *Journal of the Korean Solar Energy Society*, Vol. 34, pp. 11-18, 2014.
6. Lapp, J., Davidson, J. H., and Lipinski, W., Efficiency of Two-step Solar Thermochemical Non-stoichiometric Redox Cycles with Heat Recovery, *Energy*, Vol. 37, pp. 591-600, 2012.
7. Kaneko, H., Miura, T., Fuse, A., Ishihara, H., Taku, S., Fukuzumi, H., Naganuma, Y., and Tamaura, Y., Rotary-Type Solar Reactor for Solar Hydrogen Production with Two-step Water Splitting Process, *Energy & Fuels*, Vol. 21, pp. 2287-2293, 2007.
8. Shin, Y. W., Kim, T. J., Jung, Y. G., Lee, J. G., and Seo, T. B., Hydrogen Production via Thermochemical Cycle using High Temperature Solar Heat, *The Korean Solar Energy Society*, Vol. 04, pp. 208-213, 2010.