

## 물로부터 수소를 생산하기 위한 열화학 사이클

김종원, 심규성, 김정덕, 한상도, 정광덕\*  
한국에너지기술연구소 대체에너지연구부 신연료연구팀  
한국과학기술연구원

### Thermochemical cycles for hydrogen production from water

Kim,J.W., Sim,K.S., Kim,J.D., Han,S.D., Jung,K.D.\*  
Alternative Energy Research Department, KIER, \* KIST

#### 1. 서론

물을 분해하여 수소를 제조하는 대표적인 방법으로는 생물학적 방법, 광화학적 방법, 전기분해, 직접열분해 및 열화학적인 방법이 있으며, 전기분해의 경우는 고전적인 기술인 경우에는 실용화되어 있으나, 전기분해법을 제외한 다른 기술들은 아직 연구단계에 있다. 직접 열분해법은 물을 3300K 이상으로 가열하여 직접 수소와 산소로 해리하는 방법으로 고온의 열원과, 고온의 상태에서 수소를 분해하는 것이 가장 큰 문제로 제일 어려운 방법이라 하겠다. 따라서, 물분해를 단계적 반응으로 나누어 비교적 낮은 온도

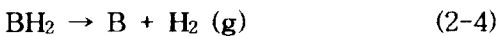
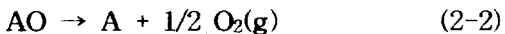
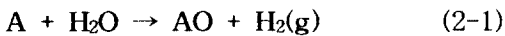
(1300K 이하)의 화학반응들로 구성하여 전체적으로는 물을 분해하는 폐사이클(Close cycle)이 되도록 할 수 있는데, 이것이 열화학법에 의한 수소 제조 방법이다. 열원으로는 고온의 가스로 또는 집열된 태양열, 핵반응로를 예상하고 있으며, 제철소 용광로 폐열 등의 이용도 고려되고 있다. 흡열반응에 필요한 열과 발열 등을 상쇄하면 이론상 전기분해법보다 높은 열효율을 얻을 수 있으므로 1967년 이래 200여개가 넘는 많은 사이클이 제안되어 있는 상태이며, Hagenmuller는 이를 다섯가지로 분류한 바 있다. 즉, 1) 수증기와 염소로부터 산소를 발생시키는 Deacon equilibrium을 이용한 사이클, 2) 수증기와 탄소 또는 일산화

열화학사이클의 보완 및 개선의 일환으로 많이 연구되고 있는 것으로, 주로 전기분해 방법을 병용하는 것들이 대부분이나 일부 광화학 방법을 이용하는 기술의 개발도 이루어지고 있다.

이와 같은 분류 이외에 단순히 순수 열화학사이클과 혼성화학사이클로 분류하기도 하며, 화학반응의 단계에 따라 2단계, 3단계, 4단계사이클 등으로 분류하기도 하는데, 지금까지 알려진 것으로는 8단계까지의 사이클이 있다. 본 고에서는 열화학사이클의 원리에 대하여 고찰하고, 올해부터 시작될 금속산화물을 이용한 열화학사이클 연구에 대한 소개를 하기로 하겠다.

## 2. 열화학사이클의 원리

열화학법의 열화학적 원리는 가장 간단한 2단계 화학반응으로 물을 분해하는 경우 사이클 물질을 A와 B라고 하면 다음의 반응식으로 나타낼 수 있으며, Fig.1에 보였다.



화학반응에 따라  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  는 원래의 계와 생성계에 상전이가 관여하는 한 온도에 따라 일정한 값을 가지나 2단계 화학반응의 Gibbs 에너지 변화는 각각 Fig.1중에서 직선으로 표시되며 (그림 중에는  $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$ 의 Gibbs 에너지 변화  $\Delta G_w$ 에 함께 기록됨), 고온부의 온도를  $T_a$ , 저온부의 온도를  $T_b$ 라고 하면

$$\Delta G_a(T) = \Delta H_a^\circ - T \times \Delta S_a^\circ \quad (\text{여기서 } T = T_a)$$

$$\Delta G_b(T) = \Delta H_b^\circ - T \times \Delta S_b^\circ \quad (\text{여기서 } T = T_b)$$

$\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta H_b^\circ$ ,  $\Delta S_a^\circ$ ,  $\Delta S_b^\circ$ 의 사이에서 298K에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$\Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ = 242KJ/mol = \Delta H_w$$

$$\Delta S_a^\circ + \Delta S_b^\circ = 44.4J/(mol K) = \Delta S_w$$

(여기서  $\Delta H_w$ ,  $\Delta S_w$ 는  $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + 1/2O_2(g)$ 의 298K에서의 표준 엔탈피, 엔트로피의 변화)

윗 식이 성립하는데 필요한 일로부터

$$\Delta S_a^\circ = [ \Delta H_w - \{ \Delta G_a^\circ(T_a) + \Delta G_b^\circ(T_b) \} - T_b \times \Delta S_s ] / (T_a - T_b)$$

$$\Delta S_b^\circ = [ \Delta H_w - \{ \Delta G_a^\circ(T_a) + \Delta G_b^\circ(T_b) \} - T_b \times \Delta S_s ] / (T_a - T_b)$$

가 도입되며, 각 반응이 충분히 진행된 것으로 가정하여  $\Delta G_a^\circ(T_a)$ ,  $\Delta G_b^\circ(T_b)$ 를  $-41.8KJ/mol$ ( $= -10kal/mol$ )로 선택하면  $\Delta S_a^\circ$ 는 수  $100J/(mol K)$ 의 단위의 “양(+)의 값”을,  $\Delta S_b^\circ$ 는 같은 단위의 “음(-)의 값”을 유지하지 않으면 안된다. 결국 ‘큰 플러스’의  $\Delta S$ 를 유지하는 단계를 고온에, 큰 마이너스  $\Delta S$ 를 유지하는 단계를 저온에서 행하게 하는 반응계를 선택하여야 하나 이의 선택은 용이하지 않다. 예를 들어 A로서 알칼리금속을, B로서  $Cl_2$ 를 선택하면, (2-1), (2-3)의 반응은 용이하게 진행하나 (2-2), (2-4)의 반응은 어렵다. 이와 같이 산화력(또는 환원력)이 큰 물질을 선택하는 것은 한편으로는 잘 맞으나 다른 편으로는 곤란하여 전체적으로 사이클이 원활히 진행되지 않는다. 그래서 이들의 중간적 성질을 갖는 금속(Hg등)이나 스스로 산화력과 환원력을 동시에 갖는 원소(S, Br, I등)을 사용하고 반응조건(산성, 염기성, 또는 기액고상 등)을 써서 분리하여 양반응이 진행할 수 있는 계를 찾아내는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 따라서 이러한 과정은 사이클의 다단계를 동반하게 된다. 이탈리아 Ispra연구소(EC 유럽공동체 부설)에서 제안되었고 세계 최초로 실험적 검토를 행하였던 예로서 유명한 Ispra Mark I 사이클에서는 Hg를 HBr과

반응시켜 H<sub>2</sub>를 얻고 생성된 HgBr를 염기성에서 HgO로 한다. 다음 HgO의 열분해에서 O<sub>2</sub>를 생성하며, HgBr로부터 HgO를 만드는 과정은 Ca(OH)<sub>2</sub>를 이용하는데, 이 사이클은 1000℃이하에서 물분해의 가능성을 보여준 것으로 역사적 의의가 크다.

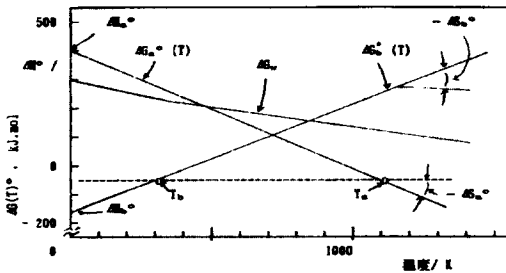


Fig.1 Thermodynamics of a two-step thermochemical cycle

이후 미국, 서독 및 일본을 중심으로 이와 같은 사이클 연구가 지속되어 200가지 이상의 사이클이 제안되고 있으며, 1976년 이후 2년마다 국제수소에너지 회의(World Hydrogen Energy Conference)가 열리고 있어 최근의 연구동향을 알 수 있다. 최근에는 금속산화물을 이용한 2단계의 열화학사이클은 스위스, 일본 등에서 연구중에 있으며, 태양열을 이용한 시스템으로 구상하고 있다.

### 3. 열화학사이클에 관여하는 물질의 열화학적 성질

#### 3.1 산화물

산화물 또는 금속산화물이 관계하는 반응은 다음과 같다.

(1) 금속 및 금속의 산화물과 수증기와의 반응으로 수소를 발생

(2) 산화물의 열분해반응에 의한 산소의 발생

#### 3.2 유황화합물

유황은 산소와 함께 주기율표의 VI족에 속하며, 원자가 상태가 다양하고 산화력은 산소와 비교하면 작으므로 열분해사이클의 순환물질로 사용하기에 적당하다. 유황화합물이 관계하는 반응은 다음과 같이 두가지가 있다.

(1) 황화수소의 열분해 :  $H_2S(g) \rightarrow H_2(g) + 1/2 S_2$

(2) 유황산화물의 열분해:  $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$

#### 3.3 염화물

물은 1300K이하의 온도에서는 직접열분해가 일어나지 않으나 염소를 보조물질로 사용하면 물 + 염화수소 → 수소 + 염화물의 물질변화 순서에 따라 수소를 얻을 수 있다. 염화물이 관여하는 반응은 다음과 같다.

(1) 염화물과 수증기 또는 염화수소와의 반응에 의한 수소의 발생

(2) 염화물과 열분해반응에 의한 염소의 발생

#### 3.4 불화물, 요드화물

염화물과 마찬가지로 불화물과 요드화물도 순환물질로 사용할 수가 있다. 염화물, 불화물, 요드화물의 순서로 화합물의 안정성이 감소하며, 물의 분해에는 이들 화합물이 염화물보다는 더욱 유용하다.

### 4. 다단계의 열화학사이클 구성

#### 4.1 반응사이클

앞서 열화학사이클의 원리를 설명하면서

가장 간단한 2단계 사이클을 예를 들어 보았다. 보다 일반적인 물의 단계적인 열화학 분해과정을 보면 다음과 같이 쓸 수 있다.

- (1)  $H_2O + XY \rightarrow H_2Y + XO$   
(가수분해)
- (2)  $H_2Y + Y' \rightarrow YY' + H_2$   
(수소발생)
- (3)  $XO + X' \rightarrow XX' + 1/2O_2$   
(산소발생)
- (4)  $XX' + YY' \rightarrow XY + X' + Y'$   
(순환물질 재생)

위의 화학식에서 XY, X', Y'은 사이클을 조합하는데 관여하는 보조물질 들이다. 먼저 (1)의 반응에서 물은 수소를 포함하는 화합물과 산소를 포함하는 화합물로 변하며 이는 가수분해 반응이다. 이 반응을 이용하여 수소 또는 산소를 발생시키는 것이 가능하다. 물분자에서 수소-산소의 결합력은 아주 강하며, 이는 물이 안정한 물질임을 말해주는 것으로 이 결합을 각기 결합력이 약한 원소들과의 결합으로 변화시켜 물로부터 안정성이 작은 화합물로 변화시키는 것이 이 가수분해 반응의 목적이다. (2)의 수소발생 반응에서는 수소를 포함한 화합물을 열분해시키거나 또는 적당한 물질 Y'과 반응시켜 수소를 발생시키는 것이다. (3)의 산소발생 반응에서는 산소를 포함한 화합물을 열분해하거나 적당한 보조물질 X'과 반응시켜 산소를 발생시킨다. (2) 또는 (3)의 반응에 이용되는 보조물질 XX', YY'는 원래의 상태 XY, X', Y'로 돌아갈 필요가 있으므로, 이를 (4)의 재생반응에서 행한다.

물의 열화학분해 과정은 크게 나누면 위와 같은 네가지 반응으로 분류할 수 있으며, 실제 어떤 순환물질을 사용하느냐에 따라 반응양식이 달라지게 된다.

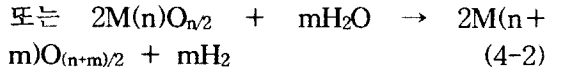
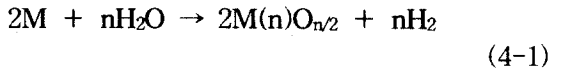
#### 4.2 가수분해 반응

다단계 열화학분해 과정에서 가장 중요한 반응으로 이 반응의 선행에 따라 사이클이 결정된다고 하여도 과언이 아니다. 아래와 같이 세가지 종류로 나눌 수 있다.

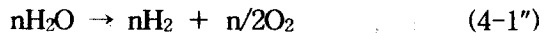
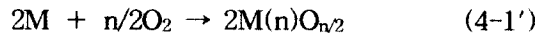
- (1) 금속 또는 금속산화물과 수증기와의 반응
- (2) 금속 할로겐화합물과 수증기와의 반응
- (3) 할로젠과 수증기와의 반응

##### 4.2.1 금속 또는 금속산화물과 수증기와의 반응

이 반응의 일반식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 M(n), m(n+m)의 괄호안의 로마자 n, m은 금속의 원자가 상태를 표시한다. 반응식에서 보는 바와 같이 금속 또는 금속산화물이 산화하여 결과적으로 물로부터 산소를 떼어내고 수소를 발생시킨다. (4-1)과 (4-2)의 두 반응식은 산화물의 생성반응과 물의 분해반응을 조합시킨 것이라고 할 수 있다. 즉 (4-1)식은 다음과 같은 분해반응이다.



산화물의 생성반응에서 산화물의 값과 물의 값과의 차이가 (4-1), (4-2)반응의 자유 에너지 변화이다.

$$\Delta G(4-1) = 2\Delta G_f(MO_{n/2}) + n\Delta G_f(H_2) - 2\Delta G_f(M) - n\Delta G_f(H_2O)$$

가수분해 반응의 자유에너지 변화를 식으로 나타내면 (4-1)식에서

여기서  $\Delta G_f(H_2)$ ,  $\Delta G_f(M)$ 은 수소 및 금속의 생성자유에너지이고 표준상태에서 영이다.

(4-2)식에서는

$$\Delta G(4-2) = 2\Delta G_f(MO_{(n+m)/2}) + m\Delta G_f(H_2) - 2\Delta G_f(MO_{n/2}) - m\Delta G_f(H_2O)$$

열화학분해 과정에서 작업조건이 하나인  $-10 \leq \Delta G(\text{kcal/mol}) \leq 10$ 이 있으므로 이를 적용하면  $-10 \leq \Delta G(4-1)/2$ , 또는  $\Delta G(4-2)/2 \leq 10(\text{kcal/mol})$ 가 된다.

#### 4.2.2 금속할로젠화물과 수증기와의 반응

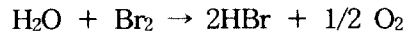
이 반응의 생성물은 할로젠화수소와 금속 산화물이 되며, 금속의 산화상태가 높은 경우에는 수소도 발생한다. 물의 수소-산소의 결합을 수소-할로젠의 결합으로 바꾸어 수소의 결합력을 약화시킨다. 298.15K에서 수증기, 염화수소, 브롬화수소, 요드화수소의 수소 1g 원자당 표준생성자유에너지를 비교하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} G_{298}^0(H_2O)/2 &= -27.32 \text{ kcal/g atom H} \\ G_{298}^0(HCl) &= -22.77 \text{ kcal/g atom H} \\ G_{298}^0(HBr) &= -12.72 \text{ kcal/g atom H} \\ G_{298}^0(HI) &= 0.31 \text{ kcal/g atom H} \end{aligned}$$

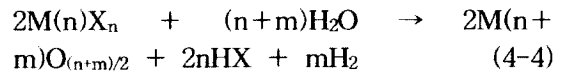
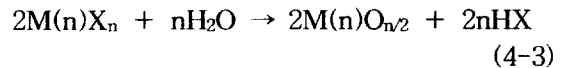
이들의 값에서 보는 바와 같이 산소를 염소, 브롬 및 요드로 치환시킴에 따라 각각 4.6, 14.6, 27.6 kcal/g atom H의 자유에너지 변화가 생기고 이만큼 분해가 쉽게 된다.

물의 생성자유에너지는 온도가 상승함에 따라 증가하지만 염화수소에서는 반대로 감소하여 900K 부근에서는 둘다 같게되며, 이 이상의 온도에서는 염화수소가 물보다 안정

하게 된다. 브롬화수소, 요드화수소의 생성 자유에너지 값은 염화수소의 경우와 같이 온도상승에 따라 감소하지만 1500K이하의 온도에서는 물의 값까지 낮아지지 않는다. 그러므로 물에서 아래와 같은 산소의 교환 반응은 직접 일어나기 어렵다.



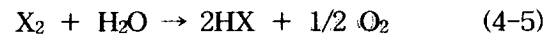
금속할로젠화물의 가수분해 반응 일반식은 (4-3) 및 (4-4)과 같이 표시할 수 있다.



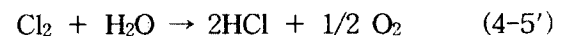
여기서 (4-3)식은 금속의 원자가 상태가 변하지 않는 경우이고, (4-4)식은 금속의 산화상태가 변하는 경우이다. (4-4)식의 반응은 일단 가수분해 반응이 (4-3)식에 일어나고, 다음에 생성된 산화물이 다시 물을 환원시켜 수소를 발생하는 2단계 반응으로 볼 수 있다.

#### 4. 2. 3 할로젠과 수증기와의 반응

일반식은 아래의 (4-5)식과 같이 나타낼 수 있다.



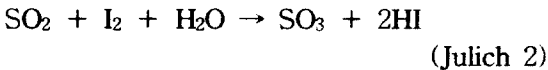
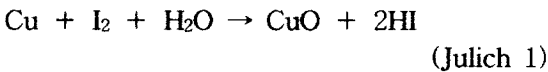
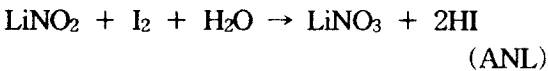
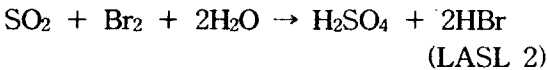
이 반응은 금속할로젠화물과 수증기와의 반응의 특수한 경우로 다시 말하면 금속이 존재하지 않는 경우에 해당한다. 할로젠 중에서 열역학적으로 (4-5)식이 성립하는 물질로는 염소가 있다. 따라서 식(4-5)은



와 같이 쓸 수 있다. 이 반응의 엔탈피 변화는 298~1500K사이에서는 14 kcal/mol Cl<sub>2</sub>이지만 자유에너지 변화는 298K에서의 9.1 kcal/mol부터 1200K에서는 -5.4 kcal/mol로 감소한다. 900K이상에서는 ΔG<0이 되므로 반응의 실행에는 900K이상의 온도가 필요하다.

역반응은 19세기에 영국의 Deacon이 공업적으로 염화수소를 염소로 변환시키는데 사용하였으며, 이것은 Deacon Process로 잘 알려져 있다. (4-5')의 반응은 GM, Mark-3, 4, 6, 7, IGT등의 각 사이클에 선택되어 있다.

브롬, 요드의 경우엔 1500K정도의 고온에서도 브롬화수소 및 요드화수소의 생성은 약간만 이루어진다. 반응이 쉽게 진행되도록 하기 위하여 산소 보조제를 가하면, 생성 산소를 단체가 아닌 산소화합물로 만들어 준다. 이에 따라 반응의 자유에너지 변화는 감소하고, 평형은 오른쪽으로 기여하게 되어 물의 가수분해가 가능하다. 이와 같은 반응이 열화학사이클에 이용된 예는 다음과 같다.

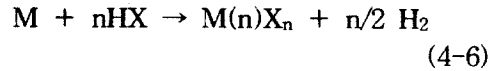


#### 4. 3 수소 발생반응

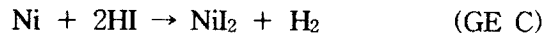
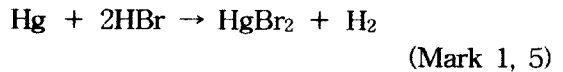
수소를 생성하는 반응을 분류하면 아래와 같이 크게 3가지로 나누어 볼 수 있다.

- (1) 금속 또는 금속염과 산과의 반응
- (2) 금속 또는 금속염과 수증기와의 반응
- (3) 수소화합물의 분해반응

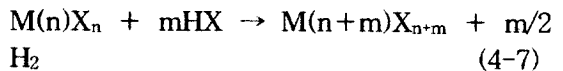
**4. 3. 1 금속 또는 금속염과 산과의 반응**  
 금속과 산과의 반응의 일반식은 아래와 같이 쓸 수 있다.



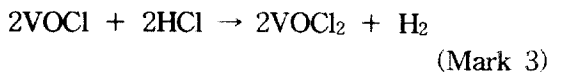
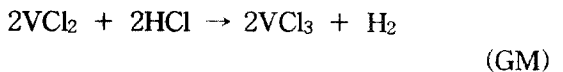
이 반응은 수용액 중에서 금속의 단극전위가 수소보다 낮으므로 수소를 발생하며, 고체와 기체간의 반응도 쉽게 일어난다. 대부분의 반응이 발열반응이므로 실온부터 500K 사이의 비교적 낮은 온도에서도 반응이 진행된다. 아래의 반응은 기존의 사이클에 사용되고 있다.

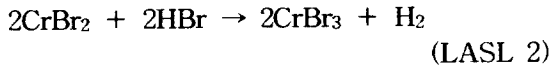
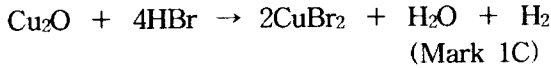
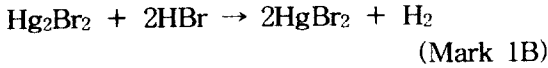
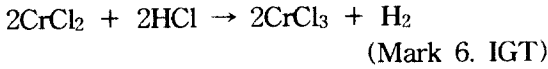


금속염과 산과의 반응의 일반식은 다음과 같다.



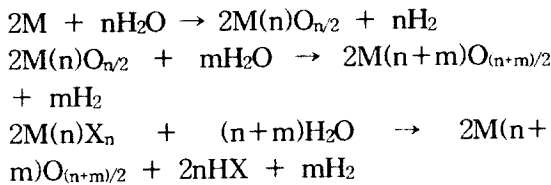
이 반응에서는 금속의 산화상태가 높으므로 이 산화력에 의하여 수소이온이 수소로 된다. 따라서 이 반응에 사용되는 금속은 복수의 원자가 상태를 가지는 전이금속에 한한다. 금속염과 산과의 반응은 용이하게 일어나며, 많은 종류의 반응을 조합할 수 있는 실제 열화학사이클에 구성되는 반응은 다음과 같다.





#### 4. 3. 2 금속 또는 금속염과 수증기와의 반응

일반식은 다음과 같다.

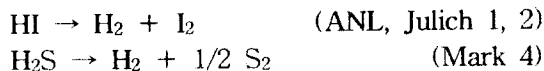


#### 4. 3. 3 수소화합물의 가수분해

분해반응의 자유에너지 변화가 작은 물질은 고온에서 해리한다.



수소화합물은 금속수소화합물도 좁은 의미의 수소화합물이므로 이에 따라 이온 결합성도 할로젠화수소로 나누어 생각할 수 있다. 수소화물은 열분해에 의해 수소와 금속으로 분해하는 것이 용이하나 물로부터 수소화물을 만드는 것은 쉽지 않다. 할로젠화수소인 요드화수소 또는 황화수소, 암모니아, 메탄 등은 해리반응을 이용하여 수소를 제조하는데 적당한 물질이다. 이와 같은 반응으로 다음의 것들이 기존사이클에 이용되고 있다.



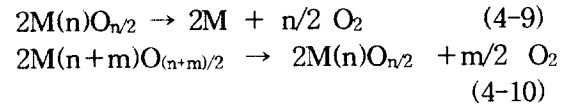
#### 4. 4 산소 발생반응

산소를 생성하는 화학반응은 다음과 같이 두가지로 분류한다.

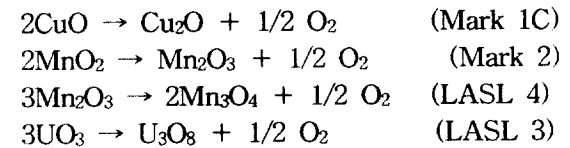
- (1) 산소화합물의 분해반응
- (2) 금속화합물과 할로젠과의 반응

##### 4. 4. 1 산소화합물의 분해반응

산소화합물은 금속산화물과 산소산염으로 대별할 수 있으며, 금속산화물의 분해반응은 일반적으로 (4-9) 및 (4-10)식으로 주어진다.

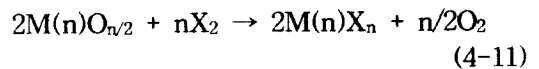


(4-9)식은 산화물의 열분해에 의해 금속과 산소가 생성되는 반응을 나타내며, 이에 해당되는 금속은 은과 수은에 한한다. 금속산화물이 고온에서 분해하면 낮은 차수의 산화물로 변하고, 이 과정에서 산소를 방출하는 반응은 전이금속이 많이 있다. 이미 발표된 열화학사이클의 반응중 이들에 관한 것은 다음과 같다.

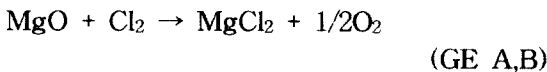
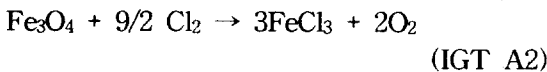
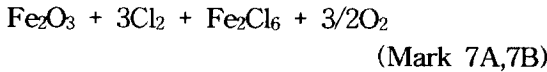


##### 4. 4. 2 금속산화물과 할로젠과의 반응

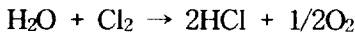
생성열의 관점에서 산화물과 할로젠화물, 특히 염화물과의 사이에 큰 차이가 없지만, 양자의 엔탈피 차이가 있으므로 이것을 이용하여 산소를 발생시킬 수 있다.



니켈, 구리, 마그네슘, 크롬 및 철의 산화물에서는 염소와 반응하여 수소를 발생할 수 있는 가능성이 있으며, 기발표된 사이클에 이들 반응이 사용되는 예는 다음과 같다.

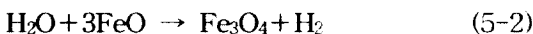
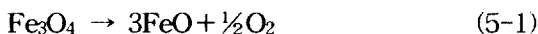


금속산화물이 아니지만 수증기와 염소의 반응도 이 범주에 속한다고 볼 수 있다.



## 5. 금속산화물을 이용한 2단계 산화 환원 사이클

금속 산화물들은 깃스자유에너지가 음의 값인 고온영역에서 열화학적 분해에 의해 환원될 수 있다. 이 반응을 이용하여, 태양 에너지는 금속 산화물들의 환원된 형태의 화학에너지로 변환될 수 있으며, 그리고 나서 물을 수소로 분해하는데 사용될 수 있다 (Grasse 등, 1995; Steinfeld 등, 1996).  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 라는 산화還元 쌍(redox pair)은 맨처음 Nakamura(1977)에 의해 제안되었다. 이 방법은 에너지원으로서 태양열 집광에너지를 이용하며, 반응은 다음과 같이 진행된다:



위 반응식(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 열분해는, 불활성 분위기하에서 수행할 경우, 2090K(=1817℃) 이상의 고온을 필요로 한다. 고온에서는 재

질문제 때문에 시스템 설계가 어려워진다. 더욱이, 고온에서는 복사 손실이 증가된다. 태양에너지 이용단계, 즉 magnetite의 wüstite로의 열적 분해와 같은 현상은 2300K 이상의 온도와 1기압, 공기중에서 흡열반응으로 진행한다. 이에 대해서는 Tophigi와 Sibieude(1980,1984) 및 Sibieude 등(1982)이 2kW 용량의 태양로를 사용하여 실험적으로 연구한 바 있다. 이때, 재산화방지를 위하여 생성물을 급냉할 필요가 있다는 것이 밝혀졌는데, 재산화가 일어나면 반응이 비가역적으로 되고 대용량화할 경우 복잡하게 되는 요인이 될 수도 있다. ZnO/Zn 쌍도 후보의 가능성을 갖고 있다. 상압에서 ZnO는 Zn(g)과  $\text{O}_2$ 로 분해하지만(이때 온도는 2350K),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  시스템에서처럼 생성물 재조합이 일어나 효율성을 떨어뜨린다. Lundberg(1993)는 각각 1810K와 1175K에서 공기중에서 열적으로 환원될 수 있는 MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 두 산화환원쌍에 대하여 연구한 바 있다. 그러나, 이들의 H<sub>2</sub> 수율이 너무 낮아 경제적인 의미를 갖지 못하였다. 그외의 MO<sub>x</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 쌍들은 태양 열화학공정에 효과적으로 적용되는 매우 높은 고온들을 필요로 한다. Kuhn 등(1995)과 Ehrensberge 등(1995)은 고체 물질들로부터의 O<sub>2</sub>의 방출에 있어서 철(iron)의 일부를 (Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 같이 Co, Mn, 혹은 Mg와 같은 금속(원소)으로 대체할 때 환원 온도에 미치는 영향을 연구하였다. 이 연구팀은 약 1000K에서 작동되는 ferrite 시스템에 대하여 연구하였으며, 약 1000K에서 태양로를 사용하여 (Ni,Mn)Ferrite 상의 2단 수분리가 성취되었음을 실험적으로 증명해 보이는데 성공하였다(Tamura 등, 1995; Kojima 등, 1996). 화학 공정은 1173K 이상 (>1173K)에서의 양이온과잉 (Ni,Mn)Ferrite의 열화학적 생성공정과 1073K 이하(<1073K)에서의 양이온과



잉 페라이트에 의한 물 분리공정으로 구성된다. 그러나, 이 시스템에서 발생하는 수소의 양은 제한적인데, 그 이유는 물 분리가 페라이트내에서의 작은 크기의 비양론성에 의해서 야기되기 때문이다.

Ferrite의 산소 결합은 1000°C 이상에서 효율적으로 형성되며,  $Fe_3O_4/FeO$  보다도 저온화하는 것을 목적으로 하고 있다.  $NiFe_2O_4$ 에 비하여 산소 방출 반응이 저온측에서 진행되며, 방출가스 농도도 높다. 산소결손량은 0.4% 정도에 불과하지만 1000°C 부근의 온도에서 활성화된다. 실제 실험 결과, 1100°C 부근에서 산소의 발생이 보이며, 700°C 부근에서 물의 분해 반응에 따른 수소 발생이 생긴다. 이 분야의 핵심 기술은 다음과 같다.

### 5.1. 금속산화물 제조 기술

금속 산화물 재질 제조 기술은 상용화에는 미치지 못하는 초보적 단계로서, 최적산화물의 제조 및 이용 검토 단계이나 많은 진전이 있는 분야이다. 페라이트 등 금속산화물 시료 평가 기술은 실험실적으로는 큰 문제는 없으나, 시간이 많이 소요된다.

- △ X-ray 회절분석(diffraction)
- △ 격자상수(lattice constants)
- △ 시료의  $Fe^{2+}/Fe_{total}$  mole比(ratio)
- △ 반응이 일어나는 동안 방출된 기체 분석: 질량 분광계
- △ 고체상(solid phase)에서의 산화물 이온 함량(oxide ion content): TG 측정

### 5.2. 시스템화 기술

현재는 보다 저온에서 산화환원이 이루어지는 쌍을 찾기 위한 연구를 중심으로 시스템화 및 실증이 체계적으로 이루어지고 있으며, 가까운 장래에 태양열을 이용한 실증을 거쳐 실용화가 가능할 것으로 평가된다. 태양열-수소에너지 시스템의 효율은 복사

열손실로 결정된다. 고온에서는 카르노 효율은 높지만, 복사에 의한 열손실은 커진다. 600-1000°C의 고온에서는 흡열반응을 이용하여 효율적인 열/화학에너지 변환을 행하는데에는 300°C 부근의 저온을 포함하여 넓은 온도 범위에 걸쳐 어느 정도 반응을 작동하여 폐열손실을 막고 화학에너지로 전환할 필요가 있다. 또한 캐리어 가스에 따라 잃어버린 에너지 손실을 여하히 낮추는가 하는 문제가 있는데, 시스템 연구 필요성이 있다. 열변환효율이 15% 이상이 되면, 태양전지시스템과 경쟁할 수 있는 기술이 될 것이다.

## 6. 결론

아직 경제성을 논하기는 어려우나, 금속산화물의 산화-환원기술은 전기분해기술에 필적할 수 있는 수소생산비용을 보일 것으로 평가하고 있으며, 이 기술이 확립되면 중요한 물분해기술로 기대될 것이다. 특히, 전기분해의 경우 대량생산에 따른 비용감소 효과가 없으나 금속산화물의 산화-환원기술은 대량생산에 따른 비용감소효과가 클 것으로 기대되므로 대량의 물분해시 수소생산비용이 전기분해에 비해 낮아질 것으로 본다. 수소 이용기술인 연료전지분야의 기술의 확보와 연계하여 환경오염이 전혀없는 수소생산기술인 물분해 기술이 확보되면 청정에너지 관련 분야의 산업적인 측면의 시너지 효과가 극대화될 것이다.

## 참고문헌

- 1) K.Ehrensberger and P.Kuhn: Proceedings of the Hydrogen Energy Progress X, p823, Cocoa Beach,

- Florida, USA, 20-24 June, 1994.
- 2) A.Steinfeld, P.Kuhn, A.Reller, R.Palumbo, J.Murray and Y.Tamaura: *Int.J. Hydrogen Energy*, **23**(9),pp767-774 (1998).
  - 3) T.Kodama, S.Miura,T.Shimizu and Y.Kitayama: *Energy*, **22**(11) pp1019-1027 (1997).
  - 4) Y.Tamaura, Y.Ueda, J.Matsunami, N. Hasegawa, M. Nezuka, T.Sano and M.Tsuji: *Solar Energy*, **65**(1) pp55-57 (1999).
  - 5) A.Steinfeld, S.Sanders and R.Palumbo: *Solar Energy*, **65**(1) pp43-53 (1999).
  - 6) Sim,K.S., Son,Y.M. and Kim,J.W.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**(4), pp287-290 (1993).