

## 고온열 이용 공정의 열역학적 해석

김종원\*, 손현명\*, 이상호\*, 심규상\*, 정광덕\*\*

\*수소에너지연구소, 한국에너지기술연구원

\*\*나노환경연구소, 한국과학기술연구원

## Thermodynamic Analysis of Thermochemical Process for Water Splitting

Jong-Won Kim\*, Hyun-Myung Son\*, Sang-Ho Lee\*, Kyu-Sung Shim\*, Kwang-Deog Jung\*\*

\*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research,  
71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

\*\*Eco-nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, PO BOX 131,  
Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

### ABSTRACT

In this work, hydrogen production by a 2-step water-splitting thermochemical cycle based on metal oxides redox pairs was investigated on the bases of the thermodynamics and technical feasibility. Also, a 2nd-law analysis performed on the closed cyclic process indicates a maximum exergy conversion efficiency of 7.1% when using a solar cavity-receiver operated at 2300K and air/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> molar ratio = 10.

**주요기술용어** : Water splitting(물분해), Hydrogen(수소), Thermochemical cycle(열화학 사이클), Ferrite(페라이트)

### 1. 서 론

물로부터 수소를 생산하는 것은 태양을 이용한 연료 생산 부문에서 가장 중요한 장기 목표의 하나로서, 물의 다단계 열화학적 분해에 의한 수소 생산을 위하여 다양한 공정들이 제안되어 왔다<sup>1-7)</sup>.

금속 산화물들은 깃스자유에너지가 음의 값인

고온영역에서 열화학적 분해에 의해 환원될 수 있다. 이를 이용하면, 태양에너지를 금속 산화물들의 환원된 형태의 화학에너지로 변환될 수 있으며, 그리고 나서 물을 수소로 분해하는데 사용될 수 있다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO라는 산화환원쌍은 태양에너지 이용단계에서, 즉 magnetite의 wüstite로의 열적 해리같은 현상이 2300K 이상의 온도와 1기압, 공기중에서 흡열반응으로 진행된다.

이때, 재산화를 방지하기 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 O<sub>2</sub>로 분해하지만, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO 시스템에서처럼 생성물 재조합 현상이 일어나 효율성을 떨어뜨린다. Lundberg<sup>1)</sup>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>ox</sub>/MO<sub>red</sub> 쌍들은 태양 열화학공정에 효과적으로 적용되는 매우 높은 고온들을 필요로 한다. Ehrensberger 등<sup>2)</sup>은 고체 물질들로부터의 O<sub>2</sub>의 방출에 있어서 철의 일부를 (Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 같이 Co, Mn, 혹은 Mg와 같은 금속으로 대체할 때 환원 온도에 미치는 영향을 연구하였다. 화학 공정은 1173K 이상에서의 양이온과잉 (Ni,Mn)Ferrite의 열화학적 생성공정과 1073K 이하에서의 양이온과잉 페라이트에 의한 물 분리공정으로 구성된다. 이 시스템에서 발생하는 수소는 페라이트내에서의 작은 크기의 비양론성에 의해 야기된다.

고온의 열을 얻는 방법으로서 태양열 집열 장치는 매우 유용한데, 수 메가와트급까지 개발되어 있으며, 현재 태양열 농축비 5000sun 까지 가능하며, 최대 2500K의 온도를 얻을 수 있다.<sup>8)</sup> 이외에도 원자력의 고온열 등을 이용하고자 하는 시도가 일본을 중심으로 점차 확산되어 가고 있는 추세에 있다<sup>9)</sup>.

당 연구팀에서는 현재 페라이트 소재의 개발과 이를 이용한 수소 제조 연구를 진행중인데, 본 고에서는 우선 물의 분해에 사용할 수 있는 몇가지 산화/환원쌍을 중심으로 깁스자유에너지를 계산하여 반응가능성을 고찰하고, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO

쌍을 중심으로 고온열로서 태양열을 이용한다는 가정하에 엑서지 분석을 행하였다.

## 2. 환원제 사용에 의한 반응온도 저감 효과

금속산화물을 환원제 없이 열적으로 환원을 한다든가 혹은 탄소나 메탄가스와 같은 환원제가 있는 분위기에서의 환원 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

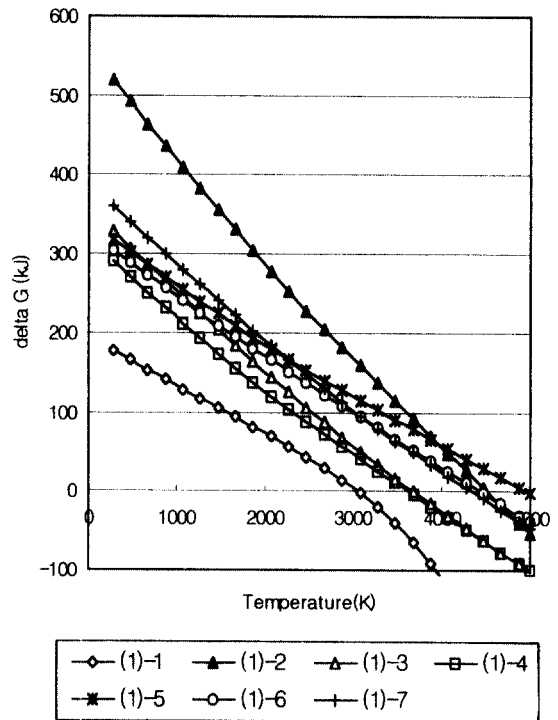
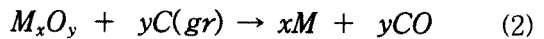
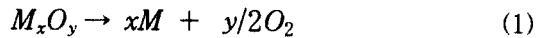
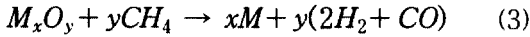


Fig. 1. The variation of Gibbs free energy in reaction (1) as a function of the temperature for various metal oxides(Index should be referred in Table 1).



여기서 M은 금속을,  $M_xO_y$ 는 이 금속의 산화물 형태를 의미한다.

각각의 반응식 (1), (2), 및 (3)에 대하여 온도에 따른  $\Delta G^{\circ}rxn$ 의 변화를 Fig.1 ~ Fig.3에 보였으며, 이 값이 0가 되는 대략적인 수치는 다음 Table 1과 같이 요약할 수 있다.

물론 보다 상세히 하기 위해서는 각 산화물의 상태가 온도에 따라 달라짐에 따라 다소 차이를 보여줄 수 있기는 하지만, 대략적인 경향을 보여 주었다.

반응온도의 상한은 반응에 참여하는 또는 생성되는 각 물질이 분해되지 않는 온도이어야 의미가 있지만, 여기서는 각 물질의 분해 온도를

고려하지 아니하였다. 각 물질의 융점 또는 비점이 다름에 따라 고체, 액체, 기체 모등 상에 대한 데이터가 필요하고, 비점 또는 융점에서 불연속성이 나타날 수 있다. 여기서는 잘 알려진 상에 대한 데이터 만을 사용함으로서  $\Delta G^{\circ}rxn$  값이 다소 차이가 있을 수 있다.

이와 같이 열만으로 환원시키는 것보다는 환원제로서 탄소나 메탄 등을 이용하는 것이 보다 낮은 온도에서 반응을 일으킬 수 있는 장점이 있다. 카본을 사용하는 경우에는 열적 환원에 비교하여 약 1000도 이상 반응온도를 낮출 수 있으며, 메탄을 사용할 때에는 탄소를 사용하는 것 보다 100도 이상 낮은 온도에서 반응을 일으킬 수 있음을 보여준다.

이미 코크나 메탄이 blast furnace 공정에서

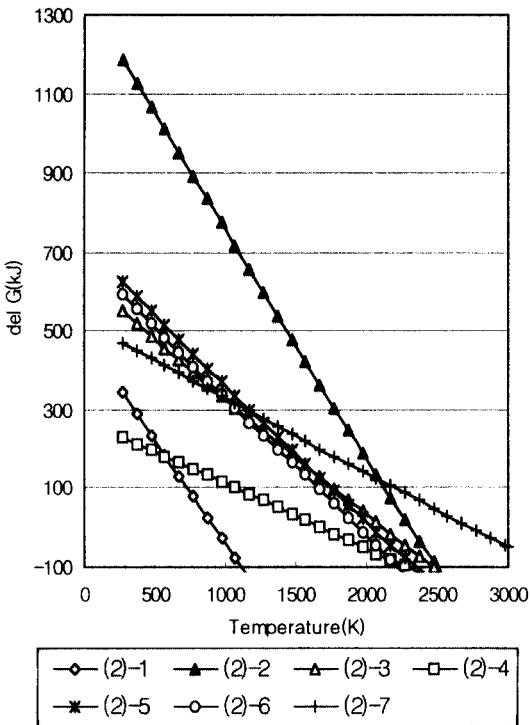


Fig. 2. The variation of Gibbs free energy in reaction (2) as a function of the temperature for various metal oxides (Index should be referred in Table 1).

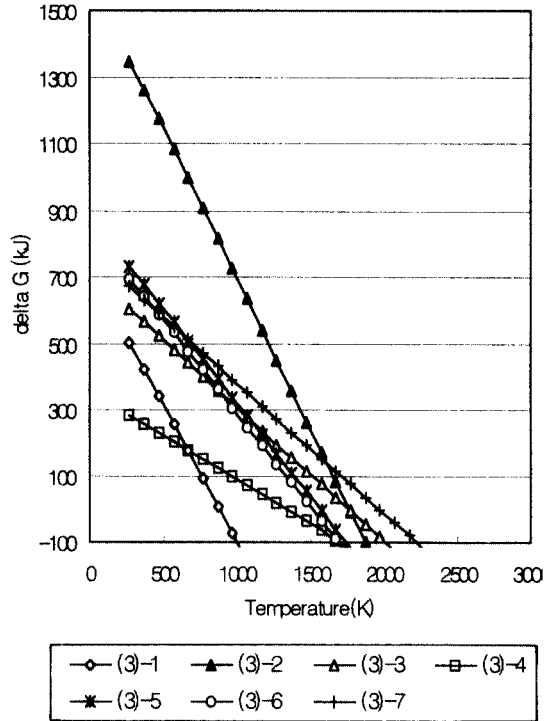
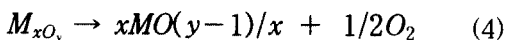


Fig. 3. The variation of Gibbs free energy in reaction (3) as a function of the temperature for various metal oxides (Index should be referred in Table 1).

Table 1. Approximate temperature for which  $\Delta G^{\circ}_{rxn}$  of (1), (2), and (3) equals zero

Index	Metal Oxide	(1) $\Delta G^{\circ}_{rxn(1)} = 0$	(2) $\Delta G^{\circ}_{rxn(2)} = 0$	(3) $\Delta G^{\circ}_{rxn(3)} = 0$
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3100K	920K	890K
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4500K	2320K	1770K
3	MgO	3700K	2130K	1770K
4	MnO	3700K	1600K	1300K
5	TiO <sub>2</sub>	5000K	2040K	1570K
6	SiO <sub>2</sub>	4500K	1950K	1520K
7	CaO	4400K	2700K	1970K

환원제로 사용되는 예에서 보는 바와 같이, 환원제의 가격이나 이용 가능성 면을 고려하여 본다면 유리하다 할 수 있다. 탄소가 존재한다면, CO 형성에 의한 산소의 소모로 낮은 온도에서도 금속산화물의 환원이 일어난다. 반응식 (2), (3)과 같이 탄소나 메탄가스를 환원제로 사용하는 경우 Table 1에 요약하여 보인 바와 같이 비교적 낮은 온도에서 반응이 일어날 수 있는 가능성이 높으며, 특히 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 그 효과가 현저하다.



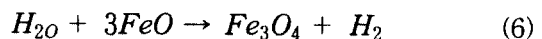
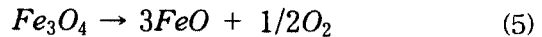
위의 반응식 (4)와 같은 형태로 금속산화물이 환원되어 다른 형태의 산화물로 있는 경우에는 다음 Fig. 4에서 보인 바와 같으며, Table 2와 같은 결과를 보여줄 것으로 예측된다.

따라서 두가지 이상의 금속이 함유된 산화물을 사용한다면, Fe를 일부 Mn, Co로 치환시킨 (Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형태가 된다면 보다 우수한 반응 특성을 보일 것으로 예측할 수 있다.

### 3. 열역학적 평형

현재 다성분계의 페라이트 산화물에 대한 열

역학 데이터는 거의 없으므로 반응식 (5) 및(6)과 같이 진행되는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO라는 산화還元 쌍 (redox pair)을 이용한다는 가정하에 열역학적 평형을 계산하여 보았다.



태양에너지 이용 단계, 즉 magnetite의 wüstite로의 열적 분해와 같은 현상은 2300K 이상의 온도와 1기압, 공기 중에서 흡열반응으로 진행된다. 기존의 magnetite와 wüstite로의 변환을 중심으로한 기존 연구 결과<sup>3)</sup>를 검토함으로써 시스템 설계에 관한 예비 검토를 실시하고자 하였다.

고온에서의 Magnetite의 분해 반응에서는 기존 Steinfeld 등<sup>3)</sup>이 가정한 바와 같이 O, O<sub>2</sub>, FeO(g), FeO(l), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(l) 등을 생성시키게 되며, 만약 공기가 포함되어 있다면, N<sub>2</sub>, NO 등이 추가될 것이다. 전체적인 시스템은 Fig. 5와 같이 고온에서의 열분해, 급냉, 물분해, 연료전지 시스템 등을 고려하여야 할 것이다.

고온에서의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 분해에 의한 환원과정에서의 화학 평형은, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s)와 x몰의 공기가 있

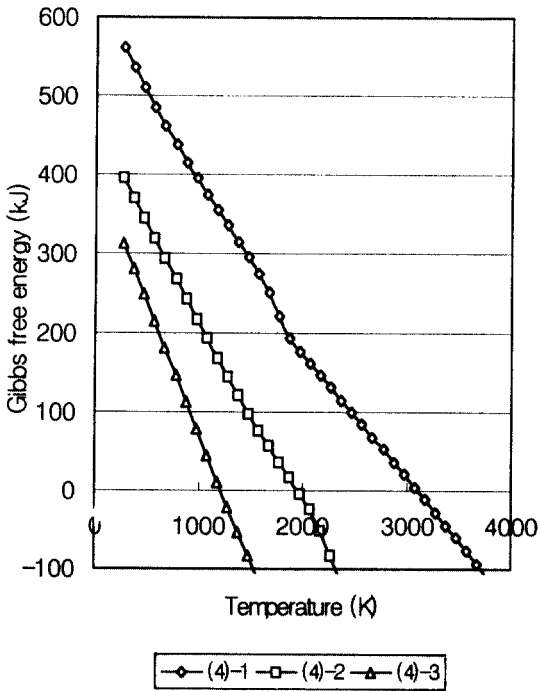


Fig. 4. The variation of Gibbs free energy in reaction (4) as a function of the temperature for various metal oxides(Index should be referred in Table 2).

다는 가정 하에, HSC 소프트웨어를 이용하여 계산하였으며, 기존 연구자<sup>3)</sup>의 결과와 비교하기 위하여, 온도와 반응조건을 동일하게 설정하였다. 계산 결과는 Table 3에서와 같은데, 이때 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion} = \frac{\text{number of FeO moles in equilibrium}}{3} \quad (7)$$

기존 연구자<sup>3)</sup>의 화학평형 계산 결과와는 다소 차이가 있으나, 경향은 대동 소이하다. 즉, 모든 경우 전환율은 온도가 증가함에 따라 증가하고, air/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 비가 클수록 높아지며, 온도가 증가함에 따라 FeO(l)가 주성분이 된다. 기상중에는 FeO가 적는데 이는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 재산화

되기 때문으로 보고된 바 있다. 같은 반응 온도에 대해서 보면, 공기의 비율이 커질수록 약간씩 FeO(l)가 많아지며 좀더 많은 FeO(g)가 생긴다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 고온 분해반응을 위해서는 특히 대기중에 노출된 형태의 반응기에서는 이를 감안하여 FeO(l)의 지속적인 제거가 있어야 할 것이다.

일반적으로 공기중에서 반응을 시키는 경우에는, 고온에서 많은 FeO(g)가 생긴다는 점, 고온의 열이 공기를 가열하는데 소모된다는 점 및 NOx 발생 가능성이 있다는 점을 단점으로 들고 있다. 그러나, 한편으로는 밀폐를 위하여 반응기 초점 부분에 투과성을 갖는 window를 설치할 필요성이 없어 덜 복잡하다는 이점이 있다.

#### 4. 엑서지 분석

최대가능한 태양에너지전환효율은 조업조건에 대한 함수로 평가할 수 있다. 반응기 효율은 태양에너지 흡수 효율, 평형 조성, 가열 및 냉각용 공기의 효과 등에 대한 고려가 필요하며, 다음 Table 4와 같은 순서로 분석할 수 있다<sup>3,10)</sup>.

태양열반응기는 2300K에서 작동하는 cavity-receiver로 가정을 한다면, 태양에너지 흡수효율 $\eta_{\text{absorption}}$ 은 반응기에서 흡수하는 열( $Q_{\text{reactor,net}}$ )을 태양열반응기의 aperture를 통하여 들어오는 태양에너지 ( $Q_{\text{solar}}$ )의 비율이다. 완전한 흑체라서 대류나 전도에 의한 열손실이 없다

Table 2. Approximate temperature for which  $\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}}$  of (4) equals zero

Index	Metal Oxide	(4) $\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}(4)} = 0$
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3100K
2	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1970K
3	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1270K

Fig. 5. Model flow diagram of the water splitting solar thermochemical cycle used for the exergy analysis.

면, 태양에너지흡수효율은 (8)식과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \eta_{absorption} &= Q_{reactor, net} / Q_{solar} \\ &= 1 - (\sigma T^4_{reactor} / IC) \end{aligned} \quad (8)$$

$I$  = the normal beam insolation (1kW/m<sup>2</sup>)

$C$  = the flux concentration ratio of the solar concentrating system

$T$  = the normal reactor temperature (2300K)

$\sigma$  = the Stefan-Boltzmann constant,  $5.6705 \times 10^{-8}$  W/m<sup>2</sup>K<sup>-4</sup>

반응식 (8)은 들어오는 집적된 태양에너지를 받아들일 수 있는 능력을 표시하며, 태양에너지를 집적함에 있어 광학적 손실 등은 고려하지 않은 것이다.

반응기에서 받아들인 에너지는 반응에 의한 시간당 엔탈피 변화와 연관되어 있으므로 반응식 (9)와 같이 표현할 수 있다.

반응기에서의 비가역성은 비가역적인 화학반

화와 주변으로의 재방사에 의한 손실 때문에 나타나게 되며, 반응생성물의 재결합을 막기 위한 급냉과정에서 현열과 잠열의 손실이 일어나게 되므로 급냉과정에서도 비가역성이 생기게 된다.

반응기내에서 열적으로 환원된 생성물이 급냉 과정을 거쳐 물과 반응하여 수소를 생성하게 되는 물 분해 과정, 이러한 수소와 열적 환원에 의해 생성된 수소를 이용한 연료전지에서의 전기 생산과정 등을 고려하여 최종적으로 엑서지 효율은 태양에너지를 화학에너지로 변화시킨 비율을 의미하게 되며, 이는 연료전지에서의 일과 태양에너지량의 비율로 정의된다.

$$\eta_{overall} = W_{FC} / Q_{solar} \quad (15)$$

마지막의 식(15) 및 식(16)은 이상적인 가역 연료전지에 의해서 반응물을 형성하기 위해 재결합되는 화학적 생성물의 최대 열역학 수치를 고려한 것이다. 이 수식은 solar process의 분리와 작동 유체로서 반응물과 생성물을 사용하

Table 3. Thermodynamic equilibrium gas composition as a function of temperature

Case	0	1-1	1-2	1-3	1-4
x, air/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> molar ratio	0			0	
T <sub>reactor</sub> (K)	2300	1900	2100	2300	2500
Product composition					
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (l)	0	0.912	0.86	0.789	0.698
FeO(l)	3	0.263	0.21	0.632	0.904
FeO(g)	0	4.12e-07	1.01e-05	1.41e-04	1.28e-03
O(g)	0	6.77e-05	4.19e-04	1.95e-03	7.24e-03
O <sub>2</sub> (g)	0.5	0.0439	0.0699	0.104	0.147
NO(g)	0	7.75e-06	1.29e-05	1.67e-05	1.86e-05
N <sub>2</sub> (g)	0	6.12e-06	3.56e-06	1.63e-06	6.76e-07
Conversion ratio(%)	100%	8.77%	14.03%	21.07%	30.13%
Case	0	2-1	2-2	2-3	2-4
x, air/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> molar ratio	0			1	
T <sub>reactor</sub> (K)	2300	1900	2100	2300	2500
Product composition					
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (l)	0	0.891	0.82	0.728	0.616
FeO(l)	3	0.328	0.539	0.815	1.15
FeO(g)	0	5.14e-07	1.30e-05	1.82e-04	1.63e-03
O(g)	0	2.21e-04	1.14e-03	4.54e-03	1.49e-02
O <sub>2</sub> (g)	0.5	0.251	0.283	0.323	0.369
NO(g)	0	6.69e-03	1.22e-02	2.05e-02	3.18e-02
N <sub>2</sub> (g)	0	0.797	0.794	0.790	0.784
Conversion ratio(%)	100%	10.93%	17.97%	27.17%	38.33%
Case	0	3-1	3-2	3-3	3-4
x, air/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> molar ratio	0			10	
T <sub>reactor</sub> (K)	2300	1900	2100	2300	2500
Product composition					
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (l)	0	0.72	0.571	0.412	0.267
FeO(l)	3	0.84	1.29	1.76	2.20
FeO(g)	0	1.31e-06	3.09e-05	3.94e-04	3.11e-03
O(g)	0	1.45e-03	6.96e-03	2.55e-02	7.58e-02
O <sub>2</sub> (g)	0.5	2.11	2.16	2.20	2.21
NO(g)	0	6.13e-02	0.107	0.169	0.246
N <sub>2</sub> (g)	0	7.97	7.95	7.92	7.88
Conversion ratio(%)	100%	28.00%	43.00%	58.67%	73.33%

고, 주위와 열을 교환하며, solar process 열을 일로 전환하는 열기관인 사이클 시스템으로서의 분석을 가능하게 해준다. 계산된 결과 수치는 다른 solar process와 효율을 비교하는 유용한

기준이 될 것이다. 계산 결과는 Table 5에 보였는데, 태양열 흡수 효율  $\eta_{\text{absorption}}$ 은 재방사 손실 때문에 1900K에서 85%, 2500K에서 58%로서 온도에 따라 감소한다. 흡수 변화의 직접 계산

의 간단한 표현은 온도 변화  $\Delta T$  함수로서 급냉 과정을 동반한 시스템의 총괄 효율  $\eta_{overall}$ 은 화학 전환이 온도에 따라 증가하기 때문에 증가한다. Case 0의 경우는 완전 전환이라고 가정하였을 때, 그 수치는 21%이지만, 나머지의 경우 예선 7%대 이하이다. 이런 효율의 저하의 원인은 급냉에 의한 현열의 손실이 분명하며, 이 양은 태양에너지 도입량의 80%에 해당한다. 반응물과 공기를 반응온도까지 가열하는데 필요한 에너지와 연속해서 일어나는 급냉에서의 재산화 방지하기 위해 다량의 에너지가 손실된다는 단점이 크다.

반응기에서의 비가역성과 급냉하는 동안에 Carnot 수치로부터 효율은 감소한다. 비가역적인

화학 반응과 한정된 온도 차이에 걸친 열전달에 의해 생겨난다. 특히, 열전달과 관련된 비가역성은  $T_{reactor}$ 에서 반응기가 aperture를 통해 주변으로 에너지를 재방사하기 때문에 일어난다. 급냉 동안에 열전달은 반응기를 떠나는 고온의 생성물과 저온의 열원 사이에서 일어난다. 생성물들이 열교환기에 의해 냉각된다면, 태양열 저장기로 들어가는 반응물들은 예열될 수 있고, 또는 생성물의 잠열과 현열을 열기관을 통해 전기 일을 생산하는데 이용될 수 있다. 최대 총괄 효율  $\eta_{overall,max}$ 은 연료전지의 생산 열과 생성물로부터 얻을 수 있는 최대 이용 가능한 열(즉, exergy)을 고려한 것인데, Table 5에 보인 바와 같이 1900K와 2500K 사이에서 변화하는 온도에 따라

Table 4. Exergy analysis procedure of the solar thermal dissociation

태양열 반응기	$\eta_{absorption} (\text{태양에너지 흡수 효율}) = Q_{reactor.net} / Q_{solar} = 1 - (\sigma T_{reactor}^4 / IC) \quad (8)$ $Q_{reactor.net} = \Delta H   \text{Reactants}@T_{1,p} \rightarrow \text{Products}@T_{2,p} \quad (9)$ $(1 - \eta_{adsorption @ T}) / (1 - \eta_{adsorption @ T + \Delta T}) = [T / (T + \Delta T)]^4 \quad (10)$
급냉	$Q_{quench} (\text{급냉하는 동안 잃어버리는 열손실}) = -\Delta H   \text{Products}@T_{2,p} \rightarrow \text{Products}@T_{3,p} \quad (11)$ $Irr_{quench} (\text{급냉하는 동안의 비가역성}) = (Q_{quench} / 298) + (\Delta S   \text{Products}@T_{2,p} \rightarrow \text{Products}@T_{3,p}) \quad (12)$
물분해	$Q_{ws} = -\Delta H   \text{water decomposition reaction}$
연료전지	$W_{FC} (\text{연료전지에서의 생산일}) = -\Delta G   \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \quad (13)$ $Q_{FC} (\text{주변으로 버리는 열의 양}) = -298K \times \Delta S   \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \quad (14)$
폐사이클에서의 총괄 시스템의 효율	$\eta_{overall} = W_{FC} / Q_{solar} \quad (15)$
연료 전지의 생산열과 생성물의 현열과 잠열로부터 얻을 수 있는 최대 이용 가능한 일(exergy)을 고려한 총괄 효율	$\eta_{overall,max} = (W_{FC} + 298 \times Irr_{quench}) / Q_{solar} \quad (16)$



Table 5. Exergy analysis results

Case	0	1-1	1-2	1-3	1-4
$\eta_{\text{absorption}}(\%)$	68.26%	85.22%	77.95%	68.26%	55.70%
$W_{\text{FC}}(\text{kW})$	237.15	20.79	33.28	49.96	71.46
$I_{\text{rr}_{\text{quench}}}/Q_{\text{solar}}(\text{K}^{-1})$	1.54e-03	3.03e-03	2.68e-03	2.25e-03	1.74e-03
$\eta_{\text{overall}}(\%)$	21%	3.59%	4.70%	5.52%	5.76%
$\eta_{\text{overall,max}}(\%)$	66.6%	93.93%	84.51%	72.47%	57.73%
Case	0	2-1	2-2	2-3	2-4
$\eta_{\text{absorption}}(\%)$	68.26%	85.22%	77.95%	68.27%	55.7%
$W_{\text{FC}}(\text{kW})$	237.15	25.93	42.61	64.42	90.91
$I_{\text{rr}_{\text{quench}}}/Q_{\text{solar}}(\text{K}^{-1})$	1.54e-03	2.69e-03	2.35e-03	1.95e-03	1.50e-03
$\eta_{\text{overall}}(\%)$	21%	3.99%	5.31%	6.24%	6.41%
$\eta_{\text{overall,max}}(\%)$	66.6%	84.03%	75.30%	64.44%	51.25%
Case	0	3-1	3-2	3-3	3-4
$\eta_{\text{absorption}}(\%)$	68.26%	85.22%	77.95%	68.26%	55.70%
$W_{\text{FC}}(\text{kW})$	237.15	20.79	33.28	139.13	173.91
$I_{\text{rr}_{\text{quench}}}/Q_{\text{solar}}(\text{K}^{-1})$	1.54e-03	3.03e-03	2.68e-03	9.72e-04	7.43e-04
$\eta_{\text{overall}}(\%)$	21%	3.59%	4.70%	7.10%	6.41%
$\eta_{\text{overall,max}}(\%)$	66.6%	93.93%	84.51%	36.08%	28.55%

93%와 28% 사이의 매우 큰 격차를 보여 주었다.

공기의 양과  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 몰비율을 10으로 한 경우 Table 5에서 보는 바와 같이, 최대 엑서지 전환효율은 최대 21%에 이를 것이나  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  시스템에서는 일반적으로 3.5~7.1% 정도의 수율을 예측할 수 있을 것이다.<sup>11)</sup>

물론 이 값은  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  계를 중심으로 검토한 결과이기 때문에 최근 관심을 끌고 있는 (Ni,Mn)Ferrite를 이용하는 시스템의 경우는 매우 다를 수 있으며, (Ni,Mn)Ferrite에 대한 열역학 데이터가 발표된다면, 이를 이용한 재 검토가 이루어져야 할 것이다. 이와 같이, 어떠한 반응계를 선정하느냐 하는 것은 매우 중요한 문제로서, 최근 Steinfeld<sup>10)</sup>은 Zn/ZnO redox 시스템에서는 5000sun에서는 연료전지 효율을 70%로 가

정하였을 때, 20%의 엑서지 효율을 기대할 수 있는 것으로 발표하였으며, 10000sun에서는 25%의 효율을 기대할 수 있는 것으로 보고하였다. 이는 태양에너지 전환효율이 20~25%라는 것이므로 지금 사용하고 있는 솔라셀의 효율 12~15% 수준보다도 높은 효율을 기대할 수 있음을 보여주는 것이다.

일부 기술이 이미 실증시험을 거치는 단계에 있기는 하지만, 실제 반응설계를 위해서는 실험적이고 분석적인 작업에 의해 체계적으로 해결되어야 하며, 매개물질들에 관한 충분한 물리화학적 데이터를 얻지 못한 상황이다. 국내에는 아직은 개념적인 단계에 있고, 매개물질에 대한 완전한 이해가 이루어지지 못한 상황이므로 시스템 설계 및 실증화를 위해서는 기초 연구와 함께 이 분야 선진인력과의 국제적 교류가 이루

어려야 할 것이다.

## 5. 결 론

태양에너지를 이용하여 물을 분해하는데 있어 2단계의 열화학사이클로 구성될 수 있는 몇가지 산화/환원 반응쌍에 대하여 깁스자유에너지를 고려하여 반응가능성을 살펴보고,  $Fe_3O_4/FeO$  산화/환원반응을 태양열 반응기를 이용한다는 가정하에 이 시스템에서 얻을 수 있는 엑서지 효율을 계산하여 보았다. 최대 가능한 엑서지 전환효율은 21%에 이를 것이나 공기와  $Fe_3O_4$ 의 물 비율에 따라 그리고 반응기 온도에 따라 차이가 있으며,  $Fe_3O_4/FeO$  시스템에서는 일반적으로 3.5~7.1% 정도의 수율을 예측할 수 있을 것이다.

## 후 기

이 연구(논문)는 과학기술부 지원으로 수행하는 국책연구개발사업(고효율수소제조기술개발연구)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) M. Lundberg, "Model calculations on some feasible two-step water splitting processes", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 18, No 5, 1993, pp. 369-376.
- 2) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald and P. Hug, "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*, Vol 78, 1995, pp. 151-160
- 3) A. Steinfeld, S. Sanders and R. Palumbo, "Design aspects of solar thermochemical engineering-a case study: two-step water-splitting cycle using the  $Fe_3O_4/FeO$  redox system", *Solar Energy*, Vol 65, No. 1, 1999, pp. 43-53.
- 4) A. Steinfeld, M. Brack, A. Meier, A. Weidenkaff, and D. Wuillemin, "A solar chemical reactor for co-production of Zinc and synthesis gas", *Energy-the International Journal*, Vol 23, No 10, 1998, pp. 803-814.
- 5) Y. Tamaura, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon and H. Kaneko, "Stoichiometric studies of  $H_2$  generation reaction for  $H_2O/Zn/Fe_3O_4$  system", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 26, 2001, pp. 917-922.
- 6) J. A. Funk, "Thermochemical hydrogen production: past and present", *Int. J. hydrogen Energy*, Vol 26, 2001, pp. 185-190.
- 7) T. Sano, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, "A carbon-bearing nickel (II) ferrite: a tailor-made solid reactant for two-step thermochemical water splitting at 300oC", *J. Mater.Chem.*, Vol 6, No 4, 1996, pp. 605-609.
- 8) A. Yogevev, A. Kribus, M. Epstein and A. Kogan, "Solar 'tower reflector' systems: a new approach for high-temperature solar plants", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 23, 1998, pp. 239-45.
- 9) 堀 雅夫, "原子力水素生産の 國際動向", 原子力eye, 2002년 9월호 (일본)
- 10) A. Steinfeld, "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on  $Zn/ZnO$  redox reactions", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 27, 2002, pp. 611-619.
- 11) 김종원, 손현명, 이상호, 심규성, 정광덕, "고온열 이용 공정의 열역학적 해석", 한국수소에너지학회 춘계학술대회논문집, 2002.