

열화학적 수소 제조 기술

김종원*[†] · 박주식 · 황갑진 · 배기광

*과학기술부 21세기 프론티어사업 수소에너지사업단, 열화학수소연구단 한국에너지기술연구원

Thermochemical Cycles for Hydrogen Production from Water

J.W. Kim*[†], C.S. Park, G.J. Hwang and K.K. Bae

**Hydrogen Energy R&D Center, Hydrogen Energy Research Group
KIER, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*

요 약

물을 분해하여 수소를 만드는 방법으로서 열화학사이클을 이용한 방법에 대하여 그동안의 연구 동향에 대하여 살펴보았다. 수소생산이란 관점에서 열화학사이클이 갖는 장점은 일정한 고온의 열을 얻을 수 있다면, 반응속도의 향상과 아울러 대용량화가 가능하다는 점이다. 안정한 물을 분해하려면 물의 산화/환원이 용이한 매개체를 써서 수소 및 산소를 발생하게 하고 순환시키게 되는데, 매개체가 유독성 물질이라면 이 과정에서 누출이 되지 않도록 하여야 한다. 아직 상용화단계에는 미치지 못하였지만, 일본, 스위스, 이스라엘, 미국, 한국 등에서 집중적으로 연구되고 있는 내용은 IS 사이클과 ZnO/Zn, Fe₃O₄/FeO 등과 같은 금속산화물계를 이용한 사이클들이며, 고온용 및 내부식성 소재와 시스템 분야에서 아직 해결해야할 점이 많다.

주요어 : 열화학사이클, 산화/환원, 태양광 집열기, 고온가스냉각로, 금속산화물

Abstract — The status of water splitting thermochemical cycle for hydrogen production was reviewed in this article. Mass production of hydrogen could be possible using the thermochemical process which is similar to the concept of conventional chemical reaction system if the high temperature heat source is available. The mediators (chemicals and reagents) should be used to split chemically stable water, and should be recycled in a closed cycle in order to be environmentally acceptable. Though there is no process to reach commercial stage, IS cycle, two-step cycles based on metallic oxide such as ZnO/Zn, Fe₃O₄/FeO and the associated cycles are attracted due to their possibilities of application. Development of materials for high temperature and/or corrosive conditions during thermochemical process is still important topic in some thermochemical processes.

Key words : Thermochemical cycle, Redox, Solar concentrator, HTGR (high temperature gas cooled reactor), Metal oxide

1. 시작하면서

올해들어 배럴당 70\$를 넘나드는 고유가와 화석에너지 수급불안 우려, 지구온난화 협약 발효에 따른 이산화탄소 배출 규제 움직임 등은 앞으로 고갈우려가 없는

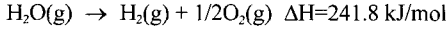
청정에너지를 찾아내기 위한 기술개발이 시급함을 말해 주고 있다. 여러 가지 청정에너지 중 수소는 최근 들어 전 세계적으로 관심을 끈 에너지 매체이며, 이를 이용하는 순환시스템 즉, 지구상에서 풍부한 물을 분해하여 수소를 만들고 이를 에너지로 이용한 후 다시 물로 되돌려 보내는 순환사이클은 이상적인 에너지 순환 과정이다.

열화학적 수소제조라고 한다면 열과 화학적인 반응이 관여하고 있다는 의미이므로 포괄적인 의미에서는 석탄 가스화나 열분해등도 포함되지만, 물의 열화학적 분해에 바탕을 둔 폐사이클을 이용한 수소제조 방법에 국한하

[†]To whom correspondence should be addressed.
Hydrogen Energy R&D Center, KIER, 71-2 Jang-dong,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
Tel: 042-860-3590
E-mail: jwkim@kier.re.kr

여 언급하기도 한다. 열원으로는 태양에너지나 고온가스 냉각로를 이용하는 방법 등이 있는데, 태양에너지와 같은 재생에너지 이용관점에서는 너무 복잡하거나 대규모화를 요구하는 열화학 공정은 적용하기 어렵다.

주지하는 바와 같이, 1몰의 수증기부터 1몰의 수소를 생산하기 위해서는 약 242 kJ/mol의 에너지가 필요하다.



이 과정에서 필요로 하는 에너지는 빛에너지나 전기에너지 또는 열에너지 등의 형태로 공급할 수 있으며, 이때 촉매나 매개체 역할을 할 수 있는 물질도 관여하게 된다(Fig. 1 참조). 즉, 광촉매나 미생물이 관여, 빛에너지를 에너지원으로 하거나, 전기분해로 물을 분해하여 수소와 산소를 만들 수 있다. 광화학적 및 생물학적 물 분해에 의한 수소제조 방법은 전자에 속하며, 상온에서 일어나는 공정에 해당한다. 수전해는 상온 또는 고온에서 이루어지는데, 고온의 경우가 전체적인 효율 측면에서 유리하나, 아직 기초연구단계이며, 상온에서의 수전해기술이 일찍이 상용화되어 지금도 전 세계 수소생산량의 4% 정도를 이 방식으로 만든다.

전기에너지와 같은 고급에너지의 공급 없이 순수하게 열만으로 물을 분해하기 위해서는 4300 K 이상의 온도가 필요하다. 열역학적으로 물은 1기압, 약 4300 K의 온도에서 김스자유에너지변화가 0과 같아져 자발적으로 직접 분해반응이 진행된다. 하지만, 수소와 산소가 동시에 발생되며, 고온에서 수소, 산소 분리에 적합한 기술은 개발되지 못한 상태이다. 현재까지 직접물분해는

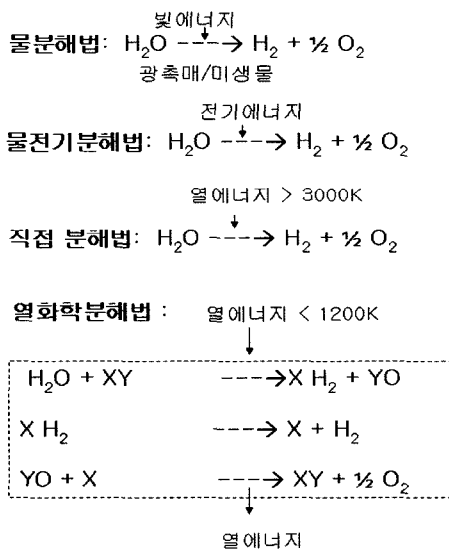


Fig. 1. Various water splitting methods.

높은 온도를 필요로 하므로 직접열분해 장치의 구조적 관점에서 실현되기 어렵고 고온에서의 산소/수소분리 등 쉽지 않은 기술적 과제를 내포하고 있다. 따라서 보다 저온에서, 수소와 산소가 다른 과정에서 발생되도록 하는 것이 중요한데, 열화학사이클이 이러한 방법 중 하나이다.

일반적으로 태양에너지를 집적하여 이용하는 고온에서의 열화학공정은 대략 Fig. 2와 같이 5가지 경로가 있다^[1].

열화학적 사이클이라 함은 물의 산화 환원을 도와 줄 수 있는 매개체를 도입하여 물로부터 수소와 산소를 각각 다른 단계에서 분리 생산하고, 반응에 사용된 매체는 순환시켜 재사용함으로써 전체적으로는 비교적 낮은 온도(1300 K 이하)에서 물을 분해하는 폐사이클(Close cycle)을 이루도록 하는 방법이다. 열적 분해 방법보다는 낮은 온도이기 때문에 고온 가스냉각로나 태양광 집열장치에서 나오는 950°C 내외의 열을 이용할 수 있다.

물 전기분해의 경우 전기 생산 효율이 30~40% 수준이므로, 물의 전기분해효율을 80~90%까지 가능하다고 가정한다면, 수소생산을 위한 총 효율은 24~36% 수준이 된다. 따라서 열화학적 물분해사이클의 수소생산 효율이 36%를 상회한다면 경쟁력을 가질 수 있다.

1964년 Funk와 Reinstrom^[2]에 의하여 연구가 시작된 이래 1970년대 후반부터 1980년대 초반에 이르기까지 집중적으로 연구되었으나, 1980년대 후반부터는 일본 등 몇 개국에서만 연구 명맥을 이어왔었다^[3]. 지금까지 200여개가 넘는 많은 사이클이 제안된 바 있으나 장기적으로 고효율 안정성을 갖는 소재와 열분배 등 시스템 면에서 해결해야 할 점이 많아 대부분 초보적인 단계이며,

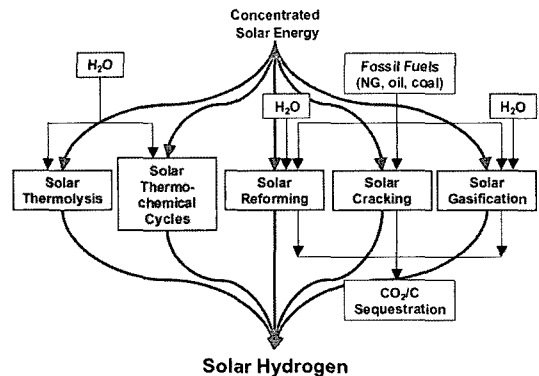


Fig. 2. Five thermochemical routes for the production of solar hydrogen^[1].

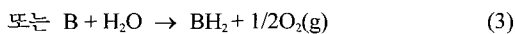
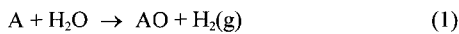
일부 기술만이 기술 타당성을 검토하고 고효율화를 추구하는 실증단계에 도달했음이 현실이다.

2. 열화학사이클의 원리

열화학법의 공업적 이용 사례는 공기의 심냉분리법 이전 시기의 산소제조법인 Brin 공정과 소다 합성법으로 유명한 솔베이법(암모니아 소다법)에서 찾을 수 있다. 1850년경, 프랑스의 화학자 Bousingault는 538°C에서 BaO가 공기중에서 산소를 받아들여 BaO₂가 되고, 927°C 정도에서 산소를 내놓는다는 사실을 발견했다^[6]. 이 사실에 근거하여 대규모로 산소를 만드는 공정을 개발하는데는 실패하였으나, 그의 제자인 Arthur Brin과 Leon Brin이 이를 이어받아 특허화하였으며, 한때 상업화된 바 있었다. 이 Brin 공정의 T-S 선도를 Fig. 3에 보였는데, 선으로 둘러싸인 면적이 이 사이클이 행한 일에 해당된다. 이 사이클은 그림에서 보인 바와 같이 H로 표시한 흡열반응과 C로 표시한 발열 반응으로 이루어지는데, 고온의 열에너지를 사이클 내부로 받아들이고, 저온의 열에너지를 사이클 외부로 내보냄으로서 공기로부터 산소를 분리하게 된다.

이것은 흡열현상과 발열현상으로 화학반응을 사용한 열기관의 일종이라 할 수 있다. 이와 같은 반응 사이클에 의한 일은 사실 자연 속에서 이미 존재하였다. 식물에서는 수직 단계 걸친 반응 사이클이 작동하여 태양에너지로 물을 분해하여 수소원을 얻고, 식물을 구성하는데 필요한 물질 합성에 사용하고 있다. 다만, 식물체에서는 반응온도가 환경 온도로 한정되어 있다는 것과는 달리, 공업적 응용 사례에서는 온도 제한 없이 열에너지원의 온도와 반응진행에 필요한 온도를 자유롭게 설정할 수 있기 때문에 적은 반응 단수의 사이클 구성이 가능하다.

가장 간단한 2단계 화학반응으로 물을 분해하는 경우 반응매체를 A와 B라고 하면, 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



위 반응식에서 A는 물과 반응하여 산화될 수 있는 즉, 수소로의 환원력이 강한 금속이며, B는 물과 반응하여 수소와 결합할 수 있는 즉, 산소로의 산화력이 강한 물질을 고려하여 선택할 수 있으나 그리 쉬운 일은

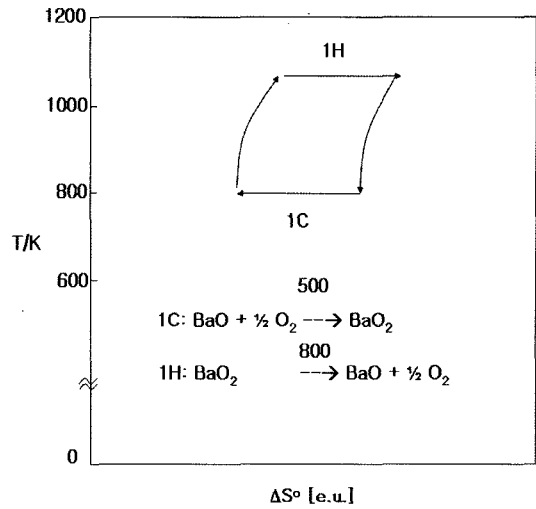
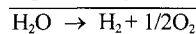
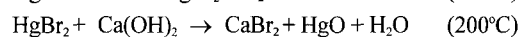
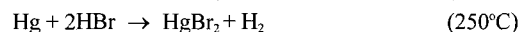
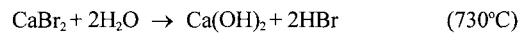


Fig. 3. T-S diagram of Brin process^[6].

아니다.

예를 들어 A로서 알칼리금속을 B로서 Cl₂를 선택하면, (1), (3)의 반응은 용이하게 진행하나 (2), (4)의 반응은 어렵다. 이와 같이 산화력(또는 환원력)이 큰 물질을 선택하는 것은 한편으로는 긍정적이나 다른 한편으로는 부정적 결과를 보여 전체적으로 사이클이 원활하게 진행되지 않는다. 그래서 이들의 중간적 성질을 갖는 금속(Hg 등)이나 산화력과 환원력을 동시에 갖는 원소(S, Br, I 등)를 사용하고 반응조건(산성, 염기성, 또는 기액고상 등)을 적절하게 선정하여 양 반응이 진행할 수 있는 계를 찾아내는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 따라서 이러한 과정은 다단계 사이클을 수반하게 된다. 이탈리아 Ispra연구소(EC 유럽공동체 부설)에서 제안하였고 세계 최초로 실험적 검토를 행하였던 예로서 유명한 Ispra Mark I 사이클에서는 Hg를 HBr과 반응시켜 H₂를 얻고 생성된 HgBr₂를 염기성에서 HgO로 한 다음 HgO의 열분해로 O₂를 생성하며, HgBr₂로부터 HgO를 만드는 과정은 Ca(OH)₂를 이용하게 되는데, 이 사이클은 1000°C 이하에서의 물 분해 가능성을 보여준 것으로 역사적 의의가 크다.

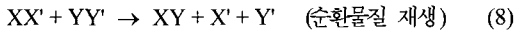
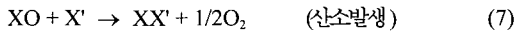
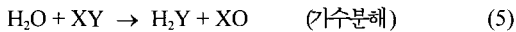


이후 미국, 서독 및 일본을 중심으로 이와 같은 사이클 연구가 지속되어 수백개의 열화학사이클이 제안되었

다. 1976년 이후 2년마다 국제수소에너지학회(World Hydrogen Energy Conference)가 열리고 있어 이들의 보고서에서 최근의 연구 추진현황을 알아볼 수 있다. 최근의 연구동향으로 유망한 것은 General Atomic사의 GA 사이클을 포함하여 S-I계 등과 금속산화물 계열을 이용한 열화학사이클이 대표적이다.

3. 다단계의 열화학사이클 구성

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



위의 화학식에서 XY, X', Y'는 사이클을 조합하는데 관여하는 보조물질 들이다. 먼저 (5)의 반응에서 물은 수소를 포함하는 화합물과 산소를 포함하는 화합물로 되며 이는 가수분해 반응이다. 이 반응을 이용하여 수소 또는 산소를 발생시키는 것이 가능하다. 물 분자는 안정한 물질이므로 수소-산소의 결합력은 아주 강하다. 이 결합을 각기 결합력이 약한 원소들과의 결합으로 변화시켜 물로부터 안정성이 작은 화합물로 변화시키는 것이 이 가수분해 반응의 목적이다. 수소발생 반응 (6)에서는 수소를 포함한 화합물을 열 분해시키거나 또는 적당한 물질 Y'와 반응시켜 수소를 발생시키는 것이다. 산소발생 반응 (7)에서는 산소를 포함한 화합물을 열분해하거나 적당한 보조물질 X'과 반응시켜 산소를 발생시킨다. 반응 (6) 또는 (7)에서 이용되는 보조물질 XX', YY'는 원래의 상태 XY, X', Y'로 돌려보내야 하므로, (8)식과 같은 재생반응이 필요하다.

물의 열화학분해 과정은 크게 나누면 위와 같은 네 가지 반응으로 분류할 수 있으며, 실제 어떤 순환물질을 사용하느냐에 따라 반응양식이 달라진다.

열화학사이클을 구성하기 위해서는 열적분해보다는 낮은 수준이기는 하지만, 반드시 고온의 열원이 필요한데, 태양광을 집광하여 고온을 얻는 방식이나, 고온가스냉각로와 같은 신행 원자로나가 필요하다. 일부 공정은 태양에너지를 적용하기에는 너무 복잡하다. 또한 부식성이 강한 반응물로 인하여 반응기 제작시 반응기 재료 문제도 있을 수 있다. 이러한 문제점을 야기하지 않는 공정의 선정 개발은 아직도 중요한 과제이다.

4. 태양열 이용 열화학적 수소제조

사하라 사막의 5%도 안 되는 500 km×500 km 면적에 20%의 효율을 갖는 태양광 집열장치를 설치한다면, 이 지역 일사량만으로도 계산상으로는 전 세계 인구의 연간 에너지 필요량(1.2×10^{14} kWh)을 공급하기에 충분한 에너지를 얻을 수 있다. 물론, 실제적 상황은 그렇지 못하다. 왜냐하면 지구에 도달하는 태양에너지밀도는 매우 낮고(단지 1 kW/m^2) 간헐적(낮 시간 그것도 청명한 날뿐인 상태일 때만 가능하다.)이며, 거의 에너지소요량이 적은 적도부근에 집중되어 있다는 결점 때문이다. 이러한 결점은 태양에너지(solar energy)를 태양에너지연료(solar fuel)로 바꾸어 저장성을 높여, 일사량이 많은 지역에서 그 에너지를 훨씬 필요로 하는 산업지역이나 인구밀집 지역까지 수송함으로써 극복할 수 있다.

태양에너지로부터 태양에너지 연료를 만드는 데는 3가지 기본적인 방법이 있으며, 이들의 조합도 가능하다.

·태양에너지의 전기화학적인 방법 : 태양광전지 또는 태양열시스템과 전기분해의 결합

·태양에너지의 광화학적인 방법 : 직접적인 광자 에너지를 사용

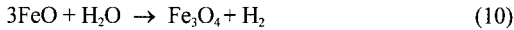
·태양에너지의 열화학적인 방법: 열화학적 방법과 태양열에너지의 결합

이중 열화학적 방법은 열역학적 장점 때문에 스위스의 PSI(Paul Scherrer Institute, ETH(Swiss Federal Institute of Technology)), 이스라엘에 있는 WIS(Weizmann Institute of Science)에서 활발히 연구 중인데, 태양에너지 이용을 목적으로하는 열화학사이클의 현황은 Steinfeld¹¹⁾에 의해 잘 정리되어 발표된 바 있다.

태양에너지의 열화학적인 방법의 결정적인 장점은 5000 배까지 집적시킬 수 있는 포물선형 집열반사경의 이용이다. 태양에너지 흡열체는 이 집적된 태양열을 흡수하여 높은 온도의 열 형태로 전달하며, 이를 이용한 화학적 반응으로, 궁극적으로는 화학적 결합물 형태로 태양에너지를 저장하게 된다. 연료종류에 상관없이 반응과정의 온도가 높을수록 에너지 전환효율이 더 커지나, 태양 집열기로부터의 재방출에 의해 더 큰 손실을 보게 되므로, 태양에너지의 집적을 위한 최대 효율, 최적의 온도가 있다. 5000배의 태양에너지 집적을 위한 태양에너지 집열기의 최적온도는 1500 K이며, 75%의 최대 이론적 효율을 갖는다. 높은 효율이라는 것은 같은 화학적 에너지 생산을 위해 더 작은 태양에너지 집열공간이 필요하다는 것이므로 생산단가를 낮출 수 있다.

열화학적 과정의 한 예를 들자면 태양에너지를 이용하여 고온을 얻은 후, 이를 이용하여 금속산화물을 환

원시기는 것이 있다. 금속산화물의 산화/환원쌍(Fe₃O₄/FeO)을 이용한 단순한 이 단계 반응인데, 1977년 Nakamura에 의해 처음으로 제안되었다^[6]. 이렇게 생산된 금속은 금속- 공기 배터리, 연료전지로 직접 동력을 발생할 수 있으며, 물과 반응시켜 수소를 만듦으로서 열과 전기를 얻을 수 있다. 동력발생과정이나 수소발생과정에서 화학적 부산물은 원래의 금속산화물로서 태양열 반응기내로 재순환된다. 이 반응계는 완전한 닫힌계로서 외부로의 오염물 배출도 없다.



식 (9)와 같이 열적환원반응이 가능한 몇 가지 금속산화물의 온도에 따른 깁스자유에너지를 Fig. 4에 보였다. 이

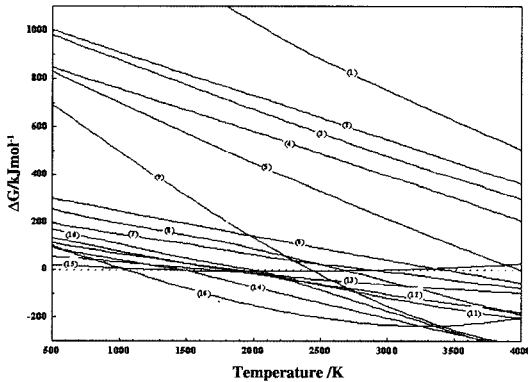
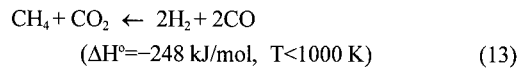
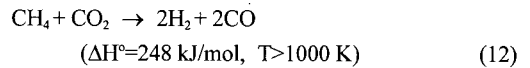
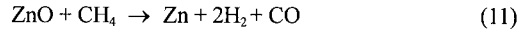


Fig. 4. Variation of ΔG° for the thermal decomposition of various metal oxides as a function of temperature at 1 bar.

Chemical equation	Temperature (K) at $\Delta G^\circ=0$
(1) $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 3/2\text{O}_2$	>4500
(2) $\text{ZrO}_2 = \text{Zr} + \text{O}_2$	>4500
(3) $\text{CeO}_2 = \text{Ce} + \text{O}_2$	>4500
(4) $\text{TiO}_2 = \text{Ti} + \text{O}_2$	>4500
(5) $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{Mn} + 3/2\text{O}_2$	3950
(6) $\text{ZnO} = \text{Zn} + 1/2\text{O}_2$	3400
(7) $\text{NiO} = \text{Ni} + 1/2\text{O}_2$	2850
(8) $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$	2650
(9) $\text{Co}_3\text{O}_4 = 3\text{Co} + 2\text{O}_2$	2450
(10) $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 3\text{MnO} + 1/2\text{O}_2$	2000
(11) $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{MnO} + 1/2\text{O}_2$	1850
(12) $\text{CuO} = \text{Cu} + 1/2\text{O}_2$	1800
(13) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$	1650
(14) $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	1450
(15) $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$	1250
(16) $\text{Co}_3\text{O}_4 = 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$	1050

들 중에서, PSI는 현재 2000 K 이상의 온도에서 ZnO의 태양열 분해로 금속 아연을 얻는 방법에 대해 Fig. 5와 같은 개념에 근거하여 연구 중인데, 이는 높은 효율 가능성과 Zn의 원료로서 및 에너지 매개체로서의 효율성 때문이다^[7,10].

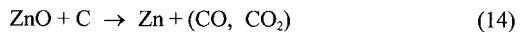
또 다른 열화학적 과정은 화학열펌프로써 메탄과 이산화탄소의 반응을 이용하는 것이다.



1단계 반응(식 11)은 흡열반응이므로 태양열 반응기를 이용하고, 여기서 생성된 합성가스는 저장 또는 수송할 수 있으며, 발열반응인 2단계 반응을 통하여 증기 등을 생산하여 발전에 이용할 수 있다. 이스라엘의 WIS와 독일의 DLR(German Aerospace Center)에서 1999년에 0.5 MW급의 열화학펌프 시스템의 실증을 한 바 있었다.

목적에 따라서는 식 (12)와 같이, 이산화탄소와 메탄이 주성분인 바이오가스나 탄층가스로부터 합성가스를 생산하고자 하는 경우에도 이용할 수 있다. 물론 이 경우는 닫힌 계(Closed system)가 아닌 열린 계(Open system)가 된다.

또 다른 예는 식 (14)와 같이 금속산화물의 환원시 탄소원을 사용하는 것이다. 코크스나 천연가스과 같은 탄소원을 사용하면, 산화아연을 아연으로 환원시키면서, 순수한 열화학적 환원의 경우보다 환원온도를 낮출 수가 있다.



천연가스를 환원제로 사용하는 경우, Zn와 합성가스를 얻을 수 있으며, 이 공정(SynMet process)의 장점은 다음의 세 가지이다.

- 메탄은 촉매 없이 개질될 수 있으며, 최적화한다면, 생성물중의 수소와 일산화탄소의 몰비를 2가 되도록 할 수 있으므로 메탄올제조에 적합하다.

- 전통적 방법인 코크스를 이용한 ZnO 환원법과는 달리 CO₂ 발생을 피하면서 생성가스를 포집할 수 있다.

- 집적된 태양에너지 이용으로 화석연료의 연소에 의한 온실가스의 방출을 피할 수 있다.

전기분해로 아연을 생산하고, 천연가스 개질로 합성가스를 생산한다고 하면, 아연은 2 kg CO₂-equiv·kg⁻¹ 그리고 합성가스는 각각 0.8 kg CO₂-equiv·kg⁻¹의 이산화탄소를 발생시키며, Synmet 공정을 채택함으로써 이 발

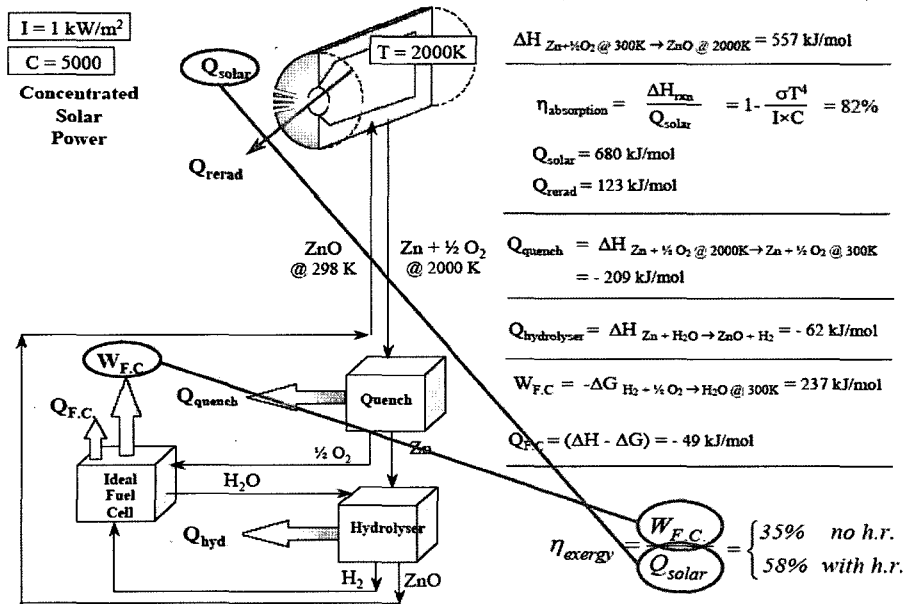


Fig. 5. Conceptual drawing of Zn/ZnO process of ETH¹¹¹.

생량을 없앨 수 있다.

이와 같이, 태양에너지 열화학적 축적 과정은 장기적 관점에서 보면 오염감소와 CO₂ 발생을 피하거나 또는 줄일 수 있기 때문에 유리하다. 생성물은 재생가능하며, 청정하고 지속가능한 에너지를 발생시킬 수 있는 물질이다. 대용량 및 연속적 공정에 관한 기술이 개발된다면, 궁극적으로는 태양에너지연료를 가지고 화석연료 대용으로 사용하는 것이 가능할 것이다.

5. 고온가스 냉각로의 고온열 이용

태양열 집열 장치에 의한 고온열을 이용한 다양한 열화학적 수소제조 외에도, 원자로의 하나인 고온가스 냉각로 기술의 발전에 따라 전기와 함께 고온열의 비발전 분야 응용 가능성에 대한 기대가 커졌다.

세계 1차에너지 소비량의 절반 이상이 온수, 증기, 및 난방용 열원으로 사용되고 있는데 반하여 원자력은 화석연료들과는 달리 거의 상업 발전용으로 사용되고 있다. 그러나 원자력 발전에 따르는 열 생산은 비전력분야에 큰 역할을 할 수 있다.

대규모의 수소생산과 관련하여 원자력은 주요한 역할을 할 수 있는데 이는 물의 전기분해에 의한 수소생산 공정에서 전기를 공급함으로써, 혹은 화석연료 전환공정이나 열화학적 사이클 공정에서 고온열을 공급함으로써 이루어진다. 전기 공급은 평상시가 아닌 심야 전력과 같

은 전기수요가 적은 시간대의 값싼 과잉전기가 사용된다.

고온가스냉각로로는 개념적으로 볼 때 고온열과 저온열, 전기를 다 생산할 수 있다는 주요한 특징을 가진다. 이를 열병합 발전에 응용할 경우 전체적인 에너지 효율은 80~90%에 달할 수 있을 것으로 추산된다. 이 방식에서 증기를 활용한다는 의미는 증기 터빈을 이용하는 발전 사이클, 발전과 병행하는 공정열 생산, 지역난방용 열 생산 등 증기 생산 및 활용과 관련된 모든 사이클을 포함하는 것이다. 이때 고온열은 750~950°C의 출구온도로 헬륨 냉각제로부터 배송되어 고체나 액체 화석연료를 합성가스, 수소, 메탄올 등 청정한 기체 혹은 액체 연료로 변환시킨다.

고온가스냉각로는 핵분열에서 생산되는 열을 메탄 개질용으로 또한 그와 동시에 증기 생산용으로 사용될 수 있게 한다. 이때, 합성gas와 전기의 생산 비율은 HTGR의 공정을 어떻게 설계하느냐에 따라 증기 발생기 입구 온도의 광범위한 조절에 의해 가변적으로 만들 수 있다.

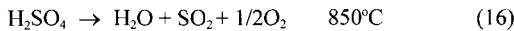
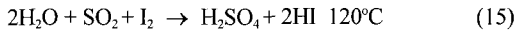
HTGR로부터 얻을 수 있는 고온열을 활용하여 수소를 생산할 수 있는 다른 주요 기술로 물 분해 공정을 들 수 있는데, 이에는 고온 전기분해(high-temperature electrolysis), 열화학 사이클(thermochemical cycle), 열화학 전기 하이브리드 사이클(thermo chemical-electric hybrid cycle)의 3가지 방식이 있다.

화학에너지 이송 시스템은, 고온 범위 쪽은 heat pipe driving 용으로, 저온 범위 쪽은 발전용으로 하여, 송전

시스템과 병합될 때 가장 효과적으로 활용될 수 있다.

일본의 원자력연구소(JAERI)에서는 30 MW급의 HTGR 을 보유하고 있는데, 기존 경수로의 35% 열효율에 비하여 70%까지 효율을 높일 수 있을 것으로 보고 있다.

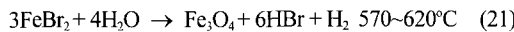
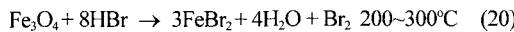
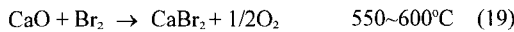
이 시스템에서 얻는 고온열은 이른바 IS사이클^{[12][15]}이라고 부르는 열화학적 수소제조사이클에 적용하고자 하고 있는데, 이는 1976년 미국의 General Atomic Co.가 개발한 것에 기초를 둔 것이다.



이외에 대표적인 몇 가지 사이클은 다음과 같다.

5-1. UT-3 사이클

일본 동경대의 화학공학과에서 연구되고 있으며, 4단계의 반응으로 구성된다.



네 개의 반응용기 속에는 각기 네 종류의 반응물질이 머물고 있으며, 이동물질이 모두 기체로 구성되어 시스템의 운전이 간편하다. 연속운전이 가능한 용량 3 l/h의 bench scale model plant가 제작, 운전되고 있다.

Kameyama와 Yoshida^[16]에 의해 제안된 이래 계속적인 연구가 진행되고 있으며, 최근에도 공정모사 및 반응기구 해석 등의 연구결과들이 발표되고 있다. UT-3 사이클에서는 네 개의 반응로로 장치를 구성하고 있으며, 각각에 브롬화칼슘(CaBr₂), 산화칼슘(CaO), 산화철(Fe₃O₄), 브롬화수소(HBr)이 들어있다. 산화물들은 브롬과 브롬화수소에 의해 브롬화반응이 이루어지고 첫 번째와 세 번째 단계에서 두 번째와 네 번째 단계를 위한 반응물이 얻어져 이들 화합물이 다시 첫 번째와 세 번째 반응의 반응물로 순환되어 결과적으로 수증기가 수소와 산소로 분해되고 있다. 이 열화학사이클의 특징은 기체와 고체간의 반응으로만 이루어지고 있으므로 반응로의 온도조절과 기체의 흐름을 컴퓨터 제어시스템으로 쉽게 조정할 수 있다.

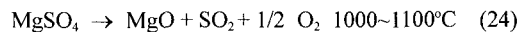
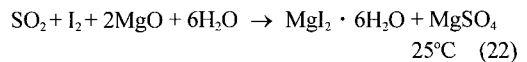
이 사이클에 사용되는 고체반응물들은 반응화합물과 불활성의 세라믹 분말의 혼합물로 제조된다. Ca-pellet은 CaCO₃와 TiO₂ 분말의 혼합물에 소성단계에서 다공성이

되도록 하기 위해 소량의 흑연을 첨가하여 5 mm의 크기로 만든 후 1373 K에서 소성한다. 소성과정에서 CaCO₃는 CaO로 바뀌고 TiO₂구조체에 분산 형성되며, Ca와 Ti의 몰 비는 3:1이 된다. 소성 후 pellet은 물과 CO₂의 흡수를 피하기 위하여 973 K의 온도에 보관한다. 이 Ca-pellet제조는 이 사이클의 중요 기술의 하나이다.

최근에는 이 기술에 대하여 분리기술의 적용에 따라서는 15~22.5%의 효율을 기대할 수 있는 것으로 보고^[17] 하는 등 기술에 대하여 재평가하는 논문도 보고되고 있다^[18].

5-2. Mg-S-I 사이클

일본 화학기술연구소에서 1978년부터 개발한 열화학 사이클로 아래와 같은 4단계 반응이다.



반응(22)에서 열효율을 높이기 위하여 물의 양을 감소하는데 많은 노력을 기울이고 있으며, 연속조작을 위해 실험실 규모로 반응용기는 Quartz나 Pyrex 유리를 사용하였고, 열원으로는 전기로를 이용하고 있다.

Mizuta의 연구보고^[19]에 따르면 이 시스템을 사용하여 33시간동안 성공적으로 동작이 가능하였으며, 모든 화학 반응은 원활하게 진행되고 고체를 포함한 모든 반응물의 순환도 순조롭게 진행되었다고 말하고 있다. 시간당 0.5 dm³의 수소와 0.25 dm³의 산소가 얻어졌으며, 반응물들의 초기 주입량은 MgSO₄ 1.5 mol, MgI₂ 1.5 mol, H₂O 45.0 mol이었다. 또 Mizuta는 이 장치의 특징을 다음과 같이 요약하였다.

(1) Mg-S-I 사이클의 실행 가능성은 고체 반응물의 이송을 이용한 본 연속흐름 장치로 확인되었다.

(2) 이 사이클의 열효율은 반응 (22)에 사용된 물의 증발열이 현저히 감소된 덕분에 크게 향상되었다.

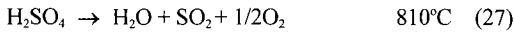
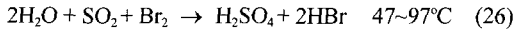
(3) 이 시스템에서는 관련된 대부분의 반응이 화학공업에 사용되고 있으므로 대규모화가 가능할 것이다.

그러나 본 사이클에 대한 연구는 현재 중단된 상태이다.

5-3. Mark-13 사이클

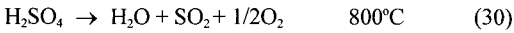
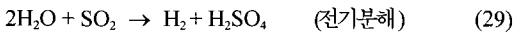
GA사이클에서 요오드 대신에 브롬을 사용한 것으로 브롬은 요오드보다 가벼운 장점이 있으나 아래의 (26), (28)의 반응에서 생성물의 분리가 요오드를 사용하였을 때보다 어려워지게 되는 문제점이 있다. Euratom의 Ispra

연구소(이태리)에서 개발한 사이클이다^[20].

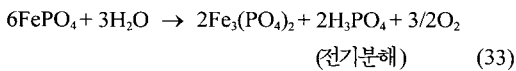
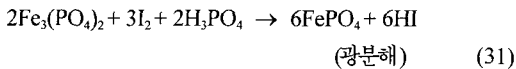


5-4. 하이브리드(Hybrid) 사이클

순수 열화학사이클의 보완 및 개선책으로, 주로 전기 분해를 병용하는 것이 대부분이나 일부 광분해를 이용하는 기술의 개발도 이루어지고 있다. 대표적인 것으로는 전기분해를 이용하는 미국 웨스팅하우스의 물분해사이클이 있다^[20].



Mark-13 사이클의 경우는 반응 (28)을 전기분해로 하여 하이브리드사이클로 이용할 수 있으며, 전기분해와 광분해를 동시에 병용하는 방법으로 요코하마 마크7 사이클이 있다.



5-5. 금속산화물을 이용한 2단계 산화 환원 사이클

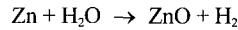
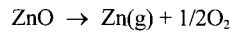
금속 산화물들은 깃스자유에너지가 음의 값인 고온영역에서 열화학적 분해에 의해 환원될 수 있다. 이 반응을 이용하여, 태양 에너지는 금속 산화물들의 환원된 형태의 화학에너지로 변환될 수 있으며, 이후 물을 수소로 분해하는데 사용될 수 있다. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 라는 산화/환원쌍(redox pair)은 맨 처음 Nakamura(1977)^[6]에 의해 제안되었다.

이 방법은 에너지원으로서 태양열 집광에너지를 이용하며, 반응은 앞서의 식(9), 식(10)과 같이 진행된다:

위 반응식(9)의 Fe_3O_4 열분해는, 불활성 분위기하에서 수행할 경우, 2090 K(=1817°C) 이상의 고온을 필요로 한다. 고온에서는 재질문제 때문에 시스템 설계가 어려워진다. 더욱이, 고온에서는 복사 손실이 증가된다.

태양에너지 이용단계, 즉 1단계에서는 magnetite (Fe_3O_4)의 wüstite(FeO)로의 열적 분해가 2500 K 이상의 온도와 1기압에서 진행되며 강한 흡열반응이다. 반면 물 분해 반응인 두 번째 단계는 열역학적으로 1000 K 이하의 온도에서 진행된다. 이에 대해서는 Tophigi *et al.*^[21]

및 Sibicude *et al.*^[22]이 2 kW 용량의 태양로를 사용하여 실험적으로 연구한 바 있다. 공기분위기하에서 magnetite의 열분해는 약 40% 진행되었으며, Ar 분위기하에서는 완전한 분해에 도달하였다. 2100 K의 고온 열처리온도 때문에 magnetite의 열분해는 아주 강한 기화와 함께 진행되었다. 이 경우 생성가스인 wüstite 증기와 산소분자는 자연 냉각에 의해 재산화된다. 따라서 비가역진행 즉, 재산화를 방지하기 위하여 생성물을 급냉할 필요가 있다는 것이 밝혀졌는데, 재산화가 일어나면 반응이 가역적으로 되고 대용량화할 경우 복잡하게 되는 요인이 될 수도 있다. ZnO/Zn 쌍도 후보의 가능성을 갖고 있다. 상압에서 ZnO는 Zn(g)과 O_2 로 분해하지만(이때 온도는 2350 K), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 시스템에서처럼 생성물 재조합이 일어나 효율성을 떨어뜨린다.



ZnO의 열분해는 흡열반응으로($\Delta H_{298}^\circ=478$ kJ) 진행된다. 그리고 2350 K의 온도에서 ΔG° 의 값이 0에 도달한다. ZnO의 자발적 열분해 온도가 생성물인 Zn의 기화온도보다도 높기 때문에 최종생성물인 Zn 증기와 산소의 재결합을 방지하기 위하여 냉각 또는 분리공정이 요구된다. Palumbo *et al.*^[8]은 ZnO/Zn 2단계 열화학사이클은 50%를 초과하는 에너지 전환효율을 달성하는 잠재성을 갖는다고 보고하였다. 이와 같은 전환효율의 달성은 전적으로 Zn의 수율에 좌우된다. Zn의 수율은 분해반응 속도와 재결합 방지를 위한 급속냉각기술에 의존한다. 이 시스템은 주로 스위스 PSI에서 개발되어 폭넓게 연구되고 있다.

Lundberg^[23]는 각각 1810 K와 1175 K에서 공기 중에서 열적으로 환원될 수 있는 MnO/Mn₃O₄ 및 CoO/Co₃O₄의 두 산화환원쌍에 대하여 연구한 바 있다. Mn₃O₄와 Co₃O₄는 공기분위기하에서 각각 1810, 1175 K에서 열적으로 분해된다. 그러나 수소의 수율은 각각 900 K 조건에서 단지 0.002%와 $4 \times 10^{-27}\%$ 에 그쳐, H₂ 수율이 너무 낮아 경제적인 의미를 갖지 못하였다. 그 외의 MO_x/MOred 쌍들은 태양 열화학공정에 효과적으로 적용되기 위해서는 매우 높은 고온을 필요로 한다. Ehrensberger *et al.*^[24]은 고체 물질들로부터의 O₂의 방출에 있어서 철(iron)의 일부들($\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$)₂O₄와 같이 Co, Mn, 혹은 Mg와 같은 금속(원소)으로 대체할 때 환원 온도에 미치는 영향을 연구하였다. 일부 연구팀은 약 1000 K에서 작동되는 ferrite 시스템에 대하여 연구하였으며, 약 1000 K에서 태양로를 사용하여 (Ni,Mn)Ferrite 상의 2단 물 분해를 실험적으로 증명해 보이는데 성공하였다.^{[25][26]} 화학 공정은 1173 K 이상(>1173 K)에서의 양이온과잉 (Ni,Mn)Ferrite의 열화학적 생성공정과 1073 K 이하(<1073 K)에서의 양

이온과잉 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, Fe₃O₄/FeO 보다도 저온화하는 것을 목적으로 하고 있다. NiFe₂O₄의 경우 산소 방출 반응이 저온 측에서 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 금속산화물 제조기술과 시스템화 기술이다.

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.

시스템화 및 실증 기술에 있어서는 현재는 보다 저온에서 산화환원이 이루어지는 쌍을 찾기 위한 연구를 중심으로 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 행하는 데에는 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 얼마나 낮추는가 하는 문제는 시스템 연구로 해결할 필요성이 있다. 열변환 효율이 15% 이상이 되면, 태양전지시스템과 경쟁할 수 있는 기술이 될 것이다.

열화학사이클에 대한 국제적인 공동연구는 IEA SolarPACES(Solar Thermal Power And Chemical Energy

Systems) Implementing Agreement의 Task II에 Solar chemistry research가 있으며, 여기서 열화학적 수소제조 방법이 연구되고 있다^[27].

IEA-SolarPACES는 Algeria, Australia, Brazil, Egypt, European Commission, France, Germany, Israel, Mexico, Russian Federation, South Africa, Spain, Switzerland, United States 등이 태양에너지 개발을 위해 만든 프로그램으로 4개의 Task로 구성되어 있다.

금속산화물을 이용한 열화학 수소생산은 Task 2의 solar chemistry research 부문에 속하며 다시 Task 2.1의 solar production of energy carriers 중 Hydrosol과 SolZinc 두 개의 프로그램은 유럽연합의 지원 아래 진행되고 있으며 Hydrosol은 ferrite계열의 금속산화물을 이용한 2-step 수소생산에 대한 반응기(model reactor), 물질, 코팅, 시스템에 대한 연구와 기술성, 경제성 평가를 하고 있으며 SolZinc는 beam down형 집광기를 이용하여 ZnO를 환원하는 반응기(500 kW)의 연구와 steam을 이용한 수소생산이나 Zn/air Fuel Cell(10 kW)에 적용하기 위한 연구가 진행 중에 있으며 solar hydrogen production via ZnO/Zn Thermo-chemical cycle은 스위스에너지성의 주관 하에 진행되고 있고, 그 밖에 Metal oxide reduction for hydrogen production program이 NREL, GM, GE, 콜로라도대학, Pinnacle West/Arizona Public service의 참여하에 2-step(ZnO), 3-step(Mn₂O₃, NaOH)의 수소생산에 있어 반응기, 시스템, 물질/반응에 대한 실험이 진행 중에 있다. 또한 Solar hydrogen production via thermo-chemical cycles program에서 네바다대학, GA, Sandia Lab. NREL, 콜로라도대학의 참여하에 몇 가지 종류의 solar thermal energy collector에서 도달 가능한 온도에서 현재까지 제안된 여러 가지 열화학 사이클을 이용한 수소생산의 효율/경제성에 대한 연구를 진행하였다.

미국은 2015년 까지 고온 태양열을 이용한 열화학수소생산 목표를 3 US\$/kg-H₂로 정하고 지속적인 연구개발을 진행 중이다. 콜로라도 대학과 스위스의 ETC가 공동으로 "Manganese-based solar-driven high temperature

Table 1. SolarPACES Task2.1 programs supported by EC.

구분	HYDROSOL	SOLZINC
기간	36 months	48 months
연구비	2,634,300 Euro	3,018,632 Euro
참가기관	- Center for Research and Technology-Hellas/Chemical Process Engineering Research Institute (EL) - Deutsches Zentrum fuLuftund Raumfahrt e.V. (DE) - HelioTech Aps (DK) - Johnson Matthey Fuel Cells (UK)	- CNRS-IMP (FR) - PSI (CH) - ETHZ (CH) - WIS (IL) - ScanArc (SE) - ZOXY (DE)

thermochemical cycle to split water” project를 2005년부터 2009년까지 개발예정이며 주요 연구내용은 3-step 반응의 시스템 개념설계와 경제성 평가, 향후 NaOH 분리기술개발, 산소 발생 및 수소 발생 실험, 물 분리 실험을 하고 있다. 이 연구는 Sturzenegger *et al.*^[28]에 의해 제안되었으며 아래의 3단계의 반응을 통해 물 분리를 한다.

- (1) $Mn_2O_3 \rightarrow 2MnO + 1/2O_2$
reduction step (≈ 1835 K in air)
- (2) $MnO + NaOH \rightarrow NaMnO_2 + 1/2H_2$
H₂ release step (≈ 1023 K)
- (3) $NaMnO_2 + 1/2H_2O \rightarrow 1/2Mn_2O_3 + NaOH$
water split step (≈ 373 K)

2005년 GA, 네바다, 콜로라도, 하와이 대학, Sandia Lab. NREL이 참여한 Solar hydrogen generation research (DOE)에 의하면 여러 가지 열화학공정에 대한 평가를 하고 이중 경제성, 효율성에서 우수한 3개의 태양열이 용 열화학 수소생산 공정에 대한 개념설계를 실시하였다. 2010년까지 6US\$/kg-H₂, 40%에너지 효율이 기술적 목표이며 2015년 3US\$/kg-H₂, 45% 에너지 효율이 기술적 목표로 설정하였다.

2004년 High Efficiency Generation of Hydrogen Using Solar Thermochemical Splitting of Water라는 project가 진행되었다.

6. 우리나라의 연구 현황

우리나라에서의 열화학사이클에 의한 물 분해 수소제조 연구는 1989년 당시 과학기술처의 지원으로 3년 과제로 한국에너지기술연구원에서 시작하였다. 물로부터 수소와 산소를 생산하기 위한, 새로운 열화학사이클을 구성하기 위하여 김스자유에너지 데이터를 사용하여 사이클을 찾는 프로그램을 만들었다. 사이클 구성과정과 이 프로그램을 이용하여 찾은 5가지 대표적인 열화학 사이클을 보였으며, 이들 사이클의 가능성을 알아보기 위하여 반응성에 대한 기초실험을 행하였다^{[29][31]}.

이 분야의 연구는 한동안 중단 상태로 있다가, 2000년도 9월 과학기술부의 국책사업으로 고효율수소제조사업단이 5년 계획으로 열화학적, 생물학적 및 광화학적 물분해 수소제조 방법에 대한 연구를 시작하여 연간 10억원을 투자하였으며, 2003년 10월에 시작된 수소에너지 프론티어 사업의 출발로 1단계 3차년도로 종료하고 연구내용을 프론티어 사업에서 연계하여 수행하는 것으로 하였다.

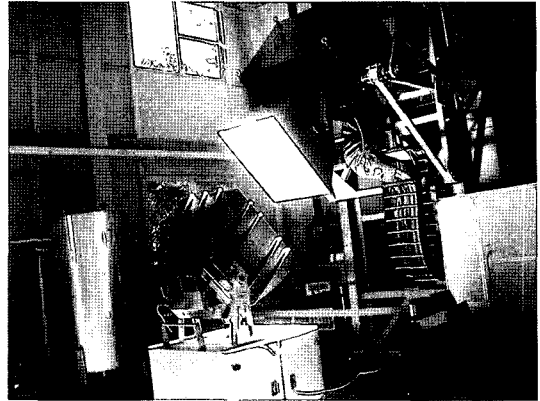


Photo 1. Experimental apparatus for thermochemical hydrogen production using solar simulator (Source: KIER).

국책사업에서 관심을 가지고 있는 것은 기획 연구^[32]를 거쳐 선정된 페라이트의 산화/환원에 의한 수소생산 기술 분야이다^{[33][34]}. 앞서도 언급된 바와 같이, 공정이 단순하며, 재질의 선정이 용이하고, 환경비용의 부담이 없고 제한된 일조시간도 이용할 수 있다는 장점이 부각되었기 때문이다.

이 분야의 기술적 극복 과제는 역시 소재 분야에 있는데, 900°C 이하의 저온에서도 열에 의한 안정한 환원성과 가역성을 갖는 금속페라이트 소재를 찾아야 한다는 것이다. 시스템 분야에서도 산화/환원 반응시 열을 효과적으로 분산 또는 제거하여 사이클 시간을 단축시킬 수 있는 반응기 설계기술과 대용량시 금속산화물을 연속적으로 반응시킬 수 있는 이송을 고려한 시스템 개발이 또한 중요하다.

현재까지 연구 수행을 하여 얻은 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다^[35].

1) NiFe₂O₄와 MnFe₂O₄는 약 1050 K 내외에서 격자 산소의 해리가 발생하며, Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄/Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_{3.875} 열화학사이클의 경우 100% 열 회수가 이루어진다면 55%의 에너지 효율을 갖는 것으로 계산된다.

2) Mn, Ni, Co-Ferrite에서 0.1-0.5 cc/g-material의 수소발생을 확인하였으며, 모든 치환 페라이트가 심한 소결현상을 보이며, ZrO₂를 혼합한 경우 열적안정성과 반복성이 향상됨을 알 수 있었다.

프론티어 사업에서는 현재 반응매체용 소재와 열화학 반응시스템 연구에 주력하고 있다.

7. 마치면서

제 1차 및 2차 석유위기를 거치면서 활발한 연구를 보

었던 분야이기도 하지만, 석유가격의 하향안정화와 고온 열원 및 소재 문제 때문에 한동안 잊혀진 기술로 치부된 적 있었다.

하지만, 나노기술 등 소재 기술이 점차 개발됨에 따라 그동안 열화학사이클에서 문제가 되었던 소재의 장기간정성과 산화환원 반복 성능을 개선할 수 있는 여건이 생길 가능성이 커졌다. 최근의 고유가로 인한 수소 에너지에 대한 기대로 태양에너지의 효율적 활용방안으로서 수소에너지로의 변환 이용에 관한 여러 가지 기술이 연구 검토되고 있다. 물론 이러한 기술은 국토가 좁고 일사량 조건이 양호하지 않은 국내 여건에는 적용하기에 다소 부정적인 측면도 있다. 하지만, 최근 고온가스냉각로와 같이 일정한 고온 열원을 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있는 만큼 소재와 시스템 면에서 기술 완성도를 높이면 충분히 적용가능한 기술이 될 것이며, 태양에너지 이용기술 측면에서도 사막지역과 같이 일사량 조건이 좋은 지역으로의 기술 수출도 가능할 것이다.

참고문헌

- Steinfeld, A. Solar Energy, 2005 78, 603.
- Funk, J.E.; Reinstrom, R.M. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1966, 5, 336.
- Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G.; Neveu, P. Energy (in press).
- http://www/boc.com/about_us/history/1880s_1890s.asp.
- 太田時男. “水素エネルギー-最先端技術”, NTS (1995).
- Nakamura, T. Solar Energy, 1977, 19, 467.
- Bilgen, E.; Ducarroir, M.; Foex, M.; Sibieude, F.; Trombe, F. Int. J. Hydrogen Energy, 1977, 2, 251.
- Palumbo, R. *et al.* Chem. Eng. Sci., 1998, 53(14), 2503.
- Weidenkaff, A.; Steinfeld, A.; Wokaun, A.; Auer, P.; Eichler, B.; Reller, A. Solar Energy, 1999, 65(1), 59.
- Wegner, K.; Ly, H.C.; Weiss, R.J.; Pratsinis, S.E.; Steinfeld, A. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 55.
- Steinfeld, A. Int. J. Hydrogen Energy, 2002, 27, 611.
- Barbarossa, V.; Brutti, S.; Diamanti, M.; Sau, S.; De Maria, G. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 883.
- Kubo, S. *et al.* Nuclear Engineering and Design, 2004, 233(1-3), 347.
- Goldstein, S.; Borgard, M.M.; Vitart, X. Int. J. Hydrogen Energy, 2005, 30, 619.
- T-Raissi, A.; Huang, C. Solar Energy, 2005, 78, 632.
- Kameyama, H.; Yoshida, K. Int. J. Hydrogen Energy, 1981, 6, 567.
- Lemort, F.; Lafon, C.; Dedryvere, R.; Gonbeau, D. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 906.
- Teo, E.D.; Brandon, N.P.; Vos, E.; Kramer, G.J. Int. J. Hydrogen Energy, 2005, 30, 559.
- Mizuta, S.; Kumagai, T. Int. J. Hydrogen Energy, 1985, 10, 651.
- Yalcin, S. Int. J. Hydrogen Energy, 1989, 14, 551.
- Tofighi, A.; Sibieude, F.; Ducarrier, M.; Benezech, G. Rev. Int. Htes. Temp. Re., 1978, 15, 7.
- Sibieude, F.; Ducarroir, M.; Tofighi, A.; Ambriz, J. Int. J. Hydrogen Energy, 1982, 7(1) 79.
- Lundberg, M. Int. J. Hydrogen Energy, 1993, 18, 369.
- Ehrensberger, K.; Frei, A.; Kuhn, P.; Oswald, H.R.; Hug, P. Solid State Ionics, 1995, 78, 151.
- Kodama, T.; Miura, S.; Shimizu, T.; Kitayama, Y. Energy, 1997, 22(11), 1019.
- Tamura, Y.; Ueda, Y.; Matsunami, J.; Hasegawa, N.; Nezuka, M.; Sano, T.; Tsuji, M. Solar Energy, 1999, 65(1) 55.
- www.solarpaces.org.
- Sturzenegger, M.; Nuesch, P. Energy, 1999, 24, 959.
- 심규성. 수소에너지, 1989, 1(1), 55.
- 심규성 외. “열화학법에 의한 수소제조기술연구”, 한국에너지기술연구원 보고서, 과기처, 1990.
- Sim, K.S.; Son, Y.M.; Kim, J.W. Int. J. Hydrogen Energy, 1993, 18(4), 287.
- 홍성안. UCQ0056-6671-9, 수소제조기술개발 기획연구, 한국과학기술연구원, 2000.6.
- 정광덕 외. “열화학사이클 금속산화물에 대한 연구”, M1-0025-02-0002, 한국과학기술연구원 보고서, 과학기술부, 2003.
- 김종원 외. “금속산화물계 열화학사이클에 의한 수소제조기술개발”, KIER-A26661, 한국에너지기술연구원 보고서, 과학기술부, 2003.
- 황갑진 외. “열화학적 물분해 수소제조기술개발”, 한국에너지기술연구원, 과기부, 2006.