

고순도 수소 생성을 위한 SIP법에서 첨가제에 따른 환원 특성

전범주[†], 김선명*, 박지훈**

*한북대학교 에너지자원학과, **고려대학교 신소재공학과

Characteristics of Redox Agent with Additive in Steam-Iron Process for the High Purity Hydrogen Production

BUJU JEON[†], SUNMYUNG KIM*, JIHUN PARK**

**Department of Energy Resources, Hanbuk University, Dongducheon, Gyeonggi-do, 483-777, Korea*

***Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea*

ABSTRACT

Effects of various inorganic-metal oxide (Zr, Zn, Si, Al and Ca as promoters and stabilizers) additive on the reduction rate of iron oxide and the composition of forming hydrogen using the steam-iron cycle operation was investigated. The reduction rate of redox agent with additive was determined from weight change by TGA. The changes of weight loss and reduction rate according to redox agent with various additive affected the hydrogen purity and cycle stability of the process. The cyclic micro reactor showed that hydrogen purity exceeding 95% could be obtained by the water splitting with Si/Fe, Zn/Fe, Zr/Fe redox agents. The redox agents with these elements had an affect on redox cycle stability as a good stabilizer for forming hydrogen by the steam-iron process.

KEY WORDS : Steam-iron process(수증기-철 공정), Redox agent(산화-환원제), Reducing gas(환원가스), additive(첨가제), Reduction rate(환원속도)

1. 서 론

철매개체의 산화-환원 반응을 이용하여 물 분해로부터 수소를 생성하는 공정은 고순도 수소생성이 가능하다. 이때문에 1960년부터 현재의 다양한 형태의 반응기의 종류와 금속첨가제에 관한 연구¹⁻³⁾와 산화-환원반응을 위한 에너지원으로 태양열을 이용한 2단계 열화학 사이클⁴⁾, 금속촉매를 사용한

메탄올의 부분산화^{5,6)}, 탄화수소와 천연가스 수소화^{7,8)}와 같은 다양한 연구가 진행되어 왔다. 철과 무기-금속산화물 첨가제를 이용한 산화-환원반응은 환원가스와 금속첨가물에 따라 공정온도를 773~1073K 범위의 낮은 온도공정에서 고순도의 수소생성을 위한 연구와 태양열을 이용한 1073~1373K의 고온 공정에서 수소생성효율을 높이려는 연구가 이루어지고 있다. 이 모든 공정에서 연속 산화-환원반응에 의해 수소의 생성효율을 높이기 위해서는 산화-환원속도와 철매개체의 활성점구조가 중요하다.

[†]Corresponding author : bjeon@hanbuk.ac.kr

[접수일 : 2011.4.24 수정일 : 2011.6.3 게재확정일 : 2011.6.20]

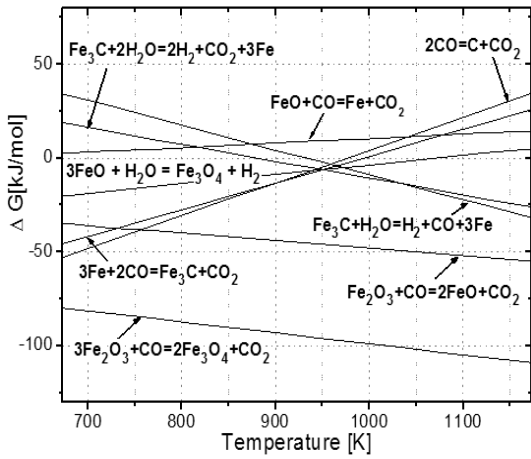


Fig. 1 Gibbs free energy change of predicted redox reaction by steam and CO/H₂ mixture gas with temperature^{10,16)}

환원과정에서 탄소의 증착과 이로 인한 철매개체의 불활성화는 산화반응 단계에서 탄소의 분해반응으로 인한 CO생성으로 수소의 순도에 영향을 준다. 특히 수소화 반응에 철 산화물에 첨가된 금속첨가물은 금속표면에 수소의 흡착과 환원속도에 영향을 준다. 산화-환원제에 적합한 환원가스의 선택은 수소생성공정의 경제성과 순도에 영향을 준다. 환원가스로써 메탄올의 1차 분해로 생성된 H₂/CO합성가스를 이용한 철의 산화-환원반응에 대한 주요반응의 열역학적 자료를 Fig. 1에 나타내었다. 수소가 생성되는 산화반응 중에서 3몰의 FeO(wuestite)와 물 분해로 Fe₃O₄(magnetite)와 H₂가 생성되는 반응은 1000K보다 낮은 온도에서 더 잘 일어남을 확인할 수 있다. 산화철의 환원과정에서 환원가스로 CO 가스를 이용할 경우 FeO는 CO가스에 의해 Fe로 환원되는 반응은 700K이상의 온도에서는 일어나지 않는다. 반면 Fe₂O₃(hematite)는 환원온도가 높을수록 Fe₃O₄와 FeO로 쉽게 전환됨을 알 수 있다. 그러나 일부 환원된 철은 950K보다 낮은 온도에서 CO와 반응하여 Fe₃C의 생성이 이루어질 수 있다. 또한 이때 생성된 Fe₃C는 수소를 생성하는 산화과정에서 온도가 950K보다 높을 경우 CO가 생성될 수 있으므로 고순도의 수소를 생성하기위해서 환원반응은 873K보다 낮은 온도에서 진행되어야 한다^{9,10)}. 철의

산화-환원을 이용한 SIP(steam iron process)법에서 환원가스에 따른 온도의 영향도 중요하지만 철 산화물에 첨가되는 무기-금속산화물 첨가제는 수소생성효율과 산화-환원 사이클 안정성에 영향을 줄 수 있다. 무기-금속산화물의 첨가효과는 열처리 과정에서 철의 소결되는 현상을 줄여 비표면적을 넓혀준다, 산화 또는 환원속도를 빠르게 하여 환원 효율을 향상시키며 연속 산화-환원 사이클공정에서 철의 팽창과 수축에 의한 구조적 결함을 안정하게 유지시켜준다¹¹⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 환원가스로 H₂, CO와 합성가스인 H₂/CO를 이용하여 TGA(thermogravimetric analyzer) 분석으로부터 첨가제가 함유된 철매개체의 환원에 따른 무게감량과 탄소의 축적에 따른 무게변화 자료로부터 최적의 환원시간을 결정하고 환원가스와 무기-금속 첨가제에 따른 환원효율을 비교하였다. 또한 마이크로 고정층 반응기로 연속 산화-환원 사이클공정을 수행하여 무기-금속 첨가제가 생성되는 수소의 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 무기-금속산화물을 함유한 시료의 제조

본 실험에서는 산화-환원에 따른 부피 팽창으로부터 안정한 구조와 높은 활성을 갖는 철매개의 합성을 위해 Fe산화물에 무기금속산화물을 첨가하였다. 첨가된 무기-금속산화물의 원재료로는 Si, Ca, Al, Zn, Zr이 사용되었으며 공침법으로 5wt%가 되도록 첨가한 후 O₂ 분위기에서 773K로 4시간동안 열처리하였다. 철의 전구체로 98wt%의 순도를 갖는 질산철(III)(Fe(NO₃)₂·9H₂O, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 조촉매의 전구체로 Al(NO₃)₃·9H₂O와 Zn(NO₃)₂·6H₂O를 사용하고 안정화제의 전구체로 ZrO₂(<5μm) 입자와 CaCl₂, Si(<5μm) 입자를 사용하였다. 시료를 제조하기 위해 먼저 질산철(III)의 일정량을 증류수에 녹인 후 Al과 Zn의 함량이 각각 5wt%가 되도록 Al(NO₃)₃·9H₂O와 Zn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가하고 333K의 온도로 일정하게 유지하였다.

여기에 증류수를 첨가하여 수용액의 pH를 3이 되도록 조절하면서 500rpm으로 1시간 동안 500rpm의 속도로 교반하였다. 공침을 위해 농도가 15%(v/v)인 암모니아수(NH₄OH)를 가하여 pH가 10이 될 때까지 2000rpm으로 급속히 교반하여 균일한 반응이 일어나도록 하였다. 충분한 반응이 일어나도록 3시간 동안 교반하고 증류수를 첨가하여 1시간 간격으로 상층 액을 제거하고 침전물을 5회 이상 세척하여 질산암모늄염을 제거하였다. Fe에 Zr, Ca, Si를 첨가하기 위하여 질산철(III)에 ZrO₂(<5μm)와 CaCl₂, Si(<5μm)를 각각 5wt%가 되도록 첨가한 후 Al과 Zn을 첨가한 방법으로 동일하게 pH조절과 암모니아수(NH₄OH)를 넣어 균일하게 합침 시켰다. 합침된 시료들은 353K에서 24시간 동안 건조하고 분쇄한 후 직경 2cm 펠릿 성형기에 넣고 10atm으로 30초 동안 압착하여 얻어진 입자를 재 분쇄하여 30~40mesh의 철매개체 입자를 만들었다.

2.2 무게 감량에 따른 환원속도

철에 첨가된 첨가제와 환원가스에 따른 환원속도와 적정 환원 반응시간을 결정하기 위해 TGA(Cahn TG151)를 이용하여 환원에 의한 무게변화를 측정하였다. 본 실험에 사용된 TGA는 0.013~10atm의 압력조건에서 최대 100g까지 측정가능하며 측정감도가 10⁻⁶g으로 미세한 무게변화의 측정이 가능하다. 환원속도는 철매개체에 첨가된 첨가제와 환원가스의 조성에 따른 무게감소로부터 결정하였다.

본 실험에 사용한 Cahn TG 151의 계약도를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 TGA는 정밀한 측정을 위해 반응기내 온도변화에 의한 대류현상을 최소화 하도록 설계되어 있다. 또한 마이크로밸런스는 기준 밸런스와 측정밸런스로 분리되어 있어 반응가스가 공급되면서 발생할 수 있는 급격한 압력차와 조업조건 변화에 따라 안정하게 유지되도록 구성되었다. 실험에서 설정한 환원 온도는 질소기체 분위기로 일정하게 유지하면서 10K/min의 승온 속도 목표온도까지 높였다. 시료용기로는 반응가스와 철매개체가 잘 접촉하도록 직경 1cm인

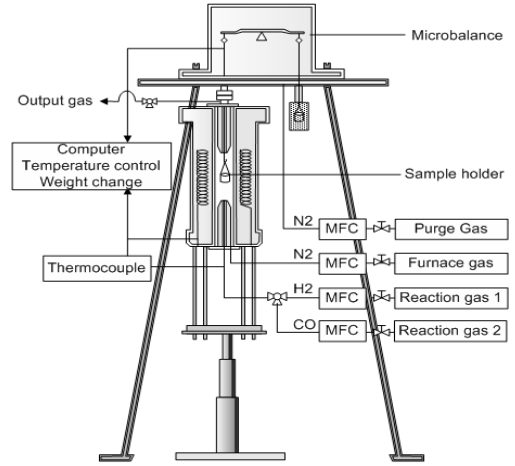


Fig. 2 Schematic diagram of the Cahn TG 151 system for measuring the weight change by reduction of iron oxide

동근형태의 석영재질을 갖는 용기가 이용되었고 여기에 25mg의 시료를 넣은 후 환원시켰다. 환원가스로 CO, H₂, CO/H₂가스가 각각 80sccm 사용되었다. 퍼지가스로는 N₂가스가 96sccm 공급되었으며 유량은 MFC(mass flow controller)에 의해 일정하게 유지되었다.

2.3 수소의 생성 및 분석

무기-금속산화물이 첨가된 철매개체를 이용한 산화-환원 연속공정으로 수소를 생성하기 위해 고정층 마이크로 반응기가 사용되었다. 이 반응기는 기존에 순수 철매개체를 이용하여 고정층 마이크로 반응기로 연속 산화-환원 사이클 공정에 의해 수소를 생성한 연구와 동일한 반응기를 사용하였다¹⁷⁾. 무기-금속산화물이 첨가된 철매개체의 환원시간은 TGA로부터 측정된 환원가스의 종류에 따라 무게감량을 측정하여 무게가 가장 낮아지는 지점까지의 시간으로부터 환원시간을 결정하였다. 최적의 산화시간은 발생하는 수소의 농도가 줄어드는 시간으로 결정하여 산화-환원 사이클 공정을 수행하였다. 연속 산화-환원 공정이 수행되는 동안 생성된 수소와 환원과정에서 발생하는 가스의 정확한 분석을 위해 각 공정사이에 일정시간 퍼지과정을 거쳐 공정을 안

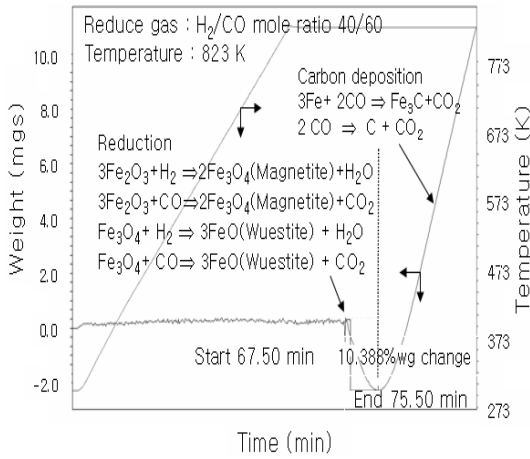


Fig. 3 TGA curve of iron obtained in reduction gas H₂/CO feed mole ratio 2/3 at temperature 823K

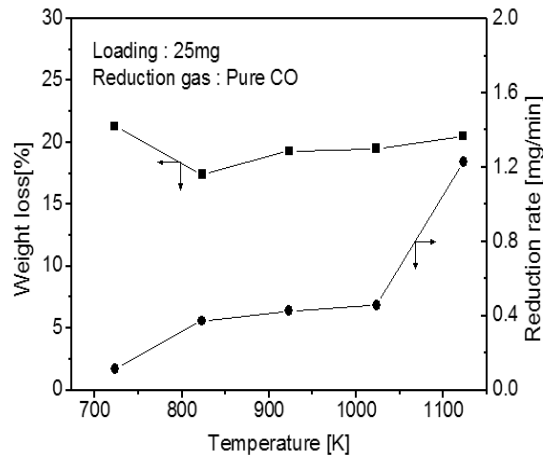


Fig. 4 Variations in the weight and reduction rate of iron oxide with reduce temperature in pure CO stream

정화 시키며 분석을 진행하였다. 산화-환원이 진행되는 동안 반응기내 온도는 산화반응 773K, 환원반응 823K, 각 과정에서 승온 속도는 10K/min로 수행하였다. 산화과정에서 생성된 수소와 환원과정에서 발생한 배출 가스의 조성은 GC(gas chromatography, Varian CP-3800)로 분석하였다. 가스의 검출에 사용된 검출기는 열전도도검출기(thermal conductivity detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 철 매개체의 환원속도

무기-금속 첨가제에 따른 철매개체의 환원효율을 확인하기 위해 순수한 철매개체의 환원온도영향과 환원 합성가스에 따른 최적 환원시간을 결정해야 한다.

Fig. 3은 TGA를 이용하여 환원가스로 H₂/CO=2/3의 몰비를 갖는 가스를 이용하여 철매개체의 환원에 따른 무게감량을 나타내었다. 환원온도가 823K에 도달했을 환원가스를 공급하여 환원시간에 따른 무게변화를 측정하였다. 철의 환원은 환원초기에 H₂가스와 CO가스에 의해 Fe₂O₃(hematite)가 Fe₃O₄(magnetite)로 환원되고 다시 Fe₃O₄(magnetite)는

FeO(wuestite)로 환원되면서 무게 감소가 일어난다. 그림에 나타난 바와 같이 합성환원가스의 몰비가 H₂/CO=2/3인 조건에서 환원은 8분정도 진행되었으며 시료 5mg에 대한 무게 감소는 10.39%로 나타났다. 무게감량이 일어난 후 환원된 Fe와 환원가스 중 CO와 반응으로 Fe₃C인 탄화물의 생성과 Boudouard 평형반응에 의한 탄소의 증착이 일어나 무게가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 1에서 언급된 열역학적 자료와 같이 950K보다 낮은 온도에서 잘 일어남을 알 수 있다.

환원가스로 100% CO 가스만을 사용하여 온도에 따른 환원정도와 환원속도를 확인하기 위하여 723K~1123K까지 100K 간격으로 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 1에 언급된 바와 같이 CO가스에 의한 철매개체의 무게감량은 Fe₂O₃가 FeO로 환원이 일어날 때 온도가 높을수록 자발적으로 진행되나 이와 동시에 낮은 온도조건에서는 환원된 Fe가 환원가스인 CO와 반응으로 Fe₃C가 생성되기 탄소의 침적이 동시에 진행되어 본 실험범위에서는 17.5%~22%로 온도영향이 낮게 나타났다. 환원속도는 723K~1023K의 온도범위에서 완만하게 증가하고 1123K에서 급격히 증가함을 확인할 수 있다. 이는 1123K의 높은 온도에서 Fe가 환원가스인 CO와 반응으로

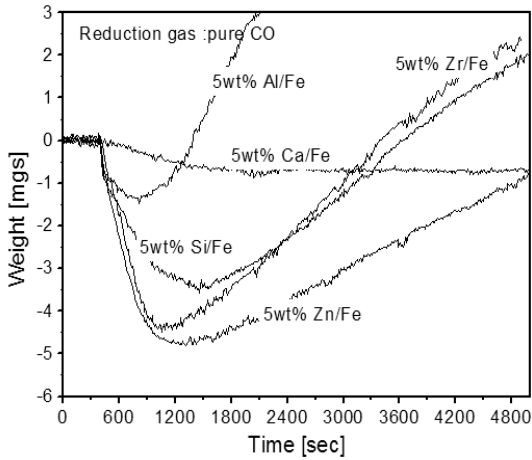


Fig. 5 TGA curve of iron oxide with various additive at pure CO gas at 823K

탄소의 침적이 진행되지 않기 때문이다.

3.2 첨가제와 환원가스에 따른 환원속도

무기-금속산화물이 함유된 철매개체를 CO 환원 가스를 이용하여 823K의 온도에서 환원시켰을 때 얻어진 TGA결과를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 철매개체에 첨가된 Al, Si, Ca는 철 입자들 내에서 안정된 구조를 형성한다. 수소생성을 위한 연속 산화-환원반응 시에 발생하는 부피 팽창과 수축에 의한 구조변화를 완화시켜주는 역할을 하여 산화-환원의 사이클이 안정되게 유지될 수 있도록 안정화제로 사용된다. 철매개체 내에 적정량의 Si는 FeSi₂, FeSi₃와 같은 실리사이드(silicide)를 형성하여 산화-환원반응 시에 구조와 상의 안정성을 유지할 수 있다¹⁸⁾. 그러나 높은 함량의 Si는 Fe의 활성점을 감소시켜 수소생성효율이 낮아질 수 있다. 구조안정화 첨가제로 사용된 Ca는 산화과정에서 생성된 CaO가 580~895K에서 환원가스인 CO와 반응하여 60% 이상 CaCO₃로 전환되기 때문에¹⁶⁾ 환원시간에 따른 철의 무게감량과 CaO의 CaCO₃로 무게증가가 동시에 진행되면서 무게 감량 효과가 아주 미세하게 나타남을 확인할 수 있다. 철 매개체내에서 Zn는 탄화철(FeCx)의 생성을 줄이고 철산화물의 환원속도를

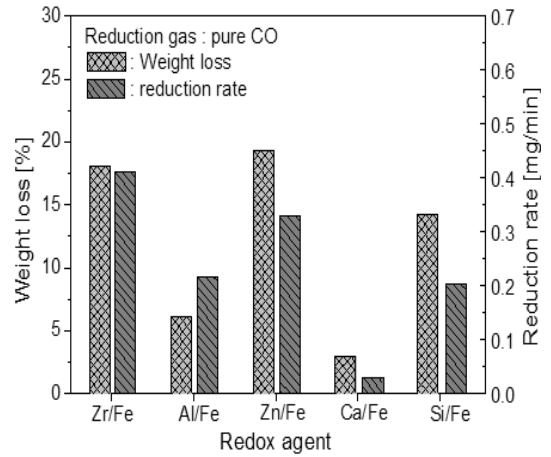


Fig. 6 Variations in the weight and reduction rate of iron oxide with various additive at pure CO gas

향상시키며 낮은 농도의 Zn 함량은 열처리에 따라 소결을 방지하여 표면적을 증가 시킨다¹⁴⁾. 그림에 나타난바와 같이 Zn을 함유한 철매개체의 환원으로 인한 무게감량이 가장 높게 나타났다. 철매개체 내에 ZrO 또한 철매개체 구조와 열적, 화학적 안정제 역할을 하고^{1,18)} 철산화물의 빠르게 환원시키는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 TGA자료로부터 환원에 의한 무게감량과 환원속도를 나타내었다. 산화철의 환원에

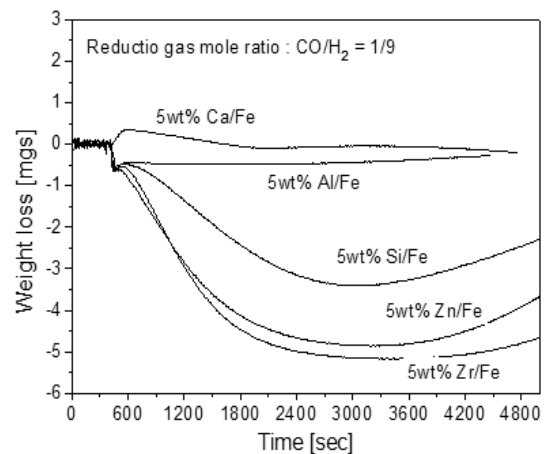


Fig. 7 TGA curve of iron oxide with various additive at a feed molar ratio of CO/H₂=1/9 at 823K

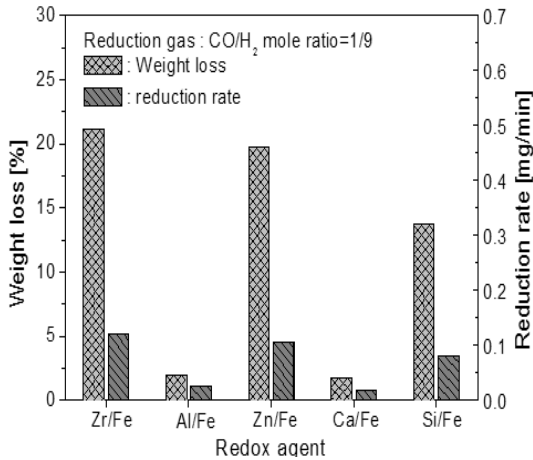


Fig. 8 Variations in the weight and reduction rate of iron oxide with various additive at a feed molar ratio of CO/H₂ =1/9

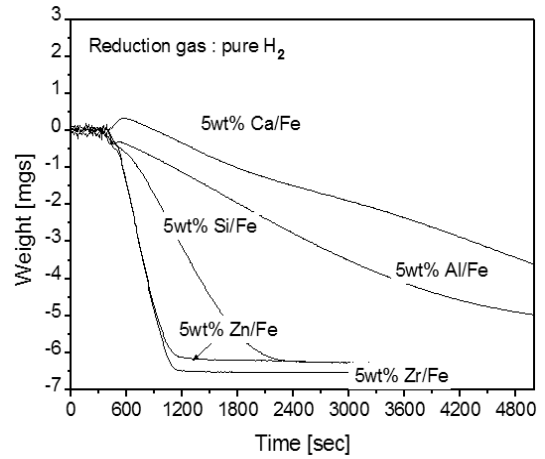


Fig. 9 TGA curve of iron oxide with various additive at pure H₂ gas at 823K

의한 무게감소는 첨가제로 Zn이 함유된 철매개체의 경우 20%로 가장 높았으며 Zr, Si, Al, Ca 순으로 나타났다. 그러나 환원속도는 Zr을 함유한 철산화물이 가장 높게 나타났으며 Zn, Al순으로 나타났다.

Fig. 7은 환원 합성가스로 H₂/CO의 몰비가 9/1인 조건에서 첨가제의 종류에 따라 환원에 의한 무게변화를 나타내었다. 환원가스로 CO가스만을 사용하여 철매개체를 환원시킨 Fig. 5와 비교하면 환원에 의한 무게 변화는 유사하게 나타났으나 환원시간이 길어지므로 환원효율이 낮음을 확인할 수 있다.

Fig. 8에 나타난 무게감율과 환원속도를 비교한 결과 Zr이 함유된 철매개체의 무게감량이 가장 높게 나타났으며 Al과 Ca를 제외한 다른 첨가제를 갖는 철매개체의 무게감량은 유사하게 나타났다. 그러나 환원속도는 환원가스로 H₂/CO의 혼합가스를 사용할 때 CO가스를 사용한 경우보다 모든 첨가물에 대하여 낮게 나타났다.

환원가스로 수소를 사용하여 철매개체의 환원을 나타낸 Fig. 9는 탄소의 증착이 일어나지 않기 때문에 모든 첨가제에 대하여 환원에 위한 무게감량을 확인할 수 있다. 그러나 Ca와 Al이 함유된 철매개체의 환원은 다른 첨가제 보다 아주 느리게 진행됨을 확인할 수 있다. 이는 Ca와 Al이 함유된 철매개

체의 열처리 때문에 구조변화에 따른 수소의 확산이 느리기 때문임을 실험결과로 예측할 수 있다.

Fig. 10에 나타난 철매개체의 무게 감소는 Zr, Zn, Si첨가제를 철매개체에서 첨가한 시료에서 23~26%로 가장 크게 나타났고 환원속도 또한 CO와 CO/H₂를 이용한 합성 환원가스보다 높게 나타났다. 첨가제에 따른 환원효율의 변화는 수소생성속도에 영향을 줄 수 있다.

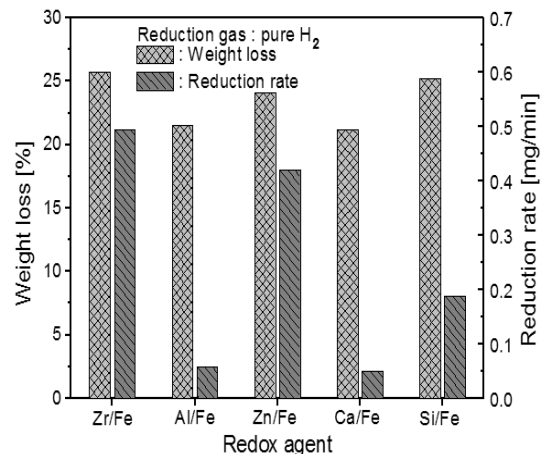


Fig. 10 Variations in the weight and reduction rate of iron oxide with various additive at H₂ gas

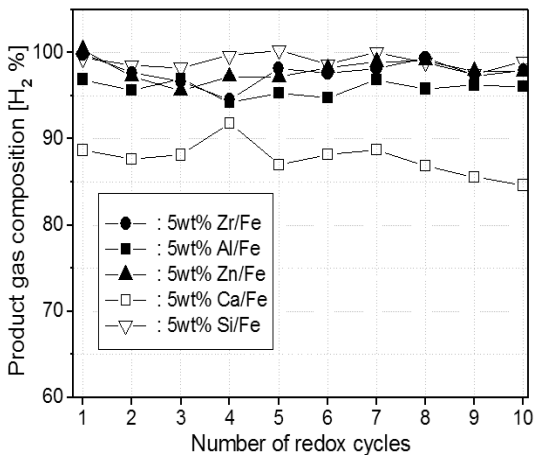


Fig. 11 Composition of the off-gas at a feed molar ratios of CO/H₂=1/9

3.3 수소의 순도에 미치는 첨가제 영향

철매개체에 함유된 첨가제에 따른 환원특성과 수소 생성의 효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 고정층 마이크로반응기로 합성환원가스를 이용하여 산화-환원 사이클에 의해 생성된 가스의 조성을 확

인하였다. Fig. 11은 773K에서 수증기에 의한 산화 반응과 823K에서 환원 반응에 의한 연속 사이클에 따라 첨가제를 함유한 철매개체로부터 생성된 수소의 조성을 나타내었다. 생성된 가스의 조성은 대부분의 H₂와 미량의 CO₂가스로 확인되었다. 생성된 수소의 순도는 Si, Zn, Zr 순으로 Si가 98%로 가장 높았으며 이들 첨가제의 10회 산화-환원반응 동안 사이클 안정성이 뛰어난 것으로 나타났다. 모든 환원가스에 대하여 낮은 환원속도를 갖는 Ca의 경우 사이클 변화에 따라 생성되는 수소의 조성변화가 심하게 나타났으며 수소의 순도 또한 85~92%로 가장 낮게 나타났다.

Table 1은 Fig. 11에 나타난 산화단계에서 철매개체에 함유된 첨가제의 종류에 따라 생성된 모든 가스의 조성을 나타내었다. 대부분의 첨가제에서는 미량의 CO₂가스가 생성되었으나 첨가제로 Ca를 사용한 철매개체의 경우 일부 CO가스가 생성되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 환원가스의 조성과 철매개체에 첨

Table 1 Composition of the off-gas at the oxidation step of iron oxide with various additive

Additive	Step	Oxidation cycles									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zr/Fe	H ₂	99.853	97.637	96.652	94.549	98.110	97.593	98.117	99.384	97.300	97.915
	CO ₂	0.000	2.134	3.166	5.287	1.682	2.218	1.718	0.400	2.548	1.911
	CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al/Fe	H ₂	96.873	95.624	96.975	94.177	95.264	94.725	96.848	95.818	96.210	96.048
	CO ₂	2.832	4.198	2.694	4.365	4.511	4.967	2.900	3.929	3.528	3.713
	CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn/Fe	H ₂	100.00	97.206	95.610	97.205	97.174	98.234	98.927	99.055	97.860	97.787
	CO ₂	0.000	2.629	4.234	2.624	2.665	1.591	0.875	0.759	1.985	2.060
	CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca/Fe	H ₂	88.675	87.652	88.116	91.787	86.993	88.167	88.737	86.891	85.538	84.618
	CO ₂	8.583	9.063	8.370	4.401	8.280	8.020	6.892	8.805	9.670	10.828
	CO	2.729	3.268	3.497	3.791	4.713	3.796	4.358	4.286	4.781	4.542
Si/Fe	H ₂	99.853	97.637	96.652	94.549	98.110	97.593	98.117	99.384	97.300	97.915
	CO ₂	0.000	2.134	3.166	5.287	1.682	2.218	1.719	0.400	2.548	1.911
	CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

가된 첨가제에 따른 환원특성을 확인하기 위하여 TGA로부터 환원 반응시간을 결정하고 마이크로 고정층 반응기를 이용한 산화-환원 사이클 조업으로 수소의 순도에 미치는 영향을 확인하였다.

- 1) 철매개체에 5wt% 첨가된 Zn과 Zr의 경우 모든 환원가스에 대하여 환원속도가 가장 빨랐으며 환원에 의한 무게감량도 높게 나타나 환원효율이 가장 좋았다.
- 2) 합성환원가스로 H₂와 CO의 혼합가스, 순수 CO, 그리고 순수 H₂를 사용한 결과 일부 경우를 제외하고 대체로 첨가제와 관계없이 순수 H₂를 사용한 경우가 무게감량 및 환원속도가 높았으며 첨가제 중에서는 Zn, Zr, Si의 경우가 Al이나 Ca의 경우보다 더 높았다.
- 3) 철매개체의 최적 환원시간 및 환원온도의 영향을 살펴본 결과 환원은 8분간 지속되었으며 환원속도는 1023K까지는 약 0.4mg/min 였으나 1123K에서는 1.2 mg/min 으로 급격히 증가함을 알 수 있었다.
- 4) 고정층 반응기를 이용하여 첨가제가 함유된 철매개체의 산화-환원 사이클 조업으로부터 생성된 수소의 순도는 Si>Zr, Zn>Al>Ca 순으로 나타났다.
- 5) 철매개체에 첨가된 첨가제는 수소의 생성조성뿐만 아니라 산화-환원 사이클의 안정성에 영향을 주었으며 Zr, Zn, Si이 첨가된 철매개체의 안정성이 가장 높았으며 Al, Ca가 함유된 철매개체는 불안정하였다.

참 고 문 헌

- 1) 이동희, 박주식, 김영호 : “수소저장 및 방출을 위한 Fe계 산화물 매체의 환원-산화응:Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과”, 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 19, No. 3, 2008, pp. 189-198.
- 2) V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr and K. Kordesch

- : “Hydrogen production by steam-iron process”, J. Power Sources, Vol. 86, 2000, p. 531.
- 3) 김종팔: “철과 코발트 산화물의 수소 환원에 니켈 및 팔라듐 첨가의 효과”, 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 22, No. 1, 2011, pp. 35-41.
 - 4) A.G. Konstandopoulos, C. Agrofotis : “Hydrosol : Advanced monolithic reactors for hydrogen generation from solar water splitting”, Revue des Energies Renouvelables, Vol. 9, No. 3, 2006, p. 121
 - 5) C. Feg-Wen, Y. Hsin-Yin, L. Selva Roselin, Y. Hsien-Chang : “Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over Au/TiO₂ catalysts”, Applied Catalysis A, General, Vol. 290, 2005, p. 138.
 - 6) E. Achenbach, E. Riensche : “Methane /steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells”, Journal of Power Sources, Vol. 52, 1994, p. 283.
 - 7) I. Aartun, T. Gjervan, H. Venvik, O. Görke, P. Pfeifer, M. Fathi, A. Holmen, K. Schubert : “Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors”, Chemical Engineering Journal, Vol. 101, 2004, p. 93.
 - 8) J. Meusinger, E. Riensche, U. Stimming : “Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems”, Journal of Power Sources, Vol. 71, 1998, p. 315.
 - 9) T. Akiyama, A. Miyazaki, H. Nakanishi, M. Hisa and A. Tsutsumi : “Thermal and analyses of the reaction between iron carbide and steam with hydrogen generation at 573K”, Intern. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 721.
 - 10) K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski and S.B. Lalvani : “Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere reaction controlled kinetics”, Fuel Processing Technology, Vol. 86, 2004, p. 33.

- 11) H. Kaneko, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon, Y. Tamaura, T. Sano : “Reaction mechanism of H₂ generation for H₂O/Zn/Fe₃O₄ system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 27, 2002, p. 1023.
- 12) Y. Tanaka, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi : “Steam reforming of dimethyl ether over composite, catalysts of Al₂O₃ and Cu-based spinel”, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 57, 2005, p. 211
- 13) K. Urasaki, N. Tanimoto, T. Hayashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata : “Hydrogen production via steam iron reaction using iron oxide modified with very small amounts of palladium and zirconia”, *Applied Catalysis A, General* Vol. 288, 2005, p. 143.
- 14) S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia : “Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts”, *Catalysis Letters*. Vol. 77, 2001, p. 197
- 15) Harald Seiler and Gerhard Emig : “Reduction-Oxidation Cycles in a Fixed-Bed Reactor with Periodic Flow Reversal”, *Chem. Eng. Technol.* Vol. 21, No. 6, 1998, p. 479.
- 16) L. Jia, E.J. Anthony : “Pacification of FBC ash in a Pressurized TGA”, *Fuel*, Vol. 79, 2000, p. 1109.
- 17) 전법주, 박지훈: “산화-환원 사이클 조업에 의한 고순도 수소생성”, *한국수소 및 신에너지학회*, Vol. 21, No. 5, 2010, pp. 355-363.
- 18) M. Roeb, N. Monnerie, M. Schmitz, C. Sattler, A. G. Konstandopoulos et. al. : “Thermochemical production of hydrogen from water by metal oxides fixed on ceramic substrates”, *WHEC* Vol. 16, No. 13-16, 2006, p. 1.