

ZrO₂ 첨가 MnO₂/Mn₂O₃/NaOH 계를 이용한 열화학적 물분해 수소제조 실험 연구

차광서*, 류재춘*, 이동희*, 김영호*[†], 박주식**, 김종원**

*충남대학교 정밀공업화학과, **한국에너지기술연구원

Experimental Study on Thermochemical Water Splitting Hydrogen Production Using MnO₂/Mn₂O₃/NaOH System Added with ZrO₂

Kwang-Seo Cha*, Jae-Chun Ryu*, Dong-Hee Lee*, Young-Ho Kim*[†],
Chu-Sik Park**, Jong-Won Kim**

*Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

As one of the thermochemical water splitting hydrogen production cycles, which could be operated at the lower temperature below 1200 K, we investigated the feasibility of the cyclic operation of Ispra Mark 2 cycle with the addition of ZrO₂. The cycle is theoretically composed of three reaction steps; (1) 1st step(2MnO₂→Mn₂O₃+0.5O₂), (2) 2nd step(Mn₂O₃+4NaOH→2Na₂O·MnO₂+H₂+H₂O) and (3) 3rd step(2Na₂O·MnO₂+2H₂O→4NaOH+2MnO₂). From the TPR tests, the temperature ranges for O₂ production in 1st step and H₂ production in 2nd step were 550~750°C and 650~750°C, respectively. In MnO₂/Mn₂O₃/NaOH system, the formation of molten products due to the reaction between manganese oxides and NaOH were greatly decreased with the addition of ZrO₂. In addition, the results of a cyclic test were discussed with the viewpoint of H₂ production amounts and the feasibility of the process improvement.

KEY WORDS : hydrogen(수소), thermochemical(열화학), water splitting(물분해), manganese oxides (망간 산화물), ispra mark 2 cycle(이스프라 마크 2 사이클)

1. 서론

화석연료의 고갈과 환경문제로 인해 차세대 대체연료로서 수소에 대한 관심이 집중되고 있다. 수소는 현재까지 화석 연료의 수증기 개질 방법을 등을 이용하여 주로 제조되고 있다. 그러나 원료로서

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

화석 연료를 사용한 수소 제조 방법은 환경 문제를 야기하는 CO₂의 발생을 원천적으로 억제할 수 없는 단점이 있다. 한편, 수소 제조를 위한 열화학적 물 분해 사이클은 에너지 및 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 기술로서 고려되고 있다. 이 사이클은 여러 단계의 화학반응들을 조합하여 전체 반응이 물 분해에 의해 수소와 산소를 제조할 수 있도록 폐사이클(closed cycle)을 구성하는 방법으로서 직접 물 분해와 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 수소를 제조할 수 있다는 장점이 있다¹⁾.

열화학적 물 분해 수소 제조 방법으로서 금속 산화물을 반응매체로 사용하는 사이클은 다른 열화학 사이클들에 비해 단순하며 폐사이클을 순환하는 물질들로서 부식성 및 독성이 있는 물질들을 사용하지 않는다는 장점이 있다. 이와 관련된 연구는 Nakamura²⁾에 의해 처음 제안되었으며, 그 이후 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 최근에는 ZnO/Zn³⁾, Mn₂O₃/MnO⁴⁻⁶⁾, 페라이트⁷⁻¹²⁾ 등을 반응매체로 하는 열화학 사이클들에 관한 연구가 집중적으로 연구된 바 있다. 그러나 아직까지 강한 흡열을 수반하는 열적 환원단계의 반응온도가 1800 K이상의 고온을 요구하기 때문에, 대부분의 연구된 사이클들은 반응 매체의 심한 소결 현상과 반응기 재질상의 문제를 수반하고 있다. 이런 문제를 해결하기 위한 여러 대안이 제안되고 있지만 근본적인 해결점은 찾지 못하고 있다^{13,14)}.

한편, Ispra Mark 2¹⁵⁾로 알려져 있는 MnO₂/Mn₂O₃/NaOH 계를 이용한 열화학적 물 분해 사이클은 이론적으로 제안된 최대 반응온도가 1073 K로서 다른 사이클들에 비해 온화한 조건에서의 운전이 가능할 수 있다. 이 사이클은 다음과 같이 3 단계로 이루어져 있다.

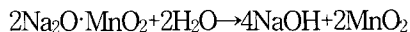
(1) 1st Step(487°C)



(2) 2nd Step(800°C)



(3) 3rd Step(100°C)



첫 번째 단계(1)는 열적 환원단계로서 MnO₂의 열적 환원을 통해 Mn₂O₃와 O₂를 생성하는 과정이다. 두 번째 단계(2)는 수소발생단계로서 (1)단계에서 생성된 Mn₂O₃와 NaOH와의 반응에 의해 Na₂O·MnO₂, H₂O 및 H₂를 생성하는 과정이다. 세 번째 단계(3)은 Na₂O·MnO₂와 H₂O의 반응에 의해 MnO₂와 NaOH를 재생하는 과정이다. 이 3 단계 반응의 조합에 의해 전체적으로 H₂O는 H₂와 O₂로 분해되고 다른 물질들은 사이클 내부에서 순환한다. 그러나 이 사이클은 이론적으로 계산되어 제안되었을 뿐 현재까지 실험적으로 증명된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 실험을 통한 전체적인 사이클의 운전 가능성을 확인해 보았다. 먼저 사이클의 각 단계별 운전 온도 설정을 목적으로 열시차 반응(TPR: Temperature Programmed Reduction) 실험을 수행하였으며, 설정된 반응온도에서 사이클 운전 가능성을 확인하였다. 또한 상대적으로 낮은 반응온도에서 진행되도록 불구하고 NaOH와 망간 산화물 사이의 심한 응집 현상을 최소화할 목적으로 열안정성이 높은 ZrO₂를 첨가하여 사이클을 운전 시험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 각 사이클 단계별 열시차 반응 실험

MnO₂의 열적 환원 특성과 Mn₂O₃와 NaOH 혼합물이 수소를 발생시키는 온도를 확인하기 위해 TPR법을 사용하였다. MnO₂(Samchun Chem.) 150 mg을 흐름식 고정층 반응기에 위치하고, 운반기체로서 Ar을 질량 유량 조절계(MFC)를 이용하여 50 mL/min의 유속으로 공급하였다. 전기로를 사용하여 900°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하면서 발생하는 기체의 농도변화를 열전도도 검출기(TCD)가 장착된 Gas Chromatography(GC, HP5890)를 이용하여 분석하였다.

또한 일정온도(760°C와 900°C)에서 MnO₂의 TPR

실험을 수행한 다음, 얻어진 시료의 X선 회절분석(XRD, Rigaku D/max III-B)으로 부터 온도 변화에 따른 MnO₂의 상 변화를 관찰하였다.

수소발생 온도를 확인하기 위한 단계의 경우에는 먼저 MnO₂를 850°C의 온도로 공기분위기에서 소성하였다. 그 이후 제조된 Mn₂O₃와 NaOH를 1:4의 몰 비로 분쇄 혼합한 다음, 이때 얻어진 시료 500 mg을 TPR 실험을 위하여 사용하였다. ZrO₂를 추가로 첨가한 경우에는 1의 Mn₂O₃/ZrO₂ 무게비가 되도록 첨가하였으며, 이 경우에도 시료 500 mg을 TPR 실험을 위하여 사용하였다.

2.2 사이클 실험

열적 환원단계와 수소발생단계는 TPR 수행결과 얻은 반응온도 범위에서 Fig. 1의 IR(Infrared) 반응로를 이용하여 등은 실험을 수행하였다. 이때 사용한 시료는 열적 환원단계를 위해 1의 MnO₂/ZrO₂ 무게비율로 제조된 혼합물 3 g을 사용하였으며, 다음 단계인 수소발생단계를 진행하기 위하여 열적 환원단계 완료 후 얻어진 시료에 NaOH(Samchun Chem., 98%)를 첨가(망간 산화물을 기준으로 4배의 몰 수를 첨가) 및 분쇄 혼합하여 사용하였다. 시료는 직경 30 mm, 높이 20 mm인 석영 용기에 담아 원통형의 석영관 중간에 위치하였다. 운반기체로는 Ar을 사용하였으며, 유속은 질량 흐름 조절기를 이용하여 50 mL/min으로 고정하였다.

이때 열적 환원단계는 550°C와 700°C에서 수행하였고, 수소발생단계는 700°C에서 수행하였다. 원하는 반응온도에서 발생하는 기체를 열전도도 검출기가 장착된 GC(DS6200, Molecular sieve 5A column)로 투입하여 정성 및 정량 분석을 수행하였다.

사이클의 마지막 단계인 물 분해 단계는 가압형 반응기에서 수열반응을 통해 이루어졌다. 50 mL 용기에 수소발생단계에서 얻은 생성물과 과량의 물을 넣은 다음 150°C에서 2시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 후 얻어진 생성물로 부터 NaOH를

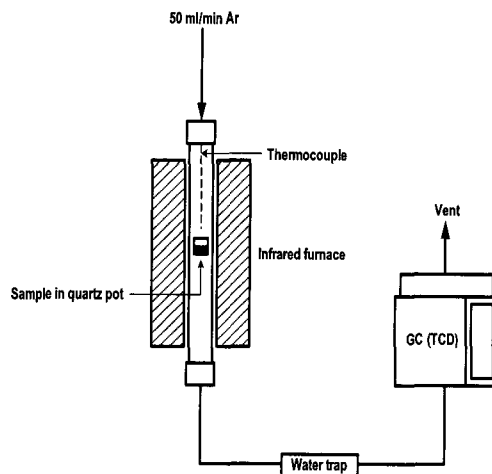


Fig. 1 Experimental apparatus for thermal reduction step and hydrogen generation step of cycle

분리할 목적으로 여과액의 pH를 확인하며 세정 및 여과를 수행하였다. 여과 후 얻어진 시료는 100°C에서 건조하여 짙은 회색을 분말을 얻었다. 이때 얻어진 분말이 다시 다음 번째 사이클 실험을 위하여 사용되었다. 최종적으로 3회의 사이클 순환실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열적 환원단계의 열시차 반응

MnO₂의 열적 환원특성을 알아보기 위해 수행한 TPR결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 500~750°C의 온도범위에서 최대 피크를 나타내었고, 800~900°C의 온도범위에서 또 다른 피크가 발생하였다. Stobbe 등¹⁶⁾은 공기 중에서 MnO₂는 500°C에서 Mn₂O₃로 상변화하고, 900°C에서 Mn₃O₄로 상변화한다고 보고하였다. 위 결과에 적용해보면 앞에 발생한 피크는 MnO₂→Mn₂O₃로의 상변화이고, 두번째 발생한 피크는 Mn₂O₃→Mn₃O₄로의 상변화인 것으로 예상할 수 있다.

서로 다른 온도에서 TPR 실험 후에 얻은 시료로 XRD분석을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 760°C까지 TPR을 수행한 시료는 대부분 Mn₂O₃를

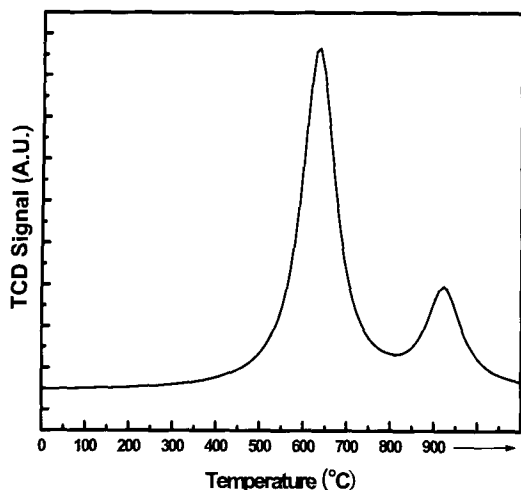


Fig. 2 TPR profile for thermal reduction of MnO_2 (sample weight: 150 mg, flow rate: 50 mL/min, heating rate: 10°C/min)

나타내었으며 미량의 Mn_3O_4 를 포함하고 있다. 900°C 까지 TPR을 수행한 시료는 주로 Mn_3O_4 로 존재하고 있음을 나타내었다.

이 결과를 통해 MnO_2 의 열적 환원에 따른 상변화 특성을 명확히 할 수 있다. 그러나 XRD 결과에 나타난 것처럼 760°C에서 Mn_2O_3 의 순수한 상을 얻지 못하였다. 여기서 순수한 Mn_2O_3 상을 얻기 어려웠던 이유는 Zaki 등¹⁷⁾에 의해 보고된 바와 같이 Mn_2O_3 만으로 이루어진 상을 유지하는 온도 범위가 매우 좁기 때문인 것으로 판단된다. 사이클의 주된 반응물질인 MnO_2 와 Mn_2O_3 외에 Mn_3O_4 상이 존재함으로써, 사이클 순환시 효율 저하가 불가피할 것으로 예상된다.

3.2 수소발생단계의 열시차 반응 특성

수소발생단계에서 수소 발생을 나타내는 온도범위를 알아보기 위해 수행한 TPR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. $Mn_2O_3/NaOH$ 계의 TPR 결과에 의하면, 600°C 부근부터 기체가 발생하기 시작하여 650°C에서 최대 피크를 나타낸 후 감소하였다. 이 피크는 Mn_2O_3 와 NaOH의 반응으로부터 발생된 수소에 기인한 것이다. 그러나 이 계의 경우 반응 후 반응물들 사이의 심한 응집이 진행되어 다음 단계

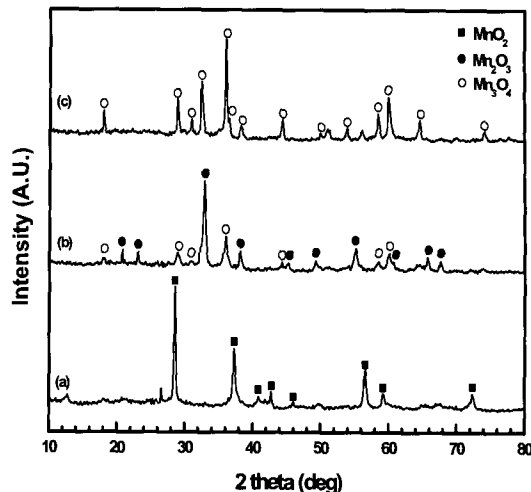


Fig. 3 XRD patterns of MnO_2 and reduced MnO_2 ((a) MnO_2 , (b) thermal reduction at 760°C, (c) thermal reduction at 900°C)

로의 사이클 운전을 위한 시료 채취가 거의 불가능하였다.

반응물 간 응집을 최소화하고 사이클의 반복성을 향상시키기 위하여 열 안정성이 비교적 우수한 ZrO_2 의 첨가를 고려하게 되었다¹³⁾. ZrO_2 가 첨가된 $ZrO_2/Mn_2O_3/NaOH$ 계의 경우, Fig. 4의 (b)와 같

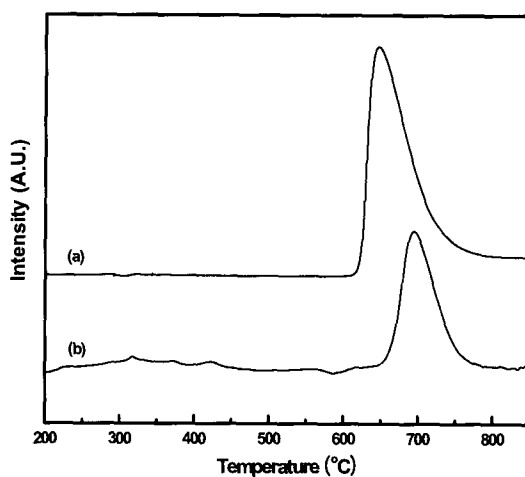


Fig. 4 TPR profiles of (a) $Mn_2O_3/NaOH$ and (b) $Mn_2O_3/NaOH/ZrO_2$ (sample weight: 500 mg, flow rate: 50 mL/min, heating rate: 10°C/min)

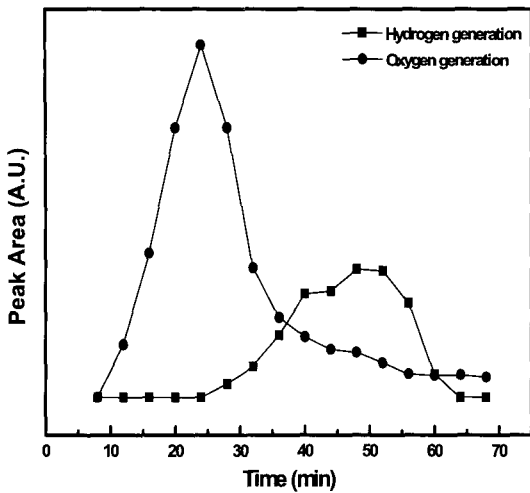


Fig. 5 Hydrogen generation in 2nd step at 700°C after 1st step at 550°C

이 수소 발생 온도가 고온 부분으로 약간 이동하였으며, 최대 피크는 700°C 부근에서 나타났다. 한편, 반응물간 응집 현상은 크게 감소하였으며 이로 인해 사이클의 반복 운전이 가능하게 되었다. 즉, 사이클의 반복 운전을 위하여 반응계로 열 안정성을 부여하는 ZrO₂와 같은 결합제의 첨가가 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다.

3.3 사이클 운전 특성

사이클 운전에 적합한 온도를 찾기 위해 MnO₂ → Mn₂O₃ 되는 온도범위에서 두 온도(550와 700°C)를 선정하여 열적 환원단계를 수행하고, 700°C에서 수소발생단계를 수행하였다.

Fig. 5에 550°C에서 열적 환원단계 수행 후 700°C에서 수소발생단계를 수행하였을 때 발생한 기체의 발생량 변화를 나타내었다. 반응 초기에는 먼저 산소의 발생이 관찰되었으나 그 발생량이 점차적으로 감소하며 수소의 발생이 진행되는 것을 볼 수 있다. 이는 전단계인 열적 환원단계에서 MnO₂에서 Mn₂O₃로의 상변화가 충분히 이루어지지 않아 생긴 결과라 할 수 있다. 550°C보다 더 높은 온도인 700°C에서 Mn₂O₃로의 상변화가 계속 진행되어 산소를 발생하고, 생성된 Mn₂O₃와 NaOH의 반응으

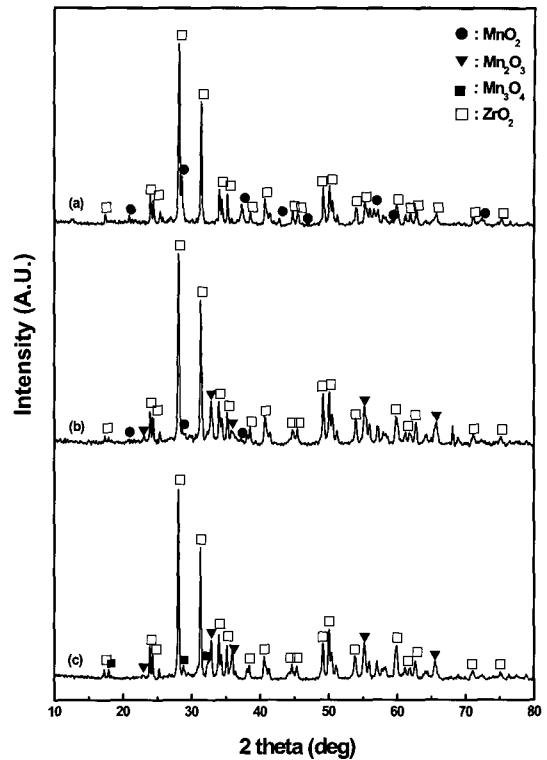
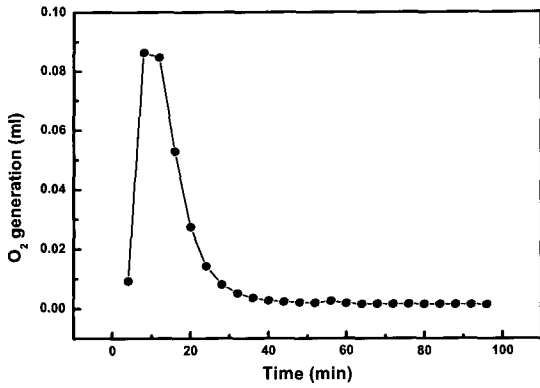


Fig. 6 XRD patterns of MnO₂/ZrO₂ and the reduced MnO₂/ZrO₂; (a) MnO₂/ZrO₂, (b) a sample after thermal reduction at 550°C, and (c) a sample after thermal reduction at 700°C

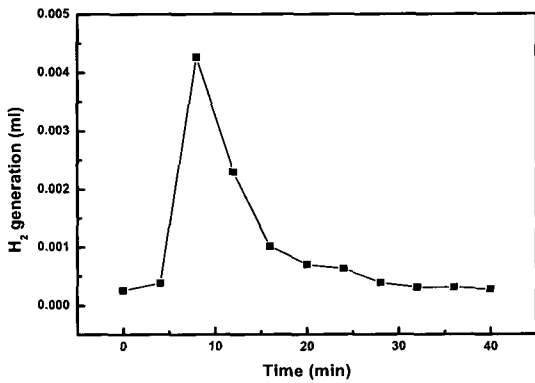
로 뒤늦게 수소발생을 나타내는 것으로 판단된다.

이를 명확하게 증명하기 위해, 열적 환원단계를 각각 550°C, 700°C에서 수행한 후의 상변화를 XRD를 통해 확인하였다(Fig. 6). 550°C에서 열적 환원단계를 수행한 시료(b)의 경우, Mn₂O₃로의 환원이 완전히 이루어지지 않아 일부의 MnO₂를 포함하고 있는 것을 확인할 수 있다. 반면 700°C에서 열적 환원단계를 수행한 시료(c)의 경우, Mn₂O₃상과 Mn₃O₄상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

열적 환원단계를 700°C에서 수행한 후에 수소발생단계를 수행하였을 때 발생하는 기체들의 발생량 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 열적 환원단계(a)에서의 산소 발생량은 0.4158 mL/g(MnO₂)이었다. 수소발생단계(b)에서는 Fig. 5의 결과와는 다르게 수소만을 발생하였고, 그 발생량은 0.011 mL/g



(a)



(b)

Fig. 7 Gas generation in cycle ((a) Oxygen generation in 1st step at 700°C (b) Hydrogen generation in 2nd step at 700°C)

(Mn₂O₃/NaOH)이었다. 이를 통해 열적 환원단계의 적절한 반응온도는 700°C임을 알 수 있다. 또한 수소발생단계에서 산소와 수소가 함께 발생하여 야기되는 두 기체의 분리문제도 해결되었다.

Fig. 8은 수소발생단계 수행 후 시료의 XRD분석 결과를 나타낸다. 예상되는 상인 sodium manganese oxide(NaMnO₂)를 확인할 수 있다. 또한 sodium zirconium oxide(Na₂ZrO₃)를 나타내는데, 이것은 NaOH가 망간산화물과 반응하는 동시에 결합제로 사용된 ZrO₂와도 반응한다는 것을 나타낸다.

다음 단계인 물 분해 단계를 수행하기 위해 가압형 반응기를 사용하여 150°C에서 수열반응을 수행하였다. 수소발생단계 수행 후 얻은 시

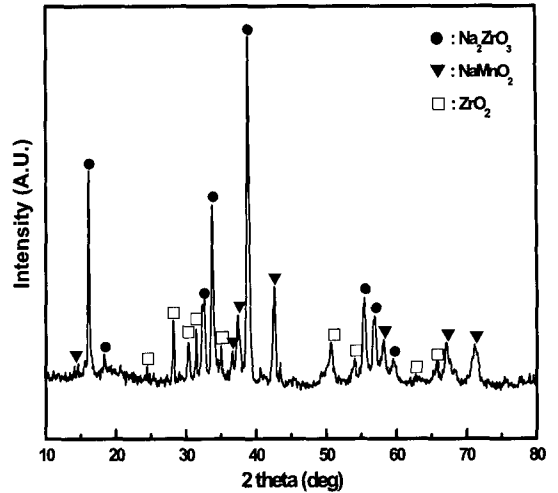


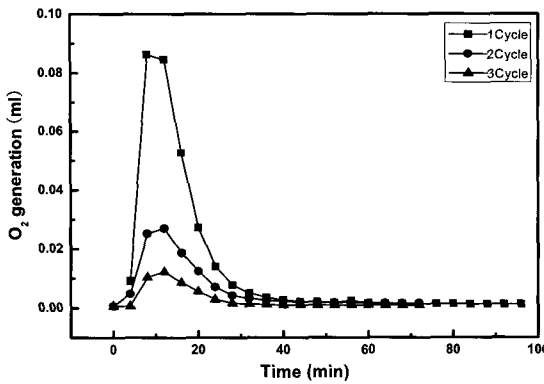
Fig. 8 XRD patterns of a sample after 2nd step

료의 색깔은 갈색을 띠었으나, 물 분해 단계 후 질은 회색으로의 색 변화가 관찰되었다. 증류수와 함께 교반한 후 수행한 감압여과에서 얻은 여과액의 pH측정결과, NaOH 수용액의 pH와 같은 12를 나타내었다. 또한 여과액 건조 후에 얻은 백색의 분말이 조해성을 나타내어, 반응계에서 NaOH 분리가 이루어졌음을 예상할 수 있다. 감압여과에서 거른 여과물을 건조하여 MnO₂로 예상되는 질은 회색의 분말을 얻었다.

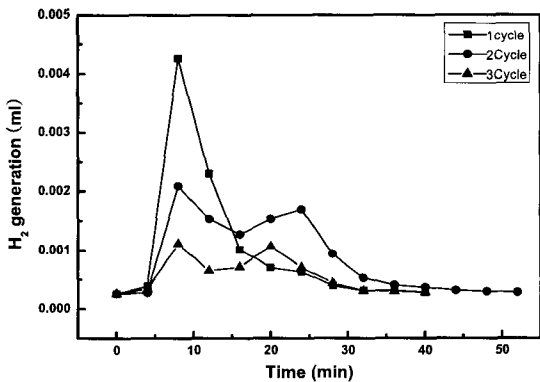
이 때 얻은 생성물을 다시 열적 환원단계에 적용하여 사이클의 반복성 실험을 수행하였다. 이와 같은 방식으로 3회 사이클 순환 실험하여 얻은 각 반응 단계별 기체의 발생량 변화를 Table 1과 Fig. 9에 나타내었다. 열적 환원단계(a), 수소발생

Table 1 Amount of generated gas in cyclic test

Cycle	Amount of generated oxygen in 1st step (mL/g MnO ₂)	Amount of generated hydrogen in 2nd step (mL/g Mn ₂ O ₃ /NaOH)
1	0.8317	0.016
2	0.3418	0.018
3	0.1657	0.010



(a)



(b)

Fig. 9 Amount of generated gas in cyclic test ((a) oxygen generation in 1st step, (b) hydrogen generation in 2nd step)

단계(b) 모두 사이클 순환횟수가 증가할수록 발생하는 기체의 양이 감소하는 경향을 나타낸다.

이는 위에서 언급했던 Mn₂O₃의 상에 Mn₃O₄가 공존함에 있어 사이클 순환횟수가 증가할수록 반응할 수 있는 Mn₂O₃의 양이 줄어들어 수소발생량이 감소하였고, 또한 물 분해 단계(Na₂O·MnO₂ + H₂O → MnO₂ + 2NaOH)에서 망간산나트륨(Na₂O·MnO₂)이 MnO₂로 완전히 전환되지 않고 화합물 형태로 남아있어, 다음 단계인 열적 환원단계에 참여하는 MnO₂의 양이 줄어들어 산소발생량이 감소한 것으로 판단된다.

상기 결과들을 기초로 열화학적 물 분해 수소제조를 위한 MnO₂/Mn₂O₃/NaOH 계의 사이클 운전

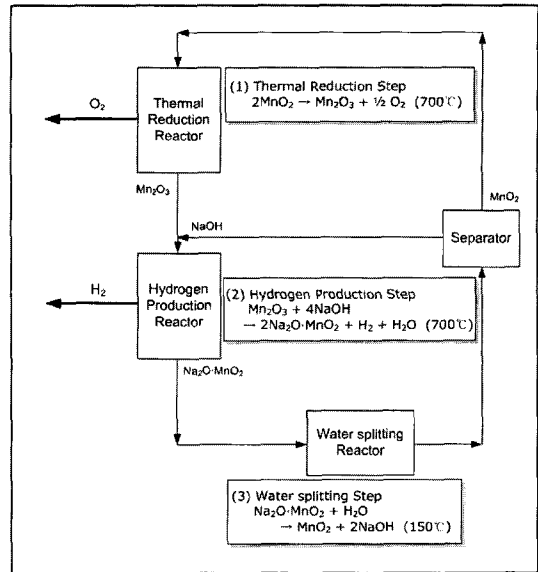


Fig. 10 Schematic flow diagram of MnO₂/Mn₂O₃/NaOH system for thermochemical hydrogen production

을 위한 전체적인 흐름도를 Fig. 10과 같이 제안할 수 있다.

4. 결 론

MnO₂/Mn₂O₃/NaOH 계를 이용한 열화학적 물 분해 수소제조 사이클의 운전 가능성을 연구할 목적으로 각 단계별 TPR 반응 및 사이클 운전 실험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 첫 번째 단계인 MnO₂ 열적 환원반응의 반응 온도 설정을 위한 TPR 실험 결과, 500~750°C의 온도범위에서 MnO₂가 Mn₂O₃로 상변화하였다. 사이클 운전에 적합한 열적 환원단계의 반응 온도는 700°C인 것으로 나타났다.
- (2) 두 번째 단계인 수소발생단계의 반응온도 설정을 위한 TPR 실험 결과, 600~750°C의 온도 범위에서 수소를 발생하였다. 사이클 운전에 적합한 반응온도는 열적 환원단계와 같은 700°C인 것으로 나타났다.
- (3) 사이클 운전결과, 수소발생단계에서 Mn₂O₃와

NaOH 간의 반응으로 심한 응집현상을 나타내어 다음 단계로의 진행이 불가능하였다. 반응계에 높은 열안정성을 가지는 ZrO_2 를 첨가한 결과, 응집현상은 크게 감소되었으며 사이클 실험도 비교적 쉽게 진행되었다.

- (4) 사이클의 3회 반복 실험결과, 사이클 순환횟수가 증가할수록 각 단계에서 발생하는 산소 및 수소의 발생량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 사이클의 주요 물질인 MnO_2/Mn_2O_3 산화-환원쌍의 산화 및 환원이 원활히 이루어지지 않았으며, 순수한 Mn_2O_3 상을 얻지 못하여 사이클 횟수가 증가할수록 반응에 참여하는 Mn_2O_3 의 양이 감소하였기 때문이다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발 프론티어 사업단의 지원으로 수행된 연구결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. E. Funk, and R. M. Reinstrom, "Energy requirements in the production of hydrogen from water", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, Vol. 5, No. 3, 1966, p. 336.
- 2) T. Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures", *Solar Energy*, Vol. 19, 1977, p. 467.
- 3) K. Wegner, H. C. Ly, R. J. Weiss, S. E. Pratsinis, and A. Steinfeld, "In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H_2 production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, No. 1, 2006, p. 55.
- 4) M. Sturzenegger and P. Nuesch, "Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle", *Energy*, Vol. 24, No. 11, 1999, p. 959.
- 5) M. Sturzenegger, J. Ganz, P. Nuesch, and T. Schelling, "Solar hydrogen from a manganese oxide based thermochemical cycle", *Journal De Physique IV*, Vol. 9, 1999, p. 331.
- 6) C. Perkins and A. W. Weimer, "Likely near-term solar-thermal water splitting technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, No. 15, 2004, p. 1587.
- 7) H. Kaneko, N. Gokon, N. Hasegawa, and Y. Tamaura, "Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites", *Energy*, Vol. 30, No. 11, 2005, p. 2171.
- 8) 신현창, 최승철, 심철성, 김종원, 주오심, 정광덕, "열화학 사이클 H_2 제조를 위한 $(CO_{0.5}Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 열적 거동", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 13, No. 2, 2002, p. 143.
- 9) 한상범, 강태범, 주오심, 정광덕, "NiFe₂O₄를 이용한 열화학 사이클 H_2 제조", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 14, No. 14, 2003, p. 298.
- 10) 김진웅, 최승철, 주오심, 정광덕, "열화학사이클 수소 제조를 위한 $(Cu_{0.5}Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 열적 거동", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 15, No. 1, 2004, p. 32.
- 11) 박주식, 서인태, 김정민, 이상호, 황갑진, "금속산화물(Cu-ferrite)를 이용한 수소제조 연구", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 15, No. 3, 2004, p. 201.
- 12) 조미선, 김우진, 김창희, 강경수, 김영호, 박주식, "고 에너지 볼 밀링을 통한 Co-ferrite 제조 및 열적 환원에 대한 연구", *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 17, No. 3, 2006, p. 309.
- 13) T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, and N. Satou, "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO_2 -supported Co(II)-ferrite", *Solar Energy*, Vol. 78, No. 5, 2005, p. 623.
- 14) C. Agrafiotis, M. Roeb, A. G. Konstandopoulos, L. Nalbandian, V. T. Zaspalis, C. Sattler, P. Stobbe, and A. M. Steele, "Solar water splitting

- for hydrogen production with monolithic reactors", *Solar Energy*, Vol. 79, No. 4, 2005, p. 409.
- 15) G. E. Beghi, "A decade of research on thermochemical hydrogen at the Joint Research Centre, Ispra", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 11, No. 12, 1986, p. 761.
- 16) E. R. Stobbe, B. A. de Boer, and J. W. Geus, "The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides", *Catal. Today*, Vol. 47, No. 1-4, 1999, p. 161.
- 17) M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, and K. Kumari, "Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres : Probing redox compositions in the decomposition course MnO₂→MnO", *Thermochimica Acta*, Vol. 303, No. 2, 1997, p. 171.