한국수소 및 신에너지학회 논문집(2008. 12), 제19권 제6호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2008. 12), Vol. 19, No. 6, pp. 505~513

지지체의 변화에 따른 Ni-페라이트의 2단계 열화학 사이클 반응 특성에 관한 연구

김우진*,, 강경수**, 김창희**, 조원철**, 강용*, 박주식**†**
*충남대학교 화학공학과, **한국 에너지 기술 연구원 수소에너지 연구 센터

Two-Step Thermochemical Cycle with supported $NiFe_2O_4$ for Hydrogen Production

WOOJIN KIM*,, KYOUNGSOO KANG**, CHANGHEE KIM**, WONCHUL CHOI**, YONG KANG*†, CHUSIK PARK****
**Department of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea*
***Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*

ABSTRACT

The two-step thermochemical cycle was examined on the CeO_2, YSZ, and ZrO_2-supported $NiFe_2O_4$ to investigate the effects of support material addition. The supported $NiFe_2O_4$ was prepared by the aerial oxidation method. Thermal reduction was conducted at 1573K and 1523K while water-splitting was carried out at 1073K. Supporting $NiFe_2O_4$ on CeO_2, YSZ and ZrO_2 alleviated the high-temperature sintering of iron-oxide. As a result, the supported $NiFe_2O_4$ exhibited greater reactivity and repeatability in the water-splitting cycle as compared to the unsupported $NiFe_2O_4$. Especially, ZrO_2-supported $NiFe_2O_4$ showed better sintering inhibition effect than other supporting materials, but hydrogen production amount was decreased as cycle repeated. In case of CeO_2-supported $NiFe_2O_4$, improvement of hydrogen production was found when the thermal reduction was conducted at 1573K. It was deduced that redox reaction of CeO_2 activated above 1573K.

KEY WORDS : Thermal reduction(열 환원), Water-splitting(물 분해), Hydorgen production(수소 발생), $NiFe_2O_4$(Ni-페라이트), Sintering(소결), Support material(지지체)

1. 서 론

금속 산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클 반

†Corresponding author : cspark@kier.re.kr

응은 태양열을 열원으로 하는 열화학적 물 분해 수소 제조 방법 중 주목 받고 있는 공정이다. 이 열화학 사이클 반응은 금속 산화물을 열에너지로 환원시켜 산소를 방출시키는 (1)의 열 환원 단계와 환원된 금속 산화물을 물로 산화시켜 수소를 제조하는 (2)의 물 분해 단계로 이루어진다.

Thermal reduction step :

$$M_x O_y = (\frac{x}{x'}) M_{x'} O_{y'} + (\frac{yx' - xy'}{2x'}) O_2 \quad (1)$$

Water-splitting step :

$$(\frac{yx' - xy'}{x'}) H_2O + (\frac{x}{x'}) M_{x'} O_{y'} = M_x O_y + (\frac{yx' - xy'}{x'}) H_2 \quad (2)$$

대표적인 금속 산화물은 Nakamura에 의해 제안된 FeO/Fe_3O_4 산화/환원 쌍이다[1]. 그러나, 이 FeO/Fe_3O_4 쌍은 물 분해 특성은 우수하지만, 매우 높은 환원 온도(≥2500K)와 재산화를 방지하기 위한 급냉이 요구된다[2-3]. 따라서, FeO/Fe_3O_4 쌍의 우수한 물 분해 특성을 유지하면서 고온의 환원 온도를 낮추기 위해서, 환원 특성이 우수한 Ni, Mn, Zn, Co 등의 전이 금속으로 Fe_3O_4의 Fe^{2+} 이온 일부를 치환시킨 페라이트 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되었다[4-11]. 또한, Tamaura, Kojima 등은 1000K 주위의 온도에서 작동되는 페라이트 시스템에 대한 연구를 수행하여 페라이트 내의 비양론성에 의해 야기된 작은 양의 수소 발생이지만, (Ni,Mn) 페라이트의 2단계 물 분리가 이루어짐을 실험적으로 증명해 보였다[12-14].

그러나, 2단계 열화학 사이클 반응에서 페라이트 입자들은 고온의 환원 온도에서 소결됨으로 인하여 빠른 비활성화가 일어난다. 따라서, 연속적인 사이클 반응에서 우수한 활성도를 유지하여 수소 생산의 재현성을 갖기 위해서는 페라이트 입자들의 소결 현상이 억제되어야 한다. 이러한 사이클 반응에서의 페라이트 입자의 소결 현상을 억제하기 위하여 Kodama를 중심으로 지지체에 대한 연구가 진행되었다[15-23]. Kodama는 ZrO_2를 지지체로 사용한 페라이트를 이용하여 1673K 보다 낮은 온도에서 상대적으로 우수한 재현성을 갖는 열화학 사이클 반응을 실현하였다[15-18]. 또한 YSZ를 지지체로 사용하여 2단계 열화학 반응을 수행하여 ZrO_2를 사용하였을 때와 같이 사이클 반응에서의 활성화와 재현성을 가짐을 보여주었다[19-22].

CeO_2는 2000K 이상의 높은 녹는점을 갖고, 그 자체만으로도 물 분해 반응을 통해 수소를 발생시킬 수 있는 물질이다. Abanades와 Flamant는 CeO_2/Ce_2O_3 산화/환원 쌍에 대하여 2단계 열화학 사이클 반응을 수행한 결과, 환원과 물 분해의 각 반응 단계에서 산소와 수소가 발생됨으로써 CeO_2가 2단계 물 분해가 가능한 물질임을 입증하였다[24]. 이와 같은 2단계 열화학 사이클 반응을 통하여 수소를 발생시킬 수 있는 CeO_2와 같은 물질이 지지체로서 사용된다면 반복되는 사이클 반응에서 우수한 재현성과 수소 생산성을 보일 것이라 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 ZrO_2, YSZ와 열적으로 안정하고 물 분해 수소 생산이 가능한 CeO_2를 $NiFe_2O_4$에 첨가함으로써 나타나는 2단계 열화학 사이클 반응에서의 소결 억제 효과와 수소 생산성의 향상에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

2. 실 험

2.1 시료의 합성

Supported/unsupported $NiFe_2O_4$는 Fig. 1과 같이 aerial oxidation 법으로 제조하였다[25]. 제조된 시료는 설명의 편의를 위해 Table. 1과 같이 명명하였다. 합성에 사용된 전구체는 $FeSO_4$-$7H_2O$, $NiSO_4$-$6H_2O$와 나노 크기의 CeO_2, YSZ 그리고 ZrO_2로 모두 ALDRICH 사의 순도 98% 이상의 시약을 사용하였다.

Fe와 Ni의 몰 비는 2:1이고, 지지체와 $NiFe_2O_4$의 몰 비는 8:2이다. 우선, 증류수에 N_2(99.999%) 가스를 24시간 흘려주어 oxygen-, CO_2- free 한 상태로 만들었다. 준비된 증류수에 지지체(CeO_2, YSZ, ZrO_2) powder를 혼합시킨 후, N_2 가스를 2

시간 동안 흘려주었다. 지지체 혼합 용액에 $NiSO_4$와 $FeSO_4$를 완전히 용해시켰다. 혼합된 용액에 NaOH(0.5 mol/ℓ)용액을 첨가하여 pH 8.5로 조절하고, 338~343K 의 온도로 가열하였다. Air를 100 mℓ/min 의 유량으로 현탁액에 흘려보내면서 교반을 계속하였다. pH 와 온도가 일정해지면, 교반과 air 공급을 중지하고 용액을 냉각시켰다. 원심분리기(Hanil, Supra 22K)를 이용(4000rpm, 20분)하여 침적된 고형물을 액체와 분리하여 모은 후, 증류수와 아세톤의 순서로 세척(washing)을 하였다. 얻어진 고형물은 건조기에서 333K 의 온도로 1일 동안 건조한 후 N_2 분위기에서 1173K 로 2시간 동안 소성시켰다.

2.2 페라이트의 열 환원

NF와 NF/S의 열 환원을 수행하기 위하여 Fig. 2와 같은 IR furnace(RHL-VHT-E44, ULVAC)을 사용하였다. 반응기는 길이 700mm, 외경 20mm 인 석영관을 사용하였다. 외부에 길이 400mm, 외경 50mm인 석영관을 이중으로 설치하고 가열기와 외부 튜브 사이에 N_2 가스를 흘려주었다. 반응시료는 Pt 도가니(platinum crucible, 10×10×10 mm)에 0.5g 을 담아 반응기의 중앙에 수평으로 밀어 넣어 장착시켰다. Pt 도가니와 접촉하도록 R-타입의 열전대를 설치하였다. 제조된 시료의 열 환원은 280K/min 의 승온 속도로 가열하고 1573K 에서 5분간 유지하여 수행하였다. 환원이 진행되는 동안 재 산화를 방지하고 반응기 내부를 불활성 분위기로 유지하기 위해, Ar(99.9999%) 가스를 100mℓ/min 의 유량으로 일정하게 공급하였다. 비등온 상태에서의 방출된 가스와 1573K 의 환원 온도에서 발생된 가스는 AGILENT사의 7890A-GC (Gas-chromatography)를 이용하여 측정하였다.

Table 1 Nomenclature of the prepared samples

Name	Mediums	composition
NF	$NiFe_2O_4$	Ni/Fe=1/2 (mole ratio)
NFC	$NiFe_2O_4/CeO_2$	Ce/NF=80/20 (weight %)
NFY	$NiFe_2O_4$/YSZ	YSZ/NF=80/20 (weight %)
NFZ	$NiFe_2O_4/ZrO_2$	Zr/NF=80/20 (weight %)

※ $NiFe_2O_4$/support 는 NF/S로 함

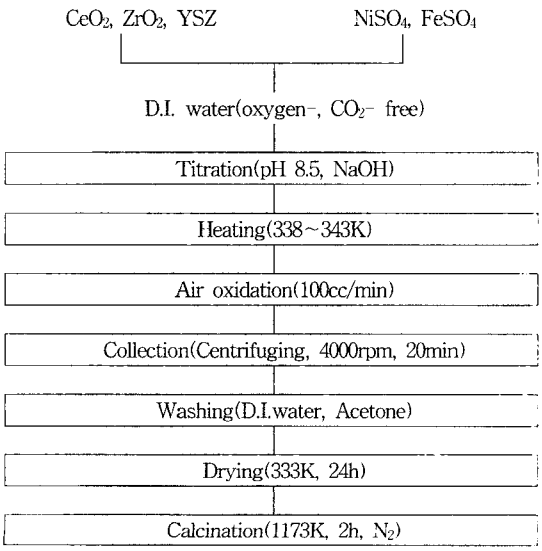

Fig. 1 Procedure of aerial oxidation method

2.3 페라이트의 물 분해

열 환원 반응 후에 이어지는 1073K 에서의 물

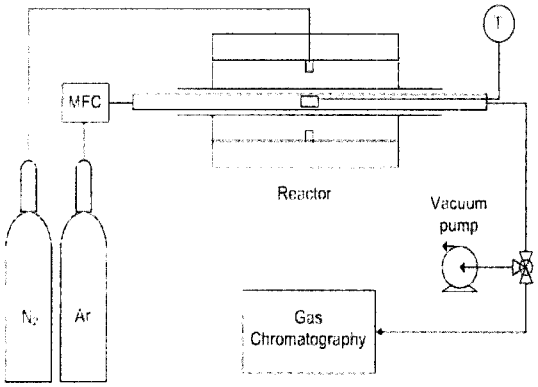

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for the thermal-reduction step

분해 반응을 수행하기 위해 Fig. 3과 같은 물 분해 장치를 구성하였다. 가열로는 IR furnace(아전)를 사용하였으며, 반응기는 외경이 20mm 인 석영관을 사용하였다. 물 분해에 사용된 시료는 열적으로 환원된 시료를 agate mortar를 이용하여 분쇄한 후 사용하였다. 물 분해는 상온에서 200K/min 의 승온 속도로 1073K 까지 가열한 후, 2시간 동안 등온 상태에서 진행되었다. 물 공급은 1073K 의 온도에 도달하고 5분 동안 안정화 시킨 후에, 343K 의 온도로 포화된 수증기를 유량이 20㎖/min 인 Ar(99.9999%) 가스와 함께 반응기 내부로 들어가도록 하였다. 물 분해 시 생성된 가스는 SIMADZU사의 GC-14B를 이용하여 측정하였다.

이와 같은 열 환원과 물 분해 단계의 2단계 열화학 사이클 반응을 4회 반복 수행하여 사이클 공정에서 나타나는 재현성과 수소 생산성을 알아보았다.

2.4 XRD 분석

제조된 시료의 반응 전과 반응 후 결정의 구조적 변화를 알아보기 위해 Rigaku 사의 DMAX-2500(XRD, 한국에너지기술연구원 소재)를 사용하였다. 광원으로는 Cu-Kα tube를 사용하였고, 스캔 속도는 2°/min, 측정 범위는 10~80°이다.

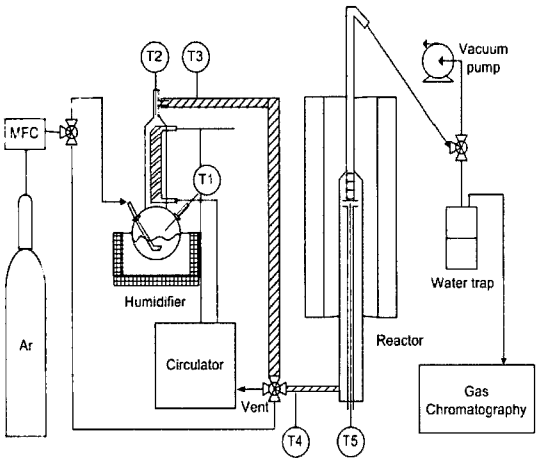

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup for the water-splitting step

2.5 SEM 분석

제조된 시료의 반응 전과 반응 후 표면의 형태 변화를 알아보기 위해 HITACHI 사의 S-4700 FE-SEM(Scanning Electron Microscopy)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리적 특성 및 구조 분석

Aerial oxidation법으로 제조된 시료의 구조와 표면 morphology를 알아보기 위해 XRD와 SEM 분석을 실시하였다.

Fig. 4는 제조된 시료의 XRD 결과로, 모든 시료에 있어서 지지체를 제외한 대표적인 유형은 동정 방법으로 $NiFe_2O_4$(JCPDS 86-2267)임을 알 수 있었다. Fig. 4에서 보듯이 제조된 시료는 모두 스피넬 구조의 페라이트 상이 존재함을 확인하였다. 또한, 지지체의 성분 피크는 스피넬 구조의 페라이트 피크와 각기 다른 위치에서 분리되어 나타남을 볼 수 있었으며, 다른 혼합된 상은 보이지 않았다.

지지체로 첨가된 CeO_2, YSZ 그리고 ZrO_2는 각

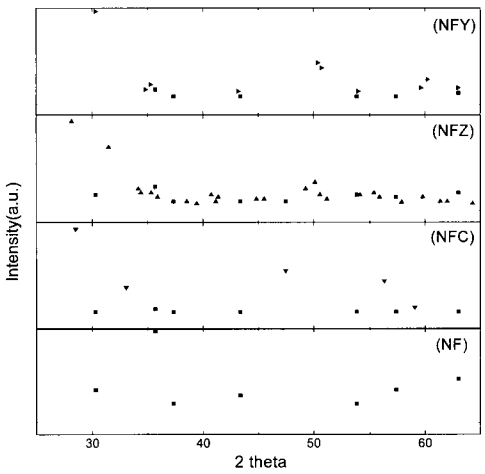

Fig. 4 XRD patterns of the prepared samples ; (■:$NiFe_2O_4$(JCPDS 86-2267), ▼:CeO_2(JCPDS 81-0792), ▲:ZrO_2 (JCPDS 86-1451), ▶:ZrO_2 (JCPDS 88-1007))

각 cubic, tetragonal 그리고 monoclinic 구조를 갖고 있음을 확인하였다.

Fig. 5는 SEM을 이용하여 제조된 시료의 표면 상태를 확인한 결과이다. Fig. 5의 NF는 직경이 수십~수백 나노 크기의 입자들이 분포되어 있다. 이와 비교하여 나노 크기의 입자를 지지체로 사용한 NFC, NFY 그리고 NFZ는 NF에 비해 작은 수십 나노 크기의 작은 입자들이 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있었다.

3.2 2단계 열화학 사이클 반응 특성

Fig. 6은 각 물질의 반복되는 2단계 열화학 사이클 반응에서의 수소 발생량을 물 분해 시간에 따라 나타낸 결과이다. NF/S는 NF에 비해 많은 양의 수소가 발생하였으며, 수소 발생량은 NFC > NFZ > NFY > NF 순으로 나타났다. 또한, NFY의 첫 번째 사이클 반응을 제외하고는 NF/S가 NF에 비해 물 분해 시간이 매우 짧아졌음을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 4회의 반복 사이클 반응 후의 각 물질의 SEM 분석 결과이다. NF는 수 마이크로의 크기를 가진 덩어리가 있음을 볼 수 있었다. 이것은 Fig. 5에서 보여진 제조된 NF의 나노 크기 입자들이 고온의 사이클 반응에서 소결로 인하여 응집되

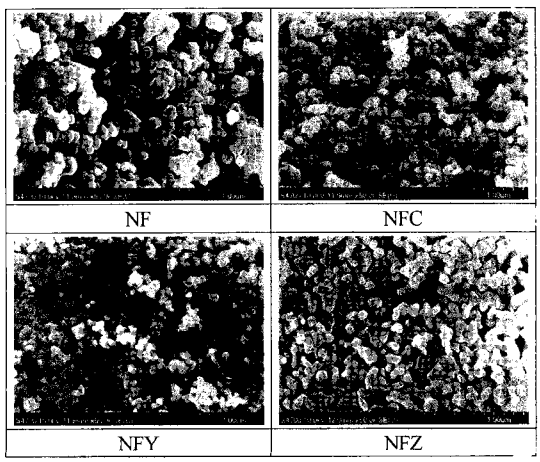

Fig. 5 SEM photographs of the prepared NF, NFC, NFY and NFZ (×50k)

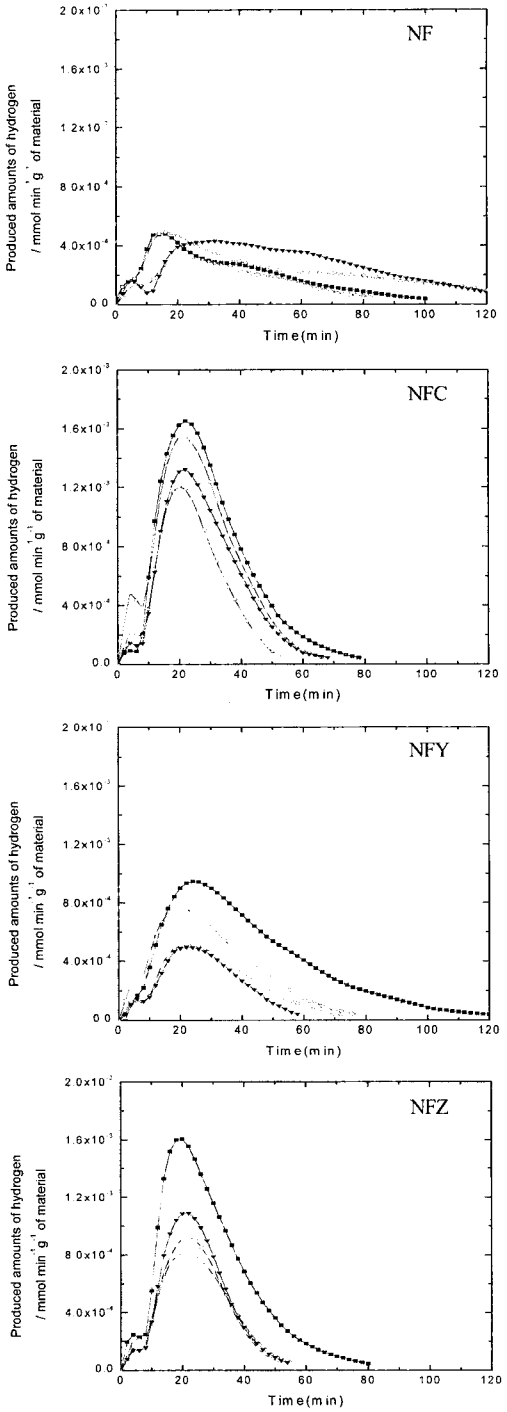

Fig. 6 Variations of hydrogen production amount with time of NF, NFC, NFY and NFZ in 4-repeated thermal reduction at 1573K and water-splitting at 1073K reactions (-■- : 1cycle, -○- : 2cycle, -▼- : 3cycle, -▷- : 4cycle)

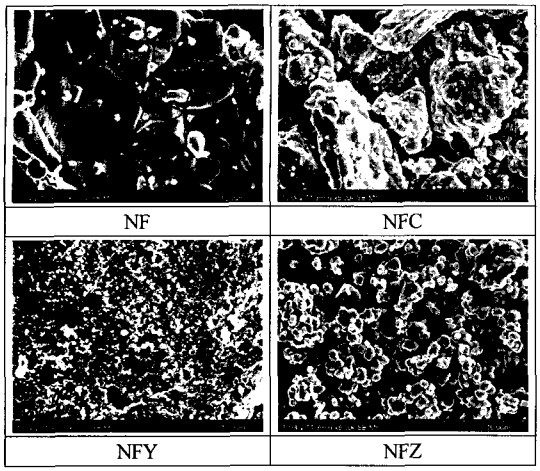

Fig. 7 SEM photographs of NF, NFC, NFY and NFZ after 4-repeated thermal reduction at 1573K and water- splitting at 1073K reactions (×5k)

어 형성된 것으로, 이러한 입자들의 응집은 비활성화와 물 분해 반응성의 저하를 가져온다.

이에 반해 NFC와 NFY는 일부 소결이 발생하긴 하였지만, NF에 비해 소결 현상이 심하게 발생하지 않았다. 이는 열적으로 안정한 지지체 물질이 페라이트 사이에 존재하여 고온의 환원으로부터 페라이트 입자간의 응집을 막아주었기 때문이다. 이러한 표면 morphology의 변화를 통해 NF/S 중

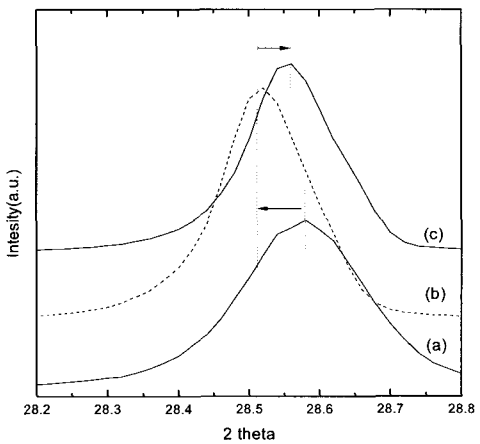

Fig. 8 Fluorite structure main peak shift of NFC; (a) the prepared samples, (b) after the thermal reduction reaction and (c) after the water-splitting reaction

가장 우수한 소결 억제 효과를 나타내는 것은 NFZ로 확인되었다.

NFC는 2단계 열화학 사이클 반응에서 SEM 분석 결과와 물 분해 결과를 통해 소결 억제 효과는 다소 떨어지지만 그에 반해 물 분해 수소 생산성은 매우 우수함을 볼 수 있었다. 이것은 지지체인 CeO_2가 물 분해 반응에서 직접 반응에 참여하여 수소를 발생시켰기 때문이라고 판단된다. 이에, CeO_2가 2단계 물 분해 반응에 참여했는지의 여부를 판단하기 위하여 XRD 분석을 통하여 NFC의 반응 전후의 구조적 변화를 확인하였다.

Fig. 8은 XRD 상에서 반응 전후의 CeO_2 주 피크 2Θ 값의 변화를 나타낸 것이다. 환원 반응 후의 2Θ 값은 반응 전과 비교하여 더 낮은 값으로 이동하였다. 이 결과는 환원 시 CeO_2 격자 내 일부 산소가 환원되어 $CeO_{2-\delta}$가 형성되고, 격자 간격은 멀어지는 것을 나타낸다. 또한, 물 분해 반응 후 주 피크의 위치는 다시 높은 2Θ 값으로 이동하여 제조된 상태로 회복되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과들로 CeO_2가 산화/환원 반응에 참여하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 위의 NFC의 2단계 열화학 사이클 반응에서의 물 분해 결과는 지지체로 사용된 CeO_2가 물 분해 반응에 참여하여 수소를 발생시킴으로써 NFC의 물 분해 반응성이 향상된 것으로 사료된다.

이에, CeO_2 자체만의 물 분해 반응성을 알아보기 위하여 위의 실험과 동일한 조건에서 CeO_2만을 이용하여 2단계 물 분해 반응을 수행하였다. 또한, CeO_2의 물 분해 반응이 활성화되기 시작하는 환원 온도를 알아보기 위해 1523K 과 1473K 의 온도에서 환원 반응을 수행한 후 1073K 에서 물 분해 반응을 실시하였다. 실험 결과, Fig. 9에서 보듯이 CeO_2는 1573K 의 온도에서 환원 후에 수행한 물 분해 반응에서 0.022 mmol/g 의 수소가 발생됨을 볼 수 있었다. 이에 반해, 1523K 과 1473K 의 온도에서 환원 후에 수행한 물 분해 결과는 각각 0.002과 0.001 mmol/g 의 수소 발생량을 보였다. 이러한 결과를 통해 CeO_2는 1573K 이상의 온도에서 환원을 통해 물 분해 반응이 활성화됨을 확인

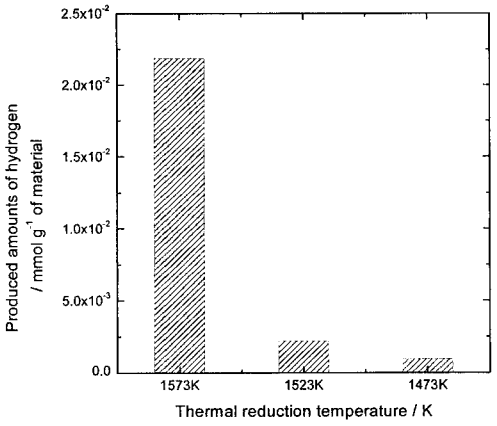

Fig. 9 Amounts of hydrogen production of CeO_2 during the water-splitting reaction for the different thermal reduction temperature

할 수 있었다.

이와 같은 환원 온도에 따른 CeO_2의 물 분해 반응성의 변화가 NFC의 물 분해 결과에 미치는 영향을 확인하기 위해서 NFC의 1523K 에서의 환원과 1073K 에서의 물 분해 반응을 수행하였다. Fig. 10은 1523K 에서의 환원과 1073K 에서의 물 분해 반응을 4회 반복 실시하여 얻은 NFC의 물 분해 결과이다. 실험 결과, 1523K 에서 환원을 수행한 후의 NFC의 물 분해 수소 발생량은 1573K에서

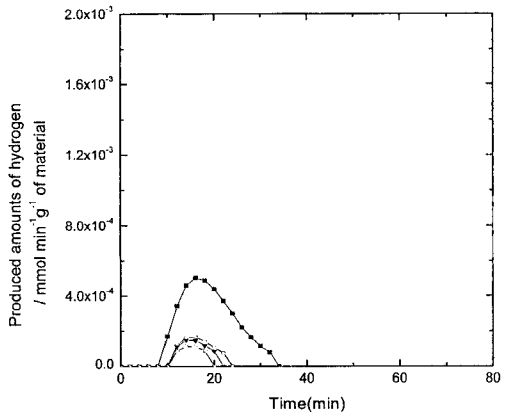

Fig. 10 Variations of hydrogen production amount with time of NFC in 4-repeated thermal reduction at 1523K and water-splitting at 1073K reactions (-■- : 1cycle, -○- : 2cycle, -▼- : 3cycle, -▷- : 4cycle)

환원을 수행한 후의 물 분해 수소 발생량에 비해 매우 적음을 볼 수 있었다. 이는 CeO_2의 환원 온도에 따른 물 분해 결과와도 일치한다. 따라서, 환원 온도에 따른 CeO_2와 NFC 각각의 2단계 물 분해 반응을 통해 NFC의 물 분해 반응에서 CeO_2의 물 분해 참여가 수소 발생량에 영향을 미치며, 1573K 이상의 온도에서 환원 반응을 수행하였을 때 물 분해 반응이 활성화되어 수소 발생량의 향상을 가져온다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 첨가되는 지지체의 변화가 페라이트의 반복되는 2단계 열화학 사이클 반응에 미치는 소결 억제 효과와 반응성의 향상에 대해 알아보고자 하였다. 각 물질에 대한 4회의 반복 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 지지체의 사용은 반복되는 고온의 열화학 사이클 반응에서 페라이트 입자간 응집을 억제하였다. 또한, 물 분해 반응에서 반응성이 향상되었다. 그러나, 지지체가 첨가된 페라이트에서도 소결과 비활성화가 사이클 반응이 반복됨에 따라 계속 진행되었다.
2) NFZ는 2단계 열화학 사이클 반응에서 NFC나 NFY에 비해 뛰어난 소결 억제 효과를 보였지만, 사이클 반응이 반복됨에 따라 수소 발생량의 감소가 나타났다.
3) NFC는 1573K 에서 환원과 1073K 에서 물 분해 반응을 수행한 결과 NFZ에 비해 소결 억제 효과는 떨어지지만 물 분해 단계에서의 수소 발생량은 가장 많았다. 그러나, 1523K 에서 환원과 1073K 에서 물 분해 반응을 수행한 결과 NFZ에 비해 수소 발생량이 크게 감소함을 볼 수 있었다. 이는 CeO_2가 단순히 지지체로서 작용했을 뿐만 아니라 환원과 물 분해 반응에 참여하였기 때문이며, CeO_2는 1573K 이상의 온도에서 환원 시 활성화됨을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구 개발 사업(수소 에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1) T. Nakamura, Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures, Solar Energy, Vol. 19, 1977, pp. 467-475.

2) A. Tofighi and F. Sibieude, "Note on the condensation of the vapor phase above a melt of iron oxide in a solar parabolic concentrator", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 5, No. 4, 1980, pp. 375-381.

3) F. Sibieude, M. Ducarroir, A. Tofighi and J. Ambriz, "High temperature experiments with a solar furnace : The decomposition of Fe_3O_4, Mn_3O_4, CdO", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 1, 1982, pp. 79-88.

4) M. Lundberg, "Model calculations on some feasible two-step water splitting processes", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 18, No. 5, 1993, pp. 369-376.

5) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H. Oswald, 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.

6) K. Ehrensberger, P. Kuhn, V. Shklover, H. Oswald, "Temporary phase segregation processes during the oxidation of $(Fe_{0.7}Mn_{0.3})_{0.99}O$ in N_2 - H_2O atmosphere", Solid State Ionics, Vol. 90, 1996, pp. 75-81.

7) M. Inoue, N. Hasegawa, R. Uehara, N. Gokon, H. Kaneko and Y. Tamaura, "Solar hydrogen generation with H_2O/ZnO/ $MnFe_2O_4$ system", Solar Energy, Vol. 76, 2004, pp. 309-315.

8) Sang Bum Han, Tae Bum Kang, Oh Shim Joo and Kwang Deog Jung, "Water splitting for hydrogen production with ferrites", Solar Energy, Vol. 81, No. 5, 2007, pp. 623-628.

9) Sang Bum Han, Tae Bum Kang, Oh Shim Joo and Kwang Deog Jung, "$NiFe_2O_4$ 금속 산화물의 열화학싸이클에 의한 물분해 수소생산기술", 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 19, No. 2, 2008, pp. 132-138.

10) 한상범, 강태범, 주오심, 정광덕, "$NiFe_2O_4$를 이용한 열화학 사이클 H_2 제조", 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 14, No. 4, 2003, pp. 298-304.

11) 손현명, 박주식, 이상호, 황갑진, 김종원, 이진배, "물 분해 수소 제조를 위한 금속산화물들의 반응 특성", 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 14, No. 3, 2003, pp. 268-275.

12) Y. Tamaura, A. Steinfeld, P. Kuhn, K. Ehrensberger, "Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water- splitting thermochemical cycle", Energy, Vol. 20, No. 4, 1995, pp. 325-330.

13) M. Kojima, T. Sano, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y, Tamaura, "Thermochemical decomposition of H_2O to H_2 on cation-excess ferrite", J. Phys. Chem. solids Vol. 57, No. 1, 1996, pp. 1757-1763.

14) Y. Tamaura, M. Kojima, T. Sano, Y. Ueda, N. Hasegawa, M. Tsuji, "Thermodynamic evaluation of water splitting by a cation-excessive (Ni, Mn) ferrite", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 12, 1998, pp. 1185-1191.

15) T. Kodama, Y. Kondoh, A. Kiyama, K-I. Shimizu, "Hydrogen production by solar thermochemical water-splitting / methane-reforming process.", In:M. D. Thornbloom, S. A. Jones, Editors, Proceeding of ASME International Solar Energy

Conference (ISEC) 2003 (Hawaii, 2003), ASME, New York (2003) ISEC2003-44037 (CD-ROM publication).

16) T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, N. Satoh, "Thermochemical Hydrogen production by a redox system of ZrO_2-supported Co (Ⅱ)-ferrite", Solar Energy, Vol. 78, 2005, pp. 623-631.

17) N. Gokon, T. Mizuno, S. Takahashi and T. Kodama, "A two-step water-splitting with ferrite particles and its new reactor concept wsing an internally circulating fluidized bed", Proceeding of ASME International Solar Energy conference (ISEC) 2006, Denver, Co, J. H. Morehouse, and M. Krarti. eds., ASME, New York. Paper No. ISEC 2006-99063.

18) T. Kodama, N. Gokon, R. Yamamoto, "Thermochemical Two-step water splitting by ZrO_2-supported $Ni_xFe_{3-x}O_4$ for solar hydrogen production", Solar Energy, Vol. 82, 2008, pp. 73-79.

19) H. Ishihara, H. Kaneko, T. Yokoyama, A. Fuse, N. Hasekawa and Y. Tamaura, "Hydrogen production through two-step water splitting using YSZ(Ni, Fe) system for solar hydrogen production", Proceeding of ASME International Solar Energy Conference (ISEC) 2005, Orlando. FL, ASME, New York, paper No. ISEC 2005-76151.

20) T. Kodama, Y. Nakamura, T. Mizuno, "A two-step thermochemical water splitting by Iron-oxide on stabilized zirconia", Solar Energy, Vol. 128, 2006, ASME, 3.

21) T. Kodama, N. Gokon, T. Mizuno, Y. Nakamura, "Iron-containing Yttria-stabilized zirconia system for Two-step thermochemical water splitting", Solar Energy, Vol. 130, 2008, ASME, 011018-1.

22) N. Gokon, T. Hasegawa, S. Takahashi, T. Kodama, "Thermochemical two-step water-splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device", Energy, Vol. 33, 2008, pp. 1407-1416.

23) 이동희, 김홍순, 차광서, 박주식, 강경수, 김영호, "열화학 수소 제조를 위한 금속 치환 페라이트 매체의 부분 환원 및 물 분해 특성", 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 356-364.

24) S. Abanades and G. Flamant, "Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water- splitting cycle based on cerium oxides", J. Solar Energy, Vol. 80, No. 12, 2006, pp. 1611-1623.

25) Y. Tamaura, S. Mechaimonchit and T. Katsura, "The formation of V-bearing ferrite by aerial oxidation of an aqueous suspension", J. Inorg. Nucl. Chem, Vol. 43, 1981, pp. 671-675.