

TGA를 이용한 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 의 환원/물 분해/공기산화 kinetic 연구

남현우^{***}, 강경수^{*}, 배기광^{*}, 김창희^{*}, 조원철^{*}, 김영호^{**}, 박주식[†]

*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, **충남대학교 공업화학과

Kinetics Study on the Reduction with Methane, Oxidation with Water and Oxidation with Air of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Using TGA

HYUNWOO NAM^{***}, KYOUNGSOO KANG^{*}, KIKWANG BAE^{*}, CHANGHEE KIM^{*},
WONCHUL CHO^{*}, YOUNGHO KIM^{**}, CHUSIK PARK[†]

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

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., 220 Gung-dong,
Yeseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

ABSTRACT

A set of kinetics study on the reduction with CH_4 , oxidation with steam and oxidation with air was performed for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ was prepared by aerial oxidation method. The reactivity experiments were performed in a thermogravimetric analyzer (TGA) with different reacting gas concentrations and temperatures. The obtained activation energy of reduction by methane, oxidation by water and oxidation by air are 219 kJ/mol, 238 and 20 respectively.

KEY WORDS : Methane reduction(메탄환원), Steam oxidation(물 분해), Hydrogen production(수소 제조), CO_2 (이산화탄소), kinetics(속도론)

1. 서 론

최근 지구 온난화 문제가 국제적으로 이슈가 되고 있으며 그 중 CO_2 배출량이 전체 온실가스의 80% 이상으로 대부분 화력발전소에서 발생 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 화석연료의 사용을 줄이고 CO_2 의 배출을 감소시키기 위하여 많은 연구자들이 청정에너지에 대한 연구를 활발히 진행하고

있다. 그러나 현 상태에서 대체 에너지 기술은 기존의 화석연료를 대체하기에는 부족하다. 따라서, 화석연료를 연소 시킬 때 효과적으로 CO_2 를 분리시킬 수 있는 기술을 필요로 한다¹⁻⁴⁾. 현재 화석연료로부터 수소를 얻는 공정 중 대표적인 기술로 수증기 개질공정, 부분 산화공정 그리고 자연 개질공정 등이 있다. 수증기 개질공정은 흡열반응으로 반응에 필요한 열을 off-gas와 화석연료의 연소를 통하여 얻는다. 부분산화 반응은 탄화수소를 부분 산화시켜 수소와 일산화탄소를 생산한다. 수증기 개질에 비

[†]Corresponding author : cspark@kire.re.kr

[접수일 : 2011.4.1 수정일 : 2011.4.20 게재확정일 : 2011.4.22]

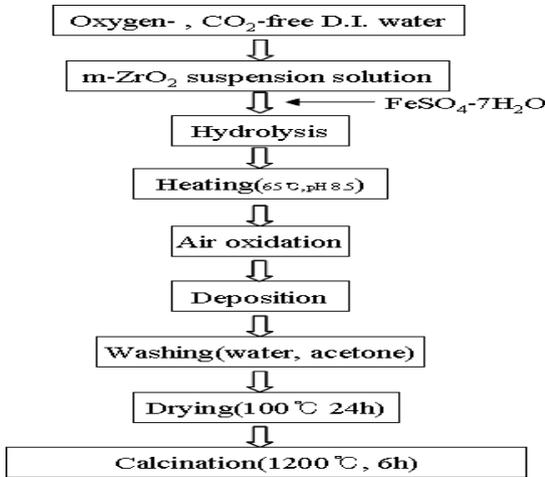


Fig. 2 Procedure of aerial oxidation method

법으로 제조하였다^{22,23)}.

시료 합성에 사용된 시약은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99+%)와 ZrO_2 (Aldrich, 99%, $<5\mu\text{m}$)을 사용하였다. 전구체인 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 ZrO_2 지지체와의 무게 비는 산화물 형태로 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 3:7$ 이다. 증류수에 N_2 (99.999%)를 흘리면서 ZrO_2 를 첨가해 20분간 교반해 주었다. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 ZrO_2 혼합액에 완전히 용해 시켜준 후 1mol/l NaOH 용액을 이용하여 pH 8.5로 유지하였다. 이후 온도를 65°C까지 승온 시켰다. 온도와 pH가 안정되면 공기를 70ml/min의 유량으로 용액에 흘려주면서 pH를 유지하기 위하여 1mol/l NaOH를 계속하여 공급하였다. 용액을 식히고 감압 펌프와 filter paper를 사용하여 고형물과 용매를 분리하였다. 분리된 고형물을 수거하여 증류수와 acetone으로 세척한 후 100°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 소성로를 사용하여 건조된 고형물을 공기 분위기에서 승온 속도 5°C/min으로 1200°C까지 승온 후 6시간 유지하였다. 하소 후 유성볼밀(Fritsch사의 planetary mill “pulverisette 5”)로 분쇄 후 표준체를 사용하여 50~125 μm 크기의 시료를 회수하였다.

2.2 실험 방법

반응특성 연구를 위하여 열 중량 분석기 (SETARAM,

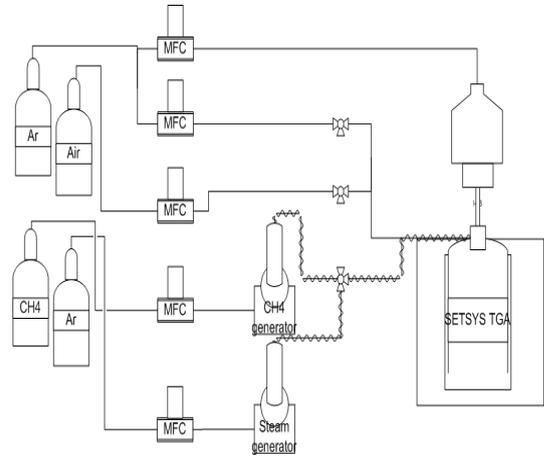


Fig. 3 Schematic diagram of kinetics study

SETSYS) Fig. 3을 사용하였다. 메탄 환원의 경우 875~950°C, 물 분해와 공기산화의 경우 750~900°C에서 실행하였다. Pt 팬(직경 7.8mm)에 Fe_2O_3 (30wt.%)/ ZrO_2 20mg을 담고, Ar 분위기에서 20°C/min으로 승온하였다. 메탄 환원 반응 시 메탄 농도는 5-25vol.%로 변화시켰으며 환원 반응 시 스팀농도를 22vol.%로 유지하여 탄소침적을 억제하였다. 물 분해 시 수증기 농도는 20-35vol.%, 공기산화 시 산소농도는 3.2-15 vol.%로 변화시켰다. 각 반응 시작 전 Ar을 200초 흘려주어 반응기 내부를 치환하였다. 반응기로 들어가는 총 가스의 유량은 100ml/min으로 고정하였다.

2.3 시료 분석

Fe_2O_3 (30wt.%)/ ZrO_2 의 결정구조 분석은 X-선 회절 분석기(Rigaku, DMAX-2500, XRD)을 이용하였다. Cu-K α tube를 사용하여 40keV/100mA, 20~80°, 2°/min의 조건으로 분석을 실시하였다. 표면분석은 주사 전자 현미경(HITACHI, S-4700FE-SEM)을 사용하여 반응 전 후의 시료표면을 관찰하였다.

3. 결 과

3.1 환원 반응

Fe_2O_3 (30wt.%)/ ZrO_2 에 대한 메탄환원 kinetic 실

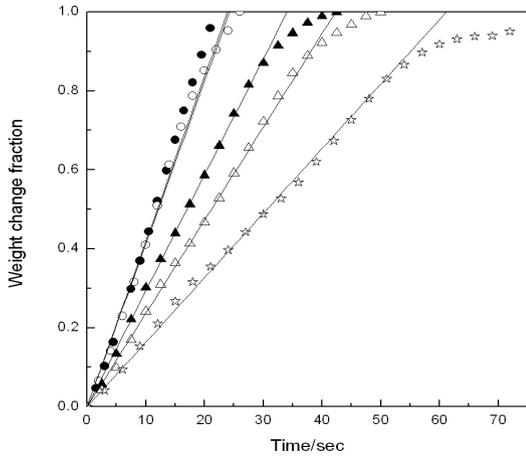


Fig. 4 Effect of CH_4 concentration 5% (☆), 10% (△), 15% (▲), 20% (○) and 25% (●) on the reduction reaction of Fe_2O_3 (30 wt.)/ ZrO_2 at 900°C

험을 위하여 메탄의 농도는 Ar 가스와 혼합 하여 5, 10, 15, 20 그리고 25vol.%로 변화시켰고, 반응 온도는 875, 900, 925 그리고 950°C 로 변화시켰다. 반응 중 탄소침적을 억제하기 위하여 수증기 농도 22vol.%를 유지하였다. 결과는 4cycle 이후의 data를 사용하였다. Fig. 4는 900°C 에서 메탄농도를 변화시킨 결과이다. 그림과 같이 농도가 높아짐에 따라 기울기가

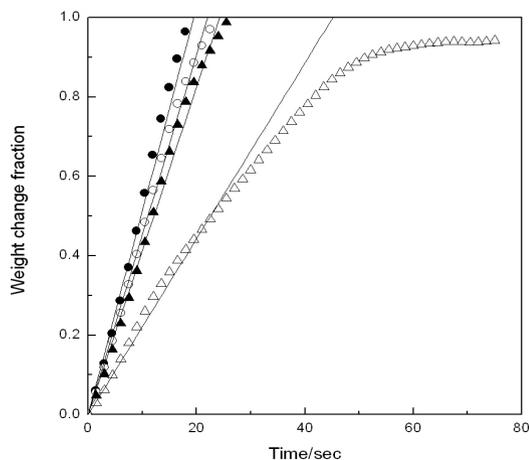


Fig. 5 Effect of temperature on the reduction reaction of Fe_2O_3 (30 wt.)/ ZrO_2 with CH_4 (20%) at 875°C (△), 900°C (▲), 925°C (○) and 950°C (●)

빨라지는 것으로부터 반응속도의 증가를 확인 할 수 있었고, 낮은 농도인 메탄 5vol.%에서도 60초 이내에 반응이 종료되는 것을 알 수 있었다. Fig. 5는 메탄 농도 20vol.%에서 온도별로 나타낸 그림으로 온도가 높아짐에 따라 기울기가 빨라지는 것을 확인 하였고, 반응속도는 반응 온도 및 반응 농도에 의존 하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4 및 Fig. 5에서 낮은 온도나 낮은 메탄 농도에서 무계변화분율(weight change fraction)이 0.6-0.8 이상에서 반응속도가 느려지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 외부 물질 전달 영향을 없애기 위해 가스 유량을 충분히 공급하고 시료를 팬에 단층으로 담아 실험하였다. 본 실험의 조건상 gas film diffusion에 영향은 아니며 반응속도를 결정하는 인자로 ash layer diffusion과 chemical reaction을 고려할 수 있다. 낮은 온도 및 농도조건에서 고체 전환율(무계변화분율)이 0.6-0.8 인 영역까지 일정한 반응속도를 보이며 이후 반응속도가 느려지는 현상은 초기에는 반응속도에 지배를 받으나 환원 생성층이 늘어나면서 ash layer diffusion의 영향이 커져 반응속도가 저하되는 것으로 사료된다.

3.2 물 분해 반응

금속산화물입자인 $\text{Fe}_2\text{O}_3(30\text{wt.})/\text{ZrO}_2$ 는 연료반응기에서 환원되어 물 분해 반응기로 옮겨지게 된다¹⁹⁾. 환원된 금속산화물입자는 물 분해 반응기에서 두 단계의 구조적 변화($\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)를 거치게 된다. 하지만 실제연료반응기에서는 Fe까지 환원 시 탄소침적의 문제가 있으며 흡열반응으로 인한 온도강하의 문제로 FeO까지만 환원하는 것이 바람직하다. 따라서 본 연구에서는 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 변화과정에 대한 kinetic data를 얻는 실험이 수행되었다. Ar 가스를 혼합시켜 물 분해 시 수증기 농도는 20, 25, 30 그리고 35vol.%가 되도록 하였다. Fig. 6은 900°C 에서 물 분해 시 수증기 농도를 변화시켰을 때 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 로의 수증기에 의한 산화 결과이다. 동일한 온도에서 농도가 증가함에 따라 기울기가 커지는 것을 알 수 있었다. 그리고 수증기 농도가 35vol.% 일 때 50초 이내에 반응이 종료되고,

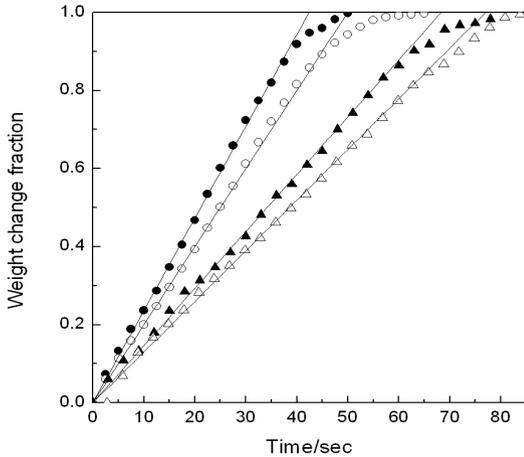


Fig. 6 Effect of H₂O concentration 20% (△), 25% (▲), 30% (○) and 35% (●) on the steam oxidation reaction (FeO-Fe₃O₄) of Fe₂O₃ (30 wt.%)/ZrO₂ at 900 °C

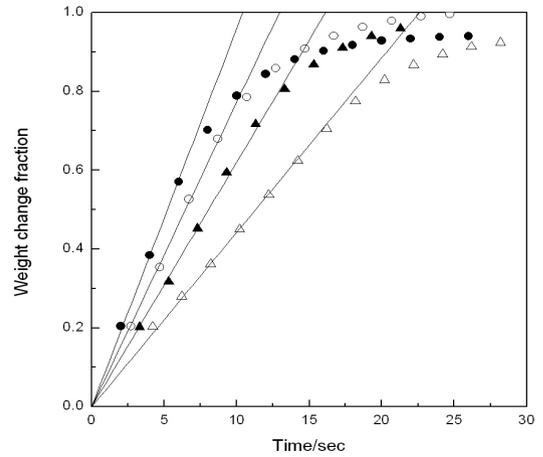


Fig. 8 Effect of O₂ concentration 3.2% (△), 6.3% (▲), 10% (○) and 15% (●) on the air oxidation reaction for Fe₂O₃ (30 wt.%)/ZrO₂ at 900 °C

30vol.%는 60초, 25vol.%는 80초 그리고 20vol.%일 때는 80초 이후 반응이 종료되는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 7은 물 분해 시 수증기 농도 30vol.%로 하였을 때 반응온도를 각각 변화시켰을 때의 결과이다. 반응온도가 증가함에 따라 기울기가 커지는 것을 알 수 있었고, 기울기가 커지면서 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었고, 반응속도는 반응온도와 반

응농도에 의존하는 것을 알 수 있었다.

3.3 공기산화 반응

금속산화물입자는 물 분해 반응기에서 수소 생산 후 완전산화를 거치기 위해 공기반응기로 옮겨지게 된다¹⁹⁾. 산소농도는 Ar을 혼합하여 3.2, 6.3, 10 그리고 15vol.%로 고정하였다. Fig. 8은 900°C에서 공기

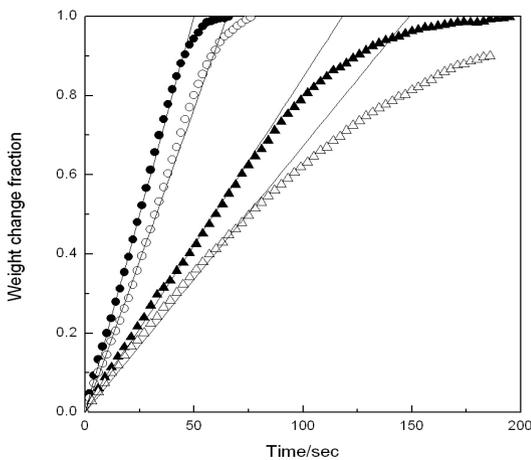


Fig. 7 Effect of temperature on the steam oxidation reaction (FeO-Fe₃O₄) of Fe₂O₃ (30 wt.%)/ZrO₂ with H₂O (30%) at 75 0°C (△), 80°C (▲), 85°C (○) and 90°C (●)

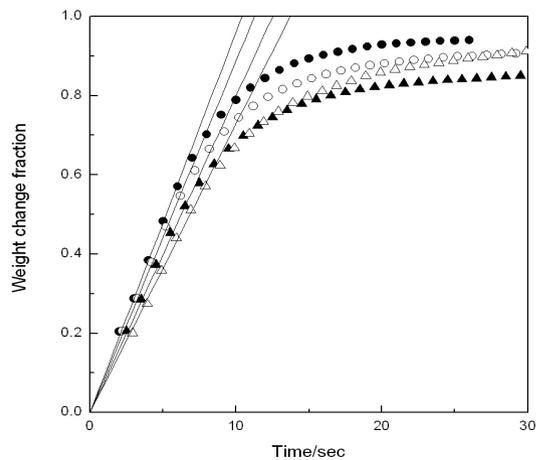


Fig. 9 Effect of temperature on the air oxidation reaction of Fe₂O₃ (30 wt.%)/ZrO₂ with O₂ (15%) at 75°C (△), 80°C (▲), 85°C (○) and 90°C (●)

산화 시 산소농도를 변화시켰을 때의 결과이다. 공기산화 시 산소농도가 증가함에 따라 기울기가 커지는 것을 알 수 있었고, 가장 낮은 농도인 3.2vol.%에서도 20초 이내에 반응이 종료되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9는 산소농도를 15vol.%로 고정하고 반응온도를 변화시켰을 때의 결과이다. 동일한 농도에서 반응온도의 증가 시 기울기가 커지는 것을 알 수 있었고, 공기산화의 경우도 기울기가 커지면 반응속도 또한 빨라지고, 반응속도는 반응 온도와 반응 농도에 의존함을 알 수 있었다.

3.4 반응속도

Fe₂O₃(30wt.%)/ZrO₂의 메탄환원/물 분해/공기산화 반응은 반응 중 여러 저항에 영향을 받는다. Qamar Zafar 등은 반응속도에 영향을 미칠 수 있는 저항 몇 가지를 제시하였는데 외부물질전달, 표면산화막에서 내부반응표면까지의 확산(ash layer diffusion) 그리고 화학반응이다. Qamar Zafar 등은 위의 저항들에 대해서 연구하였으며 화학 반응만이 반응속도에 영향을 미치는 것으로 확인하였다. 반응모델로 unreacted shrinking-core model을 적용하였으나 실험결과를 잘 예측하지는 못하였다. 따라서 경험적인 linear model을 사용하였으며 실험결과를 비교적 잘 예측하였다¹⁸⁾. 일반적으로 고체-기체 반응은 일정한 가스농도에서 다음과 같이 표현 될 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X), \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

f(X)는 reaction mechanism, 입자의 형태 등에 따라 다르게 표현된다. Unreacted shrinking-core model은 입자의 형태 영향, 확산 영향, 온도 그리고 가스농도 영향을 고려한 금속산화물의 산화-환원 반응모사에 성공적으로 적용되어 왔다. 하지만 본 실험결과와 unreacted shrinking-core model을 이용한 모사결과를 비교하였으나 만족스러운 결과를 얻을 수 없었다. 본 실험결과에서 고체의 전환율이 0.6-0.8까지 시간에 따라 일정한 기울기를 유지하고 있다. 따라서 Qamar Zafar 등이 제시한 고체의 전환율에

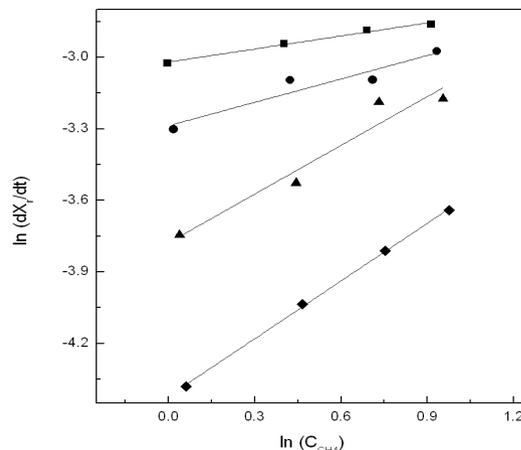


Fig. 10 Plot of ln(dX/dt) as a function of ln(C_{CH₄) to obtain the order of reaction for reduction and the value k_i^{*} at different temperatures of 875°C (◆), 900°C (▲), 925°C (●) and 950°C (■)}

다른 반응속도의 변화가 없는 아래의 경험식을 적용하였다.

$$\frac{t}{\tau_i} = X_i \quad (5)$$

그리고

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{dX_i}{dt}, \quad (6)$$

τ_i는 입자가 완전히 전환되는데 걸리는 시간이고,

$$\tau_i = \frac{1}{k_i^* C_g^m}, \quad (7)$$

k^{*}는 속도상수를 나타낸다. 식 (5)를 다시 나타내면,

$$\ln\left[\frac{dX_i}{dt}\right] = \ln(k_i^*) + n \ln C_g. \quad (8)$$

따라서, ln(C)를 ln(dX/dt) plot으로 나타내면 반응차수와, 속도상수를 얻을 수 있다. 속도상수는 Arrhenius type을 따른다고 가정하면 활성화에너지는 E, frequency factor는 k_{0,i}^{*}로 나타낼 수 있다.

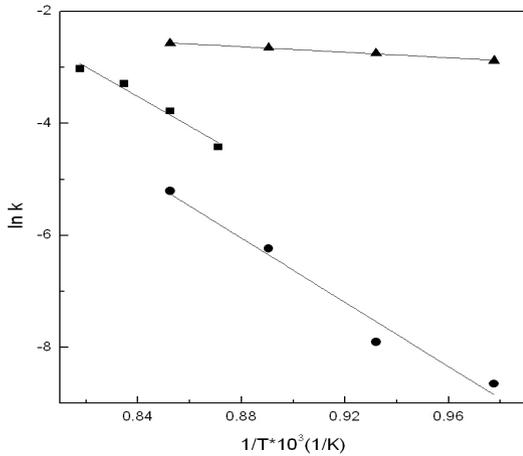


Fig. 11 Arrhenius plot of the reduction, steam oxidation and air oxidation reaction with Fe₂O₃ (30 wt.)/ZrO₂. CH₄ (■), H₂O (▲) and O₂ (●)

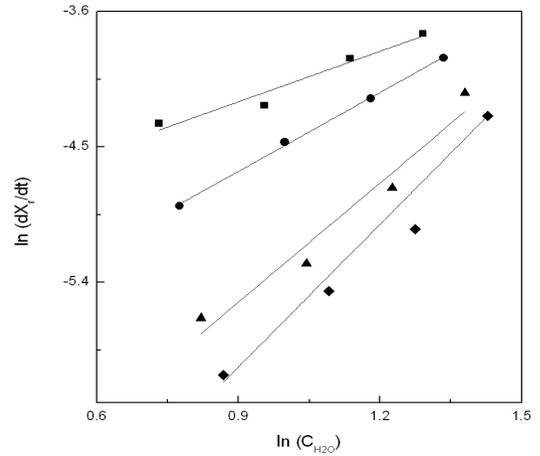


Fig. 12 Plot of $\ln (dX_r/dt)$ as a function of $\ln (C_{H_2O})$ to obtain the order of reaction for steam oxidation and the value k_r^* at different temperatures of 750°C (◆), 800°C (▲), 850°C (●) and 900°C (■)

$$k_i^* = k_{0,i}^* \cdot e^{E_i/RT} \quad (9)$$

Fig. 10은 메탄환원 반응 시 온도를 변화시켰을 때 농도의 영향을 $\ln (dX_r/dt)$ 로 보여준다. 875-950°C에서 0.80-0.18의 반응차수 값을 얻을 수 있었다. Fig. 11은 온도에 따른 속도상수의 변화로 나타낸 그림으로 그 기울기와 절편으로부터 활성화 에너지와 frequency factor k_0^* 를 얻을 수 있다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 환원 반응 시 활성화 에너지값은 219kJ/mol이고, frequency factor $k_{0,r}^*$ 은 $1.3 \times 10^8 [m^{3n} mol^{-n} s^{-1}]$ 을 얻을 수 있었다. Fig. 12는 물 분해 반응

시 온도를 변화 시켰을 때 농도의 영향에 대해서 $\ln (dX_r/dt)$ 로 나타낸 것이다. 750-900°C에서 2.9-1.1의 반응차수 값을 얻을 수 있었다. Fig. 12를 통해 물 분해 반응 시 Table 1에서 나타낸 바와 같이 238kJ/mol의 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었고, frequency factor $k_{0,s}^*$ $2.2 \times 10^8 [m^{3n} mol^{-n} s^{-1}]$ 의 값을 얻었다. Fig. 13은 공기산화 반응 시 온도를 변화 시켰을 때 농도의 영향에 대해서 $\ln (dX_r/dt)$ 로 나타낸 것이다. 750-900°C에서 0.4-0.49의 반응차수 값을 얻을 수 있었다. 공기산화반응의 경우 Fig. 13과 같은 분석

Table 1 Activation energy, frequency factor and reaction order

Temperature (°C)	reduction			steam oxidation			air oxidation		
	activation energy (kJ/mol)	frequency factor ($m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$)	reaction order	activation energy (kJ/mol)	frequency factor ($m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$)	reaction order	activation energy (kJ/mol)	frequency factor ($m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$)	reaction order
950	219	1.3×10^8	0.18	238	2.2×10^8	—	20	1.58	—
925			0.32			—			—
900			0.68			1.11			0.49
875			0.80			—			—
850			—			1.74			0.47
800			—			2.63			0.45
750			—			2.95			0.40

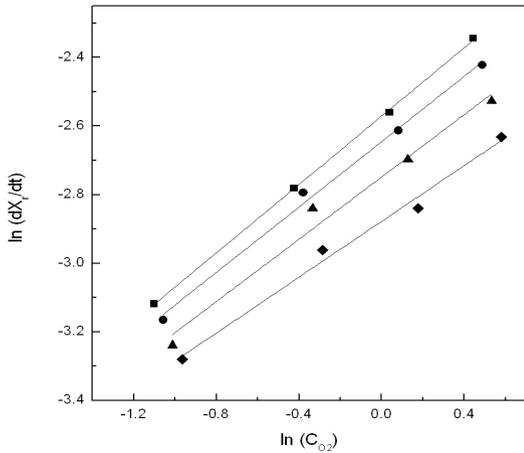


Fig. 13 Plot of $\ln (dX_i/dt)$ as a function of $\ln (C_{O_2})$ to obtain the order of reaction for oxidation and the value k_p at different temperatures 750 °C (◆), 800 °C (▲), 850 °C (●) and 900 °C (■)

을 통하여 20kJ/mol의 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었고, frequency factor k_0 1.58 [$m^3n \text{ mol}^{-n} s^{-1}$]의 값을 얻었다.

3.5 표면상태 및 구조 분석

공기산화법으로 제조된 Fe₂O₃(30wt.%)/ZrO₂의 표

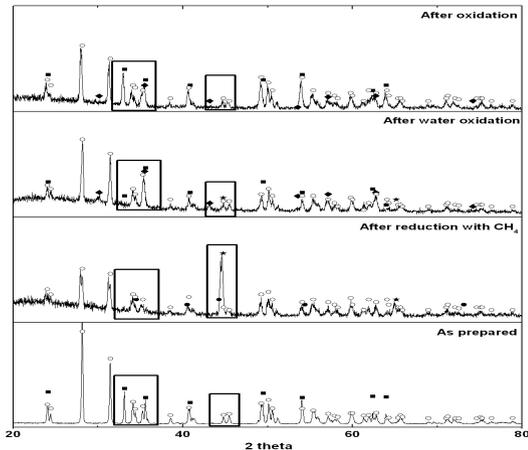


Fig. 14 XRD patterns of the Fe₂O₃ (30 wt.%)/ZrO₂ as prepared and after reactions ; (■):Fe₂O₃ (JCPDS 871164), (◆):Fe₃O₄ (JCPDS 880315), (●):FeO (JCPDS 491447), (★):Fe (JCPDS 87-0722), (○):ZrO₂ (JCPDS 83-0940)

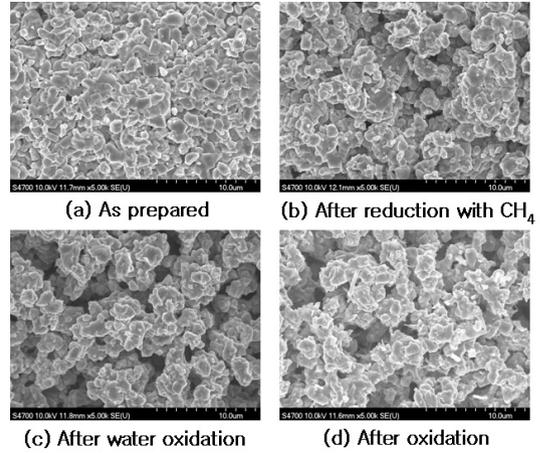


Fig. 15 SEM image of the Fe₂O₃ (30 wt.%)/ZrO₂ (a) as prepared, (b) after reduction at 900 °C with methane, (c) after steam oxidation at 900 °C and (d) after oxidation at 900 °C with air

면상태 및 구조분석을 위해 XRD와 SEM을 통하여 분석하였다. Fig. 14는 제조된 시료와 메탄환원/물 분해/공기산화 반응 후의 시료에 대한 XRD 결과로, 지지체를 제외한 Fe₂O₃의 상변화를 확인 할 수 있었다. 제조된 시료의 초기상태를 보면 ZrO₂와 Fe₂O₃의 형성을 확인 할 수 있다. 메탄 환원 반응 후의 구조상을 확인해 보면 지지체를 제외하고 Fe 상으로 전환되어졌음을 확인 할 수 있었고, 물 분해 후에는 Fe₃O₄ 상으로 산화된 것을 알 수 있다. 공기산화 후에는 Fe₂O₃ 상으로 분석되어 초기 출발물질로 전환되었음을 알 수 있다. 따라서 세 가지의 반응 조합을 통하여 순환공정의 구성이 가능함을 알 수 있었다. Fig. 15는 반응 전·후 시료의 표면 SEM 사진이다. 초기 준비된 시료는 표면이 비교적 매끈한 평면을 이루는 것을 확인 할 수 있는데 환원 반응 후 부터는 입자들이 서로 뭉쳐 입체적인 구조로 변화됨을 확인 할 수 있다. 이는 4~5cycle 이후 시료가 활성화되는 실험결과와 함께 표면의 구조변화가 시료의 활성화에 영향을 미친 것으로 판단 할 수 있다.

4. 결 론

TRCL 공정에서 사용될 유망한 금속산화물로 Fe₂O₃

(30wt.)/ZrO₂ 에 대한 메탄환원/물 분해/공기산화 반응 시 반응가스의 농도와 반응온도를 변화시켜 반응성 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 메탄환원/물 분해/공기산화 반응 시 각 반응농도와 반응온도가 높아짐에 따라 기울기가 커져 반응속도가 빨라짐을 확인하였고 물 분해의 경우 수증기 농도가 동일한 30vol.%일지라도 반응온도 750-900°C에 따라 반응 속도가 3배 이상 차이가 나는 것을 확인하였다.
- 2) 공기산화반응은 온도와 농도에 의해 반응속도가 달라짐을 확인하였으나, 낮은 농도인 3.2vol.%와 낮은 온도인 750°C에서 반응이 30초 이내에 종료됨을 확인 하였다.
- 3) 메탄환원, 물 분해 그리고 공기산화반응에 대한 반응차수를 얻을 수 있었고 메탄환원 219, 물 분해 238 그리고 공기산화 20kJ/mol의 활성화에너지 값을 얻을 수 있었다.
- 4) 각 반응이 종료된 후 XRD 분석을 통하여 메탄환원(Fe₂O₃→Fe), 물 분해(Fe→Fe₃O₄) 그리고 공기산화(Fe₃O₄→Fe₂O₃)의 상변화를 확인 할 수 있었다. 따라서 Fe₂O₃(30 wt.)/ZrO₂가 환원, 물 분해 그리고 공기산화의 cycle을 통해 원래의 산화가로 복원됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100424)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 김종원, 박주식, 황갑진, 배기광, “열화학적 수소 제조 기술”, 에너지공학, Vol. 15, No. 2, 2006, pp. 107-117.
- 2) 조미선, 김우진, 우성웅, 박주식, 강경수, 최상일, “M-ferrite를 이용한 열화학적 수소제조 (M = Co, Ni, Mn)”, 한국신·재생에너지학회, Vol. 2, 2006, pp. 69-74.
- 3) 조미선, 김우진, 김창희, 강경수, 김영호, 박주식, “고 에너지 볼 밀링을 통한 CO-ferrite 제조 및 열적 환원에 대한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 3, 2006, pp. 309-316.
- 4) 류재춘, 이동희, 김영호, 양현수, 박주식, 황갑진, 김종원, “M/Fe₂O₃(M=Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물의 산화-환원을 이용한 수소 저장 특성”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 1, 2006, pp. 21-30.
- 5) 서용석, 서동주, 서유탉, 윤왕래, “메탄 수증기 개질반응기에서 연소, 열전달 및 개질반응 특성 연구”, 한국연소학회 제31회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집, 2005. 1, pp. 50-57.
- 6) 나익환, 채태영, 방병열, 양원, “메탄의 무촉매 부분산화를 통한 합성가스 제조 연구”, 한국연소학회 제 38회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집, 2009. 5, pp. 51-56.
- 7) 백승철, 손정락, 송성진, “석탄가스화 화학반응의 기본 특성 분석 연구”, 대한기계학회 대한기계학회 2008도 추계학술대회, 2008. 11, pp. 3125-3130.
- 8) 배정환, 정경화, 임송택, 정운화, “수소제조 비용측정”, 에너지경제연구원 연구보고서 07-10 2007. 12, pp. 1-318.
- 9) 정경화, 안지운, 배정환, 장종화, “미래 수소 경제 실현을 위한 기반구축 연구”, 에너지경제연구원 연구보고서”, 08-14 2008. 12, pp. 1-173.
- 10) 류호정, 이승용, 김홍기, 박문희, “매체순환식 가스연소기용 산소공여입자들의 환원반응성에 미치는 CO₂ 농도의 영향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 245-255.
- 11) Magnus Ryden, Anders Lyngfelt, Tobias Mattisson, “Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor”, Fuel, Vol. 85, Issue 12-13, 2006, pp. 1631-1641.

- 12) Luis F. de Diego, Maria Ortiz, Francisco Garcia-Labiano, Juan Adanez, Alberto Abad, Pilar Gayan, "Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers", *Journal of Power Sources*, Vol. 192, Issue 1, 2009, pp. 27-34.
- 13) Jens Wolf, Marie Anhedén, Jinyue Yan, "Comparison of nickel - and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO_2 capture in power generation", *Fuel*, Vol. 84, Issues. 7-8, 2005, pp. 993-1006.
- 14) Magnus Ryden, Anders Lyngfelt, "Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{CO}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO , Fe_2O_3 and Mn_3O_4 ", *International journal of greenhouse gas control* 2, 2003, pp.21-36.
- 15) Ryu, H. J., Jin, G. T. and Yi, C. K., "Demonstration of Inherent CO_2 Separation and No NO_x Emission in a 50 kW Chemical-Looping Combustor: Continuous Reduction and Oxidation Experiment", *Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, September 5-9, 1907-1910 (2004).
- 16) Nobuyuki Gokon, Tomoki Hasegawa, Shingo Takahashi, Tatsuya Kodama, "Thermochemical two-step water-splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device", *Energy*, Vol. 33, Issue. 9, 2008, pp. 1407-1416.
- 17) Paolo Chiesa, Giovanni Lozza, Alberto Malandrino, Matteo Romano, Vincenzo Piccolo, "Three-reactor chemical looping process for hydrogen production", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 33, Issue 9, 2008, pp. 2233-2245.
- 18) Wenguo Kiang, Shiyi Chen, Zhipeng Xue, Xiaoyan Sun, "Investigation of coal gasification hydrogen and electricity co-production plant with three-reactors chemical looping process", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 16, 2010, pp. 8580-8591.
- 19) Kyoung-Soo Kang, Chang-Hee Kim, Ki-kwang Bae, Won-Chul Cho, Sung-Hyun Kim, Chu-sik Park, "Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 22, 2010, pp. 12246-12254.
- 20) Adanez, J., de Diego, L.F., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., Abad, A., Palacios, J.M., "Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion", *Energy Fuels*, Vol. 18, 2004, pp. 371-377.
- 21) Qamar Zafar, Alberto Abad, Tobias Mattisson, Borje Gevert, Michael Stand, "Reduction and oxidation kinetics of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg-ZrO}_2$ oxygen carrier particles for particles for chemical-looping combustion", *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, Issue 23, 2007, pp. 6556-6567.
- 22) T. Kodama, N. Gokon, R. Yamamoto, "Thermochemical two-step water splitting by ZrO_2 -supported $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ for solar hydrogen production", *Solar Energy*, Vol. 82, Issue. 1, 2008, pp. 73-79.
- 23) 김우진, 강경수, 김창희, 조원철, 강용, 박주식, "지지체의 변화에 따른 Ni-페라이트의 2 단계 열화학 사이클 반응 특성에 관한 연구", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, 2008, Vol. 19, No. 6, pp. 505-513.