

TPO/R를 이용한 $[Fe_2O_3, WO_3]$ /지지체의 산화, 환원 특성 연구

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

*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, **충남대학교 정밀응용화학과

Redox Property of the Supported Fe_2O_3 and WO_3 with TPO/TPR

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

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

**Department of Chemical engineering, Chungnam university, Gung-dong, Yuseong-gu,
Daejeon 305-764, Korea

ABSTRACT

The three-reactor chemical-looping process (TRCL) for the production of hydrogen from natural gas is attractive for both CO_2 capture and hydrogen production. In this study, redox property of Fe_2O_3 and WO_3 supported with ZrO_2 and $MgAl_2O_4$ were studied with temperature programmed oxidation/reduction (TPO/R) experiment. All metal oxides were prepared by ball mill method. Metal oxides supported with ZrO_2 showed the good redox property in TPO and TPR tests. Reduction behavior was matched well the theoretical reduction mechanism. Metal oxides supported with $MgAl_2O_4$ formed a solid solution ($MgFe_{0.6}Al_{1.4}O_4$, $MgWO_4$). Fe_2O_3 showed more narrow reaction range and lower reaction temperature than WO_3 .

KEY WORDS : TRCL process(Three-reactor chemical-looping process), TPR(승온환원), Hydrogen(수소), Metal oxide(금속산화물), Solid solution(고용체)

1. 서 론

19세기 영국에서 일어난 산업혁명을 거치면서 인류는 화석연료를 기초로 한 기존의 에너지 산업구조로 인해 배출되는 CO_2 의 영향으로 지구온난화와 온실효과 등의 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이러한 화석연료의 문제점을 해결하기 위

한 대체에너지는 재생가능하며 온실가스를 배출하지 않아야 한다¹⁻³⁾.

수소에너지는 풍부한 물을 원료로 사용하며, 연소 시 극소량의 질소산화물(NO_x)을 제외하고는 SO_2 , CO_2 와 같은 공해물질을 방출하지 않는 장점이 있다. 생산된 수소는 가스나 액체로서 쉽게 수송할 수 있으며, 화석연료를 대체할 에너지 시스템 구축 및 청정에너지로서 환경 친화적인 대체에너지원으로 각광받고 있다⁴⁾.

하지만 에너지원으로 수소를 사용하는데 있어

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

[접수일 : 2011.7.4 수정일 : 2011.8.8 게재확정일 : 2011.8.22]

문제점은 수소를 생산하는 것이다. 물을 분해하여 수소를 제조 하는 가장 이상적인 방법은 개념적으로는 간단한 방법이지만, 물을 열적으로 직접 분해하는 경우 4300K 이상의 고온이 요구되는 단점이 있다⁵⁾.

현재까지 탄화수소(석탄, 경유, 나프타, 천연가스 등)를 원료로 사용하여 수소를 제조하는 방법에는 수증기 개질법, 부분 산화법, 자열 개질법(auto thermal reforming)이 사용되었다. 우선 수증기 메탄 개질법은 흡열반응으로 공정에 필요한 열을 off-gas와 화석연료의 연소로 공급하며, 생성된 합성가스의 열량 값이 이상적으로 28% 상승하는 효과를 얻을 수 있는 방법이다⁶⁾. 부분 산화법은 산소 및 공기에 의한 탄화수소의 산화반응으로 순수한 합성가스의 생산이 가능하고 반응기 크기는 작지만, 열효율이 수증기 개질법과 비교할 때 낮은 단점이 있다⁷⁾. 자열 개질법은 혼합가스(천연가스와 수증기)의 부분산화법과 수증기 개질법이 통합된 방법으로 수소를 생산한다. 부분산화법보다 산소의 사용량이 적은 장점이 있지만 수증기개질법과 비교하여 수소 생산량이 적은 단점이 있다. 탄화수소로부터 수소를 제조하는 위 3가지 방법은 발생된 CO_2 를 분리하고 순수한 H_2 를 생산하기 위해 WGS(water gas shift), PSA (pressure swing adsorption) 및 CO_2 흡수반응기 반응기 후단에 필요하다⁸⁾.

공정 내에서 CO_2 를 원천 분리 할 수 있는 공정으로 chemical-looping combustion(CLC), chemical-looping reforming(CLR)와 three reactor Chemical looping(TRCL) 공정이 있다. 이 공정들은 화석연료의 연소나 개질에 필요한 산소 공급원으로 금속산화물 매체를 이용하는 기술로 금속산화물의 환원-산화 쌍을 이용하여 연료와 공기의 직접적인 접촉 없이 금속산화물 매체에 의해 연료가 연소된다.

TRCL 공정은 CLC, CLR 방법과 다르게 구분된 반응기에서 CO_2 가 발생하므로 원천적인 CO_2 분리가 가능하여 추가적인 공기분리장치가 불필요하며, 고농도의 수소생산이 가능한 장점이 있다⁹⁾.

TRCL 공정의 반응기는 Fig. 1과 같이 연료반응기, 수증기반응기와 공기반응기로 구성되며 각 반응기에서 반응은 다음식과 같이 진행된다.

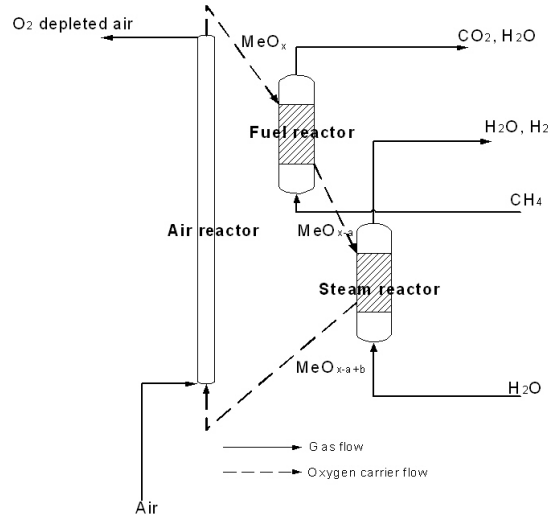
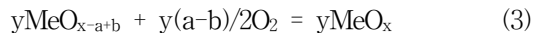
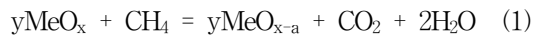


Fig. 1 Schematic diagram of the three-reactor chemical-looping process for hydrogen production



식 (1) 연료반응기에서 금속산화물 매체는 천연가스와 반응하여 환원되고 CO_2 와 H_2O 를 생성한다. 식 (2) 수증기 반응기에서 환원된 금속산화물 매체는 수증기와 산화 반응하여 수소를 생산한다. 식 (3) 공기반응기에서 산화된 금속산화물 매체는 완전 산화한다.

TRCL 공정을 이용하여 H_2 를 생산하기 위해서는 금속산화물 매체의 물리적 화학적 특성이 매우 중요하다. 금속산화물 매체는 열안정성과 물 분해 특성을 가져야 한다. Kang 등은 TRCL 공정에서 Fe, W, ZrO_2 그리고 MgAl_2O_4 를 사용한 금속산화물 매체가 열 및 화학적으로 안정한 특성을 나타낸다고 보고한 바 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 습식 불 밀링 방법으로 Fe_2O_3 , WO_3 , ZrO_2 그리고 MgAl_2O_4 를 사용하여 합성한 금속산화물 매체들의 산화-환원 특성을 TPO/R(temperature programmed oxidation/reduction) 기법을 이용하여 연

Table 1 Nomenclature for oxygen carriers

Nomenclature	Metal oxide	Support	Method
F	Fe ₂ O ₃	-	-
FZ	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Ball mill
FM	Fe ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Ball mill
FM [▲]	Fe ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄ [▲]	Ball mill
W	WO ₃	-	-
WZ	WO ₃	ZrO ₂	Ball mill
WM	WO ₃	MgAl ₂ O ₄	Ball mill
WM [▲]	WO ₃	MgAl ₂ O ₄ [▲]	Ball mill

▲ : Thermally treated at 1473K for 6h.

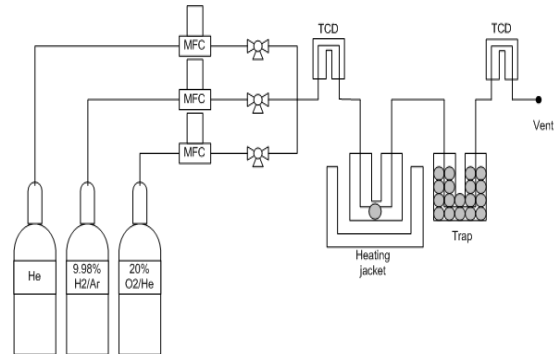


Fig. 2 Schematic diagram of the experiment apparatus for the redox reaction (BELCAT-B)

구하였다. 각 매체의 산화-환원 특성, 지지체 사용 효과, 안정성, 그리고 반응 메커니즘에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 매체의 합성

2.1.1 Ball-mill

금속산화물 매체는 습식 볼 밀링 방법을 이용하여 제조되었다¹¹⁾. 금속산화물로는 Fe₂O₃(Aldrich, >99%)와 WO₃(Aldrich, 99%+) 그리고 지지체로는 ZrO₂(Aldrich, 99%), MgAl₂O₄(Alfa Aesar, 99%)를 사용하였으며, Global lab사의 GLBM-G 밀링장비를 이용하여 금속산화물과 지지체의 질량비가 30 : 70이 되도록 혼합하여 금속산화물 매체를 합성하였다. 효과적인 분쇄를 위해 다양한 직경을 가진 지르코니아 볼(15, 10, 8, 5mm)을 혼합하여 사용하였으며¹²⁾, 볼과 시료의 무게 비는 2.75 : 1이다. 볼 밀링에 사용한 Alumina 용기의 내용적은 1000ml이었다. 시료, 볼 및 증류수를 용기에 채운 후 회전속도는 120rpm으로 24시간 동안 볼 밀링을 수행하였다. 볼 밀링 후 유색의 혼합액은 가압필터를 사용하여 용매와 분리 후 증류수와 아세톤으로 3회 이상 세정 및 여과하였다. 여과한 물질은 373K에서 24시간 동안 건조 후, 1473K에서 6시간동안 공기분위기에서 소성한 후 53~125um의 크기로 선별되었다. 제조한 매체의 명명은 Table 1에 명시하였다. 특히 지지체인 MgAl₂O₄를 미리 열처리

하여 합성한 시료는 ▲ 위 첨자로 표시하였다.

2.2 XRD, SEM 분석

제조된 금속산화물 매체들의 결정구조 분석을 위하여 Rigaku사의 Dmax-2500(XRD, 한국 에너지 기술 연구원 소재)가 사용되었다. 광원으로는 Cu-Ka tube를 사용하였으며, 스캔속도는 2°/min, 측정범위는 20~80°로 분석하였다. 제조된 금속산화물 매체들의 표면형상은 Hitachi 사의 S-4700 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 사용하여 분석하였다.

2.3 매체의 산화-환원 특성 분석

볼 밀링 방법으로 제조된 금속산화물 매체의 산화-환원특성은 TPO/R(temperature programmed oxidation/reduction, BELCAT-B)으로 분석하였다(Fig. 2). TPO/R 실험에 사용한 시료의 양은 50mg으로 고정하였고 대기압의 조건에서 quartz cell을 사용하여 실험을 수행하였다. 반응 전 50°C에서 10분간 He 분위기로 매체를 전 처리 하였다. TPO 반응에 사용한 산화 가스는 20% O₂/He 혼합가스이며, TPR 반응에 사용한 환원 가스는 9.98% H₂/Ar의 혼합가스를 사용하였다. Fe₂O₃를 사용한 매체의 산화반응은 상온에서 900°C까지 10°C/min으로 승온하고, 900°C에서 60분간 등온 실험하였다. WO₃를 사용

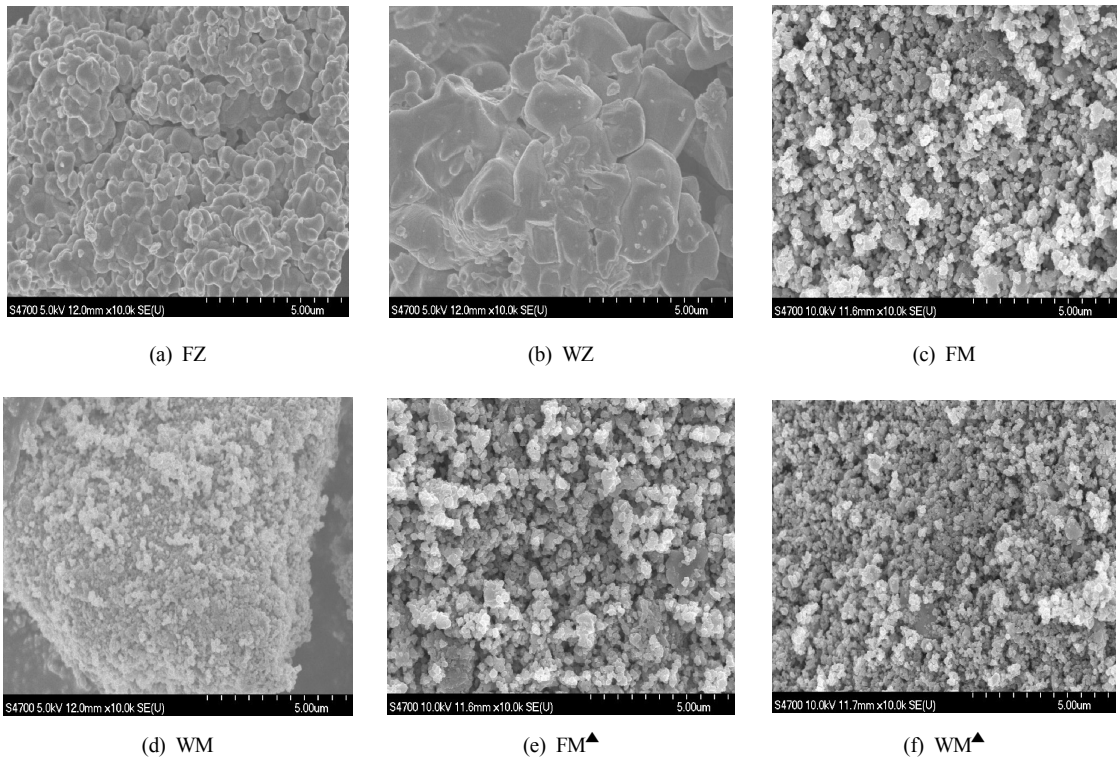


Fig. 3 SEM image of the metal oxide/binder (a) FZ, (b) WZ, (c) FM, (d) WM, (e) FM^Δ and (f) WM^Δ

한 매체의 산화반응은 700°C 의 반응온도로 수행하였다. 환원 반응은 상온에서 1000°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 비등온반응을 진행하였다. 각 산화 및 환원 반응은 3cycle씩 반복실험 하였다. 산화 및 환원 반응에 사용된 가스의 유속은 $50\text{ml}/\text{sec}$ 로 고정하였다. TPO/R 반응에 사용된 산소 및 수소의 농도 변화는 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 BELCAT-B장비를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 매체들의 표면 형상 및 결정구조

볼 밀링 방법으로 제조된 금속산화물 매체의 표면 형상(morphology)과 결정구조를 알아보기 위해 SEM과 XRD분석을 수행하였다.

Fig. 3은 제조된 금속산화물 매체의 표면형상분석

결과이다. 제조된 매체는 그림에서 보듯이 MgAl_2O_4 를 지지체로 사용한 매체가 ZrO_2 를 사용한 매체보다 입자(grain)크기가 작다. 열처리 된 MgAl_2O_4 의 사용은 매체 입자의 크기성장은 MgAl_2O_4 의 소결에 의한 결과로 판단된다.

Fig. 4는 볼 밀링 방법으로 제조한 금속산화물 매체들의 XRD 분석 결과이다. 합성 전 MgAl_2O_4 의 열처리 유·무에 따른 XRD 결과를 분석하면, 열처리 한 지지체를 사용한 매체는 열처리하지 않은 지지체를 사용한 매체의 peak intensity 값보다 큰 값을 나타냈다. Intensity값의 증가는 결정구조의 결정성, 결정의 배향성 및 크기가 증가함을 의미한다. 열처리에 따른 매체 입자의 크기 증가는 Fig. 3의 SEM 분석결과에서도 동일하게 나타났다.

지지체로 사용한 MgAl_2O_4 는 금속산화물과 고용체($\text{MgFe}_{0.6}\text{Al}_{1.4}\text{O}_4$, MgWO_4)를 형성하였다. 고용체의 형성은 반응성 저하의 원인이 되며, 금속산화물

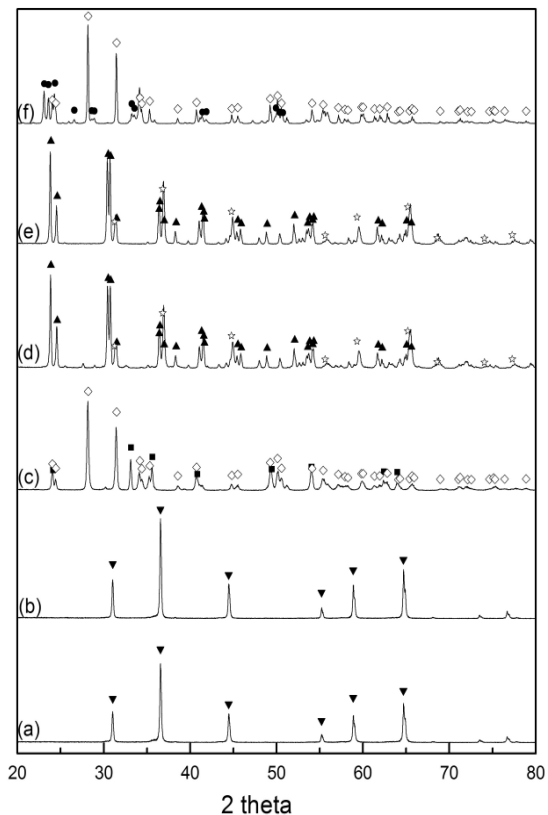


Fig. 4 XRD patterns of the (a) FM, (b) FM[▲], (c) FZ, (d) WM, (e) WM[▲] and (f) WZ as prepared (■: Fe₂O₃ (JCPDS 87-1164), ●: WO₃ (JCPDS 83-0950), ◇: ZrO₂ (JCPDS 83-0940), ☆: MgAl₂O₄ (JCPDS 89-2258), ▼: MgFe_{0.6}Al_{1.4}O₄ (JCPDS 71-1237), ▲: MgWO₄ (JCPDS 73-0562))

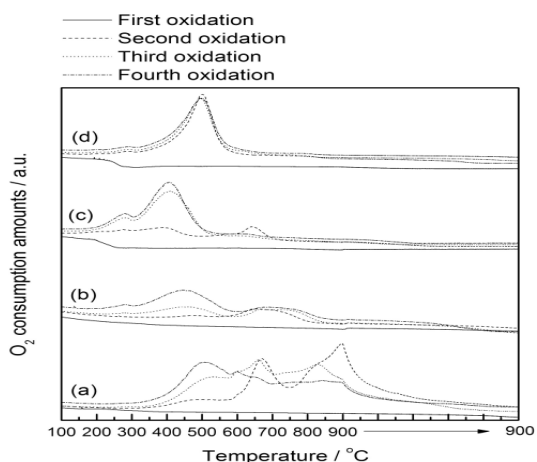


Fig. 5 TPO profiles of (a) F, (b) FM, (c) FM[▲] and (d) FZ with 20% O₂/He during four repeated cycles

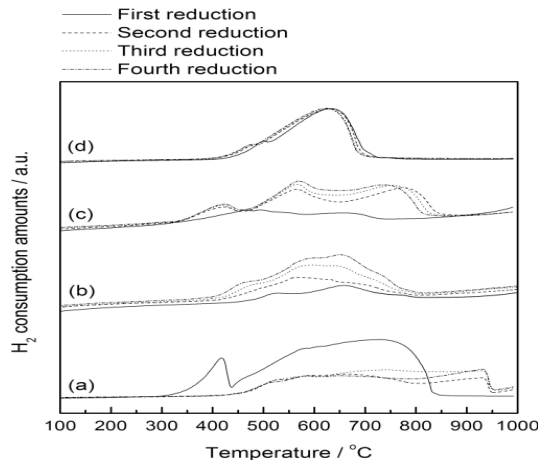


Fig. 6 TPR profiles of (a) F, (b) FM, (c) FM[▲] and (d) FZ with 9.98% H₂/He during four repeated cycles

매체의 산소 전환량을 감소시키는 단점이 있다¹⁰. 열처리를 통해 결정화도를 높여 활성물질과 반응을 억제하려 하였지만 Fig. 4의 XRD분석결과와 같이 열처리한 MgAl₂O₄를 사용한 매체도 고용체를 형성 하였으므로 MgAl₂O₄는 지지체로서 적합하지 않은 것으로 판단된다.

반면 지지체로 ZrO₂를 사용한 경우 금속산화물과 고용체를 형성 하지 않았으며, Gokon 등의 연구에서 ZrO₂에 담지된 NiFe₂O₄와 Fe₃O₄는 높은 열용량과 화학적 안정성을 나타냈다고 보고했으며¹³, Kodama 등의 연구에 따르면 ZrO₂에 담지된 WO₃는 1000°C에서 메탄 환원 후 물 분해 반응으로 높은 수준의 수소 생산이 가능한 것으로 보고한 바 있다¹⁴.

Kang 등의 연구에서 MgAl₂O₄가 ZrO₂보다 지지체로서 물리적 특성(녹는점, 열용량)이 더 적합하다고 보고된 바 있다¹⁰. 하지만 지지체에 따른 화학적 특성은 ZrO₂가 MgAl₂O₄보다 안정한 특성을 나타내었다.

3.2 매체의 산화-환원 반응 특성

Fig. 5와 Fig. 6은 불 밀링 방법으로 합성한 (a) F, (b) FM, (c) FM[▲]와 (d) FZ의 산화-환원 특성 실험 결과를 보여준다. Pineau 등¹⁵과 Munteanu 등의 연구에 의하면 Fe₂O₃는 2단계 반응메커니즘

Table 2 The peaks area of TPR for F and FZ

Reduction		F	FZ
Area	Fe ₂ O ₃ →Fe ₃ O ₄	5.68E+06	1.37E+06
	Fe ₃ O ₄ →Fe	4.72E+07	1.11E+07
Area ratio		1 : 8.31	1 : 8.13

(Fe₂O₃ ↔ Fe₃O₄ ↔ Fe)으로 환원 반응하며, 환원 반응에 소모된 H₂(peak 면적)의 비율은 1 : 8이다¹⁶⁾.

Fig. 5와 Fig. 6에서 (a) F는 반복된 산화-환원 실험에서 반응의 안정성이 나타나지 않았으며, 산화 반응은 반응 종결점이 명확하게 나타나지 않았다. 이는 반복된 산화 및 환원 반응으로 매체가 소결되어 비활성화 된 것으로 판단된다¹⁷⁾. 하지만 (a) F의 첫 번째 환원 반응 peak의 면적 비율은 Table 2와 같이 1 : 8.31로 기존 연구보고와 유사한 거동을 보였다. 또한 400°C 부근에서 나타난 첫 번째 환원 반응 peak는 Brown의 연구로부터 Fe₂O₃에서 Fe₃O₄로 환원반응 peak임을 확인할 수 있었다¹⁸⁾. Fig. 5와 Fig. 6에서 (b) FM과 (c) FM[▲]는 MgAl₂O₄를 지지체로 사용한 매체의 산화-환원특성을 보여준다. 매체 합성 시 지지체를 먼저 열처리한 (c) FM[▲]는 산화-환원 반응에서 반응 peak의 분리능이 (b) FM보다 우수하였다. 하지만 (b) FM과 (c) FM[▲]는 모두 고용체

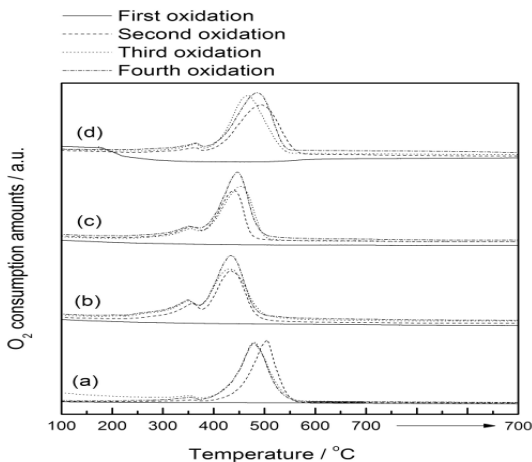


Fig. 7 TPO profiles of (a) W, (b) WM, (c) WM[▲] and (d) WZ with 20% O₂/He during four repeated cycles

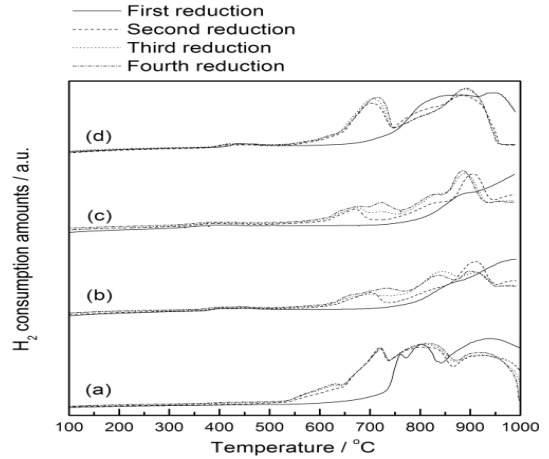


Fig. 8 TPR profiles of (a) W, (b) WM, (c) WM[▲] and (d) WZ with 9.98% H₂/He during four repeated cycles

(MgFe_{0.6}Al_{1.4}O₄)를 형성하였으며, 형성된 고용체는 매체의 안정성과 성능측면에서 불리하다.

Vegten 등의 연구에서는 MgFe_{0.5}Al_{1.5}O₄와 MgFe_{0.1}Al_{1.9}O₄의 환원 반응은 각각 315, 655°C와 420, 625°C에서 각각 두개의 Peak로 나타났다¹⁹⁾. 하지만 제조된 (b) FM과 (c) FM[▲](MgFe_{0.6}Al_{1.4}O₄)의 환원반응은 3개의 peak를 나타내었으며, 반응 peak로부터 3단계 메커니즘으로 환원반응이 진행된다고 판단된다.

Fig. 5와 Fig. 6에서 (d) FZ의 환원 반응 peak의 면적비율은 Table 2의 결과와 같이 1 : 8.13으로, 2 단계 메커니즘(Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe)으로 환원 반응이 진행됨을 알 수 있었다. (a) F와 비교할 때 산화 및 환원반응에서 나타났던 소결에 의한 불안정한 반응은 ZrO₂의 첨가로 나타나지 않았으며, (d) FZ는 다른 매체들보다 낮은 온도 및 좁은 온도 범위에서 반응이 일어났다.

Fig. 7과 Fig. 8은 볼 밀링 방법으로 합성한 (a) W, (b) WM, (c) WM[▲] 그리고 (d) WZ의 산화-환원 특성 실험결과를 보여준다. Bigey 등과 Venables 등의 연구에 따르면 WO₃는 4단계 반응 메커니즘(WO₃ → WO_{2.9} → WO_{2.72} → WO₂ → W)으로 환원 반응하며, 환원 반응에 소비된 H₂(peak 면적)의 비율은 1 : 1.8 : 7.2 : 20이다^{20,21)}.

Fig. 7과 Fig. 8에서 (a) W는 반복된 산화-환원반

Table 3 The peaks area of TPR for W and WZ

	Reduction	W	WZ
Area	WO ₃ →WO _{2.9}	2.24E+06	7.48E+05
	WO _{2.9} →WO _{2.72}	4.25E+06	1.47E+06
	WO _{2.72} →WO ₂	1.49E+07	5.15E+06
	WO ₂ →W	6.62E+06	2.07E+06
Area ratio		1 : 1.9 : 6.65 : 2.96	1 : 1.97 : 6.89 : 0.92

응에 비교적 안정적인 반응 특성을 보였다. 환원반응 peak 면적의 비율은 Table 3과 같이 이론적인 비와 유사하였다. 하지만 반응이 1000°C에서 완전히 종결되지 않아 마지막 환원 반응(WO₂ → W)의 비율은 일치하지 않았다. (a) W는 마지막 환원 반응을 고려 시 소모된 H₂ 비율에 따라 4단계 반응 메커니즘으로 반응이 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 (b) WM과 (c) WM[▲]는 지지체로 MgAl₂O₄를 사용한 매체이다. 매체 제조 시 지지체를 먼저 열처리한 (c) WM[▲]와 열처리 하지 않은 (b) WM의 반응 peak의 차이는 나타나지 않았다. 또한 (b) WM과 (c) WM[▲]는 XRD 분석결과로부터 고용체(WMgO₄)의 형성을 확인하였다.

Martin 등의 연구에서 고용체(MgWO₄)는 800 °C 이상의 온도에서 열처리 한 경우 형성되며, WO₃을 5, 9, 18 그리고 24wt% 비율로 첨가한 경우 모두 927°C까지 모두 환원 반응이 종결되지 않았다²²⁾.

Fig. 7과 Fig. 8에서 (d) WZ의 환원 반응 peak의 면적 비율은 Table 3과 같이 1 : 1.97 : 6.89 : 0.92로, 기존 연구보고와 유사한 4단계 반응 메커니즘(WO₃ → WO_{2.9} → WO_{2.72} → WO₂ → W)으로 환원 반응이 진행함을 확인하였다. (d) WZ는 다른 매체들보다 낮은 온도 및 좁은 온도 범위에서 반응이 일어났다.

4. 결 론

본 연구에서는 습식 볼 밀링 방법으로 Fe₂O₃, WO₃, ZrO₂ 그리고 MgAl₂O₄를 사용하여 합성한 금속산화물 매체들의 산화-환원 특성을 TPO/R(temperature

programmed oxidation/reduction) 기법을 이용하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Fe₂O₃가 WO₃ 보다 낮은 반응온도 및 좁은 반응 온도 범위에서 산화-환원 반응하였다.
- 2) TPO/R 분석 결과, ZrO₂를 첨가한 매체들의 산화 및 환원 특성이 향상되었다.
- 3) MgAl₂O₄를 첨가한 Fe₂O₃와 WO₃는 각각 고용체(MgFe_{0.6}Al_{1.4}O₄, MgWO₄)를 형성하였다.
- 4) ZrO₂를 첨가한 Fe₂O₃과 WO₃는 2단계, 4단계 환원반응 메커니즘으로 이론적인 환원반응메커니즘과 동일하였다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) S. A. Sherif, Frano Barbir, and T. N. Veziroglu, "Towards a hydrogen economy", The electricity Journal, Vol. 18, 2005, pp. 62-76.
- 2) R. A. Hefner, "Toward sustainable economy growth: The age of energy gases", Int. J. Hydrogen energy, Vol. 20, 1995, pp. 945-948.
- 3) P. Krunger, "Electric power requirement for large-scale production of hydrogen fuel for the world vehicle fleet", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11, 2001, pp. 1137-1147.
- 4) 21세기 프론티어 수소에너지 기술 개발 사업단, 김종원, 김영호, 김창수, 김해진, 박주식, 배기광 백진욱, 송락현, 양현수, 이영석, 정영관, 최익수, 최호상, 한상섭, 황갑진, "수소에너지", 도서출판 아진, 2005, pp. 1-12.
- 5) 김영호 류재춘, "열화학적 물 분해 수소제조 연구 동향", Journal of the reserch institute of industrial technology, Vol. 21, No. 1, 2006, pp. 45-60.

- 6) 유병관, 차광서, 김홍순, 강경수, 박주식, 김영호, "(Cu, Ni) ferrite/ZrO₂ 상에서 2단계 메탄 개질 반응 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 2008, Vol. 19, 6, pp. 520-528.
- 7) 이상식, 홍주환, 하호정, 김병관, 한종대, "수소생산을 위한 메탄 부분산화용 코발트와 니켈 촉매의 반응특성 연구", 한국화학공학회, 2010, Vol. 48, 6, pp. 776-783.
- 8) J. N. Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", Applied Catalysis, 1999, Vol. 176, pp. 159-176.
- 9) P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Piccolo, "Three-reactors chemical looping process for hydrogen production", Int. J. Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, pp. 2233-2245.
- 10) K. S. Kang, C. H. Kim, K. K. Bae, W. C. Cho, S. H. Kim, C. S. Park, "Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, Issue 22, pp. 12246-12254.
- 11) 조미선, 김우진, 김창희, 강경수, 김영호, 박주식, "고 에너지 불 밀링을 통한 CO-ferrite 제조 및 열적 환원에 대한 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 2006, Vol. 17, No. 3, pp. 309-316.
- 12) S. T. Kuk, H. C. Lim and J. H. Jun, "나노크기 분말로 제조된 MCFC용 매트릭스의 특성", RIST, 2007, 연구논문, Vol. 21, No. 1, pp. 1-7.
- 13) N. Gokon, H. Murayama, A. Nagasaki, T. Kodama, "Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO₂-supported NiFe₂O₄ and Fe₃O₄ powders and ceramic foam devices", Solar Energy, 2009, Vol. 83, pp. 527-537.
- 14) T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, Y. Kitayama, "Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system", Energy, 2000, Vol. 25, pp. 411-425.
- 15) A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I: Low temperature reduction of hematite", Thermochemica Acta, 2006, Vol. 447, pp. 89-100
- 16) G. Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeva, "Kinetics parameters obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃ systems", Thermochemica Acta, 1997, Vol. 291, pp. 171-177.
- 17) 김홍순, "Fe/Ce/Zr 혼합 금속 산화물 매체 상에서 수소 저장 및 방출 특성 향상을 위한 첨가제 효과", 충남대학교 대학원, 2010, pp. 1-93.
- 18) R. Brown, M. E. Cooper, D. A. Whan, "Temperature programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts", Applied Catalysis, 1982, Vol. 3, Issue 2, pp. 177-186.
- 19) N. V. Vegtena, T. Baidyaa, F. Krumeicha, W. Kleista, A. Baiker, "Flame-made MgAl_{2-x}M_xO₄ (M = Mn, Fe, Co) mixed oxides: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion", Applied Catalysis B: Environmental, 2010, Vol. 97, Issues 3-4, pp. 398-406.
- 20) C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire, "Catalysis on Pd/WO₃ and Pd/WO₂: Effect of the Modifications of the surface states due to redox treatments on the skeletal rearrangement of hydrocarbons Part I. Physical and chemical characterizations of catalysts by BET, TPR, XED, XAS and XPS", J. Catalysis, 1999, Vol. 184, pp. 406-420.
- 21) D. S. Venables, M. E. Brown, "Reduction of tungsten oxides with carbon monoxide", Thermochemica, 1997, Vol. 291, pp. 131-140.
- 22) C. Martin, P. Malet, V. Rives, G. Solana, "Structure and properties of Tungstates formed in W-Mg-O systems", J. Catalysis, 1997, Vol. 169, pp. 516-526.