

SI 원자력 수소생산을 위한 SO₃ 분해반응촉매에 관한 연구

김태호*, 신재호**, 주오심*, 정광덕[†]

*한국과학기술연구원, 청정에너지센터, **충북대학교, 화학공학부

SO₃ Decomposition Catalysis in SI Cycle to to Produce Hydrogen

TAEHO KIM*, CHAEHO SHIN**, OHSHIM JOO*, KWANGDEOG JUNG[†]

*Korea Institute of Science and Technology Clean Energy Center, 7 Hongy-dong Jongro-gu, Seoul, 110-743, Korea

**Chungbuk National University, Department of Chemical Engineering, Chungbuk 362-736

ABSTRACT

Fe, Ni and Co, typical active components, were dispersed on Al₂O₃ and TiO₂ for SO₃ decomposition. SO₃ decomposition was conducted at the temperature ranges from 750°C to 950°C using the prepared catalysts. Alumina based catalysts showed the surface areas higher than Titania based catalysts, which resulted from spinel structure formation of alumina based catalysts. Catalytic SO₃ decomposition reaction rates were in the order of Fe>Co>>Ni. The metal sulfate decomposition temperature were in the order of Ni>Co>Fe from TGA/DTA analysis of metal sulfate. During SO₃ decomposition, metal sulfate can form on the catalysts. SO₂ and O₂ can be produced from the decomposition of metal sulfate. In that point of view, the less is the metal sulfate decomposition temperature, the higher can be the SO₃ decomposition activity of the metal component. Therefore, it can be concluded that metal component with the low metal sulfate decomposition temperature is the pre-requisite condition of the catalysts for SO₃ decomposition reaction.

KEY WORDS : SI cycle(황-요오드 열화학 사이클), SO₃ decomposition(삼산화황 분해반응), Metal sulfate decomposition(금속 황화물 분해), TGA/DTA of metal sulfate(금속 황화물의 열적 분석)

1. 서 론

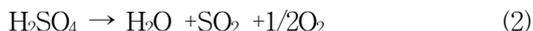
열화학적 물 분해 공정은 태양열 또는 원자로의 폐열을 활용하는 화학적 수소생산공정을 말한다. 물 분해를 위한 열화학적 공정이 funk와 reinstrom에

의해서 제안된 이후, 높은 열효율을 가진 사이클을 찾기 위한 노력이 수행되어 왔다¹⁾. Recycling agent²⁻⁵⁾로서 이산화황을 사용하는 사이클은 다른 사이클보다 더 선호되었다. 그 중 요오드-황 사이클은 고온 원자로(VHTR)를 사용함으로써, 물을 분해하여 수소를 생산하는 하기 위해 시도되었다⁶⁻¹¹⁾. 이 요오드-황 사이클은 general atomics사의 황-요오드 사이

[†]Corresponding author : jkdcacat@kist.re.kr

[접수일 : 2011.1.19 수정일 : 2011.2.10 게재확정일 : 2011.2.18]

클을 기본 모델로 하였으며, 다음의 3단계를 거쳐 수소를 생산하게 된다.



반응 (2)의 황산분해 반응은 원자로로부터 고온의 열을 흡수하는 단계로, 이산화황과 산소를 생산한다. 이 반응은 2단계의 연속 반응으로 이루어진다;



1단계 반응인 황산 분해 반응은 열분해반응으로 알려져 있어 촉매를 사용하지 않아도 황산의 분해가 잘 이루어진다. 반면, 2단계 반응인 삼산화황 분해 반응은 촉매를 사용해야 하는 촉매반응으로 알려져 있다. 삼산화황 분해 반응에서 귀금속 촉매가 매우 높은 활성을 지니고 있다고 알려져 있다. 그러나 경제적인 관점으로 봤을 때, 비 귀금속 촉매의 개발이 필요하다. 황산을 분해하는데 있어서, 금속 산화물의 활성 실험이 고정층 반응기에서 600~950°C의 온도범위 안에서 진행되었고, 결과는 다음과 같이 보고 되었다; Pt ≃ Cr₂O₃ > Fe₂O₃ > CeO₂ > NiO > Al₂O₃¹²⁾. 그러나, 황산분해반응에 대한 금속의 활성의 순서는 유사한 다른 실험에서는 상이한 결과를 발표하였다^{13,14)}. 황산분해반응실험은 2단계의 반응으로 수행되고 실질적인 촉매반응은 삼산화황의 분해반응이다. 따라서 촉매활성에 대한 상이한 결과는 반응물을 황산으로 사용함에 따라 단순한 열분해반응인 황산의 삼산화황으로의 분해반응이 활성시험에 포함되므로 촉매반응의 활성만을 보기 어려웠을 것으로 판단된다. 실질적인 촉매반응은 삼산화황의 분해반응이므로 본 연구에서는 황산이 존재함으로써 촉매의 활성 실험에 방해되는 요인을 제거하기 위해 순수한 삼산화황을 사용하여 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 금속 성분의 반응 활성을 증가시키기 위해 알루미늄과 티타니아 같은 담체 위에 분산시켜 담체의 영향에 대해 검토하였다. 특히, 담지 방법에 따른 삼산화황의 분해에 대한 연구를 수행하였고 삼산화황 분해반응의 메카니즘에 대해 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매의 제조

알루미늄 또는 타이타니아를 담체로 한 금속 촉매는 함침법(impregnation)과 공침법(co-precipitation)을 사용하여 만들었다. 첫째, 공침법을 사용하여 촉매를 만들기 위해서, Al(i-OPr)₃ (aldrich)와 Ti(OBu)₄ (aldrich)를 메탄올에 희석 시키고(A), 금속 질산염(Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂)을 물에 용해시킨다(B). A와 B의 용액에 금속과 담체의 몰 비율을 다양하게 만든 후 암모니아수를 사용하여 용액의 pH를 중성으로 만든다. 그리고 이 용액을 가지고 여과와 건조를 시킨 다음, 질산이온과 알콕사이드를 제거하기 위해서 800°C에서 2시간 소성을 시킨다. 둘째, 함침법을 사용하여 촉매를 만들기 위해서, 담체로 사용되는 TiO₂(P-25, Degussa, BET=50m²/g)와 Al₂O₃(JRC-ALO-7, BET=186m²/g)를 일정량의 금속 질산염(Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂)을 녹인 용액에 각각 함침시키고 진공증발기로 물을 제거한 후 110°C에서 8시간이상 건조시키고, 800°C에서 2시간 소성을 시켰다. 함침촉매는 금속의 성분을 담체의 10wt%가 되도록 제조하였다.

2.2 촉매의 특성분석

촉매의 표면적과 기공 부피를 알아보기 위해 BET를 측정하였다. 표면적과 기공 부피는 300°C에서 3시간 동안 전처리를 한 촉매를 가지고, 비 표면적 측정장치(ASAP 2010 Micromeritics Co)를 사용하여 77K에서 질소 흡착 등온선을 사용하여 측정하였다.

촉매의 구조해석을 위해 x선 회절기(Siemens D5000)를 사용하였다. 금속 황산염 수화물의 열적 거동을

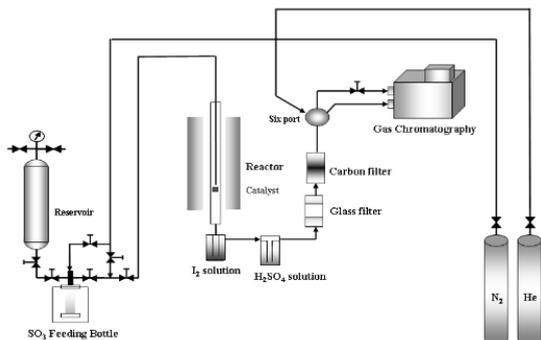


Fig. 1 Schematic diagram of a fixed bed catalytic reactor.

조사하기 위해 열분석 기기(STD 2960)을 사용하여 TGA(thermal gravimetric analysis)와 DTA(differential thermal analysis)로 측정하였다. TGA 및 DTA는 10°C/min의 속도로 온도를 올리며, 금속 황산염의 온도에 따른 분해를 보기 위해 사용되었다. DTA의 실험전에 DTA chamber를 고순도 공기를 공급하고 100°C/min의 승온 속도로 불순물 등을 제거하고 실험을 수행하였다.

2.3 삼산화황 반응실험

촉매를 사용한 삼산화황의 분해 실험은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 고정층 석영 반응기 안에서 실행되었다. 삼산화황과 질소의 유량은 각각 20ml/min, 40ml/min으로 하였다. 혼합 가스를 반응기 안으로 공급하고 반응온도를 750~950°C 및 공간속도를 7,200~72,000 ml/g_{cat}·h의 범위에서 실험을 수행하였다. 공간속도의 변화는 촉매의 양을 변화시켜 가며 실험을 수행하였다. 반응 온도는 반응기 안의 촉매 층에 K type의 열전온도계를 고정시켜 측정하였다.

삼산화황과 질소로 이루어진 혼합 가스는 반응기의 촉매 층을 거쳐 이산화 황과 산소, 그리고 미반응 삼산화황 가스로 분해 된다. 그리고 0.4 N 요오드 용액과 진한 황산 용액을 통과하고, 유리필터와 활성탄 필터를 거쳐 가스크로마토그래피를 통과하게 된다. 이 때 이산화황은 요오드 용액에 흡수되고, 분젠 반응을 거쳐 황산과 요오드화수소(HI)로 바뀌게 된다. 미반응 삼산화황은 요오드 용액과 진한 황산

Table 1 BET surface areas and pore volumes of alumina and titania based catalysts

Catalysts	BET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
co-Fe/Al ₂ O ₃	23.6	0.054
co-Co/Al ₂ O ₃	44.3	0.228
co-Ni/Al ₂ O ₃	221.3	0.277
im-Fe/Al ₂ O ₃	124.0	0.318
im-Co/Al ₂ O ₃	135.3	0.345
im-Ni/Al ₂ O ₃	161.8	0.351
co-Fe/TiO ₂	8.2	0.068
co-Co/TiO ₂	1.8	0.005
co-Ni/TiO ₂	3.8	0.026
im-Fe/TiO ₂	13.0	0.044
im-Co/TiO ₂	0.7	0.002
im-Ni/TiO ₂	1.6	0.016

용액에 흡수되고, 산소는 직접 크로마토그래피에 의해 측정된다. 삼산화황이 분해에 의해 나타난 이산화황의 측정은 요오드 적정법(idometric analysis)을 사용하여, 반응한 요오드의 양을 측정하여 계산한다. 요오드 용액에 흡수된 삼산화황은 0.1 N NaOH에 의한 산-염기 적정법을 통해 계산된다. 요오드 용액에 흡수되지 않은 삼산화황은 진한 황산에 흡수되어, 이것의 무게 변화를 통해 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 촉매의 제조방법에 따른 촉매의 물리적 특성분석

Table 1은 제조된 촉매의 표면적과 기공의 부피를 보여준다. 함침법으로 제조된 촉매의 비표면적이 공침법에 의해 제조된 비표면적에 비해 매우 높은 것으로 나타났다. 하지만 공침법으로 만들어진 Ni/Al₂O₃ 촉매의 표면적이 여러 촉매들 중에서 가장 높았다. 특이하게 Ni를 사용한 공침촉매의 경우 함침촉매보다 비 표면적이 훨씬 높게 나타났는데 800°C 정도의 높은 온도에서 소성된 촉매가 221m²/g의 표면적을 보인 경우는 매우 드물다. 이는 Fig. 2의 XRD 패턴에서 보이듯이 Ni/Al₂O₃는 소성과정에

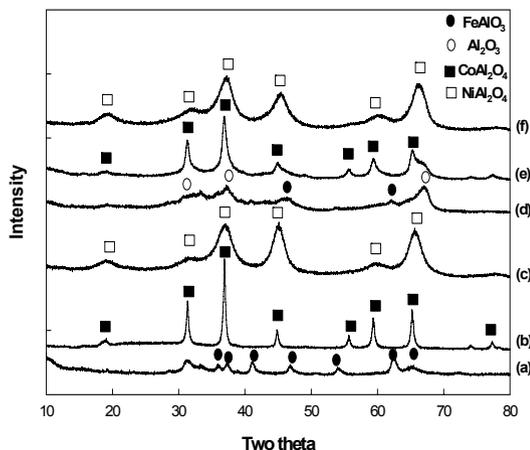


Fig. 2 XRD patterns of alumina-supported catalysts prepared using co-precipitation and impregnation; (a) co-Fe/Al₂O₃, (b) co-Co/Al₂O₃, (c) co-Ni/Al₂O₃, (d) im-Fe/Al₂O₃, (e) im-Co/Al₂O₃, (f) im-Ni/Al₂O₃.

서 NiAl₂O₄가 생성되고 이러한 스피넬구조가 소결에 의한 비표면적의 감소를 억제하였기 때문으로 해석된다. 한편, 타이타니아를 담체로 한 촉매의 표면적이 알루미나를 담체로 한 촉매의 표면적보다 작게 나타났다. 알루미나를 담체로 한 촉매들 사이에서, 공침법과 함침법에 의해 만들어진 Fe/Al₂O₃ 촉매가 가장 낮은 표면적을 보였다. 반면, 타이타니아를 담체로 한 촉매들 사이에서, 공침법과 함침법에 의해 만들어진 Fe/TiO₂ 촉매가 가장 높은 표면적을 보였다.

Fig. 2는 공침법과 함침법을 사용하여 만든, 알루미나를 담체로 한 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다.

알루미나를 사용하는 경우 공침촉매 및 담지촉매 모두 스피넬 구조를 형성하는 것으로 보여주고 있다. 이는 구조적으로 열적으로 안정할 수 있음을 보여주고 있다. CoAl₂O₃, Co₂Al₂O₃ 그리고 CoAlO_x 같은 코발트 알루미늄산염은 알루미나와 코발트 산화물의 화합물을 소성시킨 후에 쉽게 발견된다. Fe/Al₂O₃ 촉매에서도 공침촉매 및 함침촉매에서 역시 FeAlO₃의 구조를 가진 금속 알루미늄산염이 발견되었다. 그러나 함침에 의한 Ni/Al₂O₃ 촉매에서는 금속 알루미늄산염이 발견되지 않았고, 오로지 γ-Al₂O₃만 발견

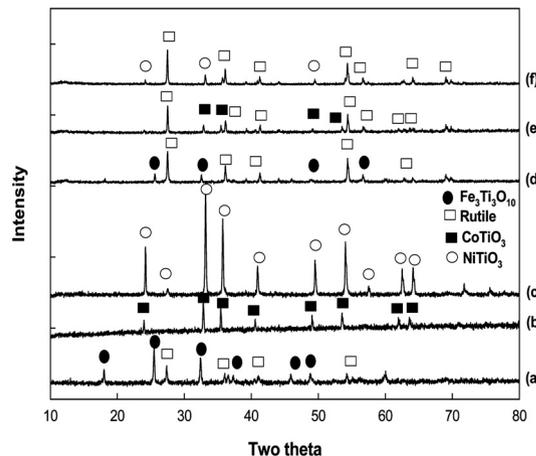


Fig. 3 XRD patterns of titania-supported catalysts prepared using co-precipitation and impregnation; (a) co-Fe/TiO₂, (b) co-Co/TiO₂, (c) co-Ni/TiO₂, (d) im-Fe/TiO₂, (e) im-Co/TiO₂, (f) im-Ni/TiO₂.

되었다. 이는 Ni이 잘 분산되어 매우 작은 NiAl₂O₄ 입자가 분산되어 형성되어 XRD 패턴에서 관찰되지 않은 것으로 해석하는 것이 타당하다. Fig. 3은 공침법과 함침법을 사용하여 만든, 타이타니아를 담체로 한 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다.

타이타니아(P-25, Degussa)에서 아나타제 형이 루타일 형으로 완벽히 바뀐 것을 볼 수 있었다. 타이타니아 기반의 촉매의 경우 비표면적이 알루미나 기반촉매에 비해 작게 나타난 것은 타이타니아 촉매의 상변화에 기인한 것으로 판단할 수 있다. Co/TiO₂와 Ni/TiO₂ 촉매에서 rhombohedral 구조를 가진, ilmenite 타입의 CoTiO₃와 NiTiO₃가 형성되었다. Fe/TiO₂ 촉매에서는 orthorhombic 구조를 가진, Fe₃Ti₃O₁₀이 형성되었다. 금속 산화물(Co, Ni, Fe)과 타이타니아의 강한 상호작용은 Table 1에서 보인 것과 같이, 촉매가 낮은 표면적과 기공 부피 가지는 원인이 될 수 있다.

3.2 제조촉매에 따른 삼산화황 분해반응

Fig. 4는 삼산화황(33.3mol%)의 공간속도(GHSV)가 7,200ml/gcat-h일 때, 공침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ 촉매의 활성을 나타낸 그림이다.

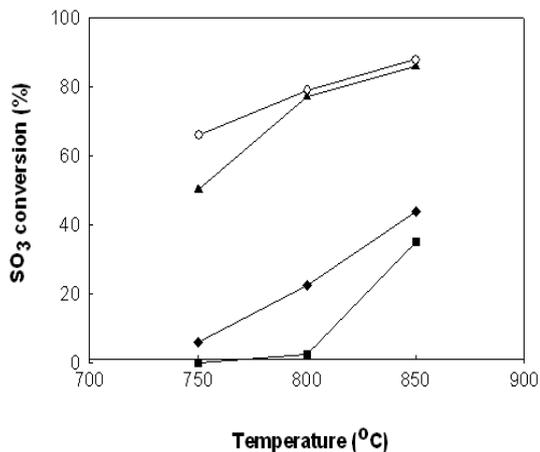


Fig. 4 The conversion of SO₃ on co-Ni/Al₂O₃ (■), co-Co/Al₂O₃ (◆), co-Fe/Al₂O₃ (▲) and Equilibrium (○) in a N₂ flow containing 33 mol% SO₃ at a GHSV of 7,200 ml/gcat·h.

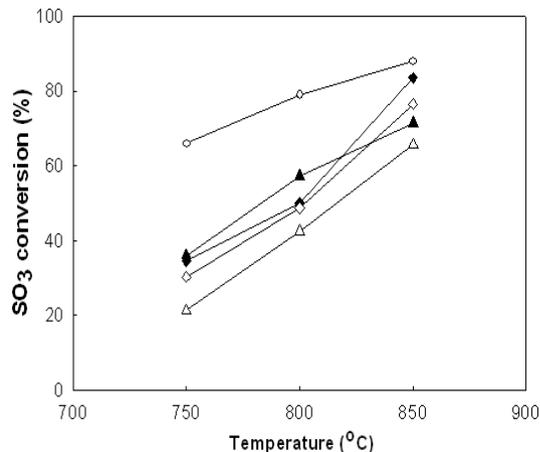


Fig. 5 The conversion of SO₃ to SO₂ on im-Fe/Al₂O₃ (◇), co-Fe/Al₂O₃ (◆), im-Fe/TiO₂ (△), co-Fe/TiO₂ (▲) and Equilibrium (○) in a N₂ flow containing 33 mol% SO₃ at a GHSV of 18000 ml/gcat·h

Fe/Al₂O₃ 촉매가 Co/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ 촉매보다 활성도가 훨씬 더 높았고, Co/Al₂O₃ 촉매는 Ni/Al₂O₃ 촉매보다 활성도가 약간 더 높았다. Ni/Al₂O₃ 촉매의 삼산화황 분해율은 800°C 이상의 온도에서 급격히 증가하였다. 이것은 Ni/Al₂O₃ 촉매가 800°C 이상에서 활성화된다는 것을 말한다. Fe/Al₂O₃ 촉매의 삼산화황 분해율은 850°C에서 평형 전환율에 접근하였다. Ni/Al₂O₃ 촉매의 표면적(221.3m²/g)이 만들어진 촉매들 중 가장 높았으나, 활성도 면에서는 비교적 낮은 표면적과 기공부피를 가지는 Fe/Al₂O₃ 촉매(23.6m²/g)에 비해 훨씬 낮은 활성을 보였다. 이것은 담체로 사용된 알루미늄이 삼산화황 분해에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 뜻한다. 또한 Fe가 삼산화황을 분해하는데 있어서 중요한 요소가 된다는 것을 뜻한다¹²⁾. Fig. 5는 삼산화황(33.3 mol%)의 공간속도가 18,000ml/gcat·h일 때, 공침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃과 Fe/TiO₂ 그리고 함침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃과 Fe/TiO₂ 촉매의 활성을 나타내고 있다.

함침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃과 Fe/TiO₂ 촉매의 활성도는 공침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃과 Fe/TiO₂ 촉매의 활성도보다 낮았다. 이것은 함침법으로 만든 Fe 성분이 담체의 10wt%인 반면, 공침법으로 만

들어진 Fe 성분과 담체의 몰 비가 50mol%이기 때문이므로 자연스러운 결과라고 할 수 있다. 하지만 공침법과 함침법으로 만든 Fe/Al₂O₃ 촉매의 활성도의 차이가 적은 이유는 첨가된 Fe 성분의 양에 반해 함침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃ 촉매에서, Fe 성분의 분산도가 공침법으로 만들어진 Fe/Al₂O₃ 촉매에서의 분산도 보다 더 좋기 때문이다. Table 1에서 보인 것처럼, 함침법으로 만든 Fe/Al₂O₃ 촉매의 표면적이 공침법으로 만든 Fe/Al₂O₃ 촉매보다 5배 정도 큰 것을 볼 수 있다. 이것이 Fe 성분의 분산도를 높게 만드는 이유가 될 수 있었다. 함침법으로 만든 Fe/TiO₂ 촉매의 표면적(13.0m²/g)은 공침법으로 만든 Fe/TiO₂ 촉매의 표면적(8.3m²/g)에 비해 많이 차이 나지 않는다. 800°C 이하에서는 함침법으로 만든 Fe/Al₂O₃ 촉매의 삼산화황 분해율이 공침법으로 만든 Fe/TiO₂ 촉매보다 낮지만 850°C에서는 공침법으로 만든 Fe/TiO₂ 촉매보다 더 높았다. 850°C 이상의 온도에서는 공침법으로 만든 Fe/Al₂O₃ 촉매가 다른 촉매들보다 삼산화황 분해율이 훨씬 높았다. 이것은 금속 산화물이 삼산화황과 만났을 때 금속 황산염이 생길 수 있다는 것을 의미한다¹³⁾. 따라서 삼산화황 분해를 위한 반응기구는 다음과 같이 나타내

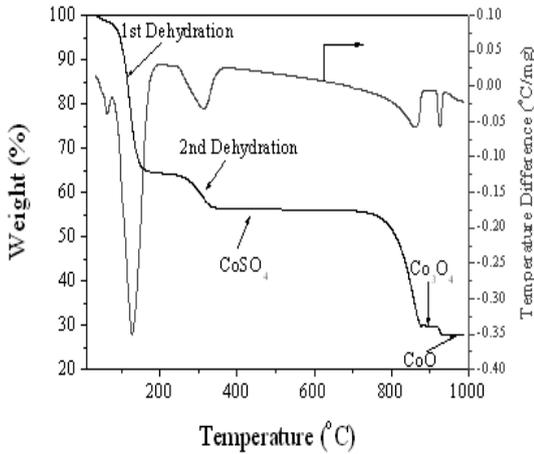


Fig. 6 TGA/DTA of Co(SO₄)·7H₂O.

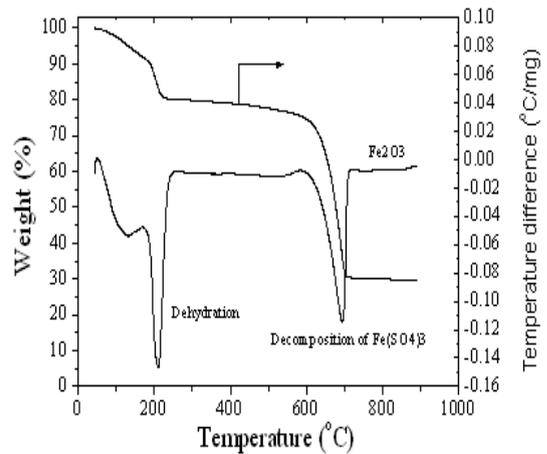


Fig. 8 TGA/DTA of Fe(SO₄)₃·xH₂O.

어질 수 있다.



만약 금속 황산염의 형성 속도가 빠르다면, 금속 산화물의 활성은 금속 황산염의 분해에 따라 달라질 것이다. 이러한 흡수 및 분해반응기구를 확인하기 위해서 TGA/DTA 실험을 실시하였고, 실험을 통해 금속 황산염의 분해온도를 확인할 수 있었다.

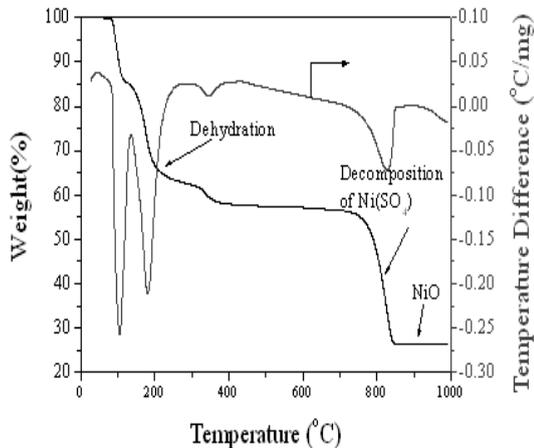


Fig. 7 TGA/DTA of Ni(SO₄)·7H₂O.

Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 코발트의 황산염 수화물, 니켈 황산염수화물 및 철 황산염 수화물에 대한 TGA/DTA 그래프를 나타내었다.

황산염 수화물에 약하거나 강하게 결합된 물은 400°C까지의 온도상승으로 완벽하게 제거되었다. 황산염의 분해는 각각 니켈의 경우 780°C, 코발트의 경우 805°C, 철의 경우 400°C에서 시작되었다.

1000°C에서는 NiO, CoO, Fe₂O₃의 금속 산화물이 확인되었다. 각각 금속의 황산염은 한 단계의 분해 반응을 거쳐 금속 산화물로 되었다. 니켈 황산염 수화물의 물은 400°C이하에서 제거되었다. 니켈 황산염은 780°C이상에서 분해되기 시작하였다. 이것은 SO₃ 분해를 위한 반응온도가 780°C 이상이 되어야 한다는 것을 뜻한다.

코발트 황산염의 분해 패턴은 황산염 분해 온도가 니켈 황산염의 분해 온도보다 25°C 더 높다는 것을 제외하면 거의 비슷하다. Fig. 4에서 보인 것처럼, 니켈촉매의 삼산화황 분해율은 니켈 황산염의 분해 온도인 800°C에서 급격히 상승하였다. 이결과는 형성된 금속 황산염의 분해가 율속이 될 수 있다는 것을 의미한다. 철 황산염은 400°C에서 천천히 분해가 시작되어, 605°C에서 급격히 진행된다. 이것은 Fig. 4에서 확인 된 것처럼, Fe 성분이 삼산화황 분해를 위해 활성화되었다는 것을 의미한다.

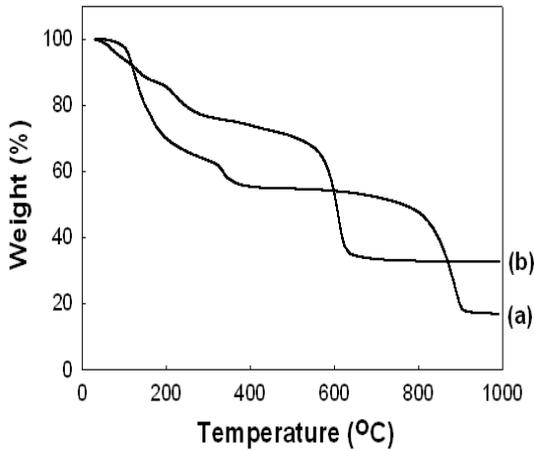


Fig. 9 TGA curves for commercial (a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{H}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ti}$.

삼산화황의 분해가 진행되는 동안 담체로 사용된 알루미늄과 타이타니아의 영향을 알아보기 위해 TGA 실험을 하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

590°C와 780°C에서 타이타니아와 알루미늄의 황산염이 분해되기 시작하였다. 이 실험은 타이타니아가 낮은 온도에서 알루미늄보다 활성이 더 뛰어날 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 5에서 나타낸 것처럼, 실제적으로 800°C이하에서 공침법으로 만들어진 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe/TiO_2 촉매 중에서 Fe/TiO_2 의 활성이 더 높게 나타났다. 타이타니아 황산염의 낮은 분해 온도는 이것이 800°C이하의 온도에서 타이타니아와 이산화황으로 분해 될 수 있고, 타이타니아가 알루미늄보다 삼산화황을 분해하는데 도움을 준다는 것을 뜻한다. Fig. 5는 800°C이상의 온도에서 공침법으로 만들어진 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 삼산화황 전환율이 Fe/TiO_2 보다 더 높은 것을 보여 준다. 알루미늄 황산염의 높은 분해 온도는 이것이 800°C이상의 온도에서는 알루미늄과 이산화황으로 분해 될 수 있고, 알루미늄이 타이타니아보다 삼산화황을 분해하는데 도움을 주기 때문인 것으로 해석된다.

4. 결 론

삼산화황의 분해반응을 위한 Fe, Co, Ni을 알루미늄 및 타이타니아에 분산시킨 2성분계 촉매를 제조하여 삼산화황분해반응을 수행한 결과 촉매의 활성은 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ 의 순으로 나타났다. 금속황산화물에 대한 TGA/DTA 실험결과 촉매의 활성과 금속황화물의 저온분해특성과 일치하였고 이러한 결과로부터 삼산화황의 반응메카니즘으로 삼산화황이 금속과 금속황화물을 형성하고 형성된 금속황화물이 분해되면서 이산화황과 산소가 생성되는 반응기구를 제시할 수 있었다.

Aknowlegement

The authors wish to acknowledge the financial support from MOST of Korea and KAERI. This work has been carried out under the Nuclear Hydrogen Development and Demonstration Project (NHDD).

참고문헌

- 1) C. E. Bamberger, "Hydrogen production from water by thermochemical cycles; 1977 update", *Cryogenics*, Vol. 18, No. 3, 1978, pp. 170-183.
- 2) W.L. Conger, "Open-loop thermochemical cycles for the production of hydrogen", *Int J. Hydrogen Energy*, Vol. 4, 1979, pp. 517-522.
- 3) G.E. Beghi, "A decade of research on thermochemical hydrogen at the joint research center, Ispra", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 11, No. 12, 1986, pp. 761-762.
- 4) S.A. Yalcin, "A review of nuclear hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 14, No. 8, 1989, pp. 551-561.
- 5) J.E. Funk, "Thermochemical hydrogen production: past and present", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 185-190.
- 6) B.L. Bischoff, L.D. Trowbridge, L.K. Mansur,

- and C.W. Forsberg, "Production of Hydrogen Using Nuclear Energy and Inorganic Membranes", Proc. of ICAPP: Pittsburg, USA, 2004, pp. 2137-2141.
- 7) A. A. Novikov and A. A. anteleimono va, "New alternatives of sulfuric acid thermal decomposition", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 15, No. 5, 1990, pp. 325-330.
- 8) J. H. Norman, G. E. Bensenbruch, and D. R. O'keefe, "Thermo-chemical Water-Splitting for Hydrogen Production, Final Report January 1975-December 1980", Gas Research Institute Report GRI-80/0105, General Atomic Company, March 1981.
- 9) M. Dokiya, T. Kameyama and K. Fukuda, "Thermochemical hydrogen preparation-Part V. A feasibility study of the sulfur iodine cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 4, No. 4, 1979, pp. 517-522.
- 10) L.E. Brecher, S. Spewock and C.J. warde, "The Westinghouse sulfur cycle for the thermochemical decomposition of water", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 2, No. 1, 1977, pp. 7-12.
- 11) D. O'Keefe, C. Allen, G. Bensenbruch, L. Brown, J. Norman, R. Sharp, and K. McCorkle, "Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur-iodine thermochemical water- splitting cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 4, 1982, pp. 381-387.
- 12) H. Tagawa and T. Endo, "Catalytic decomposition of sulfuric acid using metal oxides as the oxygen generating reaction in thermochemical water splitting process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 14, No. 1, 1989, 11-15.
- 13) M. Dokiya, T. Kameyama, K. Fukuda, Y. Kotera, "The Study of Thermochemical Hydrogen Preparation. III. An Oxygen-evolving Step through the Thermal Splitting of Sulfuric Acid", Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 50, 1977, pp. 2657-2662.
- 14) 전동근, 이관영, 공경택, 유계상, 김홍근, 정광덕, 이병권, 김창수, "CuFeAlOx 촉매상에서의 황산분해반응", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 제 19권 1호, 2008, pp. 71-76.