

열회수에 따른 고온 태양열 열화학 사이클의 수소 생산에 관한 연구

조지현 · 서태범[†]

인하대학교 기계공학과

A Study on Hydrogen Production with High Temperature Solar Heat Thermochemical Cycle by Heat Recovery

Cho Ji-Hyun · Seo Tae-Beom[†]

Department of Mechanical Engineering, Inha University

[†]Corresponding author: seotb@inha.ac.kr

Abstract

Two-step water splitting thermochemical cycle with $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ foam device was investigated by using a solar simulator composed of 2.5 kW Xe-Arc lamp and mirror reflector. The hydrogen production of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ foam device depending on heat recovery of Thermal-Reduction step and Water-Decomposition step was analyzed, and the hydrogen production of $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ foam devices was compared. Resultantly, the quantity of hydrogen generation increased by 52.02% when the carrier gas of Thermal-Reduction step is preheated to 200°C and, when the N_2 /steam is preheated to 200°C in the Water-Decomposition step, the quantity of hydrogen generation increased by 35.85%. Therefore, it is important to retrieve the heat from the highly heated gases discharged from each of the reaction spaces in order to increase the reaction temperature of each of the stages and thereby increasing the quantity of hydrogen generated through this.

Keywords: 접시형 태양열 집열 시스템(Dish type solar thermal system), 2단계 물분해(Two-step water splitting), 수소생산(Hydrogen production), 인공 태양 모사장치(Solar simulator), 열회수(Heat recovery)

1. 서론

태양에너지는 산·재생에너지원 중에서 가장 풍부한 에너지원이며 이론적으로 지구 면적의 0.1%에 20%의 효율을 갖는 집광시스템을 이용하여 태양에너지를 유용한 에너지로 전환한다면, 전 세계적인 에너지 수요에 충분히 대응할 수 있다고 알려져 있다¹⁾. 이러한 관점에서 태양열을 이용한 대규모 수소 생산기술은 매력적인 방법이라고 할 수 있다. 현재까지 대표적인 태양에너지를 이용한 수소 생산기술은 전기화학적 방법, 광화학적 방법, 열화학적 방법이 있다.

 OPEN ACCESS



Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.37, No.2, pp.13-22, April 2017
<https://doi.org/10.7836/kses.2017.37.2.013>

pISSN : 1598-6411

eISSN : 2508-3562

Received: 11 January 2017

Revised: 24 April 2017

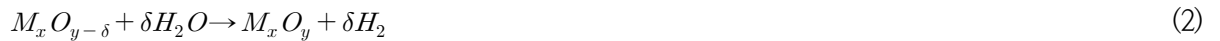
Accepted: 24 April 2017

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 중에서 태양에너지를 이용한 열화학적 수소 생산기술은 반응에 사용되는 열을 태양열부터 공급할 수 있기 때문에 재생 가능한 공정이며, 높은 전환 효율을 가질 수 있고, 태양열 에너지를 화학에너지로 변환하여 수송 및 저장이 가능하여 지속적인 수소생산이 가능한 매우 유망한 기술로 평가되고 있다²⁾.

태양열 열화학 물분해 사이클은 H_2/O_2 의 분리가 가능하고, 태양열 시스템을 이용하여 획득할 수 있는 적당한 고온에서 수소 생산이 가능한 기술이다. 열화학 물분해 사이클에 관한 선행연구는 대부분 원자력발전의 폐열원을 사용하는 것이 특징이다. 하지만 이러한 반응 온도에서는 2단계 이상의 다단계 반응이 필요하며 각 단계를 거칠 때마다 열손실 및 각 단계별 생성물의 분리 등으로 인해 비효율적인 측면이 강하다. 최근에는 대규모 태양열 집광시스템이 개발되어 이를 통해 금속산화물을 이용한 태양열 열화학 2단계 물분해 사이클이 가능하게 되었다. 이 사이클은 Fe_3O_4/FeO 산화-환원 쌍을 사용하는 Nakamura에 의해 최초로 제안되었다³⁾. 금속산화물을 산화·환원쌍으로 하는 열화학 2단계 물분해 사이클은 일반적으로 다음과 같다.



첫 번째, 흡열 단계는 열적환원 단계(Thermal-Reduction step, 이하 T-R 단계)로써 금속산화물이 태양열을 열원으로 하여 열적환원 과정을 거칠 때 산화물로부터 산소가 배출된다. 식(2)는 물분해 단계(Water-Decomposition step, 이하 W-D 단계)로써 상대적으로 낮은 온도에서 환원된 금속산화물이 수증기와 반응하여 금속산화물은 다시 산화되고 그 과정에서 수소가 발생 된다. 이러한 과정을 거쳐 산화된 금속산화물은 다시 T-R 단계를 수행하게 된다.

태양열 2단계 물분해 열화학 사이클에서 고반응성을 나타내는 $NiFe_2O_4$ 에 대한 연구와 더불어 $NiFe_2O_4$ 에 비해 녹는점이 높고 소결저항성이 우수하여 중간층의 사용없이 반응지속성이 뛰어난 CeO_2 에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다. 또한, 최근에는 1 사이클 동안의 수소생산량을 증가시키기 위해 T-R 단계와 W-D 단계에서 발생하는 고온의 열을 회수하여 각 단계에 반응열로 활용하는 해석적 연구가 진행되고 있다.

Kodama 등은 “ZrO₂-supported ferrite processes”라고 불리우는 단사정계 ZrO₂를 중간층으로 하는 페라이트 분말을 이용하여 처음으로 2단계 열화학적 물분해 사이클을 반복적으로 수행하였다⁴⁾. Gokon 등은 인공 태양 모사 장치를 이용하여 $NiFe_2O_4$ 가 코팅된 세라믹 다공성 폼에 빛을 직접 조사하여 물분해 성능을 알아보았다⁵⁾. CeO_2 에 대한 연구로는 LEE 등이 세라믹 다공성 폼에 코팅된 CeO_2 에 대해 온도에 따른 각 단계별 H_2/O_2 생산량과 반응지속성 등을 알아보기 위해 1300~1500°C의 온도조건에서 T-R 단계를, 500~1000°C의 온도 조건에서 W-D 단계를 진행하였다⁶⁾. 또한 J. Lapp 등은 상대적으로 낮은 물분해 온도를 갖는 CeO_2/Ce_2O_3 를 이용하여 반응기의 열회수 정도에 따른 반응기 효율을 분석하였는데 각 단계별 반응이 이루어진 뒤 배출되는 고온의 생성가스와 주입가스를 열 교환하는 방식으로 열교환 정도에 따른 반응기의 열효율을 해석적으로 비교하였다⁷⁾.

본 연구에서는 열회수가 수소생산량에 미치는 영향을 분석하기 위해 인공 태양 모사 장치를 이용하여 CeO_2 에 대한 2단계 물분해 열화학 사이클 실험을 수행하였다. CeO_2 는 ZrO_2 다공성 폼에 코팅하여 태양열 흡수율을 높였으며 열회수 정도에 따른 수소생산량 분석은 T-R 단계와 W-D 단계의 운반기체로 이용되는 N_2 와 $\text{N}_2/\text{수증기}$ 의 온도를 증가시켜 확인하였다. 또한, CeO_2 의 반응특성은 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 의 수소생산량과 비교하였다.

2. 실험장치

2.1 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 다공성 폼

CeO_2 는 열적안정성이 우수한 ZrO_2 세라믹 다공성 폼 (Drache GmbH, Germany)에 코팅하였으며 ZrO_2 세라믹 다공성 폼은 직경 50 mm, 두께 15 mm, 10 ppi로써 19.6 cm^2 의 면적을 갖는다. CeO_2 코팅은 먼저 ZrO_2 세라믹 다공성 폼을 D.I water에 적신 후, 그 표면에 mesh를 이용하여 20 wt%의 CeO_2 를 균일하게 분산시켰다. 그 후 분산된 CeO_2 에 micropipette을 이용하여 D.I water를 분사하고 heating gun으로 완전 건조시켰다. ZrO_2 세라믹 다공성 폼에 원하는 무게를 코팅하기 위해서 위와 같은 방법을 반복하였다. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ 다공성 폼은 20 wt%의 질량 비율로 제조하였으며 제조 과정은 선행연구와 같다⁸⁾. Fig. 1은 각각의 금속산화물이 코팅된 다공성 폼을 나타낸 것이다.

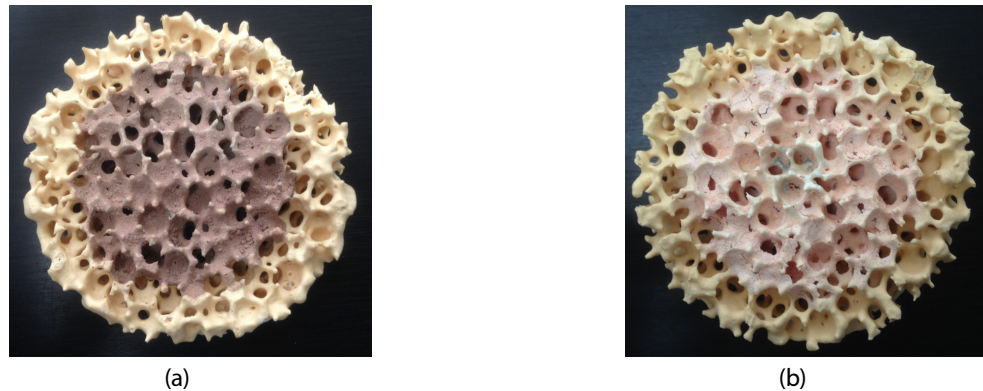


Fig. 1 Metallic oxide (a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ foam device (b) $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ foam device

2.2 인공 태양 모사 장치

Fig. 2는 인공태양모사장치를 나타낸 것이다. 인공 태양 모사 장치는 열화학 사이클의 T-R 단계 및 W-D 단계에서 필요한 고온을 얻기 위한 열원으로 사용되었으며 2.5 kW Xe-Arc lamp와 반사판으로 구성되었고 실제 solar furnace와 동일하게 지면과 수평으로 설치되었다. 인공 태양 모사 장치의 운용은 금속산화물이 코팅된 다공성 폼의 중심부에 초점을 맞춘 뒤 다공성 폼의 직경만큼 focal spot을 넓혀주어 온도를 측정하면서 T-R, W-D 단계의 온도를 만족할 때까지 전력량을 조절해 가면서 안정화를 시켰다. 전력량은 다공성 폼에 열충격을 방지하기 위하여 0.1 kW단위로 10분씩 예열하면서 증가시켰다.

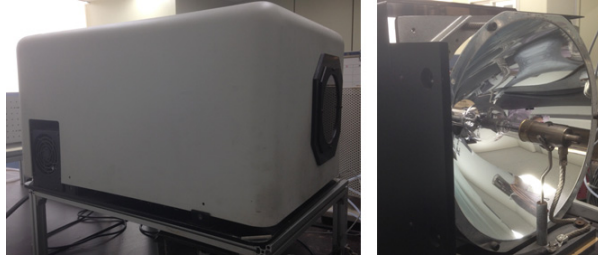


Fig. 2 Solar simulator

2.3 화학반응기

Fig. 3의 반응기는 원통형의 inconel로 제작하였고 금속산화물이 코팅된 다공성 폼을 장착할 수 있도록 2개의 분리형으로 제작하였다. 반응기의 전면부는 quartz window(10 mm, 5 t)를 커버로 사용하여 조사되는 빛을 통과시킴과 동시에 반응 및 생성 가스가 반응기 외부로 유입/유출 되는 것을 방지하고자 하였다. 또한 고온으로 인한 금속의 열팽창이 quartz window를 파손할 우려가 있기 때문에 quartz window가 삽입된 반응기 전면부는 항온조를 이용하여 10°C의 냉각된 물을 전체 반응기간 동안 순환시켰다.

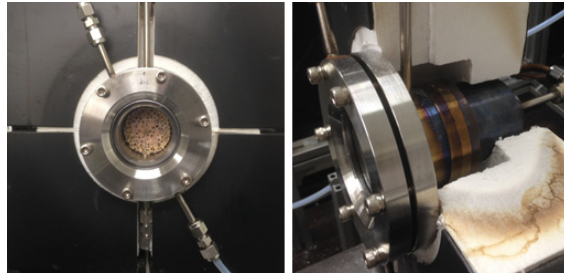


Fig. 3 Chemical reactor

반응기의 내부 유로는 SUS 튜브를 사용하였으며 다공성 폼의 온도가 T-R, W-D 단계의 온도가 충족되는 것을 확인하기 위하여 다공성 폼 전면부의 중심에 R-type 열전대를 삽입하여 온도를 측정하였다.

3. 실험방법

Fig. 4는 2단계 열화학 사이클의 실험장치 계략도와 전체적인 실험 과정을 나타낸 것으로서 N₂ gas purging, T-R 단계, W-D 단계의 총 3단계로 구성되어 있다.

N₂ gas purging 단계에서는 실험 시작 시 T-R 단계 유로를 통해 순도 99.999%의 N₂를 30 분간 공급하였다. 이 때 사용되는 N₂ gas는 반응물 및 생성물의 운반 기체로 사용되는 동시에 Purging 단계에서 유로 내부의 이물질 제거 및 유로 파손 여부를 판단하는 역할을 수행한다.

T-R 단계는 금속산화물의 환원 반응이 진행되는 단계로서 운반기체 등에 영향을 받지 않고 충분히 환원되는데 1400°C 이상의 온도를 필요로 한다. 인공 태양 모사 장치를 조절하여 다공성 폼의 중심부 온도를 1400°C로 유지하였고 T-R 단계에서 다공성 폼 중심부 온도가 1400°C로 설정된 시점부터 30 분 동안 T-R 단계를 진행하였다. 또한 MFC를 사용하여 N₂가스가 0.3 LPM의 유량으로 생성 가스를 운반하도록 설정하였다.

W-D 단계는 환원 반응을 통해 산소가 분리된 금속산화물에 수증기를 공급하여 수소를 생산하는 과정이다. 금속산화물의 산화 반응이 진행되는 단계로서 1000°C 이상의 온도를 필요로 하며, 수소의 발생이 중단될 때까지 진행하였다. 보통 한 사이클이 진행되는 동안 약 30분의 시간이 소요되었다. 수증기 공급이 필요한 과정이므로 T-R 단계에서 W-D 단계로 전환되는 시점부터 수증기 공급 장치가 가동된다. 또한 화학 반응을 거치고 나온 생성 가스를 냉각장치를 거치도록 하여 수분을 분리하고, 0.5 ml 용량의 실린지를 사용하여 3분마다 포집하였다. 포집된 가스는 가스 크로마토그래피(Agilent 7890A)를 이용하여 성분을 분석하였다.

열회수가 수소 생산량에 미치는 영향 분석은 T-R 단계와 W-D 단계에서 운반기체로 이용되는 N₂와 수증기의 온도를 증가시켜 확인하였다. N₂ 및 수증기의 온도는 반응기로 유입되기 전 2.5 kW 히터를 통해 예열(100~200°C)하였으며 각각의 온도는 반응기 투입 전에 K-type 열전대를 통해 확인하였다. 전체적인 실험 조건은 Table 1과 같다.

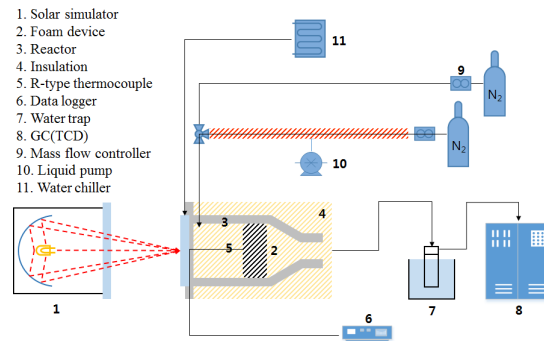


Fig. 4 Schematic diagram of experimental equipment

Table 1 Experimental condition

	Redox material	Testing temperature		
		T-R step	W-D step	Heat Recovery
①	NiFe ₂ O ₄	1,400°C	1,000°C	-
	CeO ₂	1,400°C	1,000°C	-
②	CeO ₂	1,400°C	1,000°C	T-R step N ₂ (100, 200°C)
③	CeO ₂	1,400°C	1,000°C	W-D step N ₂ /steam(150, 200°C)

4. 결과 및 고찰

인공 태양 모사 장치를 이용한 CeO₂의 열회수 정도에 따른 수소 생산량을 분석하기에 앞서 T-R 단계 1400°C,

W-D 단계 1000°C 조건에서 NiFe₂O₄/ZrO₂와 CeO₂의 실험을 진행하였다. 실험은 총 5 사이클 동안 진행되었다.

Fig. 5는 각 금속산화물에 대해 5 사이클 중 첫 번째 사이클의 수소 생산량을 나타낸 것이다. NiFe₂O₄/ZrO₂와 CeO₂의 첫 번째 사이클의 수소 생산량은 2.21 ml과 1.86 ml로 나타났으며, 평균 수소 생산량은 2.31 ml, 2.05 ml로 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량이 CeO₂에 비해 우수한 것을 알 수 있다. 하지만 CeO₂의 경우 수소의 검출이 30분에 종료되는 것에 반해 NiFe₂O₄/ZrO₂는 60분의 시간이 요구되는 것을 알 수 있다. 이는 태양열을 이용하여 수소를 생산할 경우 반응시간 측면에서 유리한 CeO₂가 하루 동안 더 많은 사이클을 수행할 수 있어 전체적인 수소 생산량은 증가할 것으로 예측할 수 있다.

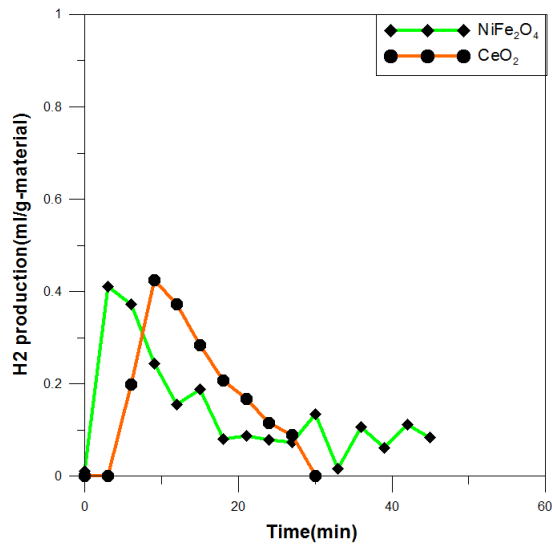


Fig. 5 Hydrogen production of NiFe₂O₄/ZrO₂ and CeO₂ (1st cycle)

Table 2와 Fig. 6은 1~5사이클 동안 CeO₂와 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량과 평균 수소 생산량을 비교한 것이다. 수소 생산량은 5 사이클 동안 비교적 일정하게 나타났으며, 전체적으로 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량이 CeO₂에 비해 12.68% 더 많은 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건에서 상온상태로 운반기체인 N₂를 주입하였을 때와 100°C, 200°C로 예열하였을 때의 첫 번째 사이클을 나타낸 것이다. 전체적인 수소 검출 및 종료 시점은 유사하였으나 수소 검출 시작 후 9분에서 나타나는 최대 수소생산 시점 및 이후의 수소 생산량에서 예열 온도가 높을수록 수소 생산량이 증가하는 것을 알 수 있다.

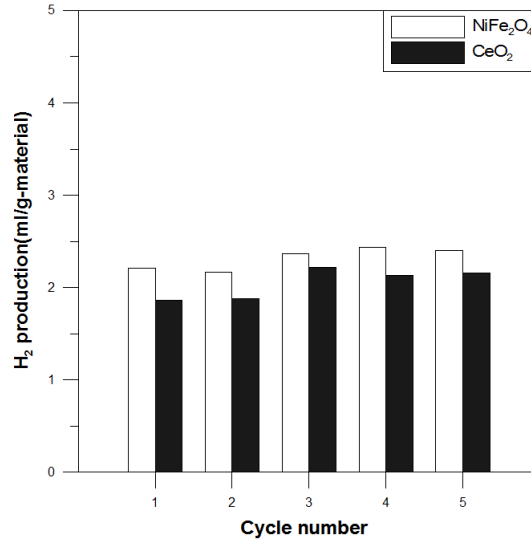


Fig. 6 Comparison of hydrogen production NiFe₂O₄/ZrO₂ and CeO₂ (1~5 cycle)

Table 2 Comparison of hydrogen production NiFe₂O₄/ZrO₂ and CeO₂ (1~5 cycle)

H ₂ production (ml/g-material)	Material	
	NiFe ₂ O ₄ / m-ZrO ₂ /ZrO ₂ foam	CeO ₂ /ZrO ₂ foam
1st	2.21	1.86
2nd	2.17	1.88
3rd	2.37	2.22
4th	2.44	2.13
5th	2.40	2.16
Total	11.59	10.25
Ave.	2.31	2.05

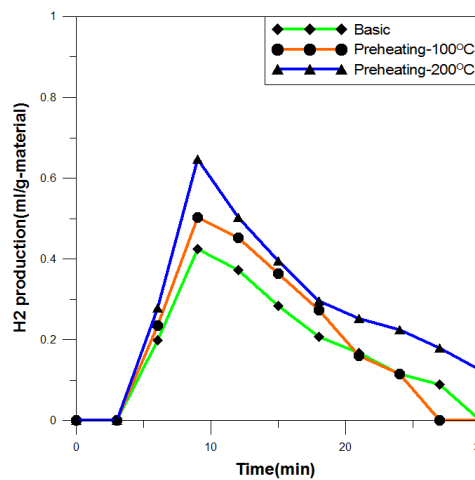


Fig. 7 Hydrogen production at T-R step carrier gas temperature of 100~200°C (1st cycle)

Table 3은 T-R단계의 운반기체 온도에 따른 수소생산량을 나타낸 것으로써 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건을 기준으로 운반기체를 100°C 예열한 경우, 평균 수소 생산량은 2.17 ml로 9.59% 증가하였으며 운반기체를 200°C 예열한 경우 수소 생산량은 3.01 ml로 52.02% 증가하여 운반기체를 200°C로 예열한 경우 T-R 단계 반응 온도 1,500°C에서 나타난 수소 생산량과 유사한 값을 나타내었다.

따라서 T-R 단계를 진행 할 때 반응기 표면 및 반응기 내부를 통해 열회수를 할 경우 T-R 단계의 반응 온도를 증가시키는 효과를 얻을 수 있고, 이를 통해 수소 생산량을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 8은 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건에서 운반기체인 N₂와 수증기를 105°C로 주입하였을 때와 150°C, 200°C로 예열하였을 때의 첫 번째 사이클을 나타낸 것이다. T-R 단계의 반응 온도가 동일하였기 때문에 수소 검출 및 종료 시점은 6분과 27분으로 동일하였으며 전체적인 수소생산 그래프는 최대 수소생산 시점을 제외하고는 거의 유사하였다. 운반기체와 수증기의 온도에 따른 수소생산량을 Table 4에 나타내었다.

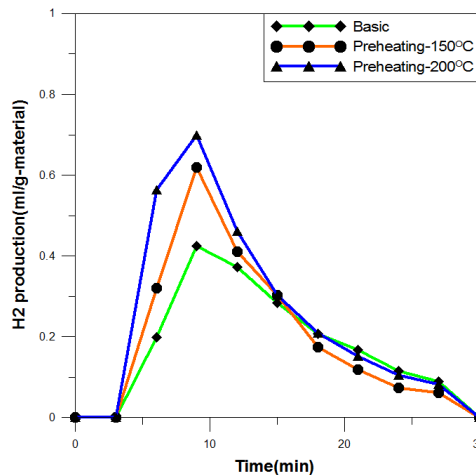


Fig. 8 Hydrogen production at W-D step N₂/steam temperature of 105~200°C (1st cycle)

Table 3 Evolved amount of hydrogen at T-R step temperature carrier gas temperature of 100~200°C

H ₂ production (ml/g-material)	T-R step N ₂ preheating temperature		
	Base line	100°C	200°C
1st	1.86	2.10	2.90
2 nd	1.88	2.17	3.06
3rd	2.22	2.25	3.06
Total	5.96	6.52	9.02
Average	1.98	2.17	3.01

T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C이고 N₂와 수증기를 105°C로 주입한 조건을 기준으로 N₂/수증기를 150°C 예열한 경우 수소 생산량은 2.16 ml로 9.09% 증가하였으며 운반기체를 200°C 예열한 경

우 수소 생산량은 2.69 ml로 35.85% 증가하였다. 이는 수증기와 운반기체의 예열이 200°C에서 550°C까지 이루어지면 Zn의 열적환원율이 24%에서 81%까지 증가하는 Vishnevetsky 등의 실험결과와 유사한 경향을 보인다⁹⁾.

W-D 단계에서 열회수를 가정하여 N₂/수증기를 예열한 경우 T-R 단계의 운반기체를 예열했을 때보다 수소 생산량의 증가율이 크지는 않았다. 그러나 W-D 단계가 반응 온도에 덜 민감한 사실을 고려하였을 때 N₂/수증기 열회수는 N₂/수증기의 유동을 활발하게 하여 금속산화물이 코팅된 다공성 담체에 고르게 접촉하는 효과를 가져 온 것으로 예상된다.

Table 4 Evolved amount of hydrogen at W-D step temperature N₂/steam temperature of 150~200°C

H ₂ production (ml/g-material)	W-D step N ₂ /steam preheating temperature		
	Base line	150°C	200°C
1st	1.86	2.08	2.57
2nd	1.88	2.27	2.64
3rd	2.22	2.13	2.86
Total	5.96	6.48	8.07
Average	1.98	2.16	2.69

5. 결론

본 연구에서는 인공 태양 모사 장치를 이용하여 CeO₂에 대한 2단계 물분해 열화학 사이클 실험을 수행하였다. 각 단계에서 발생하는 고상 및 기상 열회수 정도에 따른 수소생산량을 분석하였으며 열회수가 없는 기존의 수소생산량과 비교하였다. 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) CeO₂와 NiFe₂O₄/ZrO₂의 수소 생산량 비교 실험은 총 5 사이클 동안 진행되었으며, 수소 생산량은 사이클이 진행되는 동안 비교적 일정하게 나타났고 사이클당 평균 수소생산량은 NiFe₂O₄/ZrO₂의 경우 2.31 ml로 2.05 ml의 CeO₂ 수소 생산량에 비해 우수한 것을 알 수 있었다.
- (2) CeO₂의 경우 W-D 단계 시간이 30분인 것에 반해 NiFe₂O₄/ZrO₂는 60분에 도달해야 수소의 검출이 완료되는 것을 알 수 있었으며, 이는 반응시간 측면에서 유리한 CeO₂가 하루 동안 더 많은 사이클을 수행할 수 있어 전체적인 수소 생산량은 증가할 것으로 예측할 수 있다.
- (3) T-R 단계에서의 열회수에 따른 수소생산량을 분석하기 위해 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C인 조건을 기준으로 운반기체를 100°C 예열한 경우, 평균 수소 생산량은 2.17 ml로 9.59% 증가하였으며 운반기체를 200°C 예열한 경우 수소 생산량은 3.01 ml로 52.02% 증가하였다.
- (4) W-D 단계에서의 열회수에 따른 수소생산량을 분석하기 위해 T-R 단계와 W-D 단계의 반응 온도가 각각 1,400°C, 1,000°C이고 N₂와수증기를 105°C로 주입한 조건을 기준으로 N₂/수증기를 150°C 예열한 경우, 수소 생산량은 2.16 ml로 9.09% 증가하였으며 운반기체를 200°C 예열한 경우 수소 생산량은 2.69 ml로 35.85%

증가하였다.

- (5) 열회수가 없는 기존의 수소생산량과 열회수 정도에 따른 수소생산량을 비교한 결과 수소생산량이 크게 증가한 것을 알 수 있으며 특히 T-R 단계에서 반응기 표면 및 반응기 내부를 통해 열회수를 할 경우 T-R 단계의 반응온도를 증가시킬 수 있고 이를 통해 수소생산량을 크게 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구 결과를 기반으로 향후 열회수 기술의 개발과 더불어 실제 접시형 태양열 시스템을 이용한 실증실험을 하고자 한다. 또한, 단일 반응기에 비해 연속적인 수소생산이 가능한 Dual-zone reactor에 접목시켜 일정시간 동안의 사이클 수 증가와 함께 수소생산량을 증가시키고자한다.

후기

이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.2013R1-A2A2A01014903).

REFERENCE

1. Steinfeld, A. and Palumbo, R., Solar Thermochemical Process Technology, Encyclopedia of Physical Science & Technology, Vol. 15, pp. 237-256, 2001.
2. Xiao, L, Wu, S. Y., and Li, Y. R., Advances in Solar Hydrogen Production Via Two-step Water-splitting Thermochemical Cycles Based on Metal Redox Reactions, Renewable Energy, Vol. 41, pp. 1-12, 2012.
3. Nakamura, T., Hydrogen Production from Water utilizing Solar Heat at High Temperatures, Solar Energy, Vol. 19, pp. 467-475, 1977.
4. Kodama, T., Nakamuro, Y., and Mizuno, T., A Two-step Thermochemical Water Splitting by Iron-oxide on Stabilized Zirconia, Journal of Solar Energy Engineering(ASME), Vol. 128, pp. 3-7, 2004.
5. Gokon, N., Murayama, H., Nagasaki, A., and Kodama, T., Thermochemical Two-step Water Splitting Cycles by Monoclinic ZrO_2 -supported $NiFe_2O_4$ and Fe_3O_4 Powders and Ceramic Foam Devices, Solar Energy, Vol. 83, pp. 527-537, 2009.
6. Lee, J. G. and Seo, T. B., Hydrogen Production with High Temperature Solar Heat Thermochemical Cycle using CeO_2/ZrO_2 Foam Device, Journal of the Korean Solar Energy Society, Vol. 34, pp. 11-18, 2014.
7. Lapp, J, Davidson, J. H., and Lipinski, W., Efficiency of Two-step Solar Thermochemical Non-stoichiometric Redox Cycles with Heat Recovery, Energy, Vol. 37, pp. 591-600, 2012.
8. Shin, Y. W., Kim, T. J., Jung, Y. G., Lee, J. G., and Seo, T. B., Hydrogen Production Via Thermochemical Cycle Using High Temperature Solar Heat, The Korean Solar Energy Society, Vol. 4, pp. 208-213, 2010.
9. Vishnevetsky, I. and Epstein, M, Production of Hydrogen from Solar Zinc in Steam Atmosphere, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 2791-2802, 2007.