

열화학 사이클 H₂ 제조를 위한 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 열적 거동

신현창*, 최승철*, 김철성**, 김종원***, 주오심****, 정광덕****

*아주대학교 재료공학과, **국민대학교 물리학과, ***한국에너지기술연구원
수소에너지 연구센터, ****한국과학기술연구원 나노환경센터

Thermal Behavior of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ for Hydrogen Generation by Thermochemical Cycle

H. C. Shin*, S. C. Choi*, C. S. Kim**, J. W. Kim***, O. S. Joo**** and K. D. Jung****

*Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, San 5, Wonchundong, Paldalgu, Suwon, Kyunggido, 442-749

**Department of Physics, Kookmin University, 861-1, Kookmin University, Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul, 136-702

***Hydrogen Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jangdong, Yuseonggu, Taejeon, 305-343

****Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-791

ABSTRACT

The thermal behavior of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ prepared by a co-precipitation was investigated for H₂ generation by the thermochemical cycle. The reduction reaction of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ started from 480°C, and the weight loss was 1.6 wt% up to 1100°C. At this reaction, (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ was reduced by release of oxygen bonded with the Fe³⁺ ion in the B site of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄. In the H₂O decomposition reaction, H₂ was generated by oxidation of reduced (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄. The crystal structure of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ for reduction reaction maintained spinel structure and the lattice constant of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ (8.41 Å) was enlarged to 8.45 Å. But the lattice constant of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ after H₂O decomposition reaction did not change to 8.45 Å. Then, (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ is excellent material in the thermochemical cyclic reaction due to release oxygen at low temperature for the reduction reaction and produce H₂ maintaining crystal structure for redox reaction.

주요기술용어 : Thermochemical cycle(열화학 사이클), Ferrite(페라이트), Mössbauer(뫼스바우어), Thermal behavior(열적 거동), Hydrogen production(수소생산), Redox(환원산화)

1. 서 론

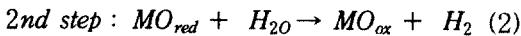
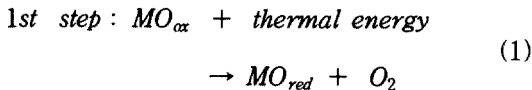
산업화의 발전은 화석연료의 사용을 증가시켜

지구온난화의 주요원인인 CO₂ 가스를 대량으로 방출하는 문제를 발생시켰다. 그러므로, 공해 없

이 산업화를 지속시킬 수 있는 새로운 청정에너지원의 개발이 요구되어 H₂가 주목을 받고 있다.

H₂를 제조하기 위한 가장 이상적인 방법은 H₂O를 분해시키는 것이다. H₂O를 분해하여 H₂를 제조하기 위한 방법으로는 생물학적 방법, 광학적 방법, 전기분해, 직접열분해 및 열화학적인 방법 등이 있다. 이 중에서 직접열분해와 열화학 방법은 핵반응로나 제철소 용광로 등에서 나오는 폐열이나 태양열을 이용할 수 있는 기술이다. H₂O에 직접 열을 가하여 H₂O를 분해시키는 방법은 개념적으로 가장 간단한 방법이지만, 2000°C 이상의 고온을 필요로 하기 때문에 실용화가 어렵다^{1,2)}. 그러므로 비교적 낮은 온도에서 H₂O 분해를 통한 H₂ 제조를 위하여 다단계 열화학 사이클 연구가 진행되어지고 있다³⁾.

다단계 열화학 사이클 방법 중 가장 실용화에 적합한 방법이 금속산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클이다. 이 방법은 식(1), (2)와 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키는 열적활성화 단계와 환원된 금속산화물을 산화시키는 H₂O 분해 단계로 반응이 진행된다.



여기서, MO_{ox}와 MO_{red}는 각각 산화된 금속산화물 상태와 환원된 금속산화물 상태이다. 이 반응시스템을 이용하기 위하여 CoO/Co₃O₄, MnO/Mn₃O₄, FeO/Fe₃O₄ 등이 연구되었다. 특히, 자성재료로 많이 사용되는 페라이트(Fe 산화물)는 산화-환원 반응이 쉽게 일어난다는 장점을 가지고 있어 H₂O나 CO₂와 같은 안정한 물질의 분해 온도를 낮추려는 연구가 진행되었다^{4~7)}.

페라이트의 열화학 사이클을 이용한 방법은 직접 열을 가하여 H₂O를 분해하는 방법보다 분해 온도는 매우 낮지만, 열에너지로 페라이트를 환원시키는 온도는 1000°C 이상으로 여전히 높

은 온도를 요구한다⁸⁾.

그러므로, Fe 원자의 일부를 Ni, Mn, Zn, Cu 등의 전이원소로 치환하여 열적 환원반응의 온도를 더욱 낮추려는 연구가 활발히 진행되고 있다^{9~11)}.

본 연구에서는 환원반응 온도를 낮추기 위하여 Fe²⁺를 Co와 Mn으로 치환시킨 3원계 스피넬 구조의 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄를 공침법으로 제조한 후 H₂O분해 반응을 진행하였다. 특히, (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 산화-환원 반응 중 페라이트의 격자 내에서 산소의 거동을 Mössbauer spectrum을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 페라이트 제조

스피넬 구조의 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄는 공침법을 이용하여 제조하였다. 일반적으로 공침법에 의해 제조된 분말은 고상반응법에 비해 합성된 분말의 조성이 균일하며, 순도가 높고, 불균일한 결정립 성장이 일어나지 않아 소결 특성이 우수하며, 화학조성의 조절이 용이하다. 그 뿐만 아니라, 제조된 분말의 입자가 미세하여 화학공정에서 반응성을 높일 수도 있다^{12~13)}.

분말 합성에 사용된 원료 물질로는 Co(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O (Kanto Co.)를 사용하였다. 먼저, 원료 물질을 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ 조성에 맞게 수용액을 제조한 후 혼합하였다. 80 °C의 온도에서 5 M KOH 수용액을 공침제로 이용하여 pH 10을 맞춘 후, pH를 일정하게 유지하면서 5시간 동안 반응시켰다.

제조된 공침물은 증류수로 세척과 여과를 반복한 후, 120°C에서 12시간 건조하였다. 건조된 분말을 900°C에서 3시간 열처리(calcination)하여 XRD (McScience M18SHF-SRA, Japan)로 결정구조를 관찰한 후, 페라이트 분말이 스피넬 단일상을 갖도록 1100°C에서 16시간 열처리 공정을 행하였다.

2.2 페라이트의 열적 환원 특성 연구

공침법으로 제조된 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 열적 환원 거동 특성을 TGA와 XRD 및 Mössbauer spectrum을 이용하여 관찰하였다. 열적 환원시 나타나는 무게변화를 측정하기 위한 TGA 분석은 Ar 가스 분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 실온에서 1100°C까지의 온도범위에서 무게변화를 측정하였다.

페라이트가 열적으로 환원반응이 진행될 때 Fe 원자의 site 변화는 Mössbauer spectrum을 이용하여 13 K의 저온에서 관찰하였다.

Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며, γ 선원은 Dupont사의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 ⁵⁷Co 단일선을 사용하였다. 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005 in, 직경 1 in의 Be 막을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displex 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며, 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 저온 온도측정은 Lake Shore사의 DRC-91C형 온도조절기를 이용하여 ± 0.05 K의 온도 오차의 정

밀도를 유지하였다. Mössbauer spectrum 측정 시 진공도는 10⁻⁶ torr 이상을 유지하였다.

2.3 환원된 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄를 이용한 H₂O 분해 반응

(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄를 이용한 H₂O 분해 반응은 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하여 진행하였다.

Quartz 튜브에 0.2 g의 페라이트를 장착한 다음 He(99.999%)가스를 60 ml/min의 속도로 흘렸다. 페라이트를 환원시키기 위하여 실온에서 1000 °C까지의 온도를 10 °C/min의 속도로 승온시킨 후, 1000 °C에서 30분 유지함으로써 페라이트가 열적 평형상태에 도달하도록 하였다. 이렇게 환원된 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 결정구조는 XRD를 이용하여 관찰하였다. 격자상수 a 는 XRD 결과를 토대로 격자상수 a_0 대 Nelson-Riley 함수 ($\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta$)로 계산하여 구하였다¹⁴⁾.

1000 °C에서 열적으로 환원된 페라이트를 이용한 H₂O 분해 반응은 800 °C와 700 °C에서 행하였다. H₂O는 펌프를 이용하여 0.3 ml/min의 유속으로 400 °C로 가열된 튜브 내로 주입시켜 스템을 만든 후 반응기로 들어가도록 설계하였다. 반응기를 통과한 후 남아있는 잔류 H₂O는 trap을 이용하여 제거하였다. 이때 생성되는 H₂는 Mass spectrometry (Balzers MSC 200)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 열적활성화 반응

공침법으로 제조 후 열처리한 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ 분말의 결정구조는 Fig. 2와 같이 관찰되었다. 900 °C에서 3시간 동안 열처리한 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄는 스피넬 구조와 다량의 Fe₂O₃의 혼합상이 관찰되었다 (Fig. 2 (a)).

그러나, 이 페라이트를 1100 °C에서 16시간 열처리한 결과 Fe₂O₃는 사라지고, 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었다. XRD 각 peak에 해당하는 격

Fig. 1 Experimental apparatus.

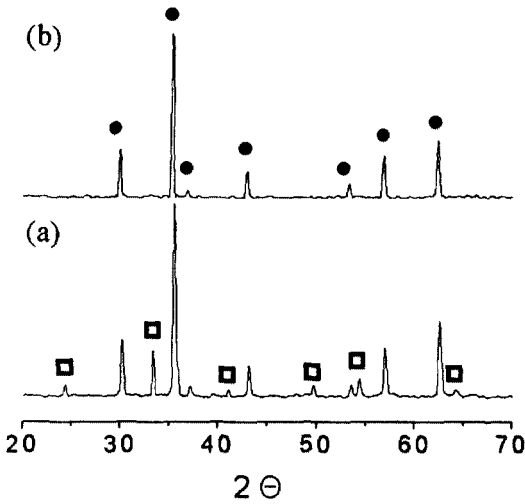


Fig. 2. XRD patterns of $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$; ● spinel structure, □ Fe_2O_3 ; (a) Calcination at $900^\circ C$ for 3 h, (b) Calcination at $1100^\circ C$ for 16h.

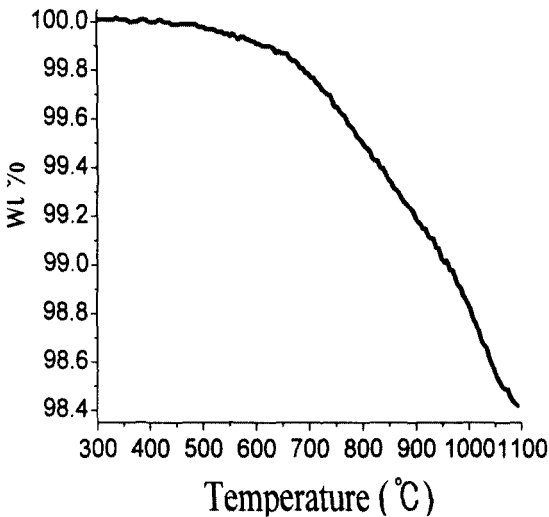


Fig. 3. TG curve of $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ under Ar atmosphere.

자상수 $a_0(\theta)$ 와 Nelson-Riley 함수를 이용하여 계산된 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 격자상수는 8.41 Å이었다. 이 값은 $CoFe_2O_4$ 의 격자상수보다는 크지만 $MnFe_2O_4$ 의 격자상수보다는 작은 값으로 magnetite의 Fe^{2+} 자리에 Mn이 치환됨으로 격자상수가 커짐을 알 수 있다.

Ar 분위기에서 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 온도 증가에 따른 무게변화는 Fig. 3과 같다. $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 무게는 $480^\circ C$ 에서부터 감소가 일어나기 시작하였다. 페라이트의 무게감소는 열적 환원 과정 중 격자 내 산소가 방출되면서 나타나는 현상으로, $480^\circ C$ 의 온도는 지금까지 보고된 페라이트 중 무게가 감소하기 시작하는 가장 낮은 온도이다. $480^\circ C$ 에서부터 감소하기 시작한 무게는 $600^\circ C$ 까지는 천천히 진행되다가 $600^\circ C$ 이상부터 급격하게 감소하였으며, $1100^\circ C$ 까지 꾸준히 진행되는 것이 관찰되었다. 특히, $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 는 $1100^\circ C$ 까지 약 1.6 wt%의 무게가 감소하여 매우 많은 양의 산소가 격자 내에서 방출되는 우수한 환원 반응 특성을 나타내었다.

이와 같은 결과는 Fig. 4에 나타난 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 4는 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 를 He 가스 분위기에서 $10^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $1000^\circ C$ 까지 승온시킨 후, $1000^\circ C$ 에서 30분 동안 온도를 유지하면서 방출되는 산소의 농도를 관찰한 것이다. 산소는 TG 결과와 같이 약 $480^\circ C$ 부근에서부터 격자 내에서 방출되기 시작하여 $600^\circ C$ 이상부터는 급격히 증가하였다. 산소의 방출은 $670^\circ C$ 부근에서 가장 활발히 진행되다가 이 온도 이상부터 감소하는 경향을 보이고 있다. $1000^\circ C$ 까지 계속 방출되던 산소는 $1000^\circ C$ 에서 30분 동안 유지하는 동안 더 이상의 산소는 방출되지 않으면서 평형값에 도달하는 것이 관찰되었다.

$1000^\circ C$ 에서 30분간 유지한 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 의 결정구조는 Fig. 5와 같다. 산소부족형 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 는 반응전의 결정구조와 같은 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었으며, 격자상수는 8.45 Å으로 환원 반응 전보다 약간 커진 것을 관찰할 수 있었다.

공침법으로 제조한 후 열처리하여 제조된 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 와 열적 환원반응을 통하여 제조된 $(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe_2O_4$ 를 13 K에서 Mössbauer spectrum으로 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. 일반적으로 스피넬 구조의 페라이트는 4배위의 A

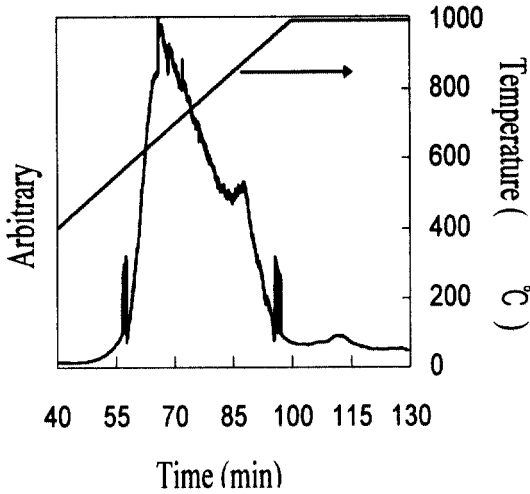


Fig. 4. Mass signal intensity of released O₂ in (Co_{0.5}Mn_{0.5})Fe₂O₄ under He atmosphere.

site와 8배위의 B site로 구성되어 있다. 그러므로, 스피넬 구조의 페라이트는 A, B site의 6 set로 구성된 Mössbauer spectrum이 나타나게 되는데, 환원반응전의 페라이트와 환원반응 후의 페라이트 모두 Mössbauer spectrum이 비슷한 pattern으로 구성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나, Lorentzian 선형을 이용하여 최소자승법 프로그램으로 계산된 A, B site의 area를 비교한 결과 차이가 나타남을 알 수 있다(Table 1, 2).

일반적으로 Co는 B site에 우선적으로 위치하며, Mn은 A site에 우선적으로 위치하려는 특성을 가지고 있다⁴⁾. 이러한 특성이 혼합된 스피넬 구조 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 A site 대 B site의 비율은 64.7 : 35.3으로 A site가 크게 나타났다.

Table 1. Mössbauer parameters of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ before reduction reaction

	HF (Koe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Area (%)
A-site	521.18	-0.01	0.28	64.7
B-site	536.26	0	0.42	35.3

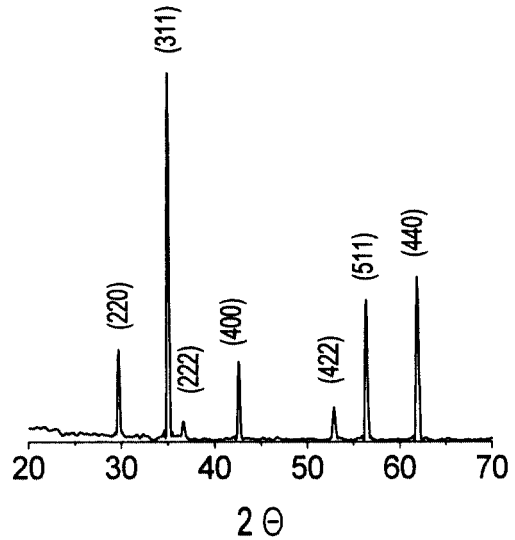


Fig. 5. XRD pattern of oxygen deficient (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄.

이 페라이트는 1000°C까지 열적 환원 반응을 시킨 후 A site 대 B site의 비율은 69.7 : 30.3으로 A site가 더 커진 것이 관찰되었다. 이것은 환원반응시 B site 내의 Fe³⁺ 이온이 환원되어 A site로 변하면서 발생한 현상으로 산소원자의 방출이 B site 내의 Fe³⁺ 이온과 결합된 산소에서 일어난다는 것을 알 수 있다.

3.2. 환원된 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 H₂O 분해 반응

He 분위기로 1000 °C에서 30분 동안 유지하여 환원시킨 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄를 이용하여 H₂O 분해 반응한 결과 Fig. 7과 같이 나타났다. H₂O 분해반응은 800 °C와 700 °C에서 각각 행하여졌으며, 화살표는 물을 주입하기 시작한 시간이다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 H₂O가 주입된 후 H₂의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 식(2)와 같이 환원된 페라이트가 물을 분해시키면서 산소를 받아 산화되고, H₂가 방출되면서 생긴 농도 변화이다. 반응은 15분 이상 계속 진행되었으며, H₂의 양은 시간이 지남에 따라

Table 2. Mössbauer parameters of $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ after reduction reaction

	HF (Koe)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Area (%)
A-site	524.60	0	0.31	69.7
B-site	528.78	-0.02	0.48	30.3

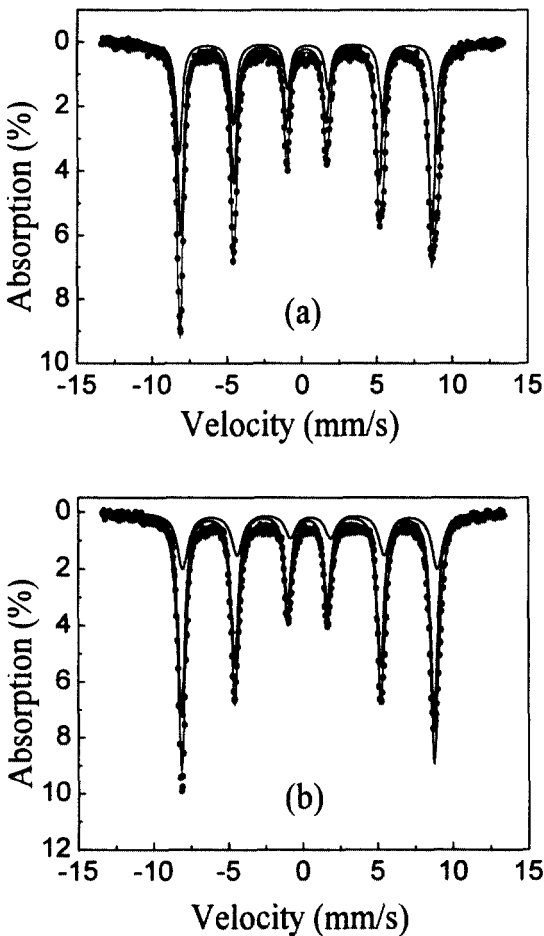


Fig. 6. Mössbauer spectrum of $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ at 13 K; (a) before reduction reaction, (b) after reduction reaction.

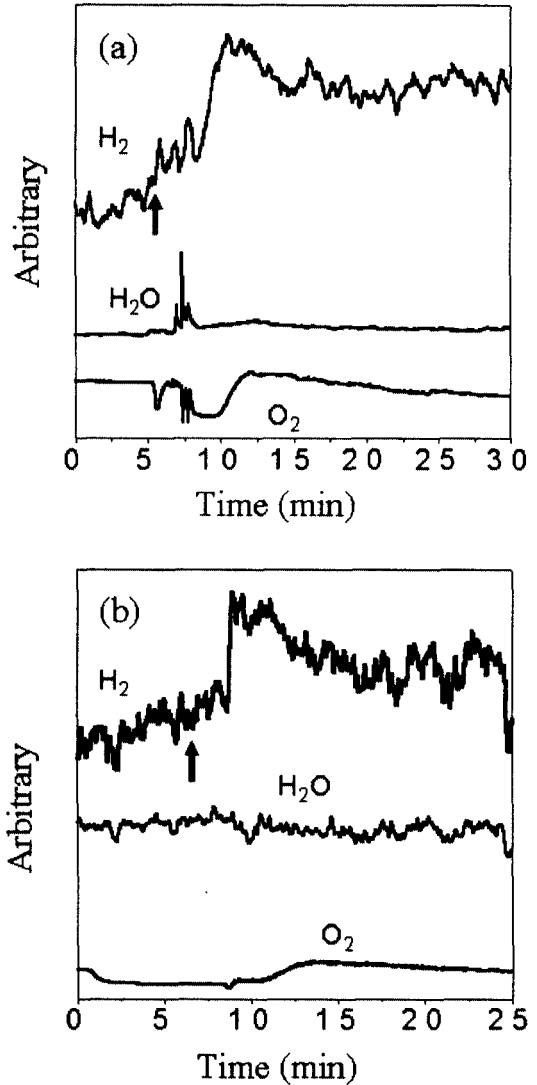


Fig. 7. H_2O decomposition to form H_2 on $(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$; (a) 800°C , (b) 700°C .

조금씩 감소하였다. 800°C 와 700°C 에서 분해 반응을 행한 결과 H_2 의 농도 변화는 두 온도에서 큰 차이가 없었다.

700°C 에서 H_2O 분해 반응 후 측정된 XRD 결과는 Fig. 8과 같다. H_2O 분해반응 후 $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 환원된 $(\text{Co}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 같은 스피넬 단일상으로 산화되는 과정

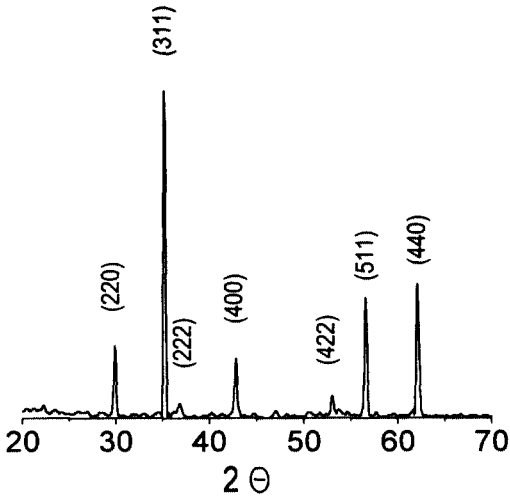


Fig. 8. XRD pattern of (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄ after H₂O decomposition reaction

에서 구조가 변하지 않는 것이 관찰되었다. 또한, 산화반응 후의 격자상수는 환원반응 후의 격자상수와 같은 8.45 Å으로 격자상수 역시 변화가 없는 것으로 나타났다. H₂O에 의해 산화된 페라이트가 환원된 페라이트와 동일한 격자상수를 갖는 이유는 H₂O 분해 반응 온도가 환원이 시작되는 온도보다 높기 때문인 것으로 사료된다. (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 환원반응은 480 °C부터 시작하여 670 °C에서 가장 많은 산소를 방출한다. 따라서 700 °C에서 H₂O 분해 반응 후에도 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄는 여전히 산소가 부족한 페라이트로 존재하기 때문에 격자상수에 변화가 없는 것으로 추정된다.

4. 결 론

공침법으로 제조한 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄를 이용하여 열화학사이클 H₂ 제조를 위한 페라이트의 열적 거동을 연구하였다. 그 결과 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 산소 방출은 480 °C부터 시작하여 비교적 낮은 온도에서 산소가 방출되기 시작하였으며, 1100 °C까지 1.6 wt%의 많은 양의 산소를 방출하였다. 환원된 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄를 이용한 H₂O 분해 반

응에서 H₂O는 산소부족형 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 산화에 의해 분해되면서 H₂를 발생하였다.

(Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 열적 환원 반응 중 XRD와 Mössbauer spectrum을 이용하여 산소의 거동을 관찰한 결과, 페라이트의 산소 방출은 페라이트 내 B site에 존재하는 Fe³⁺와 결합한산소가 방출된 것이며, 이 과정에서 (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 페라이트의 격자상수는 8.45 Å으로 환원 반응전의 격자상수 보다 약간 증가한 것이 관찰되었다. 그러나, (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄의 결정구조는 스피넬 단일상으로 환원 반응전과 같았으며, H₂O 분해 반응 후에도 결정구조와 격자상수에는 변화가 나타나지 않았다. 그러므로, (Co_{0.5} Mn_{0.5})Fe₂O₄는 다른 페라이트에 비해 환원 특성이 우수하며, 열화학 사이클 반응중 결정구조의 변화 없이 매우 안정하게 H₂를 생산할 수 있는 우수한 재료로 평가된다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 국책연구개발사업(고효율수소제조기술개발연구)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) E. A. Fletcher and R. L. Moen : "Hydrogen and Oxygen from Water" , Science, Vol. 197, 1977, pp. 1050-1056.
- 2) T. Nakamura : "Hydrogen Production from Water Utilizing Solar Heat at High Temperature", Solar Energy, Vol. 9, 1977, p. 467.
- 3) S. Mizuta and T. Kumagai : "Continuous Flow System Demonstration and Evaluation of Thermal Efficiency for the Magnesium-Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 29, 1990, pp. 565-570.
- 4) R. C. Buchanan : "Ceramic Materials for

- Electronics" 2nd ed, Marcel Dekker, U.S.A., 1991, pp. 211-247.
- 5) 신현창, 정광덕, 한성환, 최승철 : "페라이트를 이용한 H₂O 분해를 통한 수소제조", 한국세라믹학회지, Vol. 37, No. 1, 2000, pp. 90-95.
 - 6) H. C. Shin, S. C. Choi, K.D. Jung, and S.H. Han : "Mechanism of M Ferrites (M = Cu and Ni) in the CO₂ Decomposition Reaction", Mater. Chem., Vol. 13, No. 4, 2001, pp. 1238-1242.
 - 7) H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee, S. H. Han and S. C. Choi : "The Carbon Dioxide Decomposition Reaction with (Ni_xCu_{1-x}) Fe₂O₄ Solid Solution", Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 189, No. 3, 2002, pp. 741-745.
 - 8) 김종원, 심규성, 김정덕, 한상도, 정광덕 : "물로부터 수소를 생산하기 위한 열화학 사이클", 한국수소에너지학회논문집, Vol. 12, No. 1, 2001, pp. 11-20.
 - 9) Y. Tamaura, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon, and H.Kaneko : "Stoichiometric Studies of H₂ Generation Reaction for H₂O/Zn/Fe₃O₄ System", Int. J. Hydrogen energy, Vol. 26, No. 9, 2001, pp. 917-922.
 - 10) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald, P. Hug : "Comparative Experimental Investigations of the Water- Splitting Reaction with Iron Oxide Fe_{1-x}O and Iron Manganese oxides (Fe_{1-x} Mn_x) 1-yO", Solid State Ionics, Vol. 78, 1995, pp. 151-160.
 - 11) 이상호, 박영철, 김종원, 심규성, 정광덕 : "금속산화물과 CH₄를 이용한 2단계 열화학 사이클", 한국수소에너지학회논문집, Vol. 12, No. 3, 2001, pp. 219-229.
 - 12) T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji, and Y. Tamaura : "CO₂ Decomposition to Carbon by Ultrafine Ni(II)-Bearing Ferrite at 300°C", Mater. Res. Bull., Vol. 30, No. 8, 1995, pp. 1039-1048.
 - 13) S. Pyun, S. Chang, and Y. Shim : "Permeability and Temperature Dependence of Permeability in Co²⁺ and Al³⁺ Doped Mn-Zn Ferrites", Am. Cer. Soc. Bull., Vol. 64, No. 4, 1985, p. 585.
 - 14) 한봉희 : "X 선 회절", 반도체출판사, 서울, 1990, pp. 434-459.