

매체 순환식 수소제조공정에 적합한 Fe₂O₃/ZrO₂ 산소전달입자에 구리 산화물 첨가가 미치는 영향에 관한 연구

이준규*** · 김초균* · 배기광* · 박주식* · 강경수* · 정성욱* · 김영호** · 주종훈*** · 조원철*†

*한국에너지기술연구원 수소연구실
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
**충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 공동 220
***충북대학교 신소재공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

(2015년 11월 3일 접수, 2016년 1월 21일 수정본 접수, 2016년 1월 25일 채택)

The Effect of addition of CuO to Fe₂O₃/ZrO₂ Oxygen Carrier for Hydrogen Production by Chemical Looping

Jun Kyu Lee***, Cho Gyun Kim*, Ki Kwang Bae*, Chu Sik Park*, Kyoung Soo Kang*, Seong Uk Jeong*,
Young Ho Kim**, Jong Hoon Joo*** and Won Chul Cho*†

*Hydrogen Research Center, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

**Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

***Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu,
Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 3 November 2015; Received in revised form 21 January 2016; accepted 25 January 2016)

요 약

매체 순환식 수소제조공정은 직접 고순도의 수소를 생산하는 동시에 CO₂ 포집 비용을 최소화할 수 있는 고효율/친환경적인 공정이다. 본 공정은 레독스 반응을 통하여 산소를 전달하고 이때 철 산화물계 산소전달입자를 이용하게 된다. 구리 산화물이 첨가된 철-구리 산화물계 산소전달입자는 반응성 향상이 보고되어 왔으나 철 산화물과 구리 산화물 간 상호작용에 대한 이해가 부족한 실정이다. 본 연구에서는 여러 기기 분석법(SEM/EDX, XRD, BET, TPR, XPS, TGA)을 통하여 철-구리 산화물계 산소전달입자의 레독스 반응성 향상을 지배하는 주요인을 연구하였다. 첨가된 구리 산화물은 철 산화물 성장 억제제 역할 뿐만 아니라 화학적 환경 변화를 일으키는 화학적 촉매제(chemical promoter) 역할도 하는 것이 발견되었다. 철-구리 산화물계 산소전달입자의 우수한 환원 반응성은 구리 산화물의 도입으로 Fe²⁺ 농도 증가 및 표면 특성 변화 때문이며, 우수한 물분해 특성은 산화 과정에서 일어나는 철 산화물의 응집을 구리 산화물이 억제시킨 것으로 판단되었다.

Abstract – H₂ production by chemical looping is an efficient method to convert hydrocarbon fuel into hydrogen with the simultaneous capture of concentrated CO₂. This process involves the use of an iron based oxygen carrier that transfers pure oxygen from oxidizing gases to fuels by alternating reduction and oxidation (redox) reactions. The enhanced reactivities of copper oxide doped iron-based oxygen carrier were reported, however, the fundamental understandings on the interaction between Fe₂O₃ and CuO are still lacking. In this study, we studied the effect of dopant of CuO to Fe₂O₃/ZrO₂ particle on the morphological changes and the associated reactivity using various methods such as SEM/EDX, XRD, BET, TPR, XPS, and TGA. It was found that copper oxide acted as a chemical promoter that change chemical environment in the iron based oxygen carrier as well as a structural promoter which inhibit the agglomeration. The enhanced reduction reactivity was mainly ascribed to the increase in concentration of Fe²⁺ on the surface, resulting in

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mizkee@kier.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

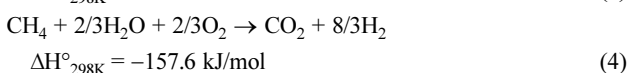
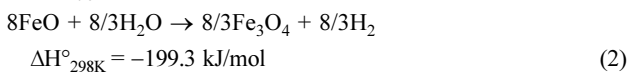
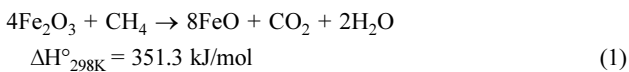
formation of charge imbalance and oxygen vacancies. The CuO doped Fe₂O₃/ZrO₂ particle also showed the improved reactivity in the steam oxidation compared to Fe₂O₃/ZrO₂ particle probably due to acting as a structural promoter inhibiting the agglomeration of iron species.

Key words: Chemical-looping, Hydrogen production, Oxygen carrier, Bimetallic iron-copper oxide

1. 서 론

친환경 에너지원으로 부각되고 있는 수소는 원료 물질에 따라서 크게 두 가지 방법으로 제조될 수 있으며 천연가스, 석탄, 바이오메스 등 화석연료 기반 제조 기술과 풍력, 태양열, 원자력, 또는 수전해 기술을 이용한 물 분해 수소제조 기술로 나눌 수 있다. 온실가스 배출을 억제하면서 고순도 수소 생산이 가능한 물 분해 수소제조 기술이 최근 주목을 받고 있으나 아직까지 경제성 확보가 어려우며 상용화를 위한 추가적인 기술 개발 노력과 시간이 요구되고 있다[1]. 반면 화석연료로부터 수소를 생산하는 천연가스 또는 나프타 개질 기술과 석탄, 중질 잔사유, 및 biomass 가스화 기술은 기술적 성숙도가 높아 현재 널리 사용되고 있지만 온실가스가 필연적으로 발생하는 문제점을 가지고 있다. 상기 기술들 중에서 메탄-수증기 개질에 의한 수소제조 방법은 초기투자비가 저렴하고 기술적 성숙도가 높아 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 전체 공정이 복잡하고 세부공정에서 다른 촉매 또는 흡수제가 필요하며 CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산단가가 상승하는 단점을 가지고 있다[2,3]. 이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 수소생산 시스템으로 매체 순환식 수소제조공정에 대한 관심이 증대되고 있다.

매체 순환식 수소제조공정은 반응기 내부를 순환하는 산소전달입자를 이용하여 높은 CO₂ 포집 효율을 달성하면서 고순도의 수소를 직접 생산하는 공정이다[4-7]. 본 공정은 크게 연료가 연소되고 산소전달입자가 환원되는 환원 반응기, 물이 산화되고 산소전달입자가 부분 산화되는 수증기 반응기, 그리고 산소전달입자가 완전 산화되는 산화 반응기로 구성된다. 우선 활성 금속 산화물인 Fe₂O₃는 환원 반응기에서 주입된 연료에 의해 환원(FeO)되며 동시에 연료는 CO₂와 H₂O로 전환된다(식 (1)). 환원된 철 산화물(FeO)은 수증기 반응기로 이동하여 물로부터 산소를 공급받아 Fe₃O₄로 부분 산화되는 동시에 수소가 생산된다(식 (2)). Fe₃O₄는 산화 반응기로 이동하여 공기와 산화 반응하고 반응전의 본래 상(phase)인 Fe₂O₃로 산화된다(식 (3)).



매체 순환식 수소제조공정의 알짜 반응식은 식 (4)와 같으며 -157.6 kJ/mol 표준엔탈피 값을 가지는 자열공정이다. 따라서 추가적인 열 공급이 필요하지 않으며 남은 열원은 전기 생산에 이용된다. 식 (1)에서 보는 바와 같이 연소 후 생성된 CO₂와 H₂O 혼합 가스는 응축 및 분리과정을 통해 H₂O는 쉽게 제거되어 고농도 CO₂ 포집 및 분리가 용이하다. 그리고 식 (2)의 물 분해 과정을 통하여 고순도의 수소가 생산이 가능하다. 고순도 수소 생산 및 높은 CO₂ 포집 효율을

달성하기 위해서는 최적의 공정 시스템 기술 개발과 산소 전달 능력이 우수한 산소전달입자의 개발이 요구된다. 본 연구에서는 산소전달입자의 성능 향상에 대하여 논의하고자 한다.

산소전달입자는 일반적으로 활성 금속 산화물(active metal oxide)과 지지체(support)로 구성된다. 우수한 산소전달입자는 레드스 반응에서 빠른 산소 전달 속도, 열 소결에 대한 저항성, 우수한 물 분해 능력 및 탄소 저항성을 지녀야 한다[8]. 활성 금속 산화물은 Fe₂O₃, CuO, NiO, Mn₂O₃ 등이 적합하다고 보고되었으며 Fe₂O₃는 우수한 물 분해 능력을 갖고 있어 매체 순환식 수소제조공정에 널리 쓰인다[9-11]. 지지체는 일반적으로 가스의 내부 확산 저항을 낮추기 위하여 BET specific surface area가 높고 활성 금속 산화물의 소결을 억제하기 위해 녹는점이 높은 비활성 세라믹 소재(SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 등)가 주로 사용되었다[12]. 특히 ZrO₂는 물리적 강도가 우수하고, 녹는점(2983 K)이 높으며, 화학적 안정성이 우수하여 본 연구에서 지지체로 사용하였다.

또한 활성 금속 산화물을 혼용하여 산소전달입자의 반응성을 향상시키는 연구가 시도되어 왔다. 철 산화물계 산소전달입자에 구리 산화물을 첨가하여 반응성 향상이 보고되었다. Kang 등[13]은 CuFe₂O₄의 2단계 메탄 개질 반응성을 Fe₃O₄와 비교하였다. Fe₃O₄는 메탄 환원 반응에서 쉽게 탄소 침적 문제가 발생하였으나 CuFe₂O₄는 높은 탄소 침적 저항성과 우수한 메탄 개질 반응성을 보였다. Cha 등[14]은 Cu_{0.67}Fe_{2.33}O₄/ZrO₂에 대한 메탄 수증기 개질 반응 실험을 하였으며 구리 산화물이 메탄 환원 반응에서 일어나는 탄소 침적 저항성을 향상시킨다고 보고하였다. Siriwardane 등[15]은 chemical-looping combustion (CLC) 공정용 CuO-Fe₂O₃/Al₂O₃ 산소전달입자를 제조하여 반응성 테스트를 하였으며 CuO-Fe₂O₃/Al₂O₃가 Fe₂O₃/Al₂O₃에 비하여 우수한 반응성을 보임을 보고하였다. 그 원인으로 1) CuFe₂O₄ 제조를 통해 산소 결합이 생성된다. 이때 Fe-O 결합의 결합력이 약화되어 산소가 쉽게 전달되고 2) 추가로 생성된 공극이 가스의 내부 저항을 줄이고 3) Cu-Fe간의 불혼화성으로 응집이 억제되어 철 산화물의 분산도가 상승하였기 때문으로 추정하였다. 선행 연구를 종합하면 철 산화물계 산소전달입자에 구리 산화물을 첨가함으로써 반응성이 향상됨을 실험을 통하여 확인하였다. 그러나 원인을 기기 분석으로 직접 규명하기 보다는 관련 참고 문헌을 통하여 추정하는데 그치고 있다.

본 연구에서는 철-구리 산화물계 산소전달입자의 상호작용의 원인을 규명하고자 5 wt%의 CuO를 Fe₂O₃/ZrO₂에 첨가한 산소전달입자를 제조한 후 SEM/EDX, XRD, BET, TPR, XPS, TGA를 통해 특성분석을 수행하였다. 본 연구 결과는 NiO-Fe₂O₃, Mn₂O₃-Fe₂O₃, NiO-CuO와 같은 이중 금속 산소전달입자의 반응성 향상의 원인을 이해하고 우수한 산소전달입자를 개발하는데 유용하게 활용될 것으로 판단된다.

2. 실 험

2-1. 산소전달입자 제조

산소전달입자는 활성 금속 산화물과 지지체의 혼합물로 이루어져

있으며 볼밀링법을 이용하여 제조하였다. 활성 금속 산화물로 Fe₂O₃ (99%, Aldrich), 지지체로 ZrO₂ (99%, Aldrich), 첨가제로 CuO (99.99%, Aldrich)를 사용하였다. Fe₂O₃/ZrO₂는 질량비를 50 : 50으로 하고 CuO-Fe₂O₃/ZrO₂는 질량비를 5 : 45 : 50으로 혼합하였으며 용매로는 2차 탈이온수를 사용하였다. 4시간 동안 볼밀링 후 얻어진 시료는 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 그 후 소성온도에 따른 특성 변화를 비교하기 위해 공기 분위기에서 900 °C 또는 1300 °C의 온도에서 6시간 동안 소성하였다. 제조된 산소전달입자는 체분석하여 200~300 μm 크기로 선별하여 분석을 실시하였다. 구리 산화물의 소결에 따른 형상 및 반응성에 대한 영향을 확인하기 위해 구리를 함침한 산소전달입자를 제조하였다. 함침법은 첨가제로 Cu(NO₃)₂·3H₂O(99%, Aldrich)를 사용하였다. 1 M의 Cu 수용액을 만들기 위해 2차 탈이온수 용매에 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 넣고 1시간 동안 교반하였다. 볼밀링법으로 제조하고 1300 °C에서 소성한 200~300 μm 크기의 Fe₂O₃/ZrO₂를 앞서 제조한 Cu 수용액에 넣고 회전 진공 증발기를 이용하여 50~60 °C에서 함침을 실시하였다. 그 후 산소전달입자는 100 °C에서 24시간 동안 건조하고 900 °C에서 6시간 동안 공기분위기에서 소성한 후 분석을 실시하였다. 산소전달입자의 명칭은 Table 1에 명시되어있다. 예를 들어, Fe₂O₃/ZrO₂를 볼밀링법으로 제조 후 900 °C에서 소성하였으면 FZ900으로 표기하였다. 소성 후 레독스 반응을 거치지 않은 산소전달입자는 Fresh 산소전달입자로 표기하고 10회 레독스 반응을 거친 산소전달입자는 Recycled 산소전달입자로 표기하였다. Recycled 산소전달입자는 700 °C의 등온에서 레독스 반응을 10회 실시하였으며 환원 가스로 10% CO/N₂, 산화 가스로 공기를 사용하였고 총 유량 300 cc/min으로 고정하였다.

2-2. 산소전달입자 특성 분석

등온조건에서 산소전달입자의 환원 반응 및 물분해 특성은 열중량 분석기(Seisys TGA)를 사용하여 분석하였다. 각 반응은 700 °C에서 진행하였으며 산소전달입자 양은 20 mg으로 고정하고 환원 가스로 10% CO/Ar 또는 10% CH₄/Ar을 사용하였고 산화 가스로 10% H₂O/Ar을 사용하였으며 총 유량 300 cc/min로 고정하였다. 산소전달입자의 산소 함량은 식 (5)를 통해 계산하였다.

$$X = (m - m_r) / (m_o - m_r) \quad (5)$$

여기서 X는 산소전달입자의 산소 함량(degree of solid oxidation)으로 정의된다. m은 임의 시간에서 TGA에 의해 측정된 산소전달입자 무게, m_o와 m_r은 이론적 최대 산화(Fe₂O₃) 및 환원(Fe) 상태 산소전달입자 무게를 각각 의미한다. 예를 들어, 철 산화물계 산소전달입자에서 Fe₂O₃상의 X 값은 1, Fe₃O₄상의 X 값은 0.89, FeO상의 X 값은 0.67, Fe상의 X 값은 0에 해당한다.

표면 및 단면 형상 분석은 주사전자현미경(scanning electron

microscope, Hitachi S-4800)을 사용하였으며 산소전달입자의 내부 형상을 확인하기 위해 산소전달입자를 이온빔 절삭기(ion milling system, E-3500)를 사용하여 절단한 후 단면 분석을 실시하였다.

Fresh와 Recycled 산소전달입자의 Fe₂O₃ 결정크기를 확인하기 위해 X선 회절 분석법(X-ray diffraction spectroscopy, Rigaku D/max 2500)을 이용하였다. 광원 Cu-Kα 복사, 2θ는 10~90°, scan rate는 1°/min으로 실시하였다. 결정크기는 식 (6)의 Scherrer formula equation을 통해서 계산하였다.

$$t = (K \cdot \lambda) / (B \cdot \cos \theta_B) \quad (6)$$

여기서 t는 결정크기, λ는 X선 파장(Cu-Kα = 0.154 nm), K는 결정 상수(0.9), B는 반치폭, θ_B는 피크의 Bragg 각을 의미한다.

산소전달입자의 BET specific surface area, pore volume 및 mean pore diameter 분석은 질소 흡탈착법을 이용한 BEL Japan Inc.의 BEL-sorpmini II로 분석하였다. 분석 전처리는 120 °C에서 3시간동안 진공상태로 하여, 산소전달입자 내 수분 또는 불순물을 제거하였다. 흡탈착은 77 K에서 99% N₂ 가스로 실시하였다.

시료 표면의 원소 구성비와 각 원소의 화학결합상태를 분석하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, KRATOS AXIS NOVA)으로 분석하였다. X-ray radiation source로 monochromatic Al-Kα를 사용하였으며, pass energy와 power는 각각 40 eV와 150 W로 실시하였다. 측정 시스템 내부에 존재하는 카본 피크에 해당하는 284.8 eV에서의 C 1s 피크를 internal standard로 사용하여 시료들의 charging effect를 보정하였다. XPS spectra를 얻는 동안에 시스템의 진공상태는 10⁻⁹ Torr에서 분석이 진행되었다.

비 등온 조건에서 환원 반응성은 온도 시차 환원 반응 분석(TPR, AutoChem 2920)으로 실시하였다. 산소전달입자 양을 0.1 g으로 고정하고 환원 가스로 10% H₂/Ar를 사용하였으며 총 유량 50 cc/min로 고정하였다. 상온에서 950 °C까지 10 °C/min의 속도로 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SEM/EDX 분석

Fig. 1과 2는 각각 Fresh와 Recycled 산소전달입자에 대한 SEM/EDX 표면 및 단면 형상 사진이다. EDX를 이용한 Mapping 사진은 Fe는 빨간색, Zr은 녹색, O는 파란색, Cu는 보라색으로 표시했다. Fresh FZ900 (Fig. 1a) 및 Fresh CFZ900 (Fig. 1b)는 표면에 수 μm scale의 grain들이 서로 연결되어 있었고 가스 내부 확산을 촉진할 수 있는 기공 구조도 관찰되었다. 반면 Fresh FZ1300 (Fig. 1c), Fresh CFZ1300 (Fig. 1d)는 높은 소성온도(1300 °C)로 인해 철 산화물의 심한 소결현상이 관찰되었고 기공 구조를 관찰할 수 없었다.

Table 1. Nomenclature for prepared oxygen carriers

Oxygen carrier	Compositions (wt%)	Preparation method	Calcination temperature (°C)
FZ900	50% Fe ₂ O ₃ , 50% ZrO ₂	Ball-milling	900
FZ1300	50% Fe ₂ O ₃ , 50% ZrO ₂	Ball-milling	1300
CFZ900	5% CuO, 45% Fe ₂ O ₃ , 50% ZrO ₂	Ball-milling	900
CFZ1300	5% CuO, 45% Fe ₂ O ₃ , 50% ZrO ₂	Ball-milling	1300
C-FZ1300	5% CuO, 45% Fe ₂ O ₃ , 50% ZrO ₂	CuO Impregnation on FZ1300	900
Fresh oxygen carrier		after calcination at 900 °C or 1300 °C	
Recycled oxygen carrier		10 th redox reaction at 700 °C	

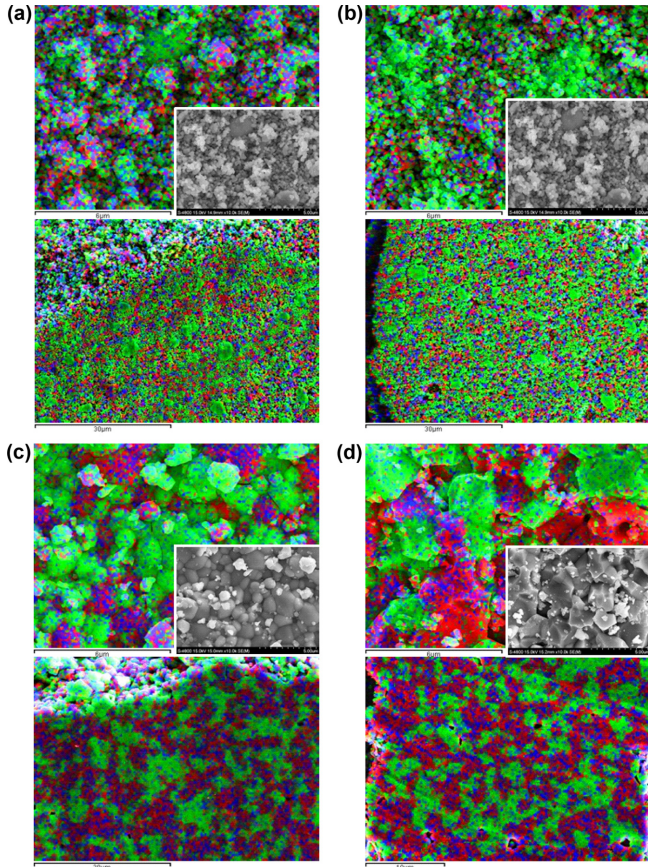


Fig. 1. Surface (top) and cross-sectional (bottom) EDX mapping data of fresh oxygen carriers. Inset shows SEM image. (a) FZ900, (b) CFZ900, (c) FZ1300, (d) CFZ1300 (Fe: red, Zr: green, O: blue, Cu: purple).

Fig. 1의 모든 Fresh 산소전달입자들은 각 원소들이 산소전달입자 내에 균질하게 분포되어 있었으나 Fig. 2의 Recycled 산소전달입자들은 철 산화물이 표면에 집중되는 core-shell 구조를 형성하고 있었다. 이것은 redox cycles 과정에서 환원된 철 산화물(Fe 또는 FeO)이 다음의 고온 산화 반응에서 산소 원자를 이온화시키기 위하여 철 양이온(Fe²⁺ 또는 Fe³⁺)과 전자(e⁻)가 동시에 외부로 확산되는 고체상 확산(solid-state diffusion)이 일어나기 때문이다[16]. redox cycles 후 철 산화물기반 산소전달입자의 core-shell 구조 형성은 Cho 등[17], Kidambi 등[18]의 결과에서도 보고되고 있다.

표면에 응집된 Recycled 입자의 철 산화물은 구리 산화물의 첨가와 소성온도에 따라 다른 형상이 관찰되었다. 상대적으로 낮은 온도(900 °C)에서 소성된 Recycled FZ900 (Fig. 2a)와 Recycled CFZ900 (Fig. 2b)를 비교하면 Recycled FZ900 (Fig. 2a)에 비하여 Recycled CFZ900 (Fig. 2b)의 철 산화물이 표면에 약하게 응집되고 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와는 달리 1300 °C에서 소성한 산소전달입자를 보면 구리가 첨가된 CFZ1300가 FZ1300보다 강하게 응집 또는 소결된 것을 Fig. 2에서 확인할 수 있었다. Recycled CFZ900은 철 산화물의 표면 응집이 소량 첨가된 구리 산화물에 의하여 Recycled FZ900에 비하여 억제되었다. 반면 Recycled CFZ1300은 철 산화물의 표면 응집이 Recycled FZ1300에 비하여 심하게 일어났다.

이것은 구리 산화물이 900 °C에서는 철 산화물의 응집을 억제하는 분산제 역할을 하지만 1300 °C에서는 반대로 소결제 역할을 하였기

때문으로 추정된다. 구리 산화물이 철 산화물의 분산제 역할을 할 수 있는 것은 약 900 °C에서 철(iron)에 대한 구리의 용해도가 1~2wt% 정도로 낮기 때문으로 보인다[19]. 활성 금속 산화물의 원자 이동성이 시작되는 Tammann온도(0.5T_m, T_m는 녹는점)를 보면 구리 산화물의 Tammann온도(586 °C)가 철 산화물의 Tammann온도(646 °C)보다 낮기 때문에 1300 °C의 높은 온도에 노출되면 철 산화물 보다 쉽게 소결되어 응집 현상이 강하게 일어난 것으로 판단된다. 동일한 원리로 구리 산화물은 낮은 녹는점 때문에 소재 개발 분야에서 소결제 로 활용되기도 한다[20-23]. Recycled C-FZ1300 (Fig. 2e)는 최외각층에 구리 산화물이 대부분 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 철 산화물은 반복된 레독스 반응을 통해 표면으로 확산하여 이동했지만 표면에 존재하는 구리 산화물의 분포는 큰 변화가 없이 유지되었다.

3-2. XRD 분석

Table 2는 Fresh와 Recycled 산소전달입자에 대한 주요 결정상(main crystalline phase)과 해당 결정상에 대한 결정크기이다. FZ900 및 FZ1300은 Fresh 산소전달입자에 비하여 Recycled 산소전달입자의 철 산화물의 결정크기가 증가하는 반면 CFZ900 및 C-FZ1300은 Fresh 산소전달입자에 비하여 Recycled 산소전달입자의 철 산화물의 결정크기가 감소하였다. Recycled 산소전달입자의 Fe₂O₃의 결정크기는 CFZ1300을 제외하고 모두 약 61~67 nm로 측정되었다. 반복되는 레독스 반응과정에서 철 산화물의 결정상이 수축/팽창된다. 이때 격자가 재배열되어 결정 크기 변화에 영향을 준 것으로 추측된다[17,24]. 구리가 첨가된 CFZ900, CFZ1300, 및 C-FZ1300에서는 CuO, CuFe₂O₄, 및 CuFeO₂상이 확인되었다. 주목할 점은 1300 °C에서 소성된 Fresh 및 Recycled CFZ1300의 결정크기가 각각 80.5 nm 및 87.7 nm로 가장 높은 결정화 도를 나타내었다. 이것은 1300 °C 소성 과정에서 구리 산화물이 소결제 역할을 하였기 때문으로 추정된다. 반면 ZrO₂의 결정크기는 레독스 반응 후 모두 증가하였으며 선행 연구결과에서도 이러한 현상이 보고되었다[25,26].

3-3. BET 비표면적 분석

Table 3는 Fresh와 Recycled 산소전달입자에 대한 BET specific surface area 측정 결과이다. 모든 산소전달입자는 레독스 반응 후 BET specific surface area이 감소하였다. Fig. 2에서 보는 것처럼 Recycled 산소전달입자의 철 산화물이 표면에 응집되어 마이크로 크기의 기공이 사라졌기 때문으로 판단된다. 소성온도의 영향을 살펴보면 레독스 반응 후 900 °C 소성한 산소전달입자의 BET specific surface area는 1.12~1.88 m²/g이었고 레독스 반응 후 1300 °C 소성한 산소전달입자의 BET specific surface area는 0.52~0.60 m²/g로 감소하였다. 상기 BET specific surface area 감소와 철 산화물의 표면 응집 현상은 레독스 반응에서 가스의 내부 확산저항(intraparticle gaseous diffusion limitation)을 증가시킬 것으로 예상된다. 반면 CFZ와 FZ입자 사이의 BET specific surface area 차이는 거의 없었다. 구리 산화물의 소결 정도의 영향을 알아보기 위하여 Recycled CFZ1300과 Recycled C-FZ1300의 BET specific surface area값을 비교하면 각각 0.6 m²/g와 0.52 m²/g로 차이가 거의 없었다. 종합하면 BET specific surface area는 소성 온도에 의하여 결정됐으며 구리 산화물에 의하여 추가적인 BET specific surface area 변화는 발견되지 않았다.

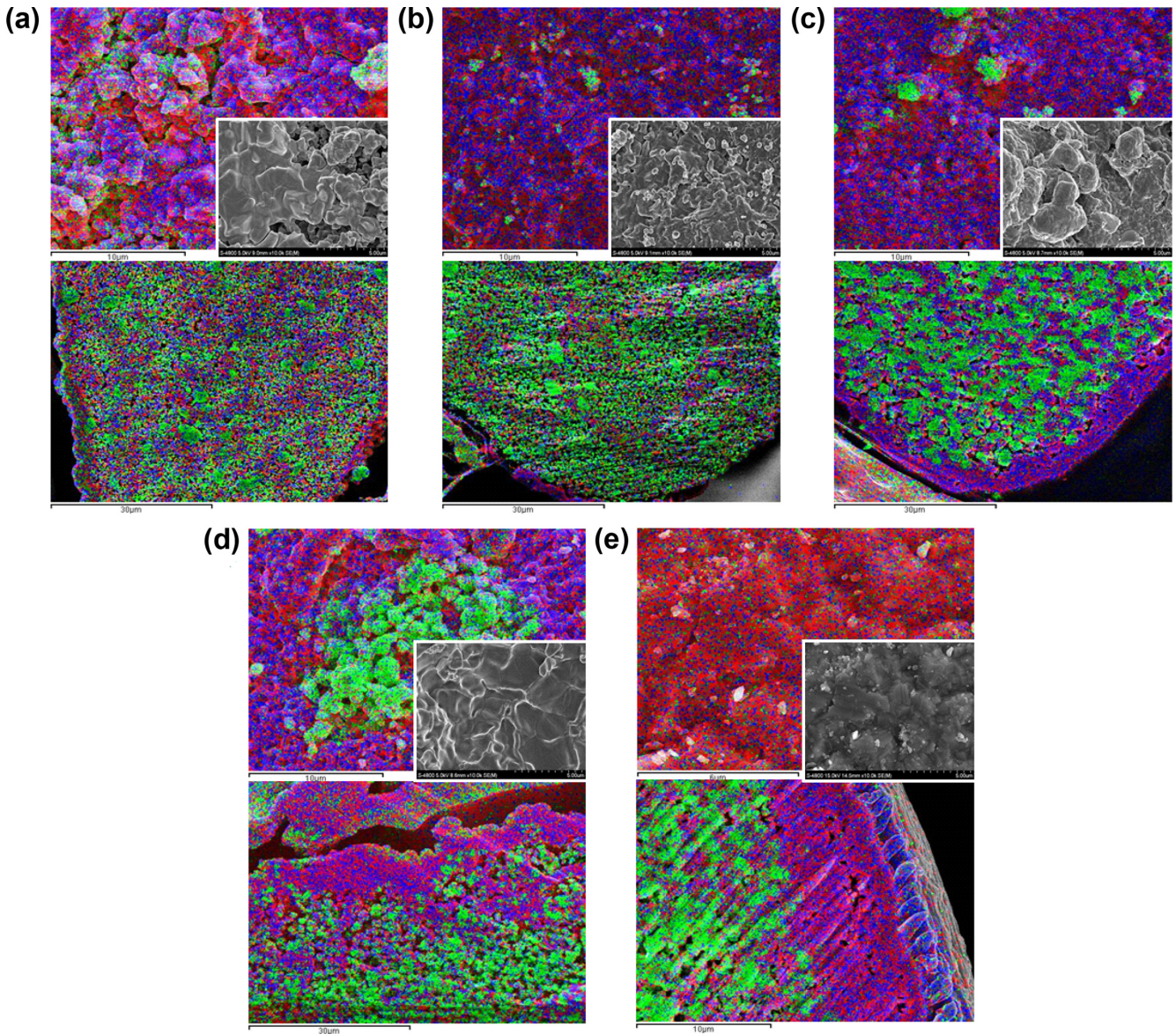


Fig. 2. Surface (top) and cross-sectional (bottom) EDX mapping data of recycled oxygen carriers. Inset shows SEM image. (a) FZ900, (b) CFZ900, (c) FZ1300, (d) CFZ1300, (e) C-FZ1300 (Fe: red, Zr: green, O: blue, Cu: purple).

Table 2. Main phase and crystallite size of the oxygen carriers

Oxygen carrier		Crystal size (nm)		
		Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CuO CuFe ₂ O ₄ CuFeO ₂
FZ900	Fresh	48.2	42.4	
	Recycled	67.2	51.9	
FZ1300	Fresh	49.4	48.4	
	Recycled	61.2	52.0	
CFZ900	Fresh	85.4	46.8	29
	Recycled	67.3	52.5	34
CFZ1300	Fresh	80.5	45.6	30
	Recycled	87.7	63.6	43
C-FZ1300	Fresh	90.0	49.8	30
	Recycled	65.5	52.0	41

Table 3. BET Specific surface area, pore volume, and mean pore diameter of oxygen carriers

Oxygen carrier		Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
FZ900	Fresh	3.48	0.80	5.79
	Recycled	1.88	0.43	10.64
FZ1300	Fresh	0.74	0.17	11.04
	Recycled	0.54	0.12	12.24
CFZ900	Fresh	2.72	0.62	5.81
	Recycled	1.12	0.26	15.28
CFZ1300	Fresh	0.37	0.08	23.37
	Recycled	0.60	0.14	16.40
C-FZ1300	Recycled	0.52	0.12	10.03

3-4. XPS 분석

Fig. 3은 Recycled 산소전달입자에 대한 XPS 결과이다. 산소전달

입자 표면의 화학적 환경에 대한 특성 분석을 위하여 XPS 분석을 하였으며 Fig. 3에 Recycled 산소전달입자들의 Fe 2p_{3/2}의 XPS

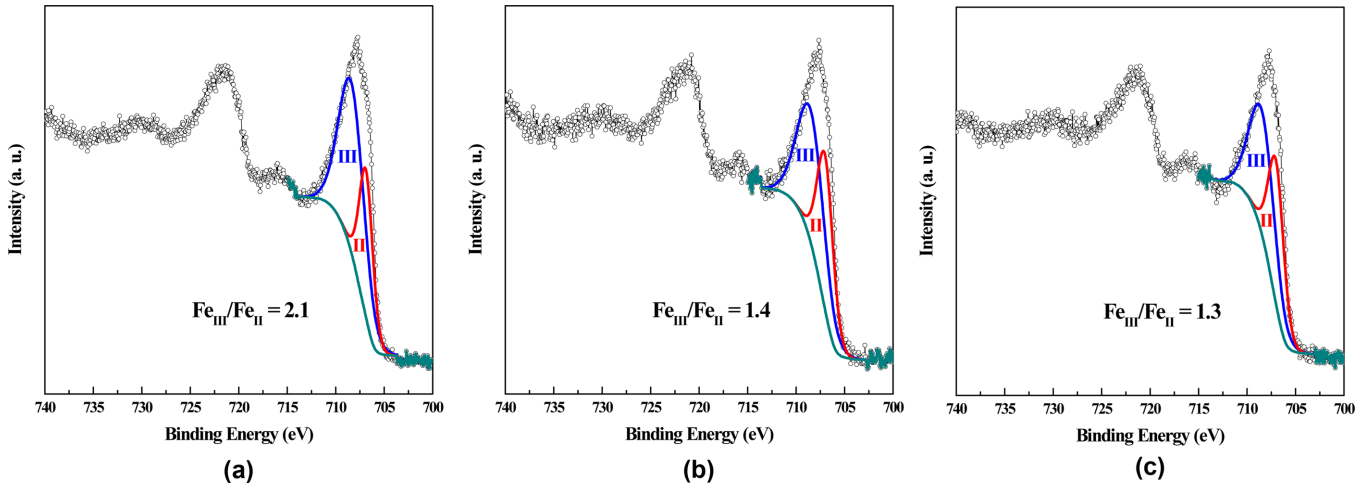


Fig. 3. Fe 2p_{3/2} XPS spectra of recycled oxygen carriers. (a) Recycled FZ1300, (b) Recycled CFZ1300, (c) Recycled C-FZ1300.

spectra를 도시하였다. Fe 2p_{3/2} 피크를 peak fitting deconvolution technique으로 상대적 표면 농도를 Fe²⁺, Fe³⁺ 면적으로 분해하였다. Fe³⁺ 피크 중심은 약 710 eV에 해당하고 Fe²⁺ 피크 중심은 약 709 eV에 해당한다[27]. Recycled FZ1300의 Fe³⁺/Fe²⁺ 비율이 2.1인 반면 Recycled CFZ1300 및 Recycled C-FZ1300 Fe³⁺/Fe²⁺ 비율은 1.4과 1.3로 각각 계산되어 구리 산화물이 첨가된 산소전달입자들의 표면 Fe²⁺ 농도가 Recycled FZ1300의 그것에 비하여 상대적으로 높았다. 반면 Recycled CFZ1300의 구리 산화물은 1300 °C의 높은 소성온도에서는 소결제 역할을 하여 철 산화물의 응집을 돕는 역할을 하였고 (Fig. 2) 레독스 반응 후 산소전달입자의 BET specific surface area 변화에 별다른 영향을 미치지 못하였다(Table 3). 종합하면 구리 산화물은 철 산화물의 물리적 환경을 변화시키기 보다는 화학적 환경을 변화시키는데 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 선행 연구들은 이 중 금속 촉매가 단일 금속 촉매에 비하여 높은 레독스 활동도(redox activity)를 나타내는 이유 중 하나로 중간 원자가 수(intermediate valence)가 새롭게 생성되었기 때문으로 보고하고 있다. Zhan 등[28]은 Mn₂O₃-Fe₂O₃ 촉매가 Fe₂O₃ 촉매(Fe³⁺)에 비하여 낮은 온도에서 환원력이 뛰어났으며 Fe²⁺와 Mn³⁺의 양이온 농도 증가에 기인한 결합과 수산기(hydroxly-like group)의 증가 때문으로 보고하였다. Peng 등[29]은 CeO₂ 촉매(Ce⁴⁺)에 비하여 WO₃-CeO₂ 촉매가 높은 활성도를 보이는 것은 Ce³⁺의 농도 증가에 기인한 결합 형성 때문으로 보고하였다. 그리고 Fischer-Tropsch 반응 철 산화물 기반 촉매에 구리 산화물을 첨가하면 화학적 촉매 역할을 한다고 보고되고 있다[30-32]. 결론적으로 구리 산화물의 도입으로 CFZ산소전달입자의 표면 Fe²⁺의 농도가 증가하여 전하 불균형, 산소 공극(oxygen vacancy), 결함(defect) 농도를 증가시키고 이것은 Fe의 화학적 환경과 레독스 반응성을 변화시킨 것으로 판단된다.

3-5. TPR 분석

Fig. 4는 Recycled 산소전달입자에 대한 TPR 결과이다. 환원 피크에 따른 수소 소비량은 Table 4에 나타내었다. 기존에 보고된 철 산화물의 TPR 피크는 세 개의 환원 피크가 관찰되며 첫 번째 피크는 Fe₂O₃이 Fe₃O₄로 환원된 α 피크(300~500 °C), 두 번째 피크는 Fe₃O₄이 FeO로 환원된 β 피크(500~700 °C), 439.6세 번째 피크는 FeO이 Fe로 환원된 γ 피크(700~800 °C)로 보고되었다[33,34]. 그리고 구리 산화물은

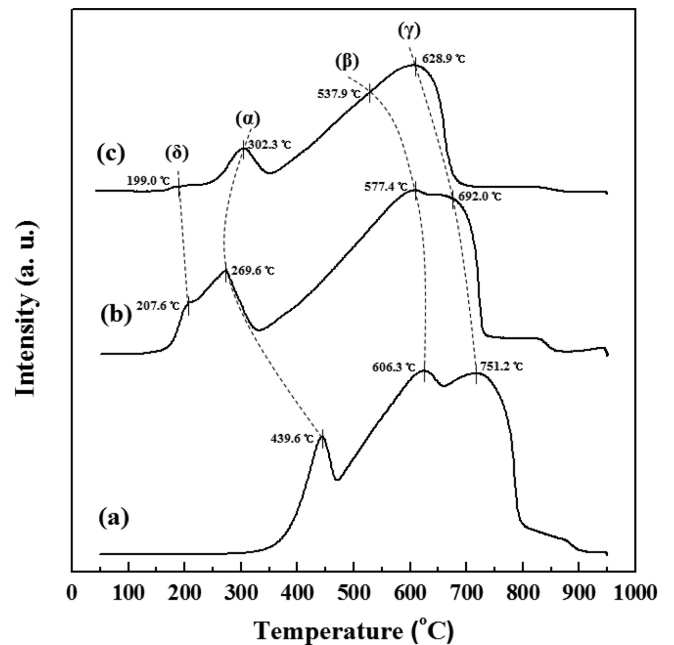


Fig. 4. TPR patterns of recycled oxygen carriers. (a) Recycled FZ1300, (b) Recycled CFZ1300, (c) Recycled C-FZ1300.

CuO가 Cu로 환원된 δ 피크(300~400 °C)가 관찰되는 것으로 보고되었다[35,36]. TPR 결과는 산소전달입자 결정크기, 형상 및 분산도에 영향을 받으며 환원 반응성이 증가할수록 환원 온도는 낮은 온도로 이동한다.

Recycled FZ1300은 439.6 °C에서 α 피크, 606.3 °C에서 β 피크 및 751.2 °C에서 γ 피크가 관찰되었다. 구리 산화물이 첨가된 Recycled 산소전달입자들(CFZ1300, C-FZ1300)의 각 온도 피크(α, β, γ)는 Recycled FZ1300에 비하여 모두 낮은 온도로 이동하였다. 주목할 점은 Recycled CFZ1300은 Recycled FZ1300에 비하여 심하게 응집된 표면 형상(Fig. 2), 높은 결정화도(Table 2), 그리고 낮은 BET specific surface area (Table 3)을 보였으나 환원 피크가 낮은 온도로 이동하였다. XPS 결과에도 보는 것처럼 Fe 주변의 화학적 환경 변화가 환원력을 상승시킨 것으로 강하게 추정된다.

Table 4. TPR peak position and H₂ consumption quantity of oxygen carriers

Oxygen carrier	Temperature (°C)	H ₂ consumption (mmol/g)
Recycled FZ1300	α	439.6
	β	606.3
	γ	751.2
Recycled CFZ1300	δ	207.6
	α	269.6
	β	577.4
	γ	692.0
Recycled C-FZ1300	δ	199.0
	α	302.3
	β	537.9
	γ	628.9

구리 산화물의 소결도가 반응성에 대해 미치는 영향을 살펴보기 위하여 C-FZ1300와 CFZ1300의 반응성 차이를 살펴보면 구리 산화물이 비교적 덜 소결된 C-FZ1300의 β와 γ 피크가 구리 산화물이 심하게 소결된 CFZ1300에 비하여 대체로 더 낮은 온도로 이동하였다. 또한 Table 3에서 C-FZ1300와 CFZ1300의 Fe₂O₃ 결정크기는 각각 65.5 nm와 87.8 nm이었다. 따라서 구리 산화물 첨가에 의한 Fe 주변의 화학적 환경 변화와 더불어 구리 산화물의 소결정도에 의한 철 산화물의 결정화도도 철 산화물의 환원 반응성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3-6. TGA 분석

매체 순환식 수소제조공정은 식 (2)에서와 같이 환원된 철 산화물 (FeO, X=0.67)이 직접 물을 분해하여 수소를 생산한다. 열역학적 특성과 산소전달입자의 반응성을 고려하여 일반적으로 700~900 °C에서 운전된다. 높은 물 분해 전환율과 고순도의 수소를 얻기 위해서는 1) 철 산화물이 한 단계 더 환원(Fe)되는 것이 물 분해 반응에 열역학적으로 유리하고 2) 산소전달입자의 표면에 탄소 침적이 억제되어야 한다. 따라서 우수한 산소전달입자는 CO 또는 CH₄ 연료와 환원 반응 과정에서 산소전달입자 내부의 격자 산소를 반응 가스에게 쉽게 전달해 주어 Fe(X=0)에 가까운 환원 상태에 빠르게 도달해야 하며 동시에 탄소 침적은 억제되어야 한다.

Fig. 5는 700 °C에서 Fresh와 Recycled 산소전달입자의 10% 일산화탄소 환원 반응에 대한 TGA 결과이다. FZ1300은 Fresh와 Recycled 산소전달입자의 반응성 차이가 거의 발견되지 않았다. Recycled FZ1300은 철 산화물이 표면으로 이동하고 결정화도가 감소하였기 때문에 반응성 증가에 영향을 줄 것으로 보였다. 반면, Recycled FZ1300의 BET specific surface area 감소가 가스 확산 저항을 증가시켜 반응성 감소에 영향을 줄 것으로 보였다. FZ1300은 상반되는 두 효과가 서로 상쇄되어 반응성에는 큰 영향을 주지 않은 것으로 판단된다. 반면 구리 산화물이 첨가된 Recycled CFZ1300 및 Recycled C-FZ1300은 Fresh 산소전달입자에 비하여 반응성이 크게 향상되었다. 특히 Recycled CFZ1300은 높은 결정화도와 낮은 BET specific surface area 값을 보임에도 높은 반응성 향상 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과는 물리적 환경의 변화(표면 형상, BET specific surface area, 결정화도)보다 화학적 환경 변화(Fe²⁺ 농도 증가)가 레독스 반응에 지배적인 영향을 미치는 것을 암시한다.

Fig. 6은 700 °C에서 Fresh와 Recycled 산소전달입자의 10% 메탄

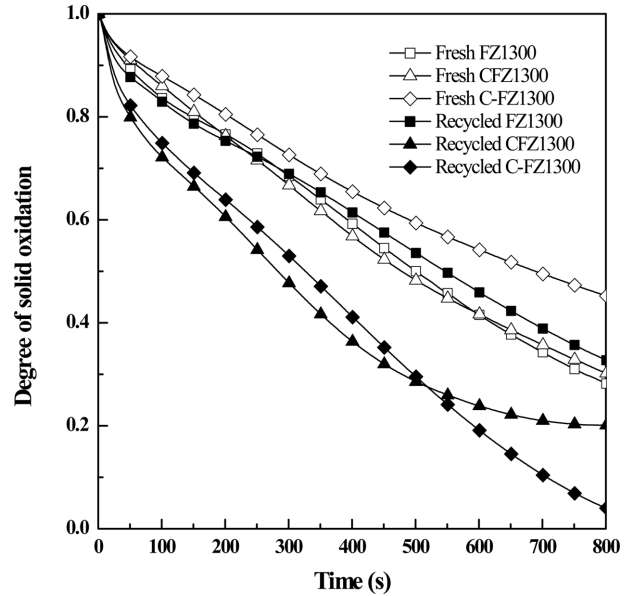


Fig. 5. Degree of solid oxidation as a function of time for oxygen carriers by 10% CO/Ar and monitored by TGA at 700 °C.

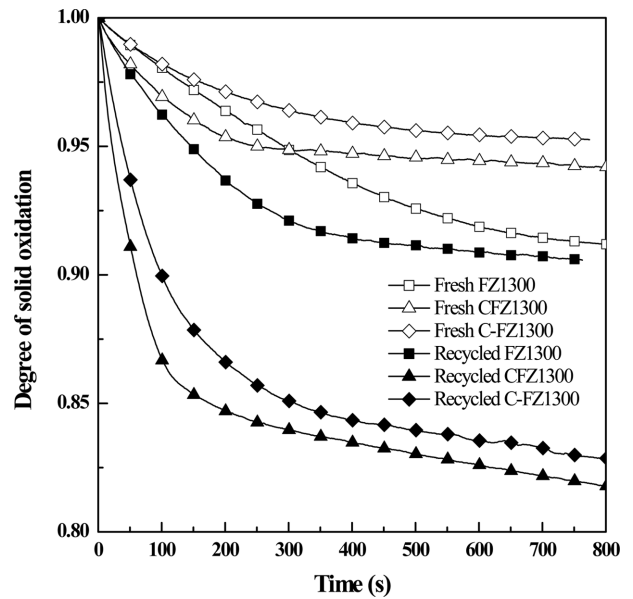


Fig. 6. Degree of solid oxidation as a function of time for oxygen carriers by 10% CH₄/Ar and monitored by TGA at 700 °C.

환원 반응에 대한 TGA 결과이다. FZ1300은 일산화탄소 환원 반응 결과와 같이 Fresh와 Recycled 산소전달입자의 환원 반응성 차이가 거의 없었다. 반면 Recycled CFZ1300 및 Recycled C-FZ1300의 환원 반응성은 크게 향상되었으며 일산화탄소 환원 반응과 같은 이유로 메탄 환원 반응성이 향상되었다고 판단된다. 메탄 환원 반응 속도가 매우 느린 것은 1300 °C의 높은 소성온도에 기인한 산소전달입자의 소결 현상과 메탄 환원 반응이 다른 환원 가스(CO, H₂)보다 느린 kinetics를 갖기 때문으로 판단된다[37,38]. 이온 확산은 대체로 비표면적이 낮고 산소 공극과 결합 농도가 높을수록 유리하다. 구리를 첨가함으로써 새롭게 생성된 copper ferrite (CuFe₂O₄와 CuFeO₂)는 iron oxide에 비하여 높은 전도도를 가지고 있어 이온 확산에 유리하

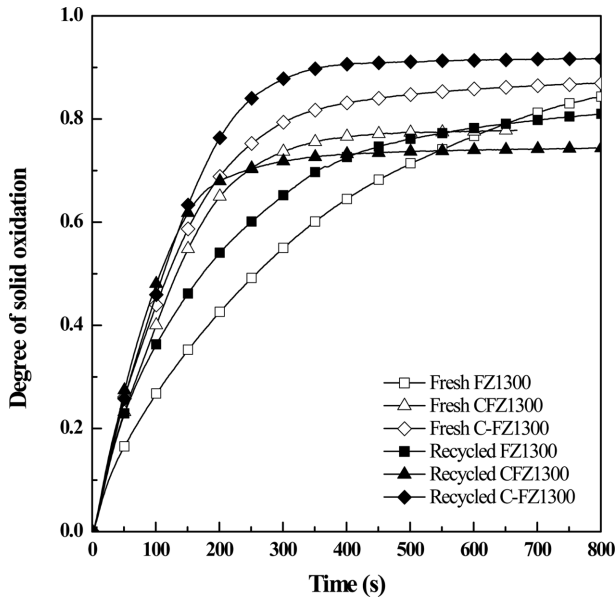
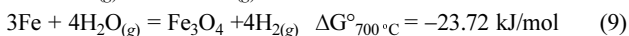


Fig. 7. Degree of solid oxidation as a function of time for oxygen carriers by 10% H₂O/Ar and monitored by TGA at 700 °C.

다[39]. 최근 철 산화물기반 산소전달입자에 전도성 물질을 첨가할 경우 레독스 반응성이 향상된다는 연구가 보고되고 있다[40,41]. 종합하면 고체 산소전달입자와 가스의 환원 반응은 가스 확산보다 이온 확산이 전체 반응속도를 지배한다고 판단되며 XPS와 TRP결과와도 일치한다.

Fig. 7은 700 °C에서 Fresh와 Recycled 산소전달입자의 10% 물분해 반응에 대한 TGA 결과이다. 대체로 Recycled 산소전달입자가 Fresh 산소전달입자에 비하여 물 분해 반응 속도가 상승하였다. Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 Recycled 산소전달입자가 Fresh 산소전달입자에 비하여 표면에 철 산화물이 집중되어 있었다. 그 결과 수증기가 철 산화물과 쉽게 표면에서 반응할 수 있어서 물 분해 반응 속도가 상승한 것으로 판단된다. 그리고 Recycled FZ1300에 비하여 구리 산화물이 첨가된 Recycled CFZ1300 및 Recycled C-FZ1300의 물 분해 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있었다. 물 분해 반응에 대한 Fe와 Cu의 깃스 자유에너지 차(ΔG°)는 상용 프로그램 HSC chemistry 5.0을 이용하여 식 (7)~(9)와 같이 계산되었다.



식 (7)~(9)에서 보는 바와 같이 환원된 철(Fe)의 물 분해 반응은 자발적이지만 환원된 구리(Cu)의 물 분해 반응은 비자발적이다. 즉, 환원된 구리는 열역학적 관점에서 물 분해 반응에 직접 참여하지 않고 철 산화물과 물 분해 반응에 간접적인 도움을 주는 것으로 판단된다. Go 등[42]은 Fe상이 물 분해를 통해 Fe₃O₄상으로 산화되는 과정에서 lattice parameter 증가와 부피 팽창으로 서로 응집되어 물 분해 반응성이 감소한다고 추정하였다. 그렇다면 철 산화물과 불혼화성을 가지는 구리는 철 산화물의 부피 팽창에 의한 응집을 억제하는 역할을 하므로 구리 산화물의 소결도가 낮은 C-FZ1300의 물 분해 반응성이 가장 높아야 할 것이다. 이 가정은 C-FZ1300의 물 분해 반응성이 구리 산화물이 상대적으로 강하게 소결된 CFZ1300

보다 높은 반응성을 보인 Fig. 7 결과로 뒷받침 된다. 결론적으로 구리 산화물은 물 분해 반응과정에서 철 산화물의 응집을 억제해 주는 성장 억제제 역할을 수행하여 물 분해 반응성을 향상시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 철-구리 산화물계 산소전달입자의 특성을 분석하고 구리 산화물 첨가에 의하여 레독스 반응성이 향상된 원인에 대하여 연구하였다. 여러 번 레독스 반응을 거친 recycled 입자는 철 산화물이 표면에 주로 응집되어 있었으며 BET specific surface area가 감소하였다. 이 현상은 레독스 반응에서 가스의 내부 확산저항을 증가시킬 것으로 예측된다. XPS 분석을 통하여 표면의 Fe³⁺/Fe²⁺ 농도 비율 값을 측정한 결과 recycled FZ1300은 2.1인 반면 recycled CFZ1300과 C-FZ1300은 1.4와 1.3으로 구리 산화물 첨가는 철 산화물계 산소전달입자의 표면 Fe²⁺농도를 증가시키었다. 그리고 TPR 분석을 통하여 recycled CFZ1300과 C-FZ1300이 recycled FZ1300보다 우수한 환원 반응성을 보임을 알 수 있었다. TGA분석 결과 철 산화물이 표면에 응집되고 BET specific surface area 낮은 recycled CFZ1300과 C-FZ1300입자가 가장 우수한 환원 반응성을 보였다. 이 결과들은 산소전달입자와 가스의 환원 반응은 가스 확산보다 이온 확산에 의해 반응이 지배받는다는 것을 의미하며 XPS와 TRP결과와도 일치한다. 그리고 CFZ1300과 C-FZ1300은 FZ1300보다 우수한 물 분해 반응성을 보였다. Cu는 열역학적으로 물 분해 반응에 직접적으로 참여하지 않지만 lattice parameter 증가와 부피 팽창으로 점진적으로 철 산화물이 응집되는 것을 Cu가 억제해 주기 때문으로 판단된다. 본 연구 결과는 이중 금속 산소전달입자의 반응성 향상의 원인을 이해하고 우수한 레독스 반응성을 지니는 산소전달입자를 개발하는데 유용하게 활용될 것으로 기대한다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(B6-2420-02). 그리고 본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

References

- Lee, J. K., Kang, K. S., Cho, W. C., Jeong, S. U., Bae, K. K. and Park, B. H., “Calculation of Iodine Crystallization Process in Sulfur-Iodine Cycle for Hydrogen Production,” *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **10**(8), 1722-1726(2013).
- Kang, K. S., Kim, C. H., Bae, K. K., Cho, W. C., Kim, W. J., Kim, Y. H., Kim, S. H. and Park, C. S., “Redox Cycling of CuFe₂O₄ Supported on ZrO₂ and CeO₂ for Two-step Methane Reforming/water Splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(2), 568-576(2010).
- Kang, K. S., Kim, C. H., Cho, W. C., Bae, K. K., Kim, S. H. and Park, C. S., “Novel Two-step Thermochemical Cycle for Hydrogen Production from Water Using Germanium Oxide: KIER 4 Thermochemical Cycle,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(10), 4283-4290(2009).
- Cho, W. C., Park, C. S., Kang, K. S., Kim, C. H. and Bae, K. K., “Conceptual Design of Sulfur-iodine Hydrogen Production Cycle of Korea Institute of Energy Research,” *Nucl. Eng. Des.*, **239**(3),

- 501-507(2009).
- Ryu, H. J., Bae, D. H., Jo, S. H. and Jin, G. T., "Reaction Characteristics of Ni and NiO based Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 107-114(2004).
 - Ryu, H. J., Jin, G. T., Jo, S. H. and Bae, D. H., "Comparison of Operating Conditions for Natural Gas Combustion and Syngas Combustion in a 50kWth Chemical-Looping Combustor," *Theories and Applications Chem. Eng.*, **12**(2), 259(2006).
 - Ryu, H. J., Seo, Y. and Jin, G. T., "Natural Gas Combustion Characteristics in a Chemical-Looping Combustor with Three Different Oxygen Carrier Particles," 10th Asian Conference on Fluidized Bed and Three-Phase Reactors, Busan, Korea, November 26-29, 174-179(2006).
 - Cho, W. C., Seo, M. W., Kim, S. D., Kang, K. S., Bae, K. K., Kim, C. H., Jeong, S. U. and Park, C. S., "Continuous Operation Characteristics of Chemical Looping Hydrogen Production System," *Appl. Energy*, **113**, 1667-1674(2014).
 - Mattisson, T. and Lyngfelt, A., "Capture of CO₂ Using Chemical-looping Combustion," *Scandinavian-Nordic Section of Combustion Institute*, 163-168(2001).
 - Kang, K. S., Kim, C. H., Bae, K. K., Cho, W. C., Kim, S. H. and Park, C. S., "Oxygen-carrier Selection and Thermal Analysis of the Chemical-looping Process for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(22), 12246-12254(2010).
 - Kang, K. S., Kim, C. H., Bae, K. K., Cho, W. C., Jeong, S. U., Kim, S. H. and Park, C. S., "Modeling a Counter-current Moving Bed for Fuel and Steam Reactors in the TRCL Process," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(4), 3251-3260(2012).
 - Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A. and Palacios, J. M., "Selection of Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion," *Energy Fuels*, **18**(2), 371-377(2004).
 - Kang, K. S., Kim, C. H., Cho, W. C., Bae, K. K., Woo, S. W. and Park, C. S., "Reduction Characteristics of CuFe₂O₄ and Fe₃O₄ by Methane; CuFe₂O₄ as An Oxidant for Two-step Thermochemical Methane Reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(17), 4560-4568(2008).
 - Cha, K. S., Lee, D. H., Jo, W. J., Lee, Y. S. and Kim, Y. H., "Reaction Characteristics of Thermochemical Methane Reforming on Ferrite-Based Metal Oxide Mediums," *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **18**(2), 140-150(2007).
 - Siriwardane, R., Tian, H., Simonyi, T. and Poston, J., "Synergetic Effects of Mixed Copper-iron Oxides Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion," *Fuel*, **108**, 319-333(2013).
 - Briks, R., Gerald, H. M. and Rederick, S. P., "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals," *Cambridge University Press*, UK, (2006).
 - Cho, W. C., Kim, C. G., Jeong, S. U., Park, C. S., Kang, K. S., Lee, D. Y. and Kim, S. D., "Activation and Reactivity of Iron Oxides as Oxygen Carriers for Hydrogen Production by Chemical Looping," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(12), 3091-3100(2015).
 - Kidambi, P. R., Cleeton, J. P., Scott, S. A., Dennis, J. S. and Bohn, C. D., "Interaction of Iron Oxide with Alumina in a Composite Oxygen Carrier During the Production of Hydrogen by Chemical Looping," *Energy Fuels*, **26**(1), 603-617(2011).
 - Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The Diffusion and Solubility of Copper in Iron," *J. Appl. Phys.* **48**(5), 1833-1839(1977).
 - Huang, C. L., Lin, R. J. and Tzeng, J. F., "Dielectric Properties of Copper Oxide Doped 0.95Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.05BaZrO₃ Ceramics at Microwave Frequency," *Mat. Chem. Phys.*, **97**(2), 256-260(2006).
 - Hsu, C. H., Shih, C. F., Yu, C. C., Tung, H. H. and Chung, M. H., "Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of 0.6Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.4Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics Using Copper Additions," *J. Alloys Compd.*, **461**(1), 355-359(2008).
 - Zhao, Y., Zhao, Y., Huang, R., Liu, R. and Zhou, H., "Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Electric Properties of 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05Li(Nb_{0.5}Sb_{0.5})O₃ with Copper Oxide Sintering Aid," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(3), 656-659(2011).
 - Lin, D., Kwok, K. W. and Chan, H. L. W., "Microstructure, Dielectric and Piezoelectric Properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ Lead-free Ceramics with CuO Sintering Aid," *Appl. Phys. A*, **88**(2), 359-363(2007).
 - Sun, Z., Zhou, Q. and Fan, L. S., "Formation of Core-shell Structured Composite Microparticles Via Cyclic Gas-solid Reactions," *Langmuir*, **29**(40), 12520-12529(2013).
 - Galinsky, N. L., Shafiearhood, A., Chen, Y., Neal, L. and Li, F., "Effect of Support on Redox Stability of Iron Oxide for Chemical Looping Conversion of Methane," *Appl. Catal. B*, **164**, 371-379(2015).
 - Galinsky, N. L., Huang, Y., Shafiearhood, A. and Li, F., "Iron Oxide with Facilitated O²-Transport for Facile Fuel Oxidation and CO₂ Capture in a Chemical Looping Scheme," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**(3), 364-373(2013).
 - Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C. and McIntyre, N. S., "Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds," *Surf. Interface Anal.*, **36**(12), 1564-1574(2004).
 - Zhan, S., Qiu, M., Yang, S., Zhu, D., Yu, H. and Li, Y., "Facile Preparation of MnO₂ doped Fe₂O₃ Hollow Nanofibers for Low Temperature SCR of NO with NH₃," *J. Mater. Chem. A*, **2**(48), 20486-20493(2014).
 - Peng, Y., Li, J., Chen, L., Che, J., Han, J., Zhang, H. and Hanl, W., "Alkali Metal Poisoning of a CeO₂-WO₃ Catalyst Used in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃: an Experimental and Theoretical Study," *Environ. Sci. Technol.*, **46**(5), 2864-2869(2012).
 - Grzybek, T., Klinik, J., Papp, H. and Baerns, M., "Characterization of Cu and K Containing Fe/Mn Oxide Catalysts for Fischer-tropsch Synthesis," *Chem. Eng. Technol.*, **13**(1), 156-161(1990).
 - Li, S., Krishnamoorthy, S., Li, A., Meitzner, G. D. and Iglesia, E., "Promoted Iron-based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties," *J. Catal.*, **206**(2), 202-217(2002).
 - O'Brien, R. J., Xu, L., Spicer, R. L., Bao, S., Milburn, D. R., Davis, B. H., "Activity and Selectivity of Precipitated Iron Fischer-tropsch Catalysts," *Catal. Today*, **36**(3), 325-334(1997).
 - Li, K., Haneda, M., Gu, Z., Wang, H. and Ozawa, M., "Modification of CeO₂ on the Redox Property of Fe₂O₃," *Mater. Lett.*, **93**, 129-132(2013).
 - Khan, A., Chen, P., Boolchang, P. and Smirniotis, P. G., "Modified Nano-crystalline Ferrites for High-temperature WGS Membrane Reactor Applications," *J. Catal.*, **253**(1), 91-104(2008).
 - Chen, Y. X., Loul, L. P., Jiang, X. Y., Zhou, R. X. and Zheng, X. M., "Studies of the Dispersion State of CuO on TiO₂ and CeO₂-TiO₂

- and Activity for NO+CO Reaction,” *Indian J. Chem.*, **42**, 460-466 (2003).
36. Zou, H., Dong, X. and Lin, W., “CO Selective Oxidation in Hydrogen-rich Gas over Copper-series Catalysts,” *J. Nat. Gas Chem.*, **14**(1), 29-34(2005).
37. Mendiara, T., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P. and Adánez, J., “Use of an Fe-based Residue from Alumina Production as An Oxygen Carrier in Chemical-looping Combustion,” *Energy Fuels*, **26**(2), 1420-1431(2012).
38. Adánez, J., Cuadrat, A., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L. F. and García-Labiano, F., “Ilmenite Activation During Consecutive Redox Cycles in Chemical-looping Combustion,” *Energy Fuels*, **24**(2), 1402-1413(2010).
39. Tretyakov, Y. D., Komarov, V. F., Prosvirina, N. A. and Kutsenok, I. B., “Nonstoichiometry and Defect Structures in Copper Oxides and Ferrites,” *J. Solid. State. Chem.*, **5**(2), 157-167(1972).
40. He, F. and Li, F., “Perovskite Promoted Iron Oxide for Hybrid Water-splitting and Syngas Generation with Exception Conversion,” *Energy & Environmental Science*, **8**(2), 535-539(2015).
41. Lynch, M. E., Yang, L., Qin, W., Choi, J. J., Liu, M., Blinn, K. and Liu, M., “Enhancement of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Durability and Surface Electrocatalytic Activity by $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ Investigated Using a New Test Electrode Platform,” *Energy Environ.*, **4**(6), 2249-2258(2011).
42. Go, K. S., Son, S. R. and Kim, S. D., “Reaction Kinetics of Reduction and Oxidation of Metal Oxides for Hydrogen Production,” *Int. J. of Hydrogen Energy*, **33**(21), 5986-5995(2008).