

## 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해를 통한 수소제조

신현창 · 정광덕\* · 한성환\* · 최승철

아주대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 청정기술연구센터

(1999년 11월 10일 접수)

### Decomposition of H<sub>2</sub>O with Ferrite Powders for Hydrogen Generation

Hyun Chang Shin, Kwang Deog Jung, Sung Hwan Han\* and Seung Chul Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea.

\*Clean Technology Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 10, 1999)

#### 초 록

청정 에너지원인 H<sub>2</sub> 가스를 제조하기 위해, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해 반응에 대해 연구하였다. 공침법으로 제조된 각 페라이트를 CH<sub>4</sub> 가스로 환원시켜 산소부족형 페라이트를 제조하였다. 산소부족형 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해 반응 결과, H<sub>2</sub>O는 산소부족형 산화철(Fe<sub>3</sub>O<sub>4.δ</sub>)의 산화에 의해 H<sub>2</sub> 가스로 분해되었으며, 페라이트 중의 Cu나 Sr과 같은 금속은 H<sub>2</sub>O 분해 반응을 촉진시키는 역할을 하였다. 금속양이온이 많이 함유된 스피넬구조의 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 마그네토플롬바이트 구조의 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 보다 H<sub>2</sub>O 분해에 효과적이었다.

#### ABSTRACT

The ferrites, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, were applied to decompose H<sub>2</sub>O for H<sub>2</sub> generation. The ferrites prepared by the coprecipitation were reduced by CH<sub>4</sub> gas to make the oxygen deficient ferrite. H<sub>2</sub>O was decomposed to form H<sub>2</sub> by the oxygen deficient iron oxide, and the decomposition reactions were accelerated by the addition of divalent metals such as Cu and Sr in the ferrites. The spinel type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> containing a relatively large amount of divalent metals was more effective to H<sub>2</sub> generation than magnetoplumbite type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> in H<sub>2</sub>O decomposition.

**Key words :** H<sub>2</sub> Generation, H<sub>2</sub>O Decomposition, Oxygen Deficient Ferrite

#### 1. 서 론

산업화의 지속적인 발전에 의하여 화석연료의 사용량은 계속 증가하고 있다. 그러나 화석연료는 연소시 지구온난화 현상의 주요 원인인 CO<sub>2</sub> 가스를 대량으로 방출하는 문제점을 가지고 때문에, 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원의 개발이 요구된다. 이런 이유로 청정연료인 H<sub>2</sub>가 주목을 받고 있다. H<sub>2</sub>를 제조하기 위한 가장 이상적인 방법은 H<sub>2</sub>O 분해를 통하여 제조하는 것이다. H<sub>2</sub>O 분해시키기 위한 간단한 방법은 직접 열을 가하여 H<sub>2</sub>O를 분해하는 것이다. 그러나 이 공정은 2000°C 이상의 고온을 필요로 하기 때문에 실용화가 어렵다.<sup>1,2)</sup> 그러므로 비교적 낮은 온도에서 H<sub>2</sub> 제조를 위한 H<sub>2</sub>O 분해가 연구되어지고 있다.<sup>3)</sup>

환경 세라믹스 재료로써 사용되는 페라이트를 이용하여 H<sub>2</sub>O 분해 온도를 낮추는 연구를 행하였다. 페라이트를 구성하는 Fe 이온은 원자가가 +2가와 +3가가 존재하므로 환원·산화 반응이 쉽게 일어난다는 장점을 가지고 있다.<sup>4,5)</sup> 이러한 특성을 이용하면 페라이트는 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O 같은 안정

한 물질을 비교적 저온에서 쉽게 분해시킬 수 있다.

환경 세라믹스 재료로써 페라이트를 이용한 예로 CO<sub>2</sub> 가스를 비교적 저온에서 분해시키는 연구가 진행되어지고 있는데, 그 반응기구는 다음과 같다. 스피넬 구조의 페라이트와 H<sub>2</sub> 가스를 300°C에서 반응시키면 페라이트 격자내 산소가 H<sub>2</sub> 가스와 반응하여 식(1)과 같이 산소부족형 페라이트가 된다. 산소부족형 페라이트와 CO<sub>2</sub> 가스를 반응시키면 식(2)와 같이 산소부족형 페라이트는 산화되면서 CO<sub>2</sub> 가스를 분해시킨다.<sup>6,7)</sup>



여기서 δ는 산소부족 정도를 나타내는 비화학양론(non-stoichiometry)을 나타낸다. 이러한 반응은 CO<sub>2</sub>와 같은 안정한 산화물을 비교적 저온에서 분해한다는 장점을 가지고 있다. 최근에는 산소부족형 페라이트의 반응성을 높이기 위하

여 페라이트의 Fe<sup>2+</sup> 대신 다른 금속양이온을 치환하는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>8-14)</sup> 이와 같은 산화·환원 반응을 H<sub>2</sub>O 분해에 응용할 경우 직접 열을 가하는 방법 보다 훨씬 낮은 온도에서 H<sub>2</sub>를 제조 할 수 있으므로 매우 유용한 방법이다. 그러나 현재 H<sub>2</sub> 제조를 위해 페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해 연구는 페라이트의 환원된 양(δ)이 적기 때문에 H<sub>2</sub>O 분해 양이 적다.<sup>15-17)</sup> 따라서 본 연구에서는 페라이트에 Fe<sup>2+</sup> 대신 Sr<sup>2+</sup>과 Cu<sup>2+</sup>를 치환시켜 스피넬 구조의 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 마그네토프롬바이트 구조의 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 페라이트를 각각 제조하여 산화·환원 반응을 통한 H<sub>2</sub>O 분해 반응을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 페라이트 제조

페라이트는 스피넬 구조의 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 마그네토프롬바이트 구조의 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>를 공침법으로 제조하였다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>를 제조하기 위하여 0.6 M CuCl<sub>2</sub>, 1.2 M FeCl<sub>3</sub>와 0.1125 M SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 1.35 M FeCl<sub>3</sub> 혼합수용액을 각각 제조하였다. 각각의 혼합용액에 공침제인 5 M NaOH 수용액을 적가 시켜 pH 10을 유지하면서 80°C에서 6시간 반응시켰다. 제조된 각각의 공침물을 증류수와 아세톤으로 세척과 여과를 반복한 후, 100°C에서 12시간 건조하였다. 건조된 각각의 분말을 900°C에서 2시간 하소한 후, X-선 회절분석(McScience M18SHF-SRA, Japan)을 하였다.

2.2. 산소부족형 페라이트 제조와 H<sub>2</sub>O 분해

H<sub>2</sub>O 분해를 위한 산소부족형 페라이트(CuFe<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19-δ</sub>) 분말을 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하여 제조하였다. 각각의 페라이트 분말을 quartz tube에 50 mg씩 장입하고, CH<sub>4</sub> 가스를 60 ml/min의 속도로 일정하게 주입시키면서 환원분위기를 만들었다. 상온부터 800°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하면서 온도에 따른 무게변화를

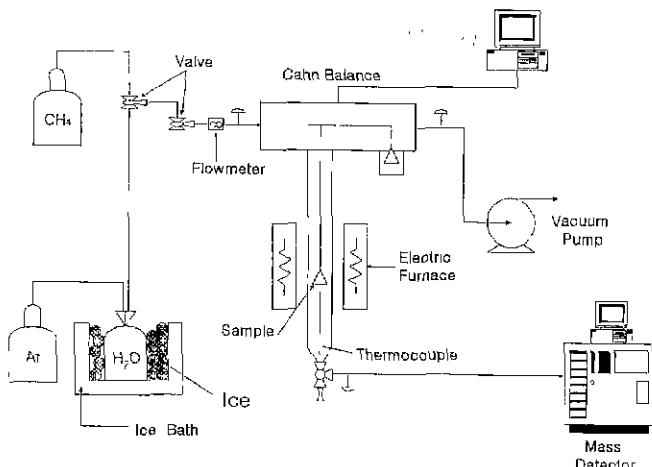


Fig. 1. Experimental apparatus for H<sub>2</sub>O decomposition.

열분석기(TGA, CAHN 2000 Electrobalance, USA)로 분석하였다. CH<sub>4</sub> 가스로 페라이트를 환원시킬 때 발생하는 생성가스의 농도변화를 Mass Analyzer(BALZERS MSC 200 MS-Cube, USA)로 분석하였으며, 반응후 각 분말의 결정상의 변화를 관찰하였다.

CH<sub>4</sub> 가스와 환원반응을 통하여 제조된 산소부족형 페라이트가 들어있는 quartz tube 내에 Ar 가스를 60 ml/min의 속도로 흘려보내면서 H<sub>2</sub>O를 주입시켰다. 상온에서 800°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하면서 H<sub>2</sub>O 분해 반응을 관찰하였다. 이때 각 페라이트의 무게변화를 열분석기로 측정하였으며, 반응가스와 생성가스의 농도변화를 Mass Analyzer를 사용하여 측정하였다. 반응 후 각각의 분말의 결정상 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CH<sub>4</sub>에 의한 페라이트의 환원 반응 기구

공침법에 의해 제조된 분말을 900°C에서 2시간 하소한 각 분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 조성으로 제조된 분말은 하소한 결과 스피넬 구조를 형성하고 있는 것이 관찰되었으나, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 조성으로 제조한 분말은 마그네토프롬바이트와 헤마타이트 혼합상이 관찰되었다.

H<sub>2</sub>O 분해를 위한 산소부족형 페라이트를 제조하기 위해 CH<sub>4</sub> 가스를 사용하여 각 페라이트 분말을 환원시켰다. 각 페라이트와 CH<sub>4</sub> 가스의 환원반응에 의한 무게변화를 Fig. 3에 나타내었다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 480°C부터 페라이트의 격자내 산소와 CH<sub>4</sub> 가스가 반응하여 환원됨에 따라 무게가 감소하기 시작하였으며, 이 반응에서 페라이트 무게는 650°C까지 8 wt% 정도가 감소되다가 700°C까지 일정하게 유지되는

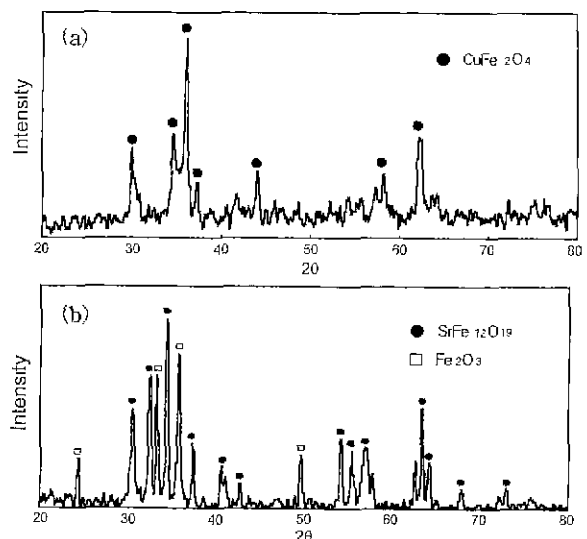


Fig. 2. XRD patterns of ferrites calcined for 2 h at 900°C. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

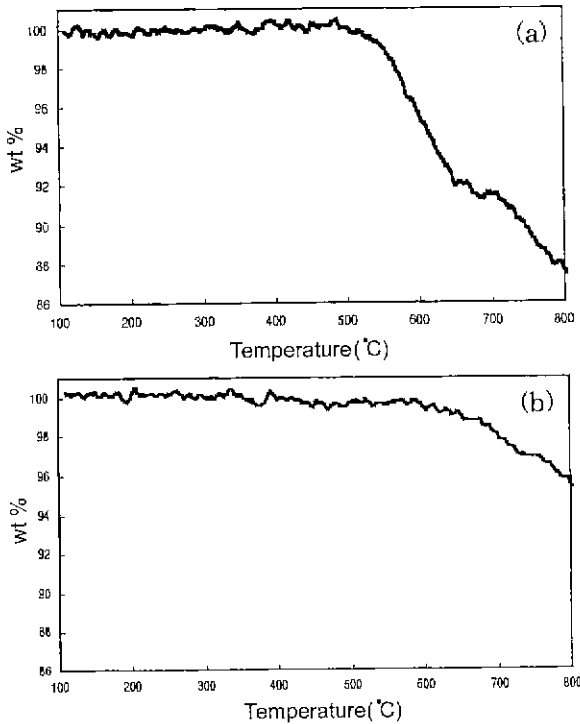


Fig. 3. TG curves of ferrites while heating to 800°C under CH<sub>4</sub> gas atmosphere. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

것이 관찰되었다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CH<sub>4</sub> 가스의 2차 환원반응은 700°C부터 진행되어 800°C까지 페라이트 전체무게의 13 wt%가 감소되었다. 이 무게는 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 소유한 산소의 절반에 해당되는 양으로 고온의 열만으로 페라이트를 환원시켜 제조한 산소부족형 페라이트 보다 많은 양의 산소가 감소하였다.<sup>17)</sup> CH<sub>4</sub> 가스에 의한 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 환원반응은 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 높은 온도인 580°C부터 시작되어 720°C까지의 1차 환원반응에서 약 2.5 wt%의 무게가 감소되었다. 2차 무게 감소는 750°C부터 시작하여 800°C까지 전체무게의 4.5 wt%가 감소하여 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 매우 적은 양의 산소가 감소되었다.

페라이트와 CH<sub>4</sub> 가스의 환원반응시 온도에 따른 생성가스의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 두 페라이트 모두 1차 환원반응시 격자내 산소의 감소로 인하여 페라이트의 무게가 감소하면서 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub> 가스가 생성되었다. 그러나, 2차 환원반응에서의 생성가스는 1차 반응 때와는 다르게 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등이 관찰되었다. 특히 H<sub>2</sub>와 CO가스의 급격한 증가는 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub> 가스가 감소하기 시작하는 시점에서 관찰되었다. 이와 같은 현상이 발생한 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 1차 환원반응에서는 식(3)과 같은 반응을 통하여 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub> 가스가 생성되나, 2차 환원반응에서는 높은 온도와 페라이트의 촉매작용에 의해 CH<sub>4</sub> 가스가 1차 환원반응시 생성된 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 가스와 reforming 반응을 하여 식(4)와 같이 H<sub>2</sub>, CO 가스를 생성하였다.

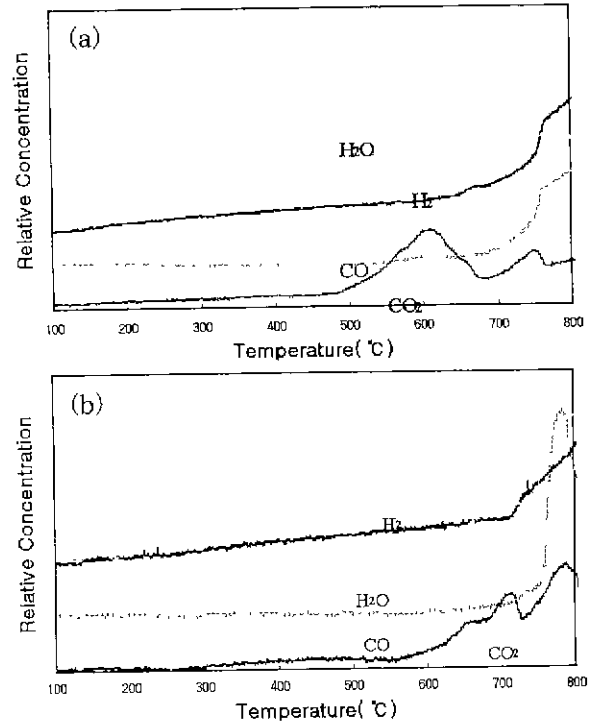
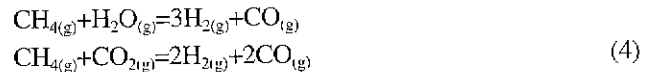
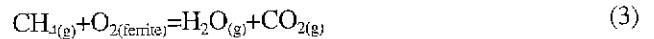


Fig. 4. Variation of reaction gas concentration for reduction of ferrites to 800°C under CH<sub>4</sub> gas atmosphere. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.



이때 생성된 H<sub>2</sub>, CO 가스 중 일부는 페라이트 내의 산소와 반응하여 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 가스로 되면서 페라이트를 환원시키기 때문에 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 가스의 농도가 다시 증가하는 것이 관찰되었다.

800°C까지 환원반응 후 X선 회절 결과 Fig. 5에서와 같이 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 과다한 환원반응에 의해 Cu와 α-Fe, FeO의 혼합상이 검출되었다. 그러나 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>은 격자내에서 빠져나간 산소의 양이 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 상대적으로 적기 때문에 Sr과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO 혼합상이 검출되었다. X선 회절 결과 CH<sub>4</sub> 가스로 환원된 페라이트는 금속양이온과 산소부족형 산화철(Fe<sub>3</sub>O<sub>4δ</sub>)이 될 때까지 환원되었으며, 1차 환원반응은 금속양이온과 결합하고 있는 산소가 CH<sub>4</sub> 가스와 반응하여 환원된 것이고, 700°C 이상의 온도에서 진행되는 2차 환원반응은 Fe와 결합하고 있는 산소가 CH<sub>4</sub> 가스와 반응에 의해 환원된 것이라 볼 수 있다.

### 3.2. H<sub>2</sub> 제조를 위한 H<sub>2</sub>O 분해

CH<sub>4</sub> 가스와 환원 반응을 통하여 제조된 산소부족형 페라이트와 H<sub>2</sub>O의 산화반응시 온도에 따른 무게 변화를 Fig. 6

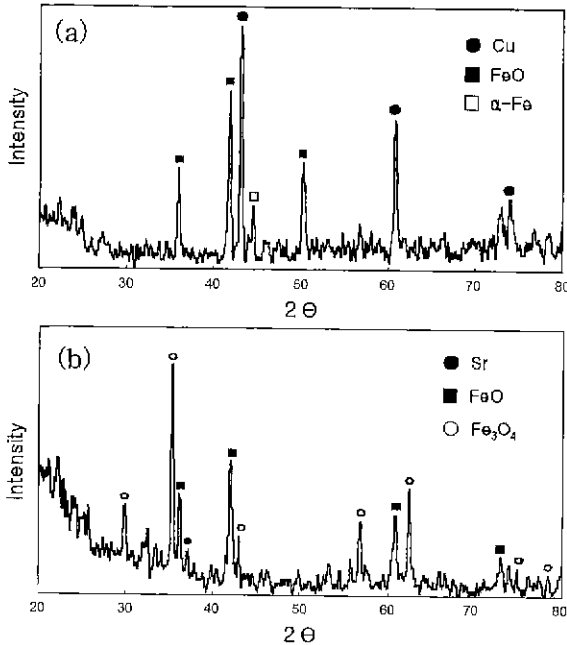


Fig. 5. XRD patterns of ferrites after reduction to 800 °C under CH<sub>4</sub> gas atmosphere. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

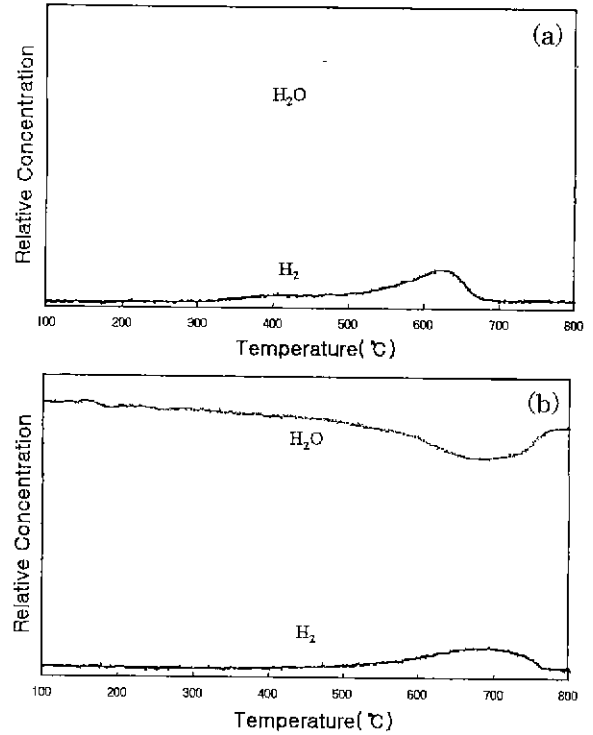


Fig. 7. Variation of reaction and production gas concentration for H<sub>2</sub>O decomposition with oxygen deficient ferrites. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

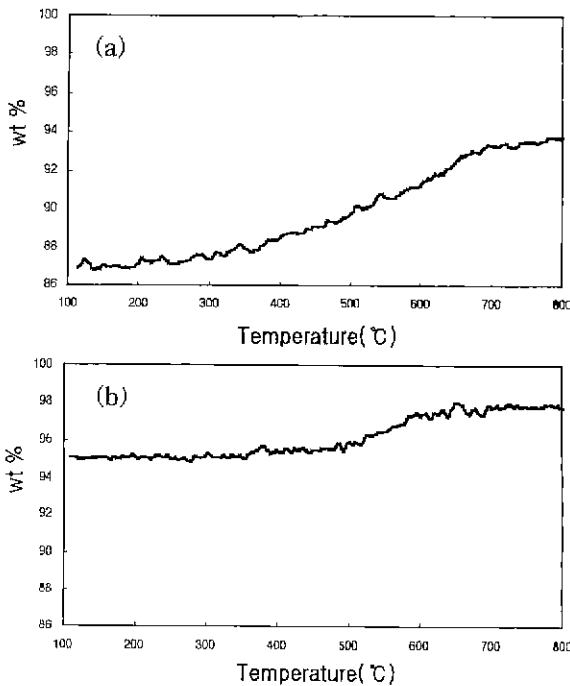


Fig. 6. TG curves of ferrites for H<sub>2</sub>O decomposition with oxygen deficient ferrites. (a) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

에 나타내었다. 산소부족형 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 300°C부터 H<sub>2</sub>O를 분해시켜 산화되면서 무게가 증가하기 시작하여 800°C까지의 환원 전 초기 무게의 93 wt%까지 증가하여 6 wt%의 H<sub>2</sub>O를 분해시키면서 H<sub>2</sub> 가스를 제조하였다. 그러나 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 환원된 양이 적은 산소부족형 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>는 높은 온

도에서 H<sub>2</sub>O 분해 반응이 시작되는 것이 관찰되었다. 500°C 이상부터 증가하기 시작한 무게는 800°C까지의 환원 전 초기무게의 97.5 wt%까지 증가하여 2 wt%의 H<sub>2</sub>O를 분해하므로 산소부족형 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 보다 적은 양이 분해되었다.

산소부족형 페라이트와 H<sub>2</sub>O의 산화반응시 온도에 따른 반응가스와 생성가스의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 산소부족형 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 무게가 증가하기 시작하는 온도인 300°C에서부터 H<sub>2</sub>O의 농도는 감소됨과 동시에 H<sub>2</sub>의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 620°C에서 가장 활발히 진행되다가 반응속도가 감소하여 무게증가가 나타나지 않는 700°C이상에서는 반응이 일어나지 않았다. 반면 산소부족형 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 산화반응은 500°C부터 H<sub>2</sub>O가 감소됨과 동시에 H<sub>2</sub>의 농도가 증가하였으며, 이때 산소부족형 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 무게도 증가하였다. 이 반응에서는 670°C에서 가장 활발한 산화 반응이 나타났으며, 750°C부터는 반응이 일어나지 않았다. 따라서 산소부족형 페라이트의 산화반응은 H<sub>2</sub>O 분해에 의해 진행된 것이며, 이때 H<sub>2</sub> 가스가 발생하는 것을 관찰 할 수 있었다.

H<sub>2</sub>O 분해 반응 후 X선 회절 결과를 Fig. 8에 나타내었다. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Cu의 혼합상으로 Cu는 산화되지 않았으며, 산소부족형 산화철(Fe<sub>3</sub>O<sub>4.8</sub>)만 산화된 것이 관찰되었다. SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>는 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같이 산소부족형 산화철만이 산화되어 X선 회절분석 결과 Sr과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 혼합

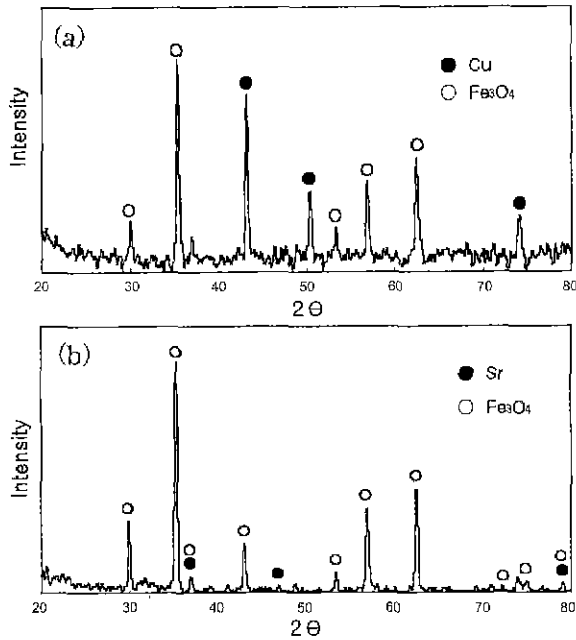


Fig. 8. XRD patterns of ferrites after  $H_2O$  decomposition reaction to  $800^\circ C$ . (a)  $CuFe_2O_4$ , (b)  $SrFe_{12}O_{19}$ .

상이 관찰되었다. 페라이트의 상변화를 통하여 산소부족형 페라이트를 이용한  $H_2O$  분해 반응에서  $H_2O$ 를 분해시키는 것은 산소가 부족한 페라이트이며, 분해된 양은 산소부족형 페라이트의 비양론 양에 비례하였다.

실험결과를 통해  $H_2O$  분해 양을 결정하는 것은 페라이트의 산소부족형( $\delta$ ) 정도,  $\delta$ 값이 클수록 더 많은 양의  $H_2O$ 가 분해되었으며,  $\delta$ 값에 영향을 주는 것은 페라이트 내에 치환된 2가 양이온 금속이다.<sup>13)</sup> 양이온금속은 산화·환원 반응에는 직접 참여하지는 않았지만, 반응을 촉진시켜주는 역할을 한다. 그러므로 치환된 양이온 금속의 종류에 따라 반응 속도와 양에 차이가 나타난다.<sup>8-10)</sup> 그러므로 본 실험에서는 Cu가 Sr 보다 산소부족형 산화철의  $H_2O$  분해 반응을 더 활성화시켜, 산소부족형  $CuFe_2O_4$ 가  $SrFe_{12}O_{19}$  보다 더 우수한  $H_2O$  분해능이 나타났다. 또, 스피넬 구조의  $CuFe_2O_4$ 는 Cu:Fe=1:2인 반면, 마그네토프롬바이트 구조의  $SrFe_{12}O_{19}$ 는 Sr:Fe=1:12로 치환된 양이온금속의 양이 다르다. 그러므로 산화·환원 반응에서 반응속도와 반응 양의 차이는 치환된 양이온 금속의 종류뿐만 아니라, 그 양에 의해서도 많은 차이가 나타난다는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

$CH_4$  가스로 환원시켜 제조된 산소부족형 페라이트를 이용하여  $H_2$  가스 제조를 위한  $H_2O$  분해 실험을 행하였다. 산소부족형 페라이트는 치환된 2가 금속과 산소부족형 산화철의 혼합상으로 존재하였으며,  $H_2O$  분해 반응의 구동력은 산소부족형 산화철의 산화였다. 또한 활발한 환원반응이 나

타난  $CuFe_2O_4$ 가  $SrFe_{12}O_{19}$  보다  $H_2O$  분해 반응에서도 더 활발하게 나타났다. 페라이트 내의 2가 금속양이온은 환원되어 2가 금속으로 존재하면서 산화·환원 반응에 영향을 주었으며, 치환된 금속의 종류와 양에 따라 산화·환원 반응이 다르게 나타났다. 본 연구를 통하여 페라이트가  $H_2$  가스 제조를 위한  $H_2O$  분해에 이용될 수 있는 새로운 응용 분야의 가능성을 보여주었으며,  $CuFe_2O_4$ 가  $SrFe_{12}O_{19}$  보다  $H_2O$  분해에 더 효과적이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 1999-1-301-005-5)의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. E. A. Fletcher and R. L. Moen, "Hydrogen and Oxygen from Water," *Science*, **197**, 1050-1056 (1977).
2. T. Nakamura, "Hydrogen Production from Water Utilizing Solar Heat at High Temperature," *Solar Energy*, **19**, 467 (1977).
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.*, **29**, 565 (1990).
4. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," pp.64-66, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1976.
5. R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics," pp. 211-224, 2nd Edition, M. O. Thurston, W. Middendorf, Marcel Dekker, NY, 1991.
6. Y. Tamaura and M. Tabata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation-Excess Magnetite," *Nature*, **346**, 255-256 (1990).
7. T. Kodama, K. Tominaga, M. Tabata, T. Yoshida, and Y. Tamaura, "Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon with Active Wustite at  $300^\circ C$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1287-1289 (1992).
8. M. Tabata, Y. Nishida, T. Kodama, K. Minori, T. Yoshida and Y. Tamaura, "CO<sub>2</sub> Decomposition with Oxygen-Deficient Mn(II) Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28**, 971-974 (1993).
9. H. Kato, T. Kodama, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon by Hydrogen-Reduced Ni(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **29**, 5689-5692 (1994).
10. T. Kodama, M. Tabata, K. Tominaga, T. Yoshida and Y. Tamaura, "Decomposition of CO<sub>2</sub> and CO into Carbon with Active W stite Prepared from Zn(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28**, 547-552 (1993).
11. M. Tsuji, T. Yamamoto, Y. Tamaura, T. Kodama and Y. Kitayama, "Catalytic Acceleration for CO<sub>2</sub> Decomposition into Carbon by Rh, Pt or Ce Impregnation onto Ni(II)-bearing

- Ferrite," *Applied Catalysis, A: General*, **142**(1), 31-45 (1996).
12. M. Tabata, H. Kato, T. Kodama, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, "CO<sub>2</sub> Decomposition with Manganite," *J. Mater. Sci.*, **29**, 999-1003 (1994).
  13. 신현창, 김철, 최정철, M. Tsuji, 최승철, "스트론튬 페라이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 가스 분해," *한국에너지공학회지*, **8**(1), 137-142 (1999).
  14. K. Akanuma, K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, K. Minori, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Carbon Dioxide Decomposition into Carbon with the Rhodium-bearing Magnetite Activated by H<sub>2</sub>-Reduction," *J. Mat. Sci.*, **28**, 860-864 (1993).
  15. Y. Tamaura, K. Akanuma, N. Hasegawa and M. Tsuji, "Synthesis of Carbon-Iron(II) Oxide Layer on the Surface of magnetite and Its Reactivity with H<sub>2</sub>O for Hydrogen Generation," *J. Mat. Sci.*, **29**, 6175-6180 (1994).
  16. M. Kojima, T. Sano, Y. wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, "Thermochemical Decomposition of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> on Cation-Excess Ferrite," *J. Phys. Chem. Solids*, **57**(11), 1757-1763 (1996).
  17. T. Tamaura, "Production of Solar Hydrogen by a Novel, 2-Step, Water-Splitting Thermochemical Cycle," *Energy*, **20**(4), 325-330 (1995).