

CH₄로 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해

신현창 · 정광덕* · 주오심* · 한성환** · 김종원*** · 최승철[†]

아주대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 나노환경연구센터

**한양대학교 화학과

***한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 6월 5일 승인)

Decomposition of CO₂ with Reduced Ferrite by CH₄

Hyun Chang Shin, Kwang Deog Jung*, Oh Sim Joo*, Sung Hwan Han**,
Jong Won Kim*** and Seung Chul Choi[†]

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

*Eco-nano Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

***Hydrogen Research Center, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted June 5, 2002)

초 록

페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응에서 부분 산화로 CO와 H₂의 제조가 가능한 CH₄를 사용하여 CuFe₂O₄와 NiFe₂O₄를 환원시킨 후, 환원된 페라이트를 이용하여 CO₂ 분해 반응 연구를 진행하였다. CH₄와 페라이트의 환원 반응에서, 700°C부터 H₂와 CO가 생성되었으며, 800°C까지의 반응에서 페라이트는 산소부족형 철산화물(FeO_{1-δ}(0 ≤ δ ≤ 1))과 금속 Cu와 Ni의 혼합물 상태로 환원되었다. 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응에서, 환원된 CuFe₂O₄는 환원된 NiFe₂O₄ 보다 높은 반응성을 나타내면서 더 많은 양의 CO₂를 분해하였다. 이 반응에서 CO₂ 분해는 산소부족형 철산화물의 산화에 의해서만 일어났고, 치환된 2가 양이온은 산화되지 않은 금속 상태로 존재하였다. 이와 같은 결과를 통하여 CH₄를 이용하여 페라이트를 환원시킨 후, CO₂를 분해하는 공정은 H₂와 CO 같은 유용한 가스 제조는 물론 이를 이용하여 CO₂도 분해할 수 있는 활용가치가 매우 높은 공정으로 평가된다.

ABSTRACT

The reduced ferrites, reduced NiFe₂O₄ and CuFe₂O₄, by CH₄ were applied to CO₂ decomposition to avoid the greenhouse effects. At the reduction reaction above 700°C, H₂ and CO were generated by partial oxidation of CH₄. After the reduction reaction up to 800°C, the spinel structure ferrites changed to mixture of the oxygen deficient iron oxide (FeO_{1-δ}, 0 ≤ δ ≤ 1) and the metallic Ni or Cu. The rate and quantity of CO₂ decomposition with reduced CuFe₂O₄ were larger than those with reduced NiFe₂O₄. The CO₂ gas was decomposed by oxidation of the oxygen deficient iron oxide. The metallic Cu and Ni were not oxidized and remained in a metallic state up to 800°C. The CO₂ decomposition reaction with the reduced ferrite by CH₄ gas is excellent process preparing useful gas such as H₂ and CO and decomposing CO₂ gas.

Key words : Reduced ferrite, CO₂ decomposition, Partial oxidation

1. 서 론

급격한 산업화로 인한 화석연료의 사용 증가로 인하여 CO₂가 대량으로 방출되고 있다. 그러나, CO₂는 지구온난화의 주요 원인이기 때문에 CO₂ 방출 감소 및 분해 기술

의 개발이 필수적이다. 이를 위하여 여러 가지 방법들이 연구되어지고 있는데, 그 중 철을 이용하여 CO₂를 분해 하려는 연구가 진행되고 있다. Sacco와 Reid는 철촉매를 사용하여 처음으로 CO₂를 분해하는 연구를 행하였다.¹⁾ Y. Tamaura 등은 H₂에 의해 환원된 산소부족형 Magnetite가 CO₂ 분해에 높은 반응성을 가진다는 연구를 보고하였고,^{2,3)} 이후 Magnetite의 Fe²⁺ 대신 2가 전이금속 치환 및 페라이트 미세 분말 제조 등을 통하여 페라이트의 산화-환원 반응의 효율을 증가시키려는 연구가 활발히 진행되었다.⁴⁾¹²⁾

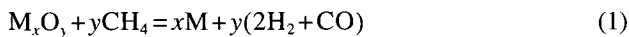
[†]Corresponding author : Seung Chul Choi

E-mail : scchoi@ajou.ac.kr

Tel : +82-31-219-2471 Fax : +82-31-219-1610

산소부족형 페라이트를 제조하기 위하여 가장 많이 사용되어진 환원제는 H_2 이다. 그러나, 최근 H_2 대신 활성탄을 이용하여 페라이트를 환원시킨 후, 환원된 페라이트를 이용한 CO_2 분해 연구가 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 이 연구는 H_2 를 환원제로 사용할 때보다 높은 온도에서 반응이 진행되지만, H_2 보다 활성탄의 가격이 매우 저렴하며, 약 $650^\circ C$ 이상부터는 유용한 가스인 CO 의 농도가 증가하여 유용하게 활용될 수 있다.

본 연구에서는 천연가스의 주요 성분인 CH_4 를 사용하여 $CuFe_2O_4$ 와 $NiFe_2O_4$ 를 환원시킨 후, 이를 이용하여 CO_2 를 분해하는 연구를 행하였다. 이 공정은 CH_4 가 금속산화물로부터 산소를 공급받아 부분 산화(partial oxidation)되면서 화학 공업적으로 매우 유용하게 사용되어지는 CO 와 H_2 의 합성가스(synthesis gas)를 생성하게 된다. 일반적으로 합성가스는 CH_4 와 H_2O 또는 공기(Air)를 동시에 공급하여 reforming 반응을 통하여 제조하지만, CH_4 와 금속산화물의 반응을 통한 부분 산화 공정은 합성가스 제조는 물론 금속산화물의 환원이라는 두 공정을 동시에 진행할 수 있는 장점을 가지고 있다. CH_4 를 이용한 금속산화물의 환원 반응은 식(1)과 같이 표현할 수 있다.¹⁶⁾



여기서 M 은 금속을, M_xO_y 는 금속산화물을 나타낸다. 이렇게 제조된 금속을 CO_2 와 반응시키면 식(2)와 같이 금속이 산화되면서 CO_2 는 분해된다.



2. 실험방법

2.1. 페라이트 제조

$CuFe_2O_4$ 와 $NiFe_2O_4$ 분말은 공침법으로 제조하였다. $CuCl_2$ 와 $NiCl_2$, $FeCl_3$ (first grade, Kanto Co., Japan)를 출발 원료로 하여 스피넬 구조의 조성에 맞게 정량한 후, 증류수에 용해시켜 각각의 수용액을 제조하였다. 공침제로는 2.5 M KOH 수용액을 사용하여 pH 10을 유지하면서 $80^\circ C$ 에서 5시간 동안 반응을 시켰다. 제조된 각각의 공침물을 증류수로 충분히 세척한 후, 여과하여 $80^\circ C$ 에서 12시간 건조하였다. 건조된 각각의 분말은 $900^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소한 후, XRD(McScience M18SHF-SRA, Japan) 분석을 통하여 결정구조를 관찰하였다.

2.2. 페라이트의 환원과 CO_2 분해

CO_2 분해를 위한 페라이트의 산화-환원 반응은 H_2O 분해 때 사용되었던 실험 장비와 같은 장비를 이용하여 실험을 진행하였다.¹⁷⁾ 페라이트를 환원시키기 위하여 페라이트 분말 50 mg을 Pt 도가니에 넣어 quartz tube(1 in

O.D.)에 장입하고, CH_4 를 60 ml/min의 속도로 일정하게 주입키면서 환원분위기를 만들었다. 온도는 할로겐 램프 로를 이용하여 상온부터 $800^\circ C$ 까지 $10^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열하였으며, 환원 반응 후 CH_4 를 계속 주입하면서 5분 내에 상온까지 온도를 냉각하였다. 이때, 환원반응 중 온도에 따른 무게변화는 열분석기(TGA, CAHN 2000 Electrobalance, USA)로 분석하였으며, 가스의 농도변화는 Mass spectrometer(BALZERS MSC 200, USA)를 이용하여 분석하였다. 환원반응 후, 페라이트 분말의 결정상 변화를 XRD로 관찰하였다.

CH_4 에 의해 환원된 페라이트가 들어있는 quartz tube에 CO_2 를 60 ml/min의 속도로 일정하게 흘려보내면서 산화분위기를 만들었다. 할로겐 램프 로를 이용하여 상온에서 $800^\circ C$ 까지 $10^\circ C/min$ 의 속도로 가열하였으며, 환원된 페라이트와 CO_2 의 반응에 의한 무게변화를 열분석기로 관찰하였다. 또한, CO_2 분해시 발생하는 CO 의 농도 변화를 Mass spectrometer로 관찰하였으며, XRD로 결정상의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CH_4 에 의한 페라이트의 환원 반응

스피넬 구조의 $CuFe_2O_4$ 와 $NiFe_2O_4$ 분말을 CH_4 로 환원시켰을 때 나타나는 온도에 따른 무게 변화는 Fig. 1과 같다. $CuFe_2O_4$ 는 명확한 두 단계의 반응을 보이면서 무게가 감소하는 반면, $NiFe_2O_4$ 는 단일 반응으로 무게가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. $CuFe_2O_4$ 의 첫 번째 환원 반응은 $350^\circ C$ 부터 시작하여 $530^\circ C$ 까지 8 wt%의 무게가 감소하였다. 8 wt%는 $CuFe_2O_4$ 의 4개의 산소 중 1.2개에

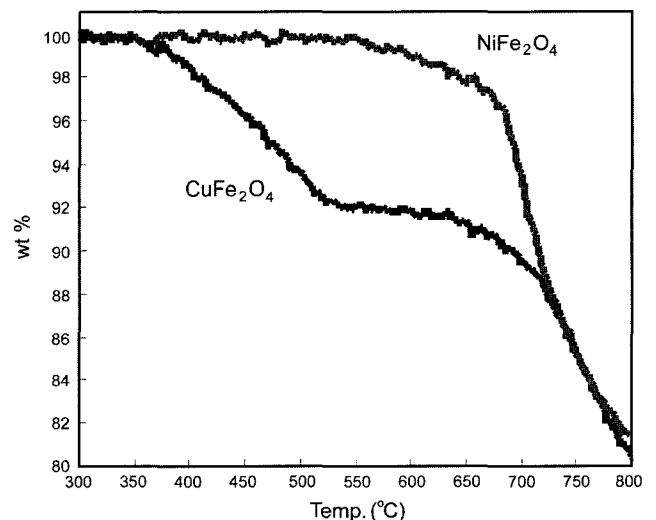


Fig. 1. TGA curves of $CuFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ while heating to $800^\circ C$ under CH_4 gas atmosphere.

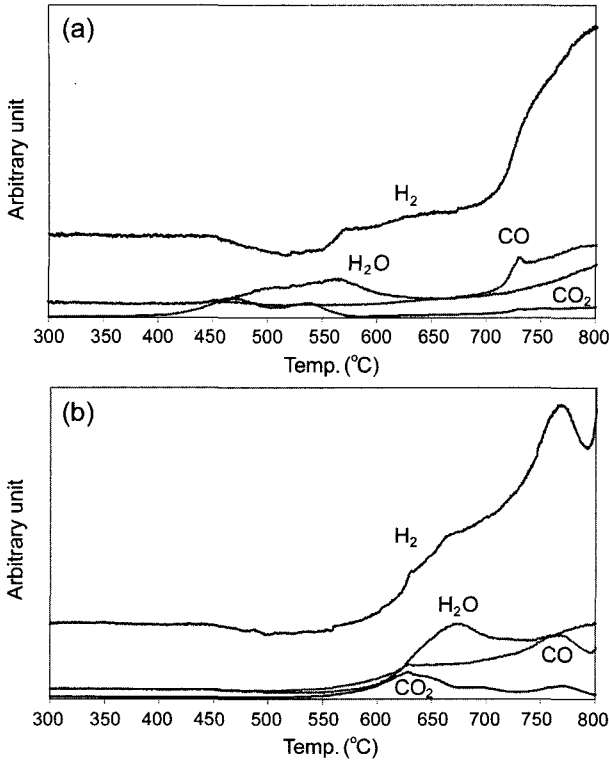


Fig. 2. Variation of reaction gas concentration for reduction of ferrites to 700°C under CH₄ gas atmosphere. (a) CuFe₂O₄, (b) NiFe₂O₄.

해당하는 무게이다. CuFe₂O₄의 두 번째 환원반응은 630°C부터 진행되었으며, 700°C부터 급격히 무게가 감소하여 800°C까지 전체무게의 19.5 wt%가 감소되었다. 이 무게는 전체 산소 무게의 72%에 해당하는 양으로 4개의 산소 중 약 3개의 산소가 CH₄와 반응한 것이 된다.

CH₄에 의한 NiFe₂O₄의 환원반응은 CuFe₂O₄ 보다 190°C 더 높은 540°C부터 시작되어 단일 반응으로 환원이 진행되었다. NiFe₂O₄는 CuFe₂O₄에서 관찰된 것과 같이 700°C부터 급격한 무게 감소가 진행되었으며, 800°C까지 전체 무게의 18.5 wt%가 감소하였다.

페라이트와 CH₄와의 환원반응에 의한 생성 가스의 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 700°C 이하의 낮은 온도에서는 CuFe₂O₄와 NiFe₂O₄가 CH₄와 반응하여 H₂O와 CO₂가 생성되는 것이 관찰되었다. 그러나, 700°C 이상의 온도에서는 식(1)과 같은 반응이 진행되어, H₂가 급격히 증가하며, CO도 증가하는 것이 관찰되었다. 700°C 이상의 환원반응에서 페라이트 무게가 급격하게 감소하는 이유는 급격히 진행되는 환원반응과 이 반응을 통하여 생성된 H₂와 CO 중 일부가 페라이트 격자 내의 산소와 반응하여 페라이트를 환원시키기 때문으로 사료된다.¹⁷⁾ 이 반응으로 인하여 감소되었던 CO₂와 H₂O 농도가 약간 증가되는 것이 관찰되었다.

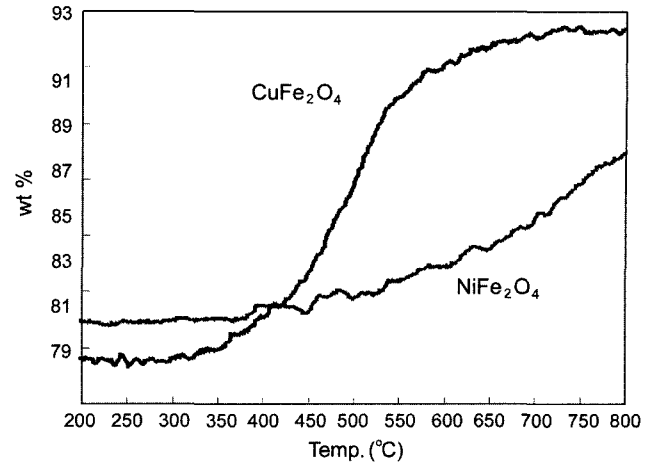


Fig. 3. TGA curves of CuFe₂O₄ and NiFe₂O₄ for CO₂ decomposition.

3.2. 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해

환원된 페라이트는 CO₂와의 반응에서 식(2)와 같이 CO₂로부터 산소를 받아 산화되면서 무게가 증가하고, CO₂는 분해된다. 이 반응을 이용하여 CH₄에 의해 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응에서 온도에 따른 페라이트의 무게 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 환원된 CuFe₂O₄는 300°C부터 CO₂와 반응하여 무게가 증가하기 시작하였으며, 400°C부터 550°C까지 급격한 무게증가가 나타났다. 이후, CO₂ 분해 반응은 천천히 진행되었으며, 800°C까지 11.5 wt%의 CO₂를 분해하였다. 이 무게는 환원 전 초기 무게의 92 wt%까지 증가한 것으로, 첫 번째 환원반응이 끝났을 때와 같은 무게이다.

그러나, 환원된 NiFe₂O₄는 CuFe₂O₄ 보다 높은 450°C부터 CO₂ 분해 반응이 시작되었으며, 800°C까지 반응이 꾸준히 진행되어 6 wt%의 CO₂를 분해하였다. 이것은 환원된 CuFe₂O₄ 보다 적은 양의 CO₂가 분해된 것으로, CuFe₂O₄가 NiFe₂O₄ 보다 CO₂ 분해반응에서 더 우수한 특성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

환원된 페라이트와 CO₂의 산화반응시 온도에 따른 CO의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. CO₂가 탄소(C)로 완전히 분해되면 페라이트 표면을 덮어 CO₂ 분해 반응을 저해하는 요소로 작용한다. 그러므로, CO₂가 부분적으로 환원되면서 CO를 많이 생성하는 반응은 페라이트 표면에 탄소의 흡착을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 여러 용도로 CO를 활용할 수 있어 매우 유용하다. 환원된 CuFe₂O₄의 CO 농도는 무게 증가가 급격하게 일어나는 420°C부터 증가하기 시작하여, 산화반응이 가장 활발히 진행된 500°C에서 가장 높게 나타났다. 그러나, 점점 줄어드는 경향을 보였다. 이 반응은 반응속도가 급격하게 감소한 550°C부터는 CO가 검출되지 않았다. 환원된 NiFe₂O₄는 450°C부터 산화반응에 의해 무게가 증가하나 CO 농도는 반응이

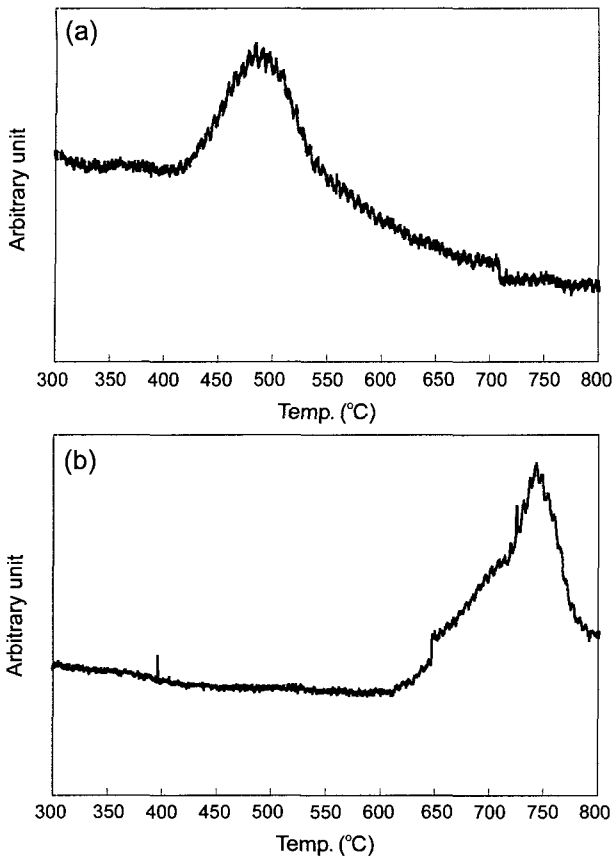


Fig. 4. Variation of concentration of CO for CO₂ decomposition with reduced ferrites. (a) CuFe₂O₄ and (b) NiFe₂O₄.

활발히 진행되기 시작한 600°C부터 증가하다가 750°C 이상부터 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과로써 환원된 페라이트를 이용하여 CO₂를 분해할 경우 분해반응 속도가 가장 높은 온도에서 CO의 생성이 가장 활발하게 생성되었으며, 환원된 CuFe₂O₄가 환원된 NiFe₂O₄보다 더 낮은 온도에서 가장 활발한 CO₂ 분해 반응이 일어남을 알 수 있었다.

3.3. 환원 · 산화 반응시 페라이트의 구조변화

공침법에 의해 제조된 CuFe₂O₄ 분말의 환원과 CO₂ 분해 반응에 따른 결정구조의 변화는 Fig. 5와 같다. 900°C에서 2시간 동안 하소한 결과를 CuFe₂O₄는 스피넬 구조를 형성하고 있는 것이 관찰되었다(Fig. 5(a)). CH₄를 이용하여 CuFe₂O₄를 800°C까지 환원한 결과 스피넬 구조는 사라지고, Cu-페라이트는 Cu 금속과 α-Fe, FeO의 혼합상이 검출되었다. 이것은 CuFe₂O₄의 산소 중 거의 3개가 감소한 것으로 나타난 TGA 결과와 잘 일치한다. 환원된 CuFe₂O₄는 CO₂ 분해 반응에서 α-Fe와 FeO가 산화되어 Fe₃O₄로 변한 반면, Cu는 산화되지 않은 금속 상태로 존

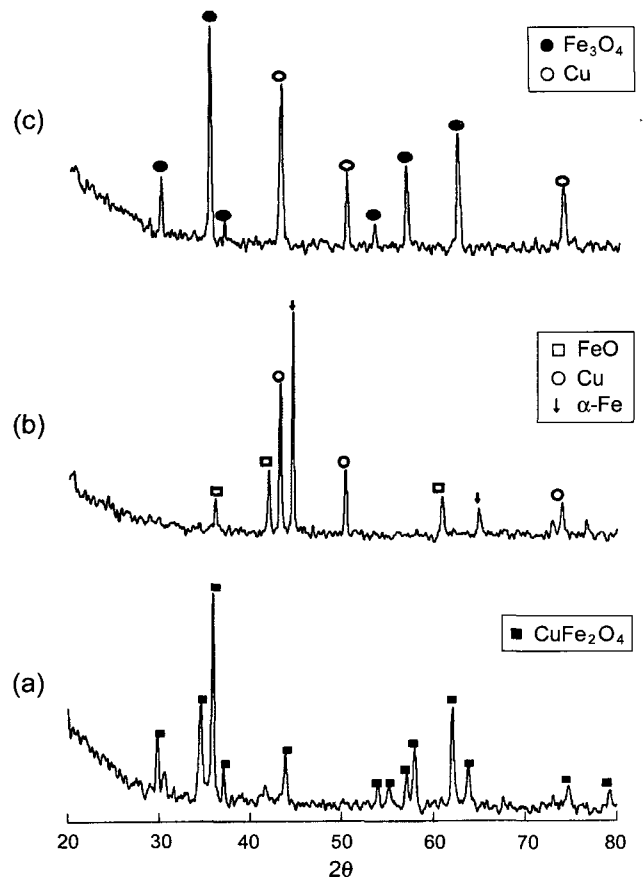


Fig. 5. XRD patterns of CuFe₂O₄; (a) calcination, (b) reduction to 900°C and (c) H₂O decomposition to 900°C.

재하고 있는 것이 관찰되었다. Fig. 1에서 나타난 CO₂ 분해반응의 TGA 결과 환원 반응전의 CuFe₂O₄ 보다 산소가 약 1.2개 부족한 무게가 관찰되었는데, 이런 현상은 Cu가 산화되지 않고, Fe 산화물도 Fe₂O₃가 아닌 Fe₃O₄까지만 산화반응이 진행되어 발생한 것으로 관찰되었다.

산화-환원 반응시 NiFe₂O₄의 구조변화는 Fig. 6에 나타난 것과 같이 CuFe₂O₄와 비슷한 결정구조의 변화를 보여 주고 있다. 900°C에서 2시간 동안 하소하여 제조된 NiFe₂O₄ 분말은 스피넬 구조를 가지고 있지만, CH₄에 의한 환원 반응으로 Ni 금속상과 FeO의 혼합상이 검출되었다. TGA 결과(Fig. 1)에서 NiFe₂O₄는 4개의 산소원자 중 약 2.5개가 감소한 것이므로, 환원된 결정상에는 α-Fe가 존재하고 있어야만 한다. 그러나, XRD 결과 α-Fe는 검출되지 않고 있다(Fig. 6(b)). 이것은 800°C까지 환원 반응 중 생성된 α-Fe와 Ni는 전율고용체로서 합금화가 이루어 지는데, 이 과정 중에 온도가 급격히 냉각되어 결정상으로 성장할 시간이 불충분하기 때문에 XRD에 검출되지 않은 것으로 사료된다.¹⁸⁾ 그러므로, 환원 반응시간을 충분히 주면 Ni-Fe 합금이 검출될 것이다.¹⁹⁾ 환원된 NiFe₂O₄는 CO₂ 분해 반응 결과 CuFe₂O₄와 같이 Ni 금속과 Fe₃O₄의 혼합상으

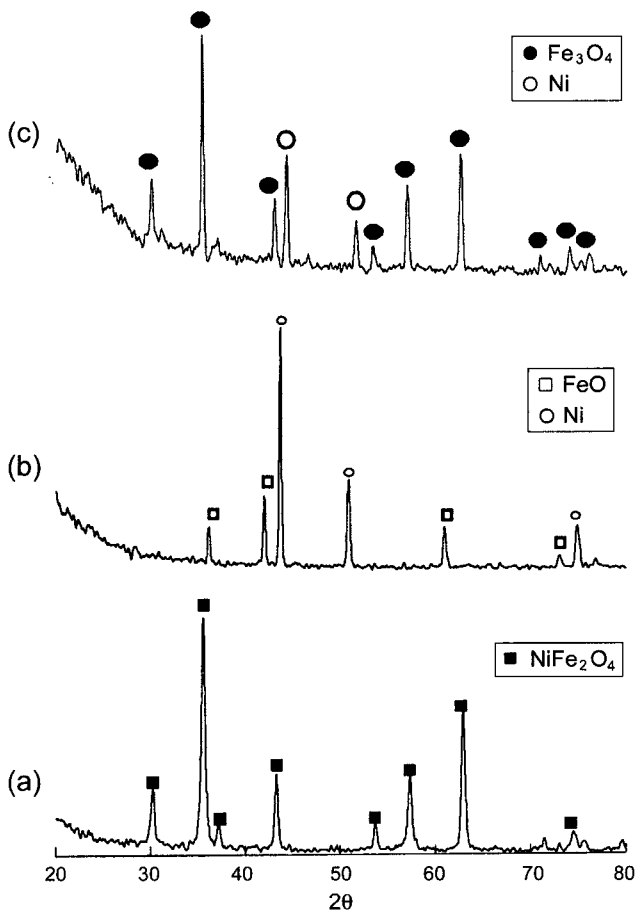
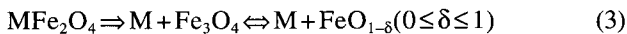


Fig. 6. XRD patterns of NiFe₂O₄: (a) calcination, (b) reduction to 900°C and (c) H₂O decomposition to 900°C.

로 존재하고 있는 것이 관찰되었다. 그러나, TGA 결과 CO₂ 분해 반응 후 무게는 반응전 초기무게 보다 12.5 wt%가 부족하여 1.7개의 산소가 부족한 상태이다. Ni과 Fe₃O₄는 약 1.2개의 산소가 부족할 때 관찰되므로 CO₂ 분해 반응 후의 Ni-페라이트에는 XRD에서 검출되지 않은 미량의 FeO가 존재하고 있을 것으로 사료된다.

CH₄에 의해 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응의 반응기구는 TGA와 XRD 결과를 통하여 식(3)과 같이 설명될 수 있다.



스피넬 구조를 형성하고 있는 페라이트와 CH₄를 반응시키면 H₂O와 CO₂를 형성하면서 페라이트는 환원반응이 일어난다. 이때, 발생한 환원반응은 치환된 2가 양이온 금속과 결합한 산소에서 먼저 반응이 일어나 Ni이나 Cu는 금속 상태로 존재하고 Fe는 산화물 상태로 존재하게 된다.¹⁹⁾ 환원반응을 계속 진행시키면 Fe와 결합하고 있는 산소가 CH₄와 2차 환원반응을 일으켜 산소부족형 철산화물(FeO_{1-δ}, 0 ≤ δ ≤ 1)을 형성한다. 이 반응 중 700°C 이상

에서는 부분 산화(partial oxidation) 반응이 일어나 CO와 H₂가 생성된다. 이렇게 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응에서, 산소부족형 철산화물은 Fe₃O₄까지 산화되면서 CO₂를 분해시킨 반면, 치환된 2가 금속양이온은 CO₂ 분해 반응에 의해 산화되지 않고 금속상태로 존재한다. 이 반응에서 같은 결정구조를 가진 CuFe₂O₄와 NiFe₂O₄는 환원된 양에서는 큰 차이가 없었지만, CO₂ 분해는 CuFe₂O₄가 NiFe₂O₄보다 더 우수한 특성을 가지고 있는 것이 관찰되었다. 이와 같이 산화 반응이 다르게 나타난 이유는 환원반응 때 생성된 Ni과 Cu 금속이 CO₂ 분해 반응에는 참여하지 않으나, 촉매로 작용을 하기 때문에 반응에 차이가 나타나는 것이라 할 수 있다. 일반적으로 Cu과 Ni는 메탄올 합성이나 reforming 반응 등에서 반응을 촉진시키는 촉매로서 많이 사용되어지고 있다. 이 중 Ni은 촉매 반응에서 탄소를 잘 생산하는 물질로 알려져 있다.^{20,21)} 그런데, 이 반응은 환원제와 산화제로 사용된 가스가 모두 탄소를 함유하고 있기 때문에 반응중 Ni이 Cu보다 더 많은 양의 탄소를 생성하게 되고, 반응 가스가 페라이트 표면으로 확산되는 것을 탄소가 막기 때문에 NiFe₂O₄의 CO₂ 분해능이 CuFe₂O₄보다 떨어지는 것이라할 수 있다.

4. 결 론

CH₄ 가스로 환원된 CuFe₂O₄와 NiFe₂O₄를 이용하여 CO₂ 분해 반응을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 환원된 CuFe₂O₄는 환원된 NiFe₂O₄보다 높은 반응성을 나타내면서 더 많은 양의 CO₂를 분해하였다.
 2. 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해는 산소부족형 철산화물(FeO_{1-δ}, 0 ≤ δ ≤ 1)의 산화에 의해 일어나며, 치환된 2가 양이온 금속의 종류에 따라 분해 반응속도와 반응 양에 차이를 나타내었다.
 3. CH₄ 가스로 페라이트를 환원할 경우 700°C 이하에서는 CO₂와 H₂O가 생성되지만, 700°C 이상에서는 여러 용도로 활용이 가능한 H₂와 CO가 생성된다.
- CH₄를 이용하여 페라이트를 환원한 후, CO₂를 분해하는 공정은 H₂와 CO와 같은 유용한 가스를 제조함은 물론 이를 이용하여 CO₂도 분해할 수 있어 활용가치가 매우 높은 공정으로 평가된다.

REFERENCES

1. A. Sacco Jr. and R. C. Reid, "Morphological Changes in an Iron Catalyst and the Formation of Carbon Fibers in the C-H-O-Fe System," *Carbon*, **17** 459-64 (1979).
2. Y. Tamaura and M. Tabata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation-excess Magnetite," *Nature*, **346** 255-56 (1990).

3. K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, T. Yoshida and Y. Tamaura, "Adsorption of CO₂ on Oxygen-deficient Magnetite: Adsorption Enthalpy and Adsorption Isotherm," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** 2771-76 (1992).
4. 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** 5689-92 (1994).
5. T. Kodama, M. Tabata, K. Tominaga, T. Yoshida and Y. Tamaura, "Decomposition of CO₂ and CO into Carbon with Active Wustite Prepared from Zn(II)-bearing Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28** 547-52 (1993).
6. M. Tabata, Y. Nishida, T. Kodama, K. Minori, T. Yoshida and Y. Tamaura, "CO₂ Decomposition with Oxygen-deficient Mn(II) Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **28** 971-74 (1993).
7. H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee, S. H. Han and S. C. Choi, "Crystallization of Ferrite Powder Using Ultrasonic Wave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 181-85 (2000).
8. 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)*, **189** [3] 741-44 (2002).
9. 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 H₂-reduction," *J. Mater. Sci.*, **28** 860-64 (1993).
10. M. Tabata, H. Kato, T. Kodama, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, "CO₂ Decomposition with Mangano-wustite," *J. Mater. Sci.*, **29** 999-1003 (1994).
11. M. Tsuji, T. Yamamoto, Y. Tamaura, T. Kodama and Y. Kitayama, "Catalytic Acceleration for CO₂ Decomposition into Carbon by Rh, Pt or Ce Impregnation onto Ni(II)-bearing Ferrite," *Applied Catalysis, A: General*, **142** [1] 31-45 (1996).
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.*, **30** [8] 1039-48 (1995).
13. A. Steinfeld and E. A. Fletcher, "Theoretical and Experimental Investigation of the Carbothermic Reduction of Fe₂O₃ Using Solar Energy," *Energy*, **16** [7] 1011-19 (1991).
14. K. Mimori, T. Togawa, N. Hasegawa, M. Tsuji and Y. Tamaura, "A New Reversible Chemical System for Efficient Utilization of Carbonaceous Compounds," *Energy*, **19** [7] 771-78 (1994).
15. M. Tsuji, T. Sato, M. Tabata and Y. Tamaura, "Enhanced Conversion of CO₂ with a Mixed System of Metal Oxide and Carbon," *Energy*, **20** [9] 869-76 (1995).
16. A. Steinfeld, P. Kuhn and Y. Tamaura, "CH₄ Utilization and CO₂ Mitigation in the Metallurgical Industry via Solar Thermochemistry," *Energy Convers. Mgmt.*, **37** [6-8] 1327-32 (1996).
17. H. C. Shin, K. D. Jung, S. H. Han and S. C. Choi, "Decomposition of H₂O with Ferrite Powders for Hydrogen Generation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [1] 90-5 (2000).
18. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of binary alloy*; 2nd, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1958.
19. H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung and S. H. Han, "Mechanism of M Ferrite (M=Cu and Ni) in the CO₂ Decomposition Reaction," *Chem. Mater.*, **13** [4] 1238-42 (2001).
20. N. P. Produkina, E. R. Shishchenko, O. S. Joo, D. Y. Kim and S. H. Han, "Carbon Nanotube RLC Circuits," *Adv. Mater.*, **12** [19] 1444-47 (2000).
21. M. S. Kim, W. J. Woo, H. S. Song, Y. S. Lim and J. C. Lee, "Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [4] 345-53 (2000).