

폐기물 페라이트를 이용한 CO₂ 분해

신현창 · 김진웅 · 최정철 · 정광덕* · 최승철[†]

아주대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 나노-환경 연구센터

(2002년 12월 11일 접수; 2003년 1월 17일 승인)

CO₂ Decomposition with Waste Ferrite

Hyun Chang Shin, Jin Woong Kim, Jung Chul Choi, Kwang Deok Jung,* 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

(Received December 11, 2002; Accepted January 17, 2003)

초 록

지구온난화의 주요 원인인 CO₂를 분해시키기 위하여 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트 코어 제조시 대량으로 배출되는 페라이트 폐기물을 이용하였다. 폐기물 페라이트와 페라이트 코어 완제품인 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트는 5% H₂/Ar과의 환원반응에서 14~16 wt%가 환원되었다. 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응에서는 세 종류의 페라이트 모두 약 11 wt%에 해당하는 CO₂를 분해하였다. 이 반응에서 CO₂는 환원된 페라이트 중 Fe와 FeO의 산화에 의해 분해되었으며, 폐기물 페라이트의 경우 CO₂ 분해 반응 후 스피넬 결정상을 형성하였다. 대량으로 버려지는 폐기물 페라이트를 이용하여 저비용으로 CO₂ 분해가 가능한 폐기물 활용기술을 개발하였다.

ABSTRACT

The waste ferrites from magnetic core manufacturing process were used to CO₂ gas decomposition to avoid the greenhouse effects. The waste ferrites are the mixed powder of Ni-Zn and Mn-Zn ferrites core. In the reduction of ferrites by 5% H₂/Ar mixed gas, the weight loss of ferrites was about 14~16 wt%. After the CO₂ gas decomposition reaction, the weight of the reduced ferrites was increased up to 11 wt%. CO₂ gas was decomposed by oxidation of Fe and FeO in reduced compound and the phase of the waste ferrite was changed to spinel structure. A new technique capable of CO₂ decomposition as low cost process through utilizing waste ferrite was development.

Key words : CO₂ decomposition, Waste ferrite, Ni-Zn ferrite, Mn-Zn ferrite

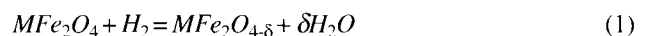
1. 서 론

현대 산업 사회는 화석연료 사용의 증가로 인하여 CO₂를 대량으로 방출하고 있다. 방출된 CO₂는 지구 온난화의 주요 원인으로 작용하기 때문에 CO₂ 발생 억제와 분해 기술 개발이 절실히 필요하다. 이를 위하여 CO₂를 바닷물에 용해시켜 처리하거나, 합성가스나 메탄올 등으로 합성시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

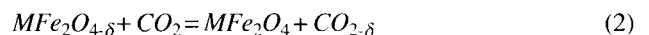
최근에는 철산화물을 이용하여 CO₂를 분해하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. Fe를 사용한 CO₂ 분해 연구의 선구자적 역할을 했던 사람은 Sacco와 Reid였다.⁵⁾ 이들은 Fe 촉매를 사용하여 H₂와 CO₂를 527~627°C에서 반응시켜 CO₂ 분해와 함께 Fe 촉매의 표면에 C가 흡착되는 것

을 보고하였다. 이 과정에서 Fe 촉매는 CO₂와 H₂의 hydrogenation 반응에 의해 생성된 H₂O에 의해 산화되어 Fe 산화물을 형성한다는 결론을 얻었다. 이후 Tamaura 등은 H₂를 이용하여 제조된 스피넬 구조의 산소부족형 magnetite가 CO₂ 분해에 높은 반응성을 가지고 있다는 연구를 보고하였다.⁶⁾

페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응은 페라이트가 쉽게 산화-환원되는 특성을 이용한 것이다. 페라이트를 H₂와 같은 환원성 가스와 반응시키면 페라이트는 식(1)과 같이 환원된다.



환원된 페라이트를 CO₂와 반응시키면 식(2)와 같이 환원된 페라이트는 CO₂로부터 산소를 빼앗아 산화되고, CO₂는 분해된다.



[†] Corresponding author : Seung Chul Choi

E-mail : scchoi@ajou.ac.kr

Tel : +82-31-219-2466 Fax : +82-31-219-1610

최근에는 페라이트의 산화-환원 반응성을 향상시키기 위하여 Magnetite의 Fe²⁺ 대신 Zn, Mn, Cu, Ni과 같은 2가 양이온금속을 치환시키거나, 미세 분말이나 다공성 페라이트를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻¹⁵⁾

페라이트를 이용한 CO₂ 처리 등의 환경 소재 연구는 몇 가지 장점을 가지고 있다. 이것은 페라이트의 산화-환원 반응을 이용한 것이므로, CO₂ 분해는 물론 산소원자를 함유하고 있는 유해 물질인 NO_x나 SO_x 등도 분해가 가능하다. 또한 비교적 저온에서 H₂O를 분해시켜 청정연료인 H₂ 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.¹⁶⁾

특히, 폐기물 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 연구는 폐기물을 재활용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 일반적인 CO₂ 처리에 사용되는 금속 촉매는 인위적으로 제조해야 하지만, 페라이트는 자성재료의 가공 공정 중 배출되는 많은 양의 폐기물 페라이트를 그대로 사용 가능하다는 장점을 가지고 있다. 현재 페라이트 제조회사들은 많은 비용을 드려 폐기물 페라이트를 전문업체를 통해 폐기 처분하고 있다. 폐기물 페라이트를 CO₂ 분해 반응에 적용하는 것은 산업 쓰레기를 활용하여 주변에 유해한 가스를 분해시키고, 이를 활용하여 다른 에너지원을 제조할 수 있어 친환경적 공정이라 할 수 있다. 그러나, 현재까지 폐기물 페라이트의 활용에 대한 연구는 거의 진행되고 있지 않은 상태이므로, 본 연구에서는 폐기물 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응 연구를 행하였다.

2. 실험방법

CO₂ 분해를 위해 사용한 페라이트는 페라이트 코어((주) 삼호 전자)를 제작할 때 나오는 폐기물 페라이트를 이용하였다. 수거한 폐기물 페라이트는 유기 용매와 연마제 등 여러 물질들이 혼합되어있는 상태이다. 따라서, 유기 용매를 제거하기 위하여 아세톤과 헥산을 이용하여 세척한 후, 건조와 분쇄 공정을 거쳐 사용하였다. 또한, 폐기물 페라이트에는 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트가 혼합된 형태이므로 폐기물 페라이트의 원재료인 페라이트 코어 관제품(Ni-Zn 페라이트, Mn-Zn 페라이트)을 분쇄한 분말을 이용하여 CO₂ 분해 특성을 비교하였다.

페라이트(폐기물 페라이트, Ni-Zn 페라이트, Mn-Zn 페라이트)의 환원반응은 5% H₂/Ar 혼합 가스를 사용하였다. 페라이트 분말을 quartz tube(1 in. O.D.) 내 Pt 도가니에 50 mg 장착하고, 5% H₂/Ar 혼합 가스를 60 ml/min로 일정하게 주입시키면서 환원 분위기를 만들었다. 온도는 할로겐 램프 로를 이용하여 상온부터 800°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하였으며, 환원 반응 후 5% H₂/Ar 혼합 가스를 계속 주입하면서 할로겐 램프 로의 문을 열어 상온까지 공냉시켰다. 이때, 환원반응 중 온도에 따른 무게변화를 TGA(Cahn 2000 Electrobalance)로 분석하였으며,

반응 가스와 생성가스의 농도변화를 Mass Spectrometer(Balzers MSC 200 MS-Cube)로 관찰하였다. 환원반응 후, 페라이트 분말의 결정상 변화는 XRD(MXP3, Mac Science)를 이용하여 관찰하였다.

5% H₂/Ar 혼합 가스에 의해 환원된 페라이트가 들어있는 quartz tube를 같은 방법으로 CO₂ 분위기로 조절한 후, CO₂를 60 ml/min로 일정하게 흘려보내면서 CO₂ 분해 반응을 행하였다. CO₂ 분해 반응은 상온부터 800°C까지 10°C/min의 속도로 가열하면서 행해졌으며, CO₂ 분해 반응에 의한 환원된 페라이트의 무게변화를 TGA로 관찰하였다. 또, CO₂ 분해 반응시 발생하는 CO 농도변화를 Mass Spectrometer로 관찰하였으며, 반응 후 각 페라이트 분말의 결정상 변화를 XRD로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페라이트의 환원 특성

CO₂ 분해에 사용된 페라이트의 XRD 결과는 Fig. 1과 같다. 페라이트 코어로 사용되는 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트의 결정상은 스피넬 단일상이 관찰되었다[Fig. 1(a), (b)]. 그러나, Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트 소결체의 가공 공정 중 버려지는 폐기물 페라이트는 XRD 분석 결과 스피넬 상과 Fe₂O₃의 혼합상으로 존재하는 것이 관찰되었다[Fig. 1(c)].

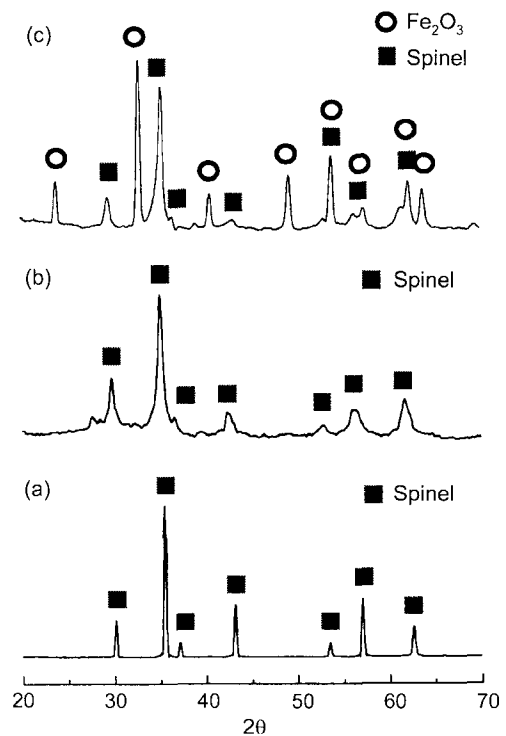


Fig. 1. XRD patterns of ferrites before redox reaction: (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

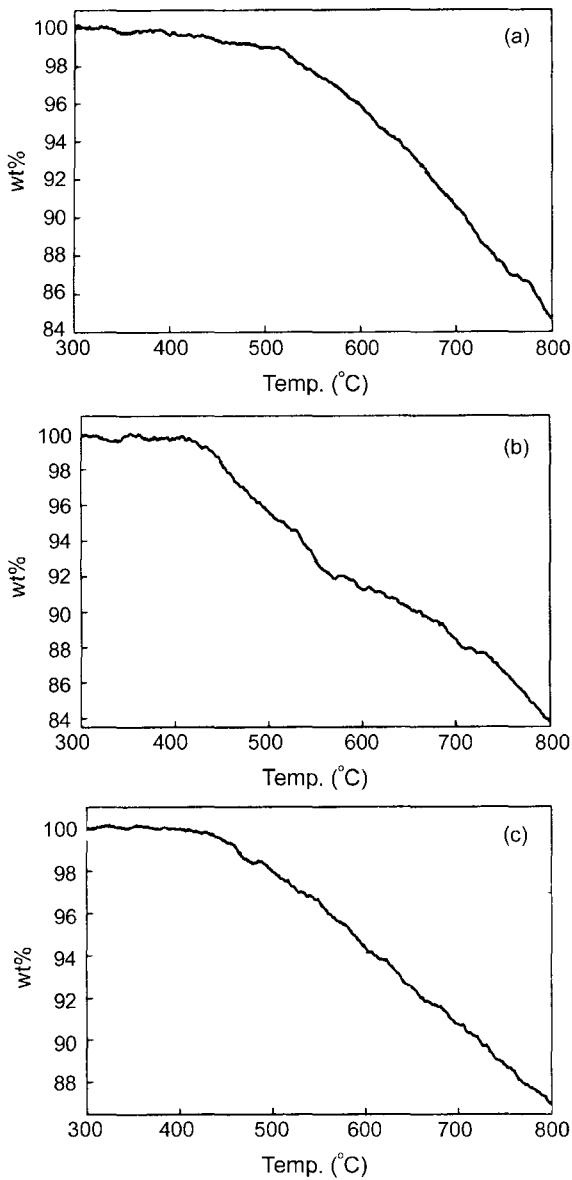


Fig. 2. TG curves of ferrites for reduction up to 800°C under 5% H₂/Ar mixed gas atmosphere; (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

세 종류의 페라이트와 5% H₂/Ar 혼합가스와 환원 반응 시 온도에 따른 무게변화는 Fig. 2와 같다. 이 반응에서 페라이트 내의 산소들은 식(1)과 같이 H₂와 반응하여 H₂O로 빠져나가고, 페라이트는 환원되면서 무게감소가 일어난다. Ni-Zn 페라이트의 환원반응은 약 400°C부터 시작되지만, 500°C까지는 약간의 환원반응만 진행되었다. 그러나, 500°C부터 환원반응이 활발히 진행되어 급격히 무게가 감소하였으며, 800°C까지 전체무게 중 약 15 wt%가 감소하였다. 반면, Mn-Zn 페라이트는 400°C에서 부터 환원반응이 시작되지만, Ni-Zn 페라이트와는 다르게 800°C까지 꾸준히 환원반응이 진행되어 전체무게의 약 16 wt%

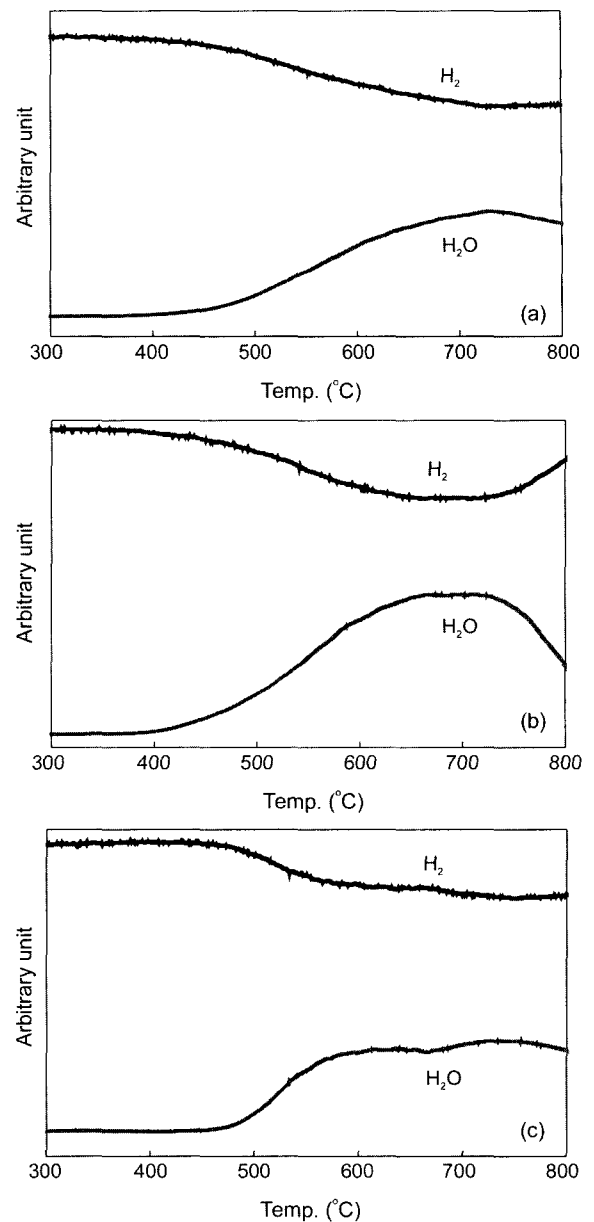


Fig. 3. Variations of H₂O and H₂ concentrations for reduction up to 800°C under 5% H₂/Ar mixed gas atmosphere; (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

가 감소하였다. 폐기물 페라이트의 경우 환원반응이 시작되는 온도는 다른 두 페라이트 보다 약간 높은 450°C부터 시작되었지만, 800°C까지 환원반응이 꾸준히 진행되어 약 14 wt%의 무게가 감소하였다. 이 결과를 통하여 800°C까지의 5% H₂/Ar을 이용한 페라이트의 환원 반응에서 각각의 페라이트는 조성에 따라 환원되는 형태에 조금씩 차이가 있었으며, 14~16 wt%의 무게가 감소한 것을 알 수 있었다.

5% H₂/Ar를 이용하여 페라이트를 환원시킬 때 발생하는 H₂와 H₂O의 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 환원반

응에서 H₂는 페라이트의 산소와 반응하여 농도가 감소하게 되며, 이 반응에서 H₂O가 생성되면서 농도가 증가하게 된다. Ni-Zn 페라이트는 급격한 무게감소가 나타나는 500°C부터 H₂O 농도가 급격히 증가하였으며, 720°C까지 꾸준히 증가하다가 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있었다[Fig. 3(a)]. 반면, 초기에 급격한 무게 감소가 관찰된 Mn-Zn 페라이트의 H₂O 농도는 초기에 급격히 증가하다가 720°C부터 급격히 감소하였다[Fig. 3(b)]. 폐기물 페라이트의 경우 450°C부터 거의 일정하게 무게감소가 진행된 결과 550°C 이상부터는 H₂O가 일정하게 생성되는 것을 볼 수 있으며, 이 반응은 800°C까지 꾸준히 진행되는 것을 관찰할 수 있었다[Fig. 3(c)].

환원반응 후, 각 페라이트 결정상의 변화는 Fig. 4와 같다. 800°C까지의 환원반응에서 페라이트는 14~16 wt%의 무기가 감소하였고, 이 무기는 스피넬 구조의 4개 산소원자 중 적어도 2개의 산소가 방출된 양이다. 그러므로 XRD 결과 Fe와 FeO 그리고, 그 외의 혼합상이 관찰되었다. 환원 반응 결과 15 wt%의 산소가 방출된 Ni-Zn 페라이트의 경우 Ni-Fe 합금과 FeO, ZnO, Fe의 결정상이 혼합되었고 [Fig. 4(a)], 환원된 Mn-Zn 페라이트의 결정상은 Ni-Zn 페라이트와는 조금 다르게 FeO와 Fe, Zn 그리고 알 수 없는 약간의 결정상이 혼합된 것으로 확인되었다[Fig. 4(b)]. 환원된 Ni-Zn 페라이트에서 Ni-Fe 합금이 검출된 것은 앞선 연구에서 보고된 것 같이 환원반응에 의해 형성된 Ni과 Fe가 고온에서 합금을 형성하기 때문이다.⁹⁾ 스피넬 상

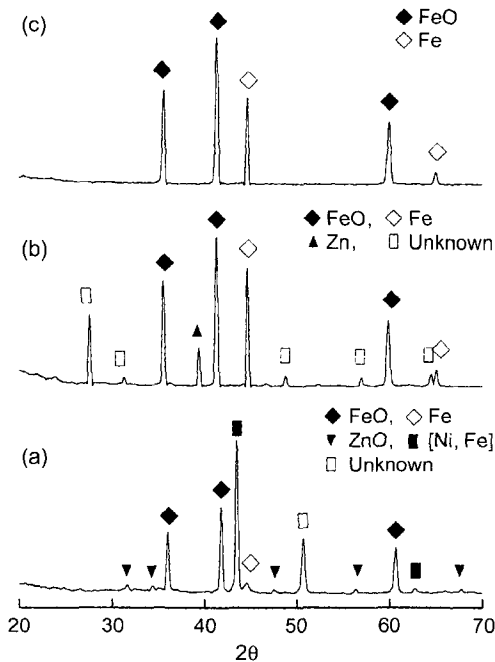


Fig. 4. XRD patterns of ferrites reduced by 5% H₂/Ar mixed gas at 800°C; (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

과 Fe₂O₃가 혼합된 폐기물 페라이트는 환원반응 후, FeO와 Fe의 혼합상만 존재하는 것으로 관찰되었다[Fig. 4(c)]. 폐기물 페라이트에서 Ni 또는 Zn나, 이들의 산화물 형태가 검출되지 않는 것은 다른 두 페라이트에 포함된 2가 금속보다 상대적으로 양이 적기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 특성

5% H₂/Ar 혼합가스에 의해 환원된 페라이트를 이용한 CO₂ 분해 반응시 페라이트의 무게변화를 Fig. 5에 나타내었다. 환원된 페라이트는 식(2)와 같이 CO₂로부터 산소

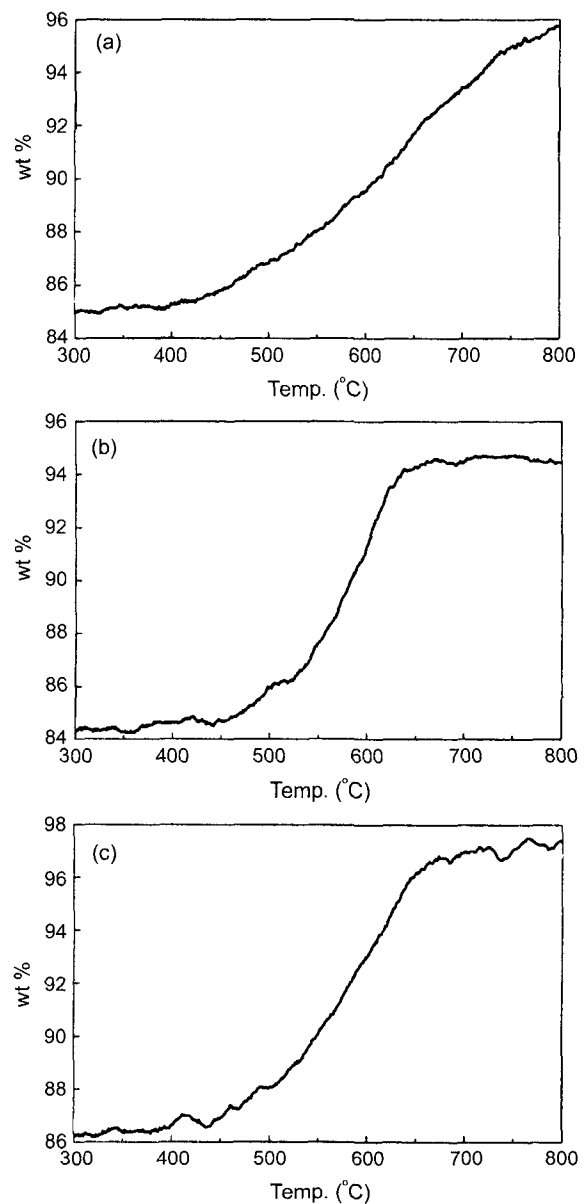


Fig. 5. TG curves of reduced ferrites for CO₂ decomposition up to 800°C; (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

를 빼앗아 산화되면서 무게가 증가하게 되고, CO_2 는 환원된 페라이트에 산소를 빼앗기면서 분해된다. 이 반응에서 환원된 Ni-Zn 페라이트는 400°C 부터 산화반응이 시작되어 800°C 까지 꾸준히 무게가 증가하는 것이 관찰되었다[Fig. 5(a)]. 환원된 Ni-Zn 페라이트는 800°C 까지 약 11 wt%의 무게가 증가하면서 CO_2 를 분해하였다. 이에 반하여 Mn-Zn 페라이트는 450°C 부터 CO_2 분해 반응이 시작되었으며, 530°C 부터 매우 급격히 반응이 진행되었다. 그러나, 650°C 부터는 반응이 거의 진행되지 않아 무게 증가가 나타나지 않았다[Fig. 5(b)]. 800°C 까지의 CO_2 분해 반응에서 환원된 Mn-Zn 페라이트는 역시 환원된 Ni-Zn 페라이트와 같은 약 11 wt%의 무게가 증가하였다. 환원된 폐기물 페라이트의 산화반응 형태는 Mn-Zn 페라이트의 산화반응 형태와 비슷하게 진행되었으며, 800°C 까지의 CO_2 분해 반응에서 앞의 두 페라이트와 같은 11 wt%의 무게가 증가하여 세 종류의 페라이트가 같은 무게 증가를 보이고 있다. 따라서 대량으로 버려지는 폐기물 페라이트도 CO_2 분해에 효과적으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

환원된 페라이트를 이용한 CO_2 분해 반응시 온도에 따른 CO 농도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 환원된 페라이트는 치환된 2가 양이온 금속의 종류에 따라 CO_2 를 CO나 C로 분해시킨다. CO_2 분해 반응 중 페라이트 표면에 C가 생성되면 C가 CO_2 와 페라이트의 반응을 막아 반응성이 떨어지게 된다. 그러므로 페라이트와 CO_2 의 반응성을 높이려면 CO_2 분해 반응 중 CO가 다량으로 발생하는 것이 좋다. 특히 CO는 메탄올 등의 C_1 화합물로 쉽게 전환할 수 있으므로 매우 유용하게 활용할 수 있다. 환원된 페라이트를 이용한 CO_2 분해 반응에서 세 종류의 환원된 페라이트들은 400°C 부터 CO의 농도가 증가하기 시작하였다. Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트의 경우 약 520°C 에서 가장 많은 양의 CO가 발생하고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나, 520°C 에서 발생하는 CO의 양은 Mn-Zn 페라이트가 Ni-Zn 페라이트 보다 훨씬 많은 양이 발생하는 것이 관찰되었다. 또한 Ni-Zn 페라이트가 550°C 부터 700°C 까지 CO의 양이 일정하게 발생하는 것에 비해, 520°C 에서 많은 양의 CO가 발생한 Mn-Zn 페라이트는 650°C 이후 CO 농도가 급격히 감소하였다. 이와 같은 현상이 나타난 이유는 Ni-Zn 페라이트의 환원반응시 나타나는 Ni-Fe 합금 때문으로 판단된다. Ni-Fe 합금은 CO_2 분해에 의해 산화될 때 순수한 Fe로 존재하고 있을 때보다 더 많은 에너지를 필요로 할 것이다. 그러므로 산화반응 초기에는 순수한 Fe가 많이 존재하는 Mn-Zn 페라이트가 Ni-Zn 페라이트 보다 더 빨리 산화되어 초기에 급격한 무게 증가가 나타나면서 CO의 발생 양이 더 많아진 것으로 판단된다. 그러나, 반응 온도가 높아지면서 Ni-Fe 합금으로 존재하고 있던 Fe가 산화되어 Ni-Zn 페라이트는 꾸준히

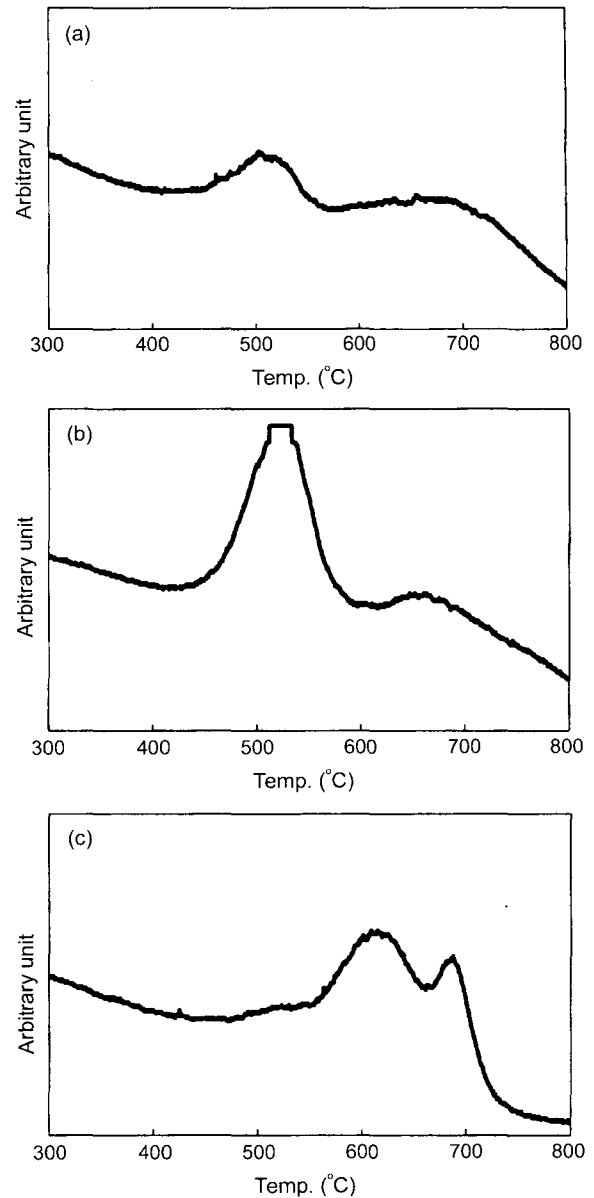


Fig. 6. Variations of CO concentration for CO_2 decomposition up to 800°C ; (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

반응이 진행되는 반면, 초기에 Fe가 모두 산화된 Mn-Zn 페라이트는 650°C 이후 급격하게 산화 반응성이 떨어지는 것으로 판단된다. 폐기물 페라이트의 경우 CO의 생성 온도는 두 페라이트와 비슷하게 시작하지만, 600°C 와 700°C 에서 CO의 농도가 급격하게 증가되는 것이 관찰되었다. 특히, 폐기물 페라이트를 이용한 CO_2 분해 반응은 Ni-Zn 페라이트를 이용할 때보다 많은 양의 CO가 생성되어 CO_2 분해에 실질적으로 가치 있게 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

환원된 페라이트를 이용한 CO_2 분해 반응 후 결정상의

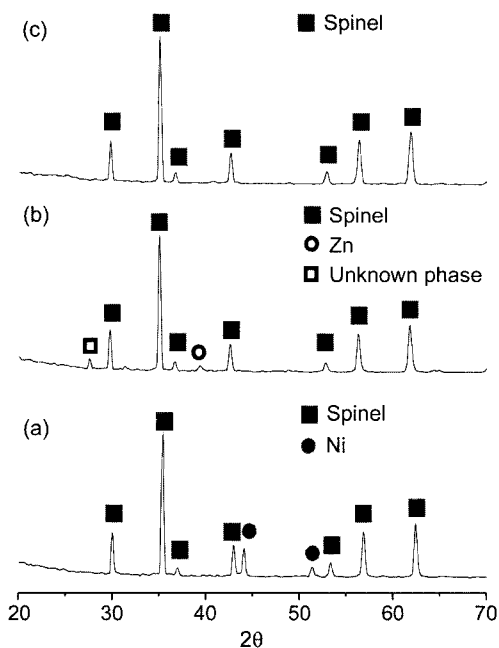


Fig. 7. XRD patterns of oxidized ferrites by CO₂ decomposition at 800°C; (a) Ni-Zn ferrite, (b) Mn-Zn ferrite, and (c) waste ferrite.

변화를 Fig. 7에 나타내었다. Ni-Zn 페라이트의 경우 환원 반응에 의해 생성된 Ni-Fe 합금과 FeO는 사라지고, 스피넬 구조와 Ni의 혼합상이 관찰되었다[Fig. 7(a)]. CO₂ 분해 반응 후 환원된 Ni-Zn 페라이트의 무게는 반응전 무게의 96%만 회복되었는데, 이것은 환원되었던 Ni이 산화되지 않고 금속상태로 존재하기 때문에 생긴 무게 손실을 확인할 수 있었다. Mn-Zn 페라이트의 경우는 800°C까지의 CO₂ 분해 반응 결과 스피넬 구조와 약간의 Zn 혼합상이 관찰되었다. CO₂ 분해 반응후 환원된 Mn-Zn 페라이트의 무게는 반응전 무게의 94.5%만 회복되어 Ni-Zn 페라이트 보다 약간 더 적게 무게가 회복되었다. Ni-Zn 페라이트 보다 Mn-Zn 페라이트의 무게가 더 적게 회복된 이유는 Mn-Zn 페라이트의 환원 반응에 의해 생성되었던 Zn가 높은 온도로 인하여 약간 증발하였기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 XRD를 통하여 확인할 수 있다. Fig. 7(b)의 XRD 결과를 보면 Zn의 peak가 Ni의 peak에 비해 강도가 매우 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 Zn의 양이 Ni의 양보다 작기 때문이라 할 수 있으며, 고온에서 증발이 용이한 Zn의 특성상 일부 Zn가 증발된 것이라 할 수 있다. 두 페라이트의 혼합형태인 폐기물 페라이트는 환원반응시 생성된 Fe와 FeO의 산화에 의해 CO₂가 분해되었고, 스피넬 단일상의 페라이트만이 검출되었다. 그러나, CO₂ 분해 반응의 TGA 결과에서 환원된 페라이트의 무게가 100%의 회복이 되지 않은 것으로 보아, XRD에서는 검출되지 않았으나, Ni이나 Zn가 존재

하고 있을 것으로 판단된다. 이 반응을 통하여 CO₂는 환원된 페라이트 중 Fe와 FeO의 산화에 의해 분해된다는 것을 확인할 수 있었다.⁹⁾

4. 결 론

화석연료의 연소시 방출되는 CO₂를 분해하기 위하여 페라이트 코어의 제조시 대량으로 발생하는 폐라이트 폐기물을 이용하였다. 또한 CO₂ 분해반응과 구조변화를 관찰하기 위하여 페라이트 코어 완제품인 Ni-Zn 페라이트와 Mn-Zn 페라이트를 사용하여 산화-환원 반응 특성을 함께 관찰하였다. 그 결과, 세 종류의 페라이트는 5% H₂/Ar과의 환원반응에서 14~16 wt%의 무게 감소를 보였으며, CO₂ 분해 반응에서는 세 종류의 페라이트가 모두 11 wt%의 CO₂를 분해하였다. 이 반응에서 CO₂ 분해는 환원된 페라이트 중 Fe와 FeO의 산화에 의해 분해되었다. 또한, 폐기물 페라이트를 이용하여 CO₂를 분해하였을 때 상당량의 CO가 발생되어 실질적인 활용 가치가 있다. 이 연구를 통하여 대량으로 버려지는 폐기물 페라이트의 활용 기술은 물론 CO₂ 분해에 소요되는 비용도 절감시킬 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호; 1999-1-301-005-5)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이 연구를 위해 폐기물 페라이트와 페라이트 코어 제품을 제공한 (주)삼화전자에게 감사 드립니다.

REFERENCES

1. H. Teng, A. Yamasaki, and Y. Shindo, "The Fate of CO₂ Hydrate Released in the Ocean," *Int. J. Energy Res.*, **23** 295-302 (1999).
2. Y. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, and K. Fujimoto, "Promoting Effect of Pt, Pd and Rh Noble Metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O Solid Solution Catalysts for the Reforming of CH₄ with CO₂," *Applied Catalysis A: General*, **165** [2] 335-47 (1997).
3. Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W. Fan, and J. Deng, "A Gel-oxalate Co-precipitation Process for Preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Ultrafine Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂+H₂:(II) Effect of Various Calcination Conditions," *Applied Catalysis A: General*, **177** [2] 177-84 (1999).
4. S. Fujita, M. Usui, H. Ito, and N. Takezawa, "Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO," *J. Catalysis*, **157** [2] 403-13 (1995).
5. 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).
6. Y. Tamaura and M. Tabata, "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Using Cation-excess Magnetite," *Nature*, **346** 255-56 (1990).
 7. H. C. Shin, K. D. Jung, O. H. Joo, S. H. Han, J. W. Kim, and S. C. Choi, "Decomposition of CO₂ with Reduced Ferrite by CH₄," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 657-62 (2002).
 8. 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).
 9. 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 (2001).
 10. 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).
 11. H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee, and S. C. Choi, "Crystallization of Ferrite Powder Using Ultrasonic Wave," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 181-85 (2000).
 12. 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).
 13. H. C. Shin, C. Kim, J. C. Choi, M. Tsuji, and S. C. Choi, "CO₂ Gas Decomposition with Sr Ferrite," *Energy Eng. J.*, **8** [1] 137-42 (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 H₂-reduction," *J. Mater. Sci.*, **28** 860-64 (1993).
 15. B. S. Lee, M. S. Kim, S. C. Choi, J. H. Oh, and J. C. Lee, "Preparation and Characterization of Ferrite Supported on Porous Ceramic Fiber Composites for CO₂ Decomposition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [8] 801-06 (2002).
 16. 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).
 17. M. Kojima, T. Sano, Y. Wada, T. Yamaoto, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Thermochemical Decomposition of H₂O to H₂ on Cation-excess Ferrite," *J. Phys. Chem. Solids*, **57** [11] 1757-63 (1996).