

## CO<sub>2</sub> 분해용 스피넬상 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 첨가효과

양천모 · 임병오 · 김승호\* · 김순태\*\*

홍익대학교 공과대학 화학공학과

\*삼척대학교 환경공학과

\*\*홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과

(2001년 5월 7일 접수 ; 2001년 6월 24일 채택)

### Effects of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Addition on Spinel Phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for CO<sub>2</sub> Decomposition

Chun-Mo Yang · Byung-O Rim · Seung-Ho Kim\* · Soon-Tae Kim\*\*

*Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea*

*\*Dept. of Environmental Engineering, Samchok National University,*

*253 Gyodong, Samchok, Kangwon-do 245-080, Korea*

*\*\*Dept. of Chemical System Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-800, Korea*

*(Received May 7, 2001 ; Accepted June 24, 2001)*

**Abstract:** The spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders were synthesized at 480 °C for 12 h in air by a sol-gel method using manganese acetate and lithium hydroxide as starting material and the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders were synthesized by the precipitation method using 0.2M-FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O and 0.5M-NaOH. The synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders were mixed at portion of 5, 10, 15 and 20 wt% about LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders through ball-milling followed by drying at room temperature for 48 h in air. The mixed catalysts were reduced at 350 °C for 3 h by hydrogen and the decomposition rate of carbon dioxide was measured at 350 °C using the reduced catalysts. As the results of CO<sub>2</sub> decomposition experiments, the decomposition rates of carbon dioxide were 85 % in all catalysts but the initial decomposition rates of CO<sub>2</sub> were slightly high in the case of the 5 %-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> added catalyst.

*Keywords: sol-gel method, precipitation method, hydrogen reduction, carbon dioxide decomposition.*

## 1. 서 론

지구는 일정한 온도를 유지하기 위하여 지구의 열을 우주공간으로 방출해야 하는데, 석탄, 석유 등 주로 화석연료가 연소될 때 배출되는 CO<sub>2</sub>, 염화불화탄소(CFCs), 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O) 등 온실가스가 지구표면에서 대기 중으로 방출되는 복사에너지를 흡수하여 지표면으로 다시 방출하여 대기온도를 상승시키는데 이런 현상을 지구온난화라고 말한다. 지구온난화로 인하여 환경에 미치는 영향은 일반적으로 해수면 상승으로 인한 해변의 침식과 홍수피해, 이상난동, 사막화, 생태계의 파괴와 생물종의 변화, 수자원의 변화로 인한 농업관개 및 생활용수의 악영향 등이 있다[1].

이렇듯 CO<sub>2</sub>에 의한 지구온난화현상과 관련된 문제가 더욱 심각하게 나타나고 있어서, CO<sub>2</sub>를 억제하기 위해서 세계 각국들은 1992년에 “기후변화협약”을 체결하였고, 또한 그 의무를 강화하기 위해서 1997년에 “교토의정서”를 채택하기도 하였다. 그리고 최근에 지구온난화 방지방안을 마련하기 위해 1백 80개국 이 네덜란드 헤이그에서 모여 회의를 했으나 각국의 이해관계 때문에 합의점을 찾지 못하고 막을 내렸다. CO<sub>2</sub>의 발생을 억제하기 위한 이런 국제적인 움직임뿐만 아니라 자원화 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2].

이에 본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 분해용 촉매인 스피넬상 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 합성해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 5 ~ 20 %의 일정한 비율로 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 첨가하여 촉매를 완성하였고, 이 촉매를 350 °C에서 3시간 동안 수소(H<sub>2</sub>)로 환원시킨 후에, 이 환원된 촉매를 이용해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가에 따른 CO<sub>2</sub>의 분해율을 조사하였다. 그리고 촉매, 수소에 의해 환원된 촉매 및 CO<sub>2</sub> 분해후의 촉매에 대해 각각 XRD 분석, SEM 관찰 그리고 TGA 분석을 통해 물성변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 합성 및 혼합

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 출발물질로 망간아세테이트((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn · 4H<sub>2</sub>O, Junsei Chemical Co., Japan)와 수산화리튬(LiOH · H<sub>2</sub>O, Yakuri Pure Chemical Co., Japan)을 사용하여 리튬과 망간

의 물비를 1:2로 하여 혼합하였다. 구연산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O)을 킬레이팅제로 사용하였고, 암모니아수(3M-NH<sub>4</sub>OH)를 이용해 pH를 7~8로 유지시킨 후 회전건조증발기를 이용해 증발시켰다. 그후 150 °C에서 12시간동안 건조시키고 480 °C에서 12시간동안 열처리하여 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성하였다[3-8]. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 0.2M의 황산제1철(FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, Ducksan Co.)과 0.5M의 수산화나트륨(NaOH, Ducksan Co.)을 출발물질로 사용하였다. 이 두 용액을 혼합하여 50 °C의 항온조에서 20시간 동안 공기산화시킨다. 이 공기산화에 의해 얻어진 침전물은 아세트산과 2차 증류수를 이용하여 충분히 세척하였고, 100 °C에서 24시간 이상의 건조과정을 통해서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 합성하였다[9,10].

본 실험에서는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량을 5 %, 10 %, 15 %, 20 %로 하여 혼합한 것을 촉매로 사용하였다. 혼합은 촉매 100 g에 대해 ethylacetate 150 ml를 가해 불밀을 이용하여 12시간동안 습식 혼합한 후 상온에서 48시간 건조 후 물탈로 분쇄해 완성하였다[13]. 완성된 촉매를 350 °C에서 3시간동안 수소로 환원시킨 후에, 이 환원된 촉매를 이용해 수소환원과 동일한 온도에서 CO<sub>2</sub>를 분해시켜 분해율을 조사하였다. Table 1은 촉매의 조성을 나타낸 표이다.

Table 1. The Compositions of the Catalysts for CO<sub>2</sub> Decomposition

Catalysts No.	Composition(wt%)
LF5	95-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 5-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
LF10	90-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 10-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
LF15	85-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 15-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
LF20	80-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 20-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

### 2.2. 수소에 의한 촉매의 환원

Table 1과 같은 비율로 혼합된 촉매를 순도가 99.999 %인 수소를 이용하여 환원시키는데, 촉매를 수소로 환원되기 전에 100 mesh sieve로 체가름한 후 100 °C의 진공건조기에서 충분히 건조하여 수분을 제거하였다. 이렇게 전처리된 촉매를 반응기에 적층할 때 수소의 고른 분포를 위해서 알루미늄과 함께 적층시켰다. 반응기 내부의 잔류 공기를 제거하고, 기존에 보

고된[11] 수소환원 최적조건에 의해 혼합된 촉매를 환원시켰다.

### 2.3. CO<sub>2</sub>의 분해

CO<sub>2</sub> 분해를 위한 조건과 실험방법은 기존에 보고[12-14]된 방법에 의해 진행하였다. CO<sub>2</sub>의 최적분해반응온도는 350 °C로 유지하고, CO<sub>2</sub>의 분해율은 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력 강하를 압력의 변화가 없다고 판단될 때까지 분단위로 측정하였다.

### 2.4. 혼합촉매의 물성조사

혼합한 촉매, 수소로 환원한 촉매 및 CO<sub>2</sub>를 분해한 후 촉매등의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 분말 회절 장치(Monochromator CuK $\alpha$  radiation, 40 Kv, 30 mA, 2  $\theta$ : 10 ~ 80°, MAC Science, Japan)를 사용하였고, 미세구조를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C)을 사용하였다. 그리고 열화학적 성질을 알아보기 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하여 30~1000 °C의 온도범위에서 10 °C/min의 승온속도로 공기 분위기에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 합성 및 혼합

촉매 LF5, LF10, LF15, LF20의 결정구조, 미세구조 및 열화학적 성질을 알아보기 위해 XRD 분석, SEM 관찰 그리고 TGA 분석을 하였다. Fig. 1은 LF5, LF10, LF20의 XRD 분석을 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 것과 같이 모든 촉매는 18.6°에서 가장 강한 회절강도를 갖는 제 1 피크가 관찰되었고, 36°에서 제 2 피크, 43.8°에서 제 3 피크, 37.77°에서 제 4 피크가 관찰되었으며, 그 밖의 피크들이 30.9, 56.9, 62.5°에서 관찰되었다. 이 회절패턴은 JCPDS(#35-0782), JCPDS(#19-0629)와 비교해 볼 때, 18.6°의 제 1 피크를 비롯한 주피크들이 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 서로 일치함을 알 수 있고, 30.9, 56.9, 62.5° 부근의 피크는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 일치하는 것을 각 촉매들에 대해 확인할 수 있었고, 그 밖의 다른 불순한 피크는 발견되지 않았다. 그러므로 합성과 각 구성에 따라 혼합된 촉매들은

그 합성조건과 혼합조건이 적절했다고 판단된다. Fig. 2는 LF20의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 입자는 불균일한 구형으로 입자의 크기는 80~100 nm정도의 크기를 나타내고 있고, 서로 응집된 입자들을 관찰할 수 있다. Fig. 3은 LF5, LF10, LF15, LF20의 TGA 분석결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 LF5~LF20은 모두 CO<sub>2</sub>의 최적분해반응 온도인 350 °C부근에서 거의 중량변화를 보이지 않았고 상온에서부터 800 °C부근까지도 중량의 변화가 거의 없었다. 다만 800~1000 °C에서 중량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 TGA 경향과 일치하는 것으로 1000 °C부근까지 중량의 변화가 거의 없는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 TGA 경향이 나타나지 않는 것은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량이 5~20 wt%로 비교적 적은 양이기 때문에 상대적으로 양이 많고 800~1000 °C에서의 중량감소는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 열분해에 의한 것으로 판단된다.

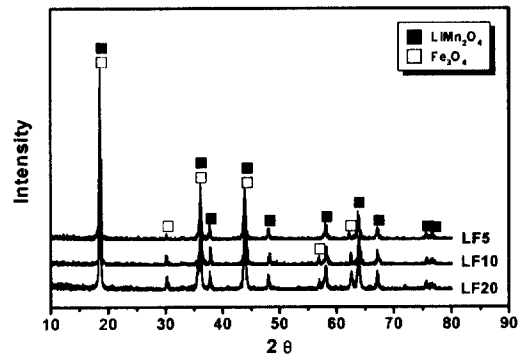


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of LF5, LF10, and LF20.

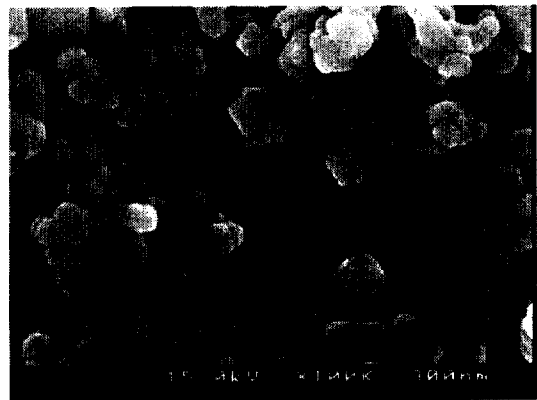


Fig. 2. SEM photographs of LF20.

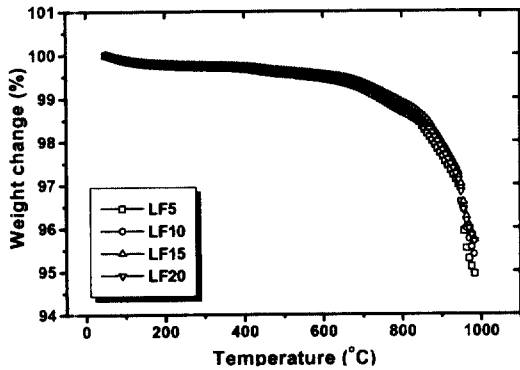


Fig. 3. TGA curves of LF5, LF10, LF15 and LF20.

3.2. 수소에 의한 혼합촉매의 환원

촉매 LF5, LF10, LF15, LF20의 수소에 의한 환원 이후 촉매의 결정구조, 미세구조 및 열화학적 성질 등에 변화가 있는지를 알아보기 위해 XRD 분석, SEM 관찰 그리고 TGA 분석을 하였다. Fig. 4는 350 °C에서 수소로 환원한 후에 나타나는 각각의 촉매들의 XRD 분석결과이다. 그림에서 보듯이 LF5의 회절패턴을 보면 36°, 40°, 58°, 70°, 74° 부근에서  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 와  $\text{MnO}$ 의 피크를 관찰할 수 있고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 제 1 피크가 18° 부근에 나타나는 것으로 보아서 수소 환원반응을 하지 못한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 미량 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 35° 부근에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 피크를, 45° 부근에서는  $\alpha\text{-Fe}$ 의 피크를 볼 수 있다. LF10, LF15, LF20의 회절패턴도 LF5에서 관찰한 것과 동일한 경향을 나타내고 있다. 그러므로 촉매 LF5~LF20은 수소로 환원하면  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 수소환원에 의해 생성된  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 수소환원에 의해 생성된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  그리고 일부 수소환원반응이 이루어지지 않은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 공존하는 것으로 판단된다. Fig. 5는 350 °C에서 수소로 환원한 후에 나타나는 LF20의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 Fig. 2에서와 마찬가지로 응집되어 있기는 하지만 수소에 의한 환원으로 인해 입자가 크기가 비교적 균일한 50~60 nm 정도로 수소환원전보다 다소 작아지고 입자들의 간극이 좀더 커지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6은 350 °C에서 수소로 환원한 후에 나타나는 각각의 촉매들의 TGA 분석결과이다. 모든 촉매는 200~400 °C 사이에서 8 %정도 중량이 급

격하게 증가하고, 400~800 °C 사이에서는 중량의 변화가 없고 800 °C~1000 °C 사이에서 중량이 4.5 %정도 감소하는 것을 확인할 수 있다. 200~400 °C 사이에서 나타나는 급격한 중량의 증가는 수소에 의해 환원된 촉매가 온도의 증가에 따른 산화반응으로 중량이 증가하는 것으로 판단되고, 이는 수소환원된 만큼 촉매의 중량이 증가된 것으로 판단되고  $\text{CO}_2$ 의 분해율과 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다. 산화반응이 완료된 400 °C 이상의 온도에서는 다시 Fig. 3에서 살펴본 바와 같이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 TGA 경향을 따르는 것으로 판단된다.

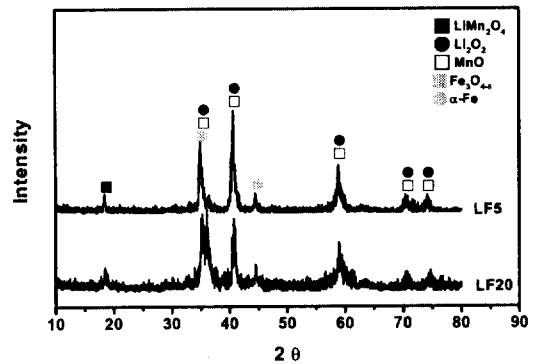


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of LF5 and LF20 after hydrogen reduction at 350 °C for 3 h.

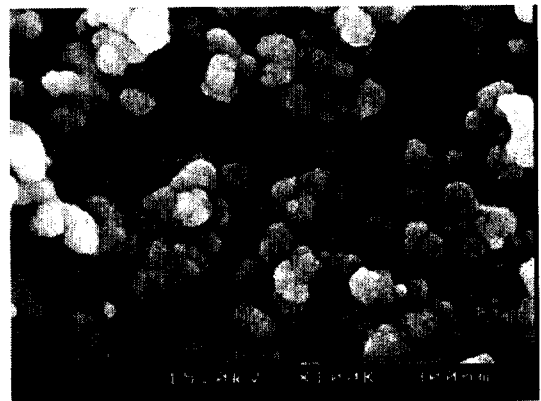


Fig. 5. SEM photographs of LF20 after hydrogen reduction at 350 °C for 3 h.

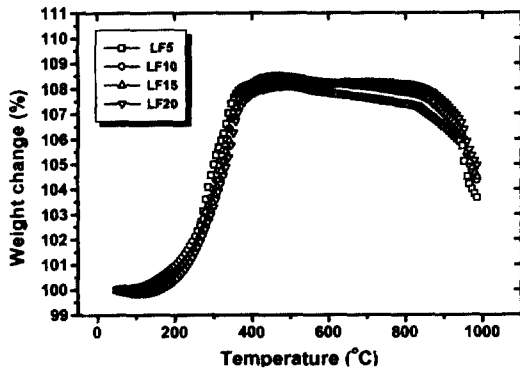


Fig. 6. TGA curves of LF5, LF10, LF15 and LF20 after hydrogen reduction at 350 °C for 3 h.

### 3.3. CO<sub>2</sub> 분해 후 촉매의 물성

촉매 LF5, LF10, LF15, LF20의 CO<sub>2</sub> 분해반응 이후에 나타나는 촉매 결정구조, 미세구조 및 열화학적 성질을 알아보기 위해 XRD 분석, SEM 관찰 그리고 TGA 분석을 하였다. Fig. 7은 350 °C에서 CO<sub>2</sub>를 분해한 후에 나타나는 각각의 촉매들의 XRD 분석결과이다. 촉매 LF5는 CO<sub>2</sub>를 분해하면 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 36° 부근과 32°, 59° 부근에서 새롭게 나타나고, Li<sub>2</sub>O와 MnO도 존재하고 있음을 확인할 수 있었고, 수소환원에 의해 생성되었던 Fe<sub>3</sub>O<sub>4-δ</sub>는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변하고, 일부 α-Fe도 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 다른 촉매들도 LF5와 동일한 회절패턴을 나타내고 있다. 그러므로 수소에 의해 환원된 LF5~LF20에 CO<sub>2</sub>가 접촉 분해되면서 수소로 환원된 촉매에 산소가 공급되어 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 다시 변하는 것으로 사료된다. Fig. 8은 350 °C에서 CO<sub>2</sub>를 분해한 후에 나타나는 촉매 LF20의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 수소에 의한 환원으로 인해 입자크기가 다소 작아지고 간극이 컸던 입자들이 CO<sub>2</sub>를 분해하면서 입자의 크기가 80~100 nm 정도로 수소환원전의 크기를 나타내었고 입자들간의 응집이 관찰되었다. Fig. 9는 350 °C에서 CO<sub>2</sub>를 분해한 후에 나타나는 각각의 촉매들의 TGA 분석결과이다. 그림에서 보듯이 모든 촉매가 동일한 경향을 나타내고 있는데, 상온에서 150°C 부근의 중량감소는 탈습반응에 의한 것으로 사료되며 150~290°C의 중량증가는 CO<sub>2</sub> 분해반응에 참여하지 못한 수소환원된 혼

합촉매의 산화반응에 의한 것으로 판단된다. 350 °C 사이에서 중량의 감소가 나타나고, 또한 800~1000 °C 사이에서 중량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 상온에서 350 °C 사이에서 나타나는 중량의 감소는 CO<sub>2</sub>의 분해로 인해서 생성된 촉매표면의 탄소가 연소하면서 나타나는 중량감소로 판단되고, 800 °C~1000 °C 사이에서 나타나는 중량의 감소는 다시 Fig. 3과 Fig. 6에 나타냈듯이 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 TGA 경향과 동일하게 나타내는 것으로 판단되고, 이 촉매표면의 탄소는 수소나 수증기와의 반응으로 탄화수소화합물의 합성[14]이 가능할 것으로 사료된다.

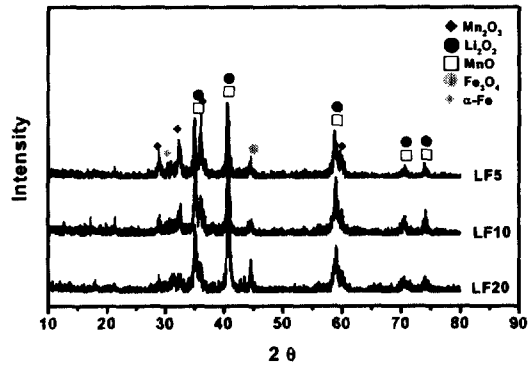


Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns of LF5, LF10 and LF20 after carbon dioxide decomposition at 350 °C.



Fig. 8. SEM photographs of LF20 after carbon dioxide decomposition at 350 °C.

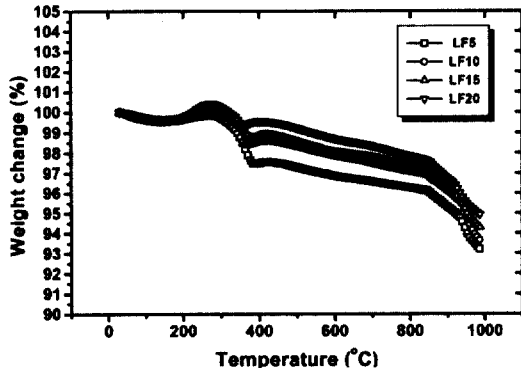


Fig. 9. TGA curves of LF5, LF10, LF15 and LF20 after carbon dioxide decomposition at 350 °C.

3.4. CO<sub>2</sub> 분해율

Fig. 10은 촉매 LF5, LF10, LF15, LF20을 이용해 얻은 CO<sub>2</sub> 분해율을 시간과 반응기 내부의 압력변화로 나타내었다. 그림에서 보듯이 CO<sub>2</sub> 분해로 인한 압력감소가 LF5~LF20의 모든 촉매에 대해 85 %의 압력감소로 거의 같은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 6에서 수소환원후 TGA 분석결과에서 확인할 수 있듯이 산화반응으로 인한 중량 증가율이 동일하다는 것과 상통하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 분해반응이 시작한 후 10분 정도의 비교적 짧은 시간에서는 LF5(3.39 psi), LF10(3.84 psi), LF15(4.98 psi), LF20(5.68 psi)로 나타나서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량이 증가할수록 CO<sub>2</sub>의 분해속도가 다소 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 그러므

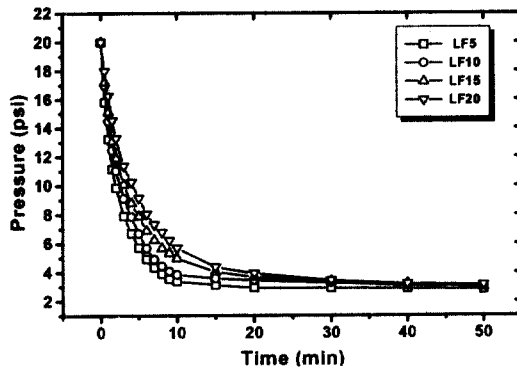


Fig. 10. Decomposition graph of carbon dioxide as a function of time at 350 °C about catalysts.

로 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 일정비율로 첨가해 만든 촉매를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해실험은 궁극적으로 분해율을 향상시킬 수 없다고 판단된다. 그러나 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량이 증가할수록 초기 CO<sub>2</sub> 분해속도가 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결론

1. 합성한 촉매 LF5~LF20은 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량에 관계없이 스피넬상의 결정 구조를 나타내었고, 다른 불순한 피크는 관찰되지 않았다.
2. 수소에 의해 환원되면 촉매 LF5~LF20은 수소환원 반응에 참여하지 못한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 MnO 그리고 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·s와 α-Fe이 공존하였다.
3. 수소에 환원된 촉매 LF5~LF20은 열중량 분석결과, 산화반응에 의한 중량증가량과 CO<sub>2</sub>의 분해율과 밀접한 관계가 있다. 또한 수소환원이전, 환원 후 그리고 CO<sub>2</sub> 분해후의 모든 공정에서의 촉매는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량에 관계없이 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 TGA 경향을 따른 것을 확인하였다.
4. CO<sub>2</sub> 분해율은 350 °C에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량에 큰 차이 없이 85 %정도로 비슷하게 나타났고, CO<sub>2</sub> 초기분해속도는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2000학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. “오존층 보존관련 법령집”, 한국정밀화학공업진흥회, 5월 (1992).
2. 이규환, “지구온난화대책”, 화학공업과 기술, 13, 336 (1995).
3. M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Butz and R. Oesten, “The Influence of Dopping on the Operation of Lithium Manganese Oxide

- Spinel", *J. Power Sources*, **68**, 582 (1997).
4. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto and J. B. Bates, "Structural Stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes for Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **68**, 153 (1997).
  5. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto and D. W. Dees, *Materials Research Bulletin*, **31**, 133 (1996).
  6. T. Oyabu, T. Osawa, and T. Kurobe, *J. Appl. Phys.*, **76**, 3365 (1954).
  7. T. Kataura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 96 (1979).
  8. 이동석, 류대선, 임병오, 이풍헌, *J. of Kor. Ceramic Soc.*, **37**, 564 (2000).
  9. 류대선, 이동석, 이풍헌, 김순태, *J. Kor. Ceramic Soc.*, **37**, 559 (2000).
  10. 양천모, 김순태, 임병오, 한국유화학회지, **17**, 49 (2000).
  11. 이동석, 류대선, 이풍헌, 김순태, *Theor. Appl. of Chem Eng.*, **6**, 4817 (2000).
  12. 양천모, 조영구, 임병오, 한국유화학회지, **17**, 55 (2000).
  13. 양천모, 박영구, 김승호, 임병오, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 614 (2000).
  14. C. M. Yang, "A Study on the Methanation and Decomposition of Carbon Dioxide Using Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub> and Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>", M. S. Dissertation, Hongik Univ., Seoul, Korea (1999).
  15. 임병오, 전기전자재료학회지, **6**, 470 (1993).