Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 6, December, 2008, pp. 1113-1118

$CuFe_2O_4$을 이용한 메탄부분산화 특성 연구

우성웅*,** · 강 용*,† · 강경수** · 김창희** · 김철성*** · 박주식**

*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 궁동 71-2
***국민대학교 나노전자물리학과
136-702 서울시 성북구 정릉동 861-1
(2008년 10월 21일 접수, 2008년 12월 1일 채택)

A Study of Methane Partial Oxidation Characteristics on $CuFe_2O_4$

Sung Woung Woo*,, Yong Kang*,†, Kyoung Soo Kang**, Chang Hee Kim**, Chul Sung Kim*** and Chu Sik Park****

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
***Department of Physics, Kookmin University, 861-1 Chongnang-dong, Songbuk-gu, Seoul 136-702, Korea
(Received 21 October 2008; accepted 1 December 2008)

요 약

$CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4의 탄소 침적 및 환원 특성을 900 °C에서 TGA, XRD, SEM, TEM 등의 분석 및 반응 후 가스조성분석을 통하여 연구하였다. XRD 분석결과 환원된 Fe_3O_4는 Fe(iron)와 graphite(C) 그리고 Fe_3C으로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 반면에, 환원된 $CuFe_2O_4$에서는 graphite나 Fe_3C가 나타나지 않았다. SEM을 이용하여 표면 구조를 관찰한 결과 환원된 Fe_3O_4의 표면이 탄소로 뒤덮여 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 달리 $CuFe_2O_4$에서는 CH_4 전환율 및 환원속도가 높았고, 환원반응 후 탄소량 추정결과 Fe_3O_4에서보다 훨씬 낮게 나타났다. TEM 분석결과 Fe_3O_4 입자로부터 탄소가 판상구조의 형태로 성장한 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – Characteristics of reduction properties and carbon deposition of $CuFe_2O_4$ and Fe_3O_4 were investigated by using TGA, XRD, SEM, TEM and gas analysis at 900 °C. XRD analyses indicated that the reduced Fe_3O_4 was composed of Fe, graphite and Fe_3C phases. In contrast, the reduced $CuFe_2O_4$ did not show the graphite or Fe_3C phases. It was observed by SEM analysis that the surface of the Fe_3O_4 was completely covered with carbon, after methane partial oxidation. From gas analysis, $CuFe_2O_4$ showed much higher methane conversion and reduction kinetics as compared to the Fe_3O_4 under the same reaction conditions and the estimated carbon deposition amounts on the reduced $CuFe_2O_4$ was much lower than those on the reduced Fe_3O_4 during the syngas production process. It was found by TEM that carbon on the reduced Fe_3O_4 particles has a platelet shape.

Key words: Carbon Deposit, Partial Oxidation, Cu-ferrite, Methane, Syngas

1. 서 론

석유 부존의 유한성과 지리적 편재로 인한 석유의 불안정한 공급과 고가화에 대처하기 위하여 청정하고 지속 가능한 수소 에너지 개발의 필요성이 제기되고 있다. 장기적으로는 물 전기분해, 원자력을 이용한 수소 제조가 주목 받고 있지만, 안정된 기술이 확보되기까지는 화석연료를 사용한 수소 제조법이 대용량 수소 제조법 중 가장 경제적인 것으로 분석되고 있다[1]. 천연가스로부터 수소 또는 합성가스를 생산하는 기술에는 수증기 개질공정, 이산화탄소 개질공정, 부분산화공정, 메탄의 직접 열분해 공정 등이 있다[2-7].

Steam reforming: $CH_4+H_2O=CO+3H_2$ $H_0=206$ kJ/mol (1)
CO_2 reforming: $CH_4+CO_2=2CO+2H_2$ $H_0=246$ kJ/mol (2)
Partial oxidation: $CH_4+1/2O_2=CO+2H_2$ $H_0=-36$ kJ/mol (3)
Thermal decomposition: $CH_4=C+2H_2$ $H_0=75.6$ kJ/mol (4)

기존 천연가스로부터 생산하는 수소 및 합성가스는 단일 공정이며, 수증기 개질 공정의 경우 흡열반응이고 수증기를 생산하는 비용이 많이 든다. 또한 합성가스의 몰 비가 1:3으로써 몰비의 재조정이 불가피하다. CO_2 개질반응도 흡열반응이고, 합성가스의 몰비가 2:2로써 재조정이 필요하고 CO와 CO_2의 분리 문제가 상존하고

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

있다. 메탄의 직접 열분해의 경우 반응온도가 매우 높아 상용화가 다소 어렵다.

최근에 금속산화물의 산화 환원반응을 이용한 태양 메탄 개질(Solar Methane Reforming)방식이 제안되었다[8, 9]. 태양 메탄 개질은 메탄개질단계와 물분해 단계로 구성되어 있다. 다음은 태양 메탄 개질 단계의 첫 번째 공정으로 syngas를 생산하는 과정을 나타낸 것이다.

$$\text{metal oxide} + CH_4 \rightarrow \text{reduced metal oxide} + CO + 2H_2 \quad (6)$$

메탄개질 단계에서는 금속산화물의 환원제로 메탄을 이용하여 진행하고 이 때 생성되는 CO와 H_2의 비는 2로써, 메탄올 합성이나 Fischer-Tropsch공정 등에 바로 이용할 수 있는 장점이 있다. 부분산화공정과 달리 Air의 공급이 없어 질소산화물이 발생하지 않는다. 또한, syngas를 생산하는 공정에서 환원된 금속산화물은 물분해 단계를 통해 수소를 생산하게 되는데 그 과정은 다음과 같다.

$$\text{reduced metal oxide} + H_2O \rightarrow \text{metal oxide} + H_2 \quad (7)$$

이렇게 분리된 공정은 첫 번째 공정에서 CO 선택도가 높은 합성가스의 제조가 가능하다. 두 번째 공정에서의 수소생산은 탄소로부터 오염되지 않아 직접적으로 연료전지에 사용될 수 있다[10]. 그러나 실제적으로 1단계 흡열반응 공정에서 반응물의 조성을 포함하는 반응조건의 제어가 용이하지 않기 때문에 CO와 H_2 뿐만 아니라 탄소 또한 생성된다. 결과적으로 이러한 탄소의 생성은 2단계 발열반응 공정에 영향을 미쳐 순수한 수소뿐만 아니라 CO와 CO_2 가스가 함께 발생하게 된다. 또한 실제 환원된 Fe, Co, Ni는 탄소 침적을 일으키는 것으로 보고되었다[1,11]. Trimm은 Ni 촉매에 Pt, Ir, Sn, Pb, Ge, As, Sb, Bi, Ag, Cu의 첨가 영향을 조사한 실험에서, 이들 금속들이 NiC나 또는 Fe_3C 형성을 억제함을 밝혔다[12]. 그리고 L.B.Avdeeva는 Ni-Cu-alumina 촉매를 이용한 메탄분해 실험에서 Cu의 양에 따라 탄소의 침적율이 감소함을 밝혀냈다[13].

본 연구에서는 $CuFe_2O_4$를 이용하여 메탄 부분산화반응을 Fe_3O_4와 비교하여 수행하였다. 이들 산화물의 탄소 침적 및 환원 특성을 고찰하기 위하여 열중량분석을 이용하여 무게변화를 알아보았고, 고정층 반응기를 이용하여 CO선택도 및 카본 침적정도를 알아보았다. 표면 구조 및 금속과 카본의 형태 및 특성을 SEM과 TEM을 이용하여 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 시료 준비

$CuFe_2O_4$를 제조하기 위해서 공침법을 이용하였다. 출발물질로 JUNSEI사의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$를 사용하였다. Magnetite (Iron(II,III) oxide 98%)는 ALDRICH사에서 구입하여 사용하였다. 공침법에 의한 금속산화물 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 공침제로서 1.0 M-NH_4OH 수용액을 사용하였으며, 65 ºC에서 최종 pH 농도가 9.5가 되도록 서서히 적가 하였다. 만들어진 침전물은 70 ºC에서 2시간 동안 aging 후 증류수와 아세톤을 이용하여 수회 세척 여과를 반복하였다. 수거한 침전물을 100 ºC에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 산화물은 800 ºC Ar 분위기에서 2시간 동안 열처리하였다. XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하여 제조된 금속산화물의 결정구조를 분석하였다.

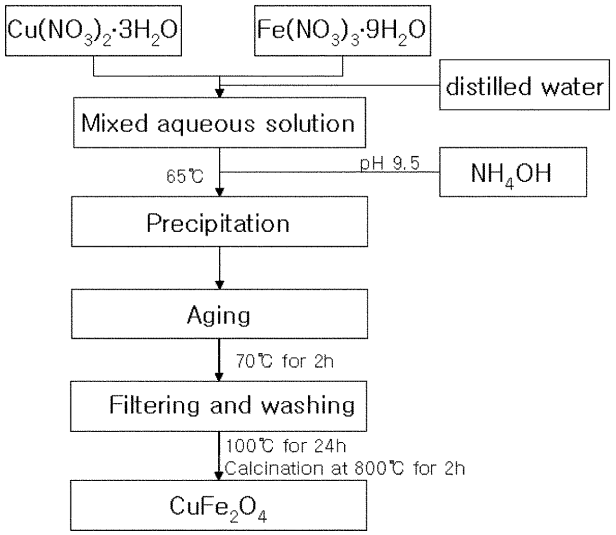

Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of $CuFe_2O_4$.

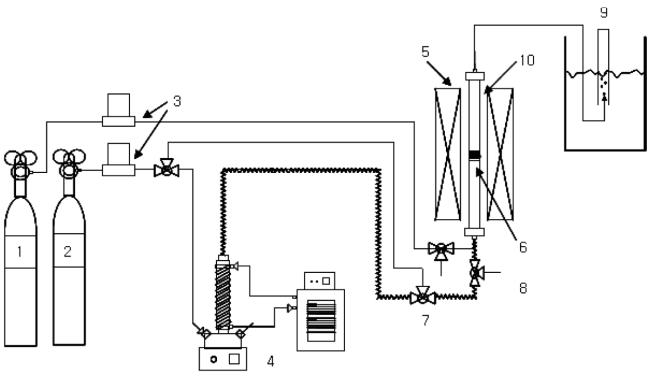

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. CH_4 cylinder
2. Ar cylinder
3. MFC
4. Steam generator
5. Furnace
6. Metal oxide
7. 3way valve
8. Vent line
9. Bottle
10. Quartz tube

2-2. 환원/산화 특성 평가

$CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4의 산화 환원 특성을 평가하기 위하여 대기압 하 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 매체 1 g을 석영관 반응기로 넣은 후, 고순도 Ar(99.999%) 기체를 10 ml/min으로 통과시키면서 반응온도까지 온도를 증가하였다.

온도가 900 ºC에 도달한 후, CH_4(51.56%)-Ar로 혼합된 혼합가스를 10 ml/min의 유속으로 공급하며 원하는 반응시간 동안 매체의 환원에 의한 합성가스 생성 반응을 진행하였다. 반응하는 동안의 기체들은 carboxen 1000 컬럼과 TCD가 장착된 GC(Donam, DS 6200)를 이용하여 6분 간격으로 전량 포집하여 몰 조성 변화를 측정하였다.

합성가스 생성 반응이 끝난 후, 다시 Ar 기체를 흘려주며 물 분해 단계의 반응 온도인 800 ºC까지 온도를 냉각하였다. 온도가 일정하게 유지되면, H_2O와 Ar 기체 혼합물을 Ar 기준 10 ml/min의 유속으로 공급하며 120분 동안 물 분해 반응을 진행하였다. 이 때 H_2O의 분압은 46.7 kPa로 일정하게 유지했으며, 매체의 환원 단계와 동일한 방법으로 반응 가스들의 몰 조성 변화를 측정하였다.

2-3. 페라이트의 구조 분석

제조된 시료의 반응전과 반응 후의 결정 변화 분석을 위하여 Bruker사의 XRD를 사용하였으며 광원으로는 Cu-Ka 튜브를 사용하였다. 이 때 스캔 속도는 2°/min 이고 측정 범위는 10-80° 까지 측정하였다.

2-4. 페라이트의 표면 형태 분석

제조된 시료의 산화 환원 반응 후 표면의 형태 변화를 Hitachi사의 S-4700 FE-SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 관찰하였고 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통하여 표면의 분포상태를 분석하였다.

또한 Ziess사의 EM 912 Omega TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 금속 및 카본의 형태를 분석하였으며 분석에 앞서 시료는 초음파를 이용하여 에탄올에 분산시킨 후 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4를 900 °C에서 등온환원반응을 실시한 결과를 나타낸 것이다. $CuFe_2O_4$의 경우 24.5 wt%가 감소하였고 40분 이내에 환원 반응이 일어났다. Fe_3O_4는 30 wt%가 감소하였고, 80분만에 환원된 이후 빠르게 무게가 증가하였다.

Fe_3O_4는 환원된 이후 $CuFe_2O_4$와는 달리 탄소가 침적되어 빠르게 무게가 증가된 것으로 판단된다. $CuFe_2O_4$의 경우 반응시간동안 무게가 거의 증가하지 않았는데 $CuFe_2O_4$의 Cu가 CH_4 흡착을 거의 하지 않기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 Fe_3O_4와 $CuFe_2O_4$의 900 °C에서 환원반응 후 XRD를 통해 얻은 결과이다. $CuFe_2O_4$는 Cu, Fe 상으로 나타났고 Fe_3O_4의 경우 Fe, C, Fe_3C 상으로 나타났다. 앞에서 Fe_3O_4의 무게증가는 탄화철의 생성과 탄소 침적에 의한 것임을 알 수 있다. 탄소 침적의 원인으로 메탄의 열분해 혹은 촉매분해에 의한 것으로 이외에도 일

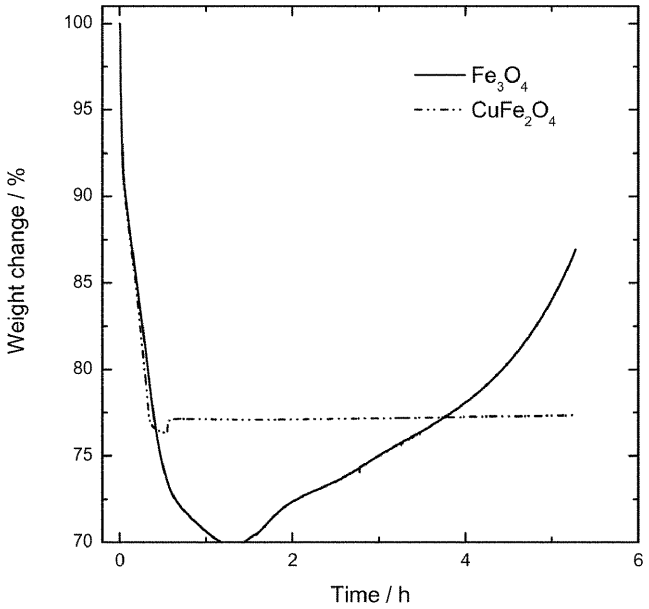

Fig. 3. Weight change of the Fe_3O_4 and $CuFe_2O_4$ during the syngas production step at 900 °C.

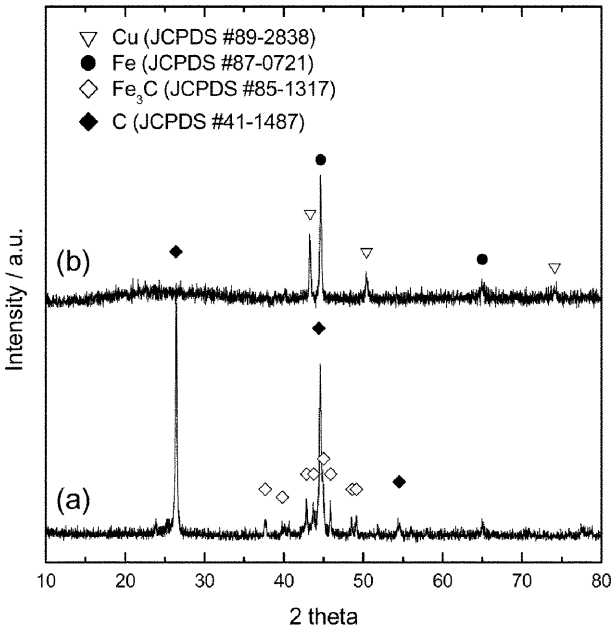

Fig. 4. XRD patterns of the (a) Fe_3O_4 and (b) $CuFe_2O_4$ after the syngas production step at 900 °C.

산화탄소 해리 반응인 Boudouard 반응에 의하여서도 탄소의 침적이 발생된다[8]. $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4가 환원된 이후 메탈상이 나타난 Fe(110)의 회절선은 $CuFe_2O_4$는 44.62° 이고 Fe_3O_4는 44.58°로 나타나 Fe_3O_4가 $CuFe_2O_4$에 비하여 더 작은 각도로 이동했다. 기존 문헌의 결과[13]에 따르면, 메탄 분해공정 중 Fe 입자 안으로 탄소 원자가 용해되어 녹아 들어가는 것으로 보고되고 있으며 탄소의 원자 반지름은 0.77 Å 이고 Fe 격자의 빈공간의 반경 0.52 Å 보다 더 크므로 탄소의 혼입은 격자상수를 증가시키고 이로 인해 2값이 감소됨으로서 이상과 같은 결과가 발생한 것으로 사료된다.

Fig. 5(a, b)는 $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4의 실험전 SEM 이미지를 Fig. 5 (c, d)는 메탄으로 환원반응한 후의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 반응전과 비교하여 반응후 시료는 소결로 인하여 입자가 응집된 것

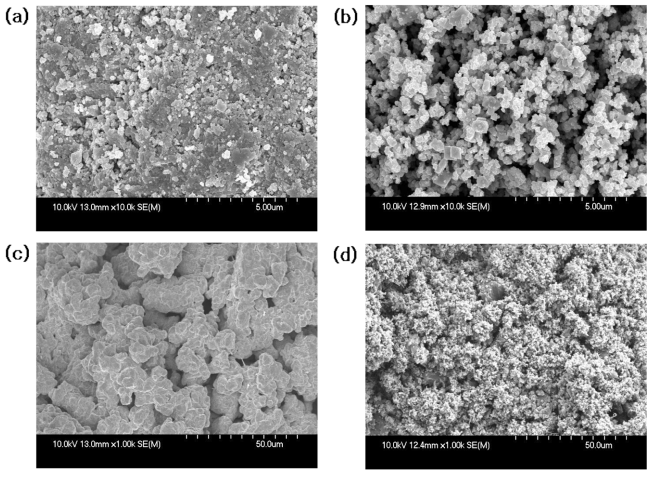

Fig. 5. SEM photographs of $CuFe_2O_4$ and Fe_3O_4. (a) $CuFe_2O_4$(×10k) before the syngas production step, (b) Fe_3O_4(×10k) before the syngas production step, (c) $CuFe_2O_4$(×1k) after the syngas production step at 900 °C, (d) Fe_3O_4(×1k) after the syngas production step at 900 °C.

Table 1. Surface composition for syngas production step using the $CuFe_2O_4$ and Fe_3O_4 mediums

Element	Fe_3O_4 (weight%)	$CuFe_2O_4$ (weight%)
C	85.13	2.23
O		23.56
Fe	14.87	58.14
Cu		16.06
Totals	100.00	100.00

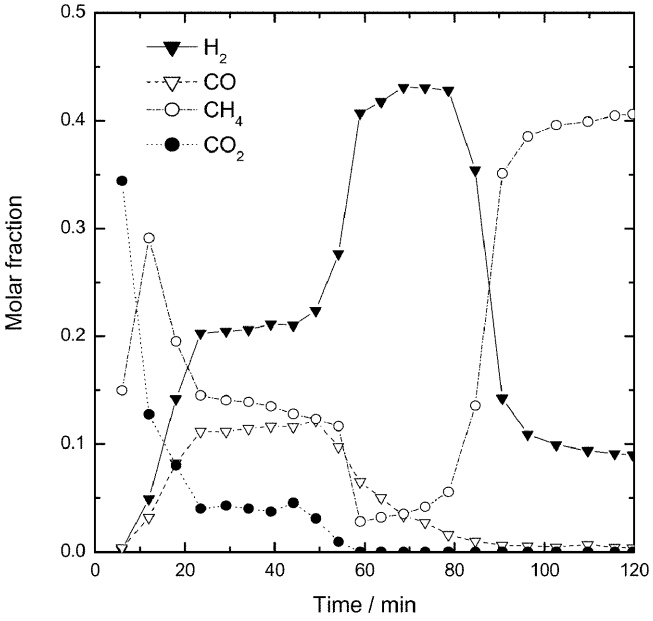

Fig. 6. Variations of evolved gaseous amounts after syngas production step using $CuFe_2O_4$ (sample: 1 g, flow rate:10 ml/min, reaction temp.: 900 °C).

을 확인 할 수 있다. 또한 Fe_3O_4의 경우 표면에 탄소가 형성되어 침적된 것을 볼 수 있다. EDS 분석결과는 시료표면의 상대적인 조성을 나타낸 결과로서 Table 1에 분석결과를 나타냈다. 탄소의 비율이 Fe_3O_4의 경우 85.13 wt% 이고, $CuFe_2O_4$ 2.23 wt%로 나타나 Fe_3O_4에 비하여 $CuFe_2O_4$의 탄소비율이 현저히 낮은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 $CuFe_2O_4$를 이용한 합성가스 생성 단계에서의 기체의 몰 조성 변화를 관찰한 것이다. 반응은 51.56%의 CH_4을 10 ml/min로 공급해 주며 온도는 900 °C의 온도로 고정하고 120분 동안 진행하였다. CH_4의 몰 조성은 초기에 빠르게 감소한 다음 50분까지 일정하게 유지하였고, 이후 빠르게 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또 초기 15분까지 CO_2가 주생성물로 관찰되고 있다. 이것은 반응초기에 반응활성이 매우 큰 $CuFe_2O_4$가 CH_4와의 완전산화반응에 의해 다음의 식과 같이 CO_2와 H_2O를 생성한다는 것을 의미한다.

$$M_xO_y + CH_4 \rightarrow M_xO_{y-4} + CO_2 + 2H_2O \quad (8)$$

20-50분 구간에서는 CO_2의 생성이 감소하고, H_2/CO의 비율이 2.0정도의 조성을 보이고 있으며, 50~90분 구간에서는 수소가 급격히 증가하고 메탄이 감소하는데 이는 금속으로 환원된 Fe가 촉매작용을 하여 메탄이 직접 분해되어 graphite와 수소로 나타난 결과로 판단된다. 이후 메탄이 급격히 증가하고 수소는 감소하는데 이는 두 가지 측면으로 해석이 가능하다. 첫째는 메탄 분해에 의해 생

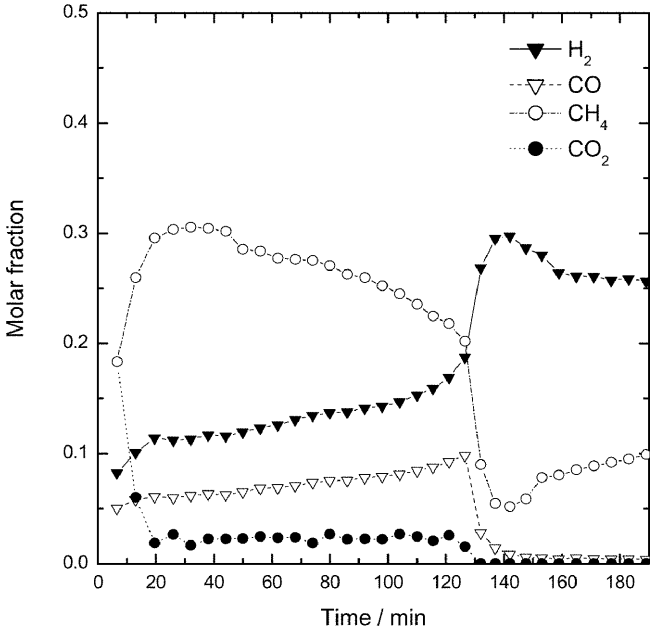

Fig. 7. Variations of evolved gaseous amounts after syngas production step using Fe_3O_4 (sample: 1 g, flow rate: 10 ml/min, reaction temp.: 900 °C).

기는 탄소가 금속의 Fe site를 막고 따라서 메탄의 촉매분해 활성을 저하시키기 때문일 수 있으며, 두 번째 가능성은 Cu에 의한 수소와 침전된 탄소의 methanation에 의한 메탄의 증가로 볼 수 있다. 하지만 지속적인 methanation이 일어나려면 수소의 지속적인 공급이 필요하므로 첫 번째 탄소 침전에 의한 Fe의 활성점 감소가 비중이 큰 것으로 판단된다.

Fig. 7은 Fe_3O_4를 이용한 합성가스 생성 단계에서의 기체의 몰 조성 변화를 관찰한 것이다. 반응은 51.56%의 CH_4을 10 ml/min로 공급해 주며 온도는 900 °C의 온도로 고정하고 190분 동안 진행하였다. CH_4의 몰 조성은 초기 증가한 이후 서서히 감소하다가 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 초기 20분까지 CO_2가 주생성물로 앞의 결과와 같이 Fe_3O_4가 CH_4와의 완전산환반응에 의해 CO_2와 H_2O를 생성되는 것으로 판단된다. CO는 H_2 분율이 증가함에 따라 같이 증가하고 120분이후 급격히 감소하였다. 120분 이후 CH_4 열분해에 의해 H_2의 분율은 급격히 증가하고 CH_4 분율은 급속히 감소하는데 $CuFe_2O_4$와는 다르게 Fe_3C 및 graphite의 생성으로 반응할 수 있는 site를 증가시키게 되고, 지속적인 분해가 나타나는 것으로 판단된다.

그러나 CH_4가 부분산화하는 동안의 탄소의 분율은 $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4 두 매체 모두 매우 낮은 것으로 계산되어졌다. 이는 환원과정에서 공여된 산소가 20% 이상 존재시 온도나 스팀의 공급여부와 상관없이 탄소의 생성이 발생하지 않는다는 결과와 일치된다[14]. 합성가스 생성단계에서 탄소 침적이 일어나기 전의 가스의 수율 및 선택도를 Table 2에 나타냈다.

환원된 $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4를 이용한 물 분해 수소 제조 반응은 탄소 침적이 관찰되기 직전보다 5분 전으로 결정하였고, 800 °C의 온도에서 120분 동안 수행하였다. 물 분해 수소제조 반응 결과 $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4의 수소발생량은 각각 10.5 mmol/g, 11.4 mmol/g으로 계산되었다.

Table 2. Gas amounts and gas selectivity for syngas production step using the $CuFe_2O_4$ and Fe_3O_4 mediums

Mediums	Reaction time (min)	Total gas evolution (mmol/g)				Selectivity (%)				H_2/CO
		H_2	CO	CO_2	C	H_2O	CO	CO_2	C	
$CuFe_2O_4$	50	5.8	4.6	2.4	0.05	5.8	65.2	34.0	0.8	1.91
Fe_3O_4	120	9.6	5.3	2.4	0.1	6.0	67.9	30.8	1.3	2.20

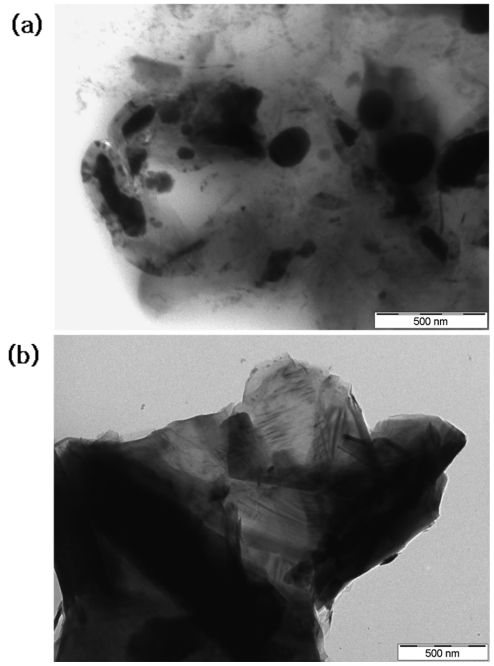

Fig. 8. TEM micrographs of the (a) $CuFe_2O_4$ and (b) Fe_3O_4 after the syngas production step at 900 °C.

Fig. 8은 $CuFe_2O_4$와 Fe_3O_4의 CH_4 부분산화 이후 TEM 이미지를 나타낸 것이다. $CuFe_2O_4$의 경우 환원되어 금속이된 Fe가 촉매작용을 하여 탄소의 생성을 촉진시키게 된다. 생성된 탄소는 금속산화물을 encapsulating 하거나 금속 입자로부터 카본이 성장하여 whisker의 형태로 생성되어지며[1, 15-16], 본 연구에서 $CuFe_2O_4$의 일부 입자 주변에 탄소에 의해 감싸여져 있는 것을 확인할 수 있었다. 금속표면에 형성된 탄소물질이 어떠한 이유로 촉매입자의 전면에 carbon layer를 형성하게 되면 더 이상의 가스 흡착이 어려워 탄소의 성장이 멈추게 된다[17]. Fe_3O_4의 경우 $CuFe_2O_4$의 입자에 비해 입자가 크다는 것을 알 수 있다. 입자 크기가 증가된 Fe 입자로부터 탄소가 필라멘트의 형태가 아닌 판상의 형태로 형성되었는데, 이는 Baker[18]가 902~1,102 °C에서 메탄의 열분해에 의해 금속표면에서 graphite 형태로 성장한다는 결과와 일치한다.

4. 결 론

Fe_3O_4와 $CuFe_2O_4$에 의한 메탄의 부분산화로 900 °C 온도에서 등온환원실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

900 °C에서 Fe_3O_4의 경우 환원되어 Fe가 생성된 이후에는 탄소가 침적되어 Fe_3C와 graphite가 생성하였다. $CuFe_2O_4$의 경우 XRD 상에서 Cu, Fe로 전환되었음을 확인하였으나 탄소 침적은 확인할 수 없었다.

SEM 이미지 확인 결과 Fe_3O_4 표면에 탄소의 형성이 된 것으로 확인되었으며 EDS 분석결과 탄소비율이 $CuFe_2O_4$에 비하여 Fe_3O_4가 월등히 높은 것으로 나타났다.

고정층 반응기 실험에서 $CuFe_2O_4$의 메탄전환율이 Fe_3O_4에 비해 높게 나타났고 환원속도에서도 높게 나타났다. 금속으로 환원반응이 진행되는 동안 탄소 비율은 $CuFe_2O_4$나 Fe_3O_4 모두 낮게 계산되었다.

TEM 결과에서 반응시간동안 Fe_3O_4는 입자의 크기가 증가하고 증가된 입자로부터 판상형의 탄소가 생성되었으나 $CuFe_2O_4$의 경우 carbon layer가 형성되어 더 이상의 가스 흡착이 어려워짐에 따라 탄소가 더 이상 성장하지는 않는 것으로 판단된다.

감 사

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구 개발 사업(수소 에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Bak, Y. C. and Cho, K. J., "Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas," *Korean Chem. Eng. Res*., **43**, 344-351(2005).
2. Pena, M. A., Gomez, J. P. and Fierro, J. L. G., "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production," *Appl*, *catal. A: Gen*., **144**, 7-57(1996).
3. Craciun, R., Shereck, B. and Gorte, R. J., "Kinetic Studies of Methane Steam Reforming on Ceria-supported Pd," *Catal. Lett*., **51**, 149-153(1998).
4. Luo, J. Z., Yu, Z. L., Ng, C. F. and Au, C. T., "CO_2/CH_4 Reforming over Ni-La_2O_3/5A: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps," *J. Catal*., **194**(2), 198-210(2000).
5. Inui, T., Ichino, K., Matsuoka, I., Takeguchi, T., Iwamoto, S., Pu, S. B. and Nishimito, S. I., "Ultra-rapid Synthesis of Syngas by the Catalytic Reforming of Methane Enhanced by In-situ Heat Supply Through Combustion," *Korean J. Chem. Eng*., **14**(6), 441-444(1997).
6. Kim, S. B., Shin, K. S., Park, E. S., Kwak, Y. C., Cheon, H. J. and Hahm, H. S., "Partial Oxidation of Methane of Synthesis Gas over Ni Catalysts," *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 20-25(2003).
7. Onstot, W. J., Minet, R. G. and Tsotsis, T. T., "Design Aspects of Membrane Reactors for Dry Reforming of Methane for the Production of Hydrogen," *Ind. Eng. Chem. Res*., **40**(1), 242-251(2001).
8. Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller, A., Palumbo, R., Murray, J. and Tamaura, Y., "Solar-processed Metals as Clean Energy Carriers and Water-splitters," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 767-774(1998).
9. Steinfeld, A., Brack, M., Meier, A., Weidenkaff, A. and Wuillemin, D., "A Solar Chemical Reactor for Co-production Zinc and Synthesis Gas," *Energy*, **23**, 803-814(1998).
10. Kodama, T., Shimizu, T., Satoh, T., Nakata, M. and Shimizu, K. I., "Stepwise Production of Co-rich Syngas and Hydrogen via Solar Methane Reforming by using a Ni(II)-ferrite REDOX Sys-

tem," *Solar Energy*, **73**, 363-374(2002).
11. Kodama, T., Ohtake, H., Matsumoto, S., Aoki, A., Shimizu, T. and Kitayama, Y., "Thermochemical Methane Reforming using a Reactive WO_3/W Redox System," *Energy*, **25**, 411-425(2004).
12. Trimm, D. L., "Catalysts for the Control of Coking during Steam Reforming," *Catal. Today*, **49**, 3-10(1999).
13. Avdeeva, L. B., Goncharova, O. V., Kochubey, D. I., Zaikovskii, V. I., Plyasova, L. M., Novgorodov, B. N. and Shaikhutdinov, Sh. K., "Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina Catalysts of Methane Decomposition and Carbon Deposition," *Appl. Catal. A*, **141**, 117-129(1996).
14. Cho, P., Mattisson, T. and Lyngfelt, A., "Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-containing Oxygen Carriers for Chemical-looping Combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 668-676(2005).
15. Li, Y., Chen, J., Chang, L. and Qin, Y., "The Doping Effect of Copper on the Catalytic Growth of Carbon Fibers from Methane over a Ni/Al_2O_3 Catalyst Prepared from Feitknecht Compound Precursor," *J. Catal.,* **178**, 76-83(1998).
16. Li, J., Lu, G., Li, K. and Wang, W., "Active Nb_2O_5-supported Nickel and Nickel-Copper Catalysts for Methane Decomposition to Hydrogen and Filamentous Carbon," *Journal of Molecular Catalysis A*, **221**, 105-112(2004).
17. Kim, M. S. and Kim, D. Y., "Application of Catalytically Grown Carbon Nanofiber in Double Layer Capacitor (I)," *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 34-44(1998).
18. Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S. and Feates, F. S., Waite, R. J., "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene," *J. Catal.*, **26**, 51-62(1972).