

수열합성법으로 합성된 마그네타이트 분말에 대한 산화·환원 특성

박성열 · 강민필* · 이영우* · 남성찬†

한국에너지기술연구원 화석에너지환경연구부

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2005년 4월 29일 접수, 2005년 12월 15일 채택)

Characteristics of Redox Reaction of the Magnetite Powder Prepared by Hydrothermal Synthesis

Sung Youl Park, Min Pil Kang*, Young Woo Rhee* and Sung Chan Nam†

Fossil Energy & Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 29 April 2005; accepted 15 December 2005)

요 약

화석연료의 연소에 의해 발생하는 연소배가스에 포함된 이산화탄소는 대표적인 온실 가스로 알려졌으며 지구 온난화를 방지하기 위하여 다양한 제거 및 활용 기술에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구는 연소배가스에서 분리된 이산화탄소를 마그네타이트 분말을 이용하여 재활용하기 위한 방안을 찾기 위한 노력의 일환으로 수행하였다. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 수용액을 혼합하여 알칼리도를 달리하고 산화제를 달리한 다음 합성온도를 50, 80, 90, 100 °C로 하여 마그네타이트 분말을 제조하였으며 XRD와 SEM을 이용하여 분석하였다. 산성 영역보다 염기성 영역 그리고 합성온도가 높을수록 높은 결정성을 갖는 입방정(cubic) 형태의 스핀넬 타입 마그네타이트 분말이 합성되었다. TGA를 이용하여 합성된 분말의 수소에 의한 환원 및 이산화탄소 흡수에 의한 산화특성을 연구하였다. 그 결과, 낮은 합성온도와 산성 영역에서는 입방정 형태를 갖는 분말이 생성되지 않았으며 대부분 무정형의 상만이 존재하였다. 그러나 합성온도가 높고 염기성 영역으로 갈수록 높은 결정성과 입방정 형태를 갖는 입자가 나타났다. 또한, 반응 시 산화제로 산소와 공기를 사용한 경우와 질소를 사용한 경우를 비교하였을 때, 산소 함량이 높을수록 우수한 결정성을 갖는 분말이 합성되었다. 합성된 분말을 사용하여 Redox 반응을 수행한 결과, 400 °C 이하에서는 수소에 의한 환원과 이산화탄소 흡수에 의한 산화 반응이 거의 일어나지 않았으나, 500 °C에서는 환원 및 산화 반응이 잘 이루어졌다. 특히, 산소를 산화제로 사용하고 염기성영역(NaOH 에 대한 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 몰랄농도비=2.0)에서 100 °C로 합성한 분말이 반응온도 500 °C에서 가장 높은 27.15 wt%의 환원량과 26.75 wt%의 산화량을 보였다.

Abstract – Carbon dioxide, included in the flue gas from the combustion of fossil fuel, was known as a representative green house gas and various removal and utilization technologies of it has been studied for the prevention of global warming. This study was performed as an effort to find out a method to reuse carbon dioxide separated from flue gas by magnetite powder. Magnetite powder was synthesized using various oxidizers and alkalinity controlled aqueous solutions of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and NaOH at 50, 80, 90, 100 °C and analyzed by XRD and SEM. The analysis results showed that magnetite powder synthesized at higher alkalinity and temperature had crystalline spinel and cubic structure. The reduction by hydrogen and the oxidation by carbon dioxide of synthesized powder were studied by TGA. The results showed that magnetite powder synthesized at low alkalinity and temperature was non-cubical amorphous but crystalline and cubical at high alkalinity and temperature. Comparing magnetite powders synthesized using oxidants(air and oxygen) and nitrogen, magnetite powder using more oxygen containing oxidant synthesized more crystalline magnetite powder. The experimental results of redox reaction of the synthesized magnetite powder showed that the reduction by hydrogen and the oxidation by carbon dioxide were seldom observed below 400 °C and observed well at 500 °C. Magnetite powder synthesized at 100 °C and alkalinity(molar concentration ratio of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to NaOH) of 2.0 using O_2 showed the highest reduction of 27.15 wt% and oxidation of 26.73 wt%, especially at reaction temperature of 500 °C.

Key words: Carbon Dioxide, Ferrous Sulfate, Magnetite, Reduction, Oxidation

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: scnam@kier.re.kr

1. 서 론

산업사회의 발전과 더불어 화석연료 소비량의 증가는 필수 불가결한 요소이고 이로 인해 발생하는 이산화탄소는 대표적인 온실가스로서 지구 온난화 현상의 주범이며 인류를 위협하고 있다. 이러한 이산화탄소를 줄이거나 또는 제거하기 위한 노력이 꾸준히 진행되고 있다.

Sacco and Reid[1]는 527~627 °C에서 수소 존재하에서 촉매로서 금속철을 사용하여 이산화탄소를 분해하는 동안 철 촉매의 표면에 탄소가 흡착된다고 보고하였다. 1990년 Tamaura 등[2-5]은 폐쇄계에서 300 °C의 반응온도에서 수소를 사용하여 산소부족 마그네타이트를 제조하였고 이를 이용하여 이산화탄소를 제거하는데 있어서 그 제거율이 거의 100%에 근접하였다고 보고하였다. Zhang 등[6]은 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 현탁용액을 공기산화법에 의해 마그네타이트를 제조하여 이산화탄소를 완벽하게 분해하였다. 그리고 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$, Fe_{1-x} 그리고 $\alpha\text{-Fe}$ 는 모두 이산화탄소를 탄소로 분해할 수 있지만 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 의 구조만이 이산화탄소 분해 전, 후 그 구조를 유지할 수 있고 Fe_{1-x} 와 $\alpha\text{-Fe}$ 는 Fe_3C 로 전환된다고 발표하였다[7].

일반적인 이산화탄소 처리용 촉매는 표면에 탄소가 침적됨으로써 활성이 저하된다는 문제점을 갖고 있기 때문에 이러한 문제점을 개선하기 위한 연구가 활발하게 수행되었으나, 본 연구에서는 이와는 반대로 탄소를 촉매 표면에 더욱 많이 침적시키고 이를 활용하는데 주안점을 두고 이산화탄소 제조 공정에서 다량의 부산물로 발생하는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 이산화탄소의 재활용 기술을 모색하고자 하였다. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 자기 기록 매체의 원료로 많이 활용되었으나 CD나 DVD 같은 고밀도 기록매체의 개발에 따라 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 처리가 문제점으로 대두하고 있다. 따라서, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 이산화탄소의 처리에 대한 연구는 산업폐기물의 재활용과 환경 개선 측면에서 커다란 기여가 예상된다.

본 연구에서는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 수용액을 사용하여 합성 온도, 알칼리도 및 산화제의 종류를 달리하여 수열합성법으로 마그네타이트 분말을 제조하였고 합성조건을 달리하여 제조된 분말에 대하여 TGA 분석을 하여 300, 400, 500 °C에서 반응온도에 따른 환원 및 산화 특성을 조사하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 시료제조

수열합성법을 이용하여 마그네타이트 분말을 제조하기 위하여 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Junsei사)와 NaOH(Junsei사)를 증류수에 용해한 후 혼합하여 사용하였다. 혼합 용액이 산성 영역 및 알칼리 영역에서 마그네타이트 분말의 합성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 NaOH에 대한 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 몰랄 농도비($R = \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{NaOH}$)를 혼합 수용액의 알칼리도로 나타내었다. 혼합 수용액의 pH는 pH meter를 이용하여 측정할 경우 오염에 의해 정확한 측정이 곤란하기 때문에 pH 시험지(Toyo Roshi Co. Ltd)를 이용하여 측정하는 다음 개략적인 pH값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The relation between R and pH

$R(\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{NaOH})$	0.5	1.0	1.5	2.0
Approximated pH	5	8	12	14

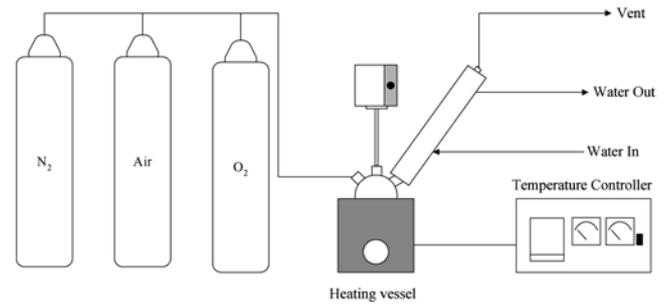


Fig. 1. Schematic diagram of the magnetite powder synthesis apparatus.

두 가지 수용액을 몰랄 농도의 비로 혼합한 후 설치된 5 neck-rounded bottle에 넣었다. Bubbler를 통해 반응용액내로 질소를 주입시키면서 반응기 내부 및 물에 용존되어 있던 미량의 산소를 반응기 밖으로 배출시켰다.

Impeller의 회전속도는 150 rpm으로 일정하게 유지시켰다. 설정 온도까지 N_2 를 purge시키면서 온도를 상승시킨다. 반응 온도는 용액내에 설치한 온도계와 온도조절계를 이용하여 자동으로 조절되게 하였다. 이때 온도편차는 ± 1 °C 내외였다. 설정 온도에 도달한 후, N_2 가스를 차단하고 산화제를 1 l/min의 유속으로 반응기 내부로 주입시키면서 6시간 동안 반응시켰다. 생성된 침전체를 증류수에 수차례 여과 세척시켰으며, 여과된 침전체는 진공오븐을 통해 60 °C에서 12시간 동안 진공 건조 시켰다. 이때 얻은 분말은 다시 90~106 μm 의 입도를 갖도록 분쇄·분급하였다. 분쇄·분급된 분말은 500 °C에서 2시간 동안 소성시켰다. Fig. 1에 분말 제조에 사용된 제조 장치를 간략하게 나타내었다.

2-2. 생성물 분석

제조된 분말을 열중량 분석기(TGA2050, TA instruments)의 sample holder에 약 10~15 mg을 로딩시킨다. 유량계를 사용하여 아르곤 가스를 100 cc/min의 유속으로 30~40분간 충분히 purge시켜 micro reactor 내부의 잔존 가스를 모두 제거한 후 설정온도까지 승온시킨다. 설정온도 도달 후, 아르곤 가스를 차단하고 mass flow controller(MFC, 5850E)에 의해 조절된 H_2/Ar 가스 100 cc/min을 micro reactor 내에 주입시켜 환원반응을 진행시킨다. 환원 반응 완결 후에 아르곤 가스로 교체하여 micro reactor 내에 잔존하는 미반응 수소 가스를 제거한다. 그 후, MFC를 이용해 일정량의 CO_2 가스를 micro reactor 내에 주입시켜 산화반응 시킨다. Table 2와 Fig. 2에 본 실험에 사용된 방법과 TGA 시스템의 개략도를 나타내었다.

Table 2. Summary of test method and gas for the redox reaction of magnetite powder(total flow: 100 cc/min)

Method	Gas
Ramp	10 °C/min to 300 °C (400 °C, 500 °C)
Isothermal	1,440 min
	Reduction: H_2 (5%, Ar base) Oxidation: CO_2 (99%)
Ramp	10 °C/min to 20 °C
	N/A

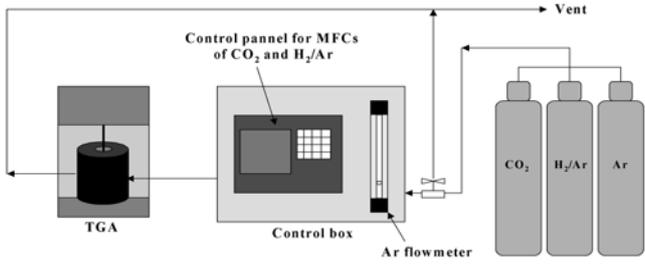


Fig. 2. Schematic diagram of TGA system for the redox test of synthesized magnetite powder.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실험변수별로 수열합성을 통해 합성된 마그네타이트 분말들을 이용하여 H₂와 CO₂ 등에 의한 산화 환원반응 특성을 고찰하였다. 특히, 제조된 분말 표면에서의 탄소침적 정도를 분석하여 이로부터 산화 환원 반응 메커니즘을 추정하여 보았다.

3-1. 마그네타이트 제조특성

알칼리도, 합성온도 그리고 산화제의 종류를 달리하여 제조된 분말의 상을 XRD, SEM 등을 이용하여 분석하였다. Fig. 3에는 알칼리도를 달리하여 합성온도 100 °C, 산화제로 공기를 사용하여 제조된 분말의 형상을 나타내고 있다. 그림을 통해 알 수 있듯이 산성영역 즉, R=0.5인 경우에는 침상과 구형 입자가 공존하는 불균일한 형태의 상을 갖는다. 그리고 R=1.0인 경우에는 비교적 균일한 형상을 하고 있지만 입방정 형태는 아니었다. 반면에 염기성 영역인 R=1.5 이상의 영역에서는 안정적으로 입방정 형상의 균일한 분말이 형성되었다. 특히, 알칼리영역 중에서 R=2.0인 경우에는 R=1.5인 경우보다 입자가 더 작고 균일한 입방정 형상을 이루고 있어 더 우수한 CO₂ 분해능이 나타날 것으로 예상된다[7].

또한, 알칼리영역에서 안정적으로 마그네타이트가 형성되는 반응은 크게 (1)식과 (2)식에 의한 두 가지 메커니즘으로 설명될 수 있다.

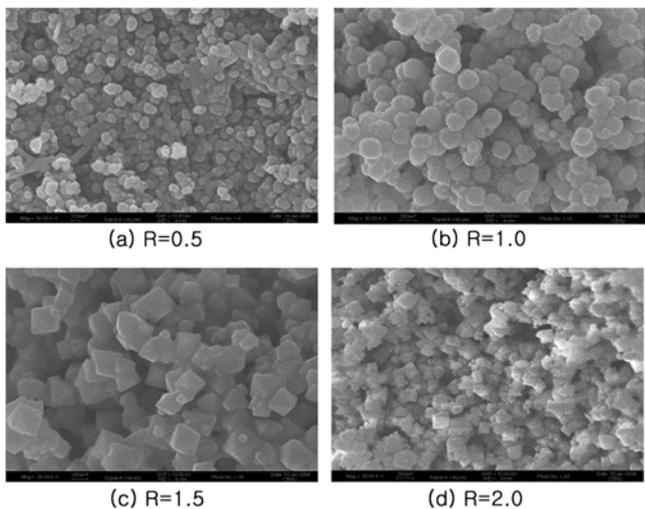


Fig. 3. SEM images of magnetite powders synthesized at various pH's and 100 °C.

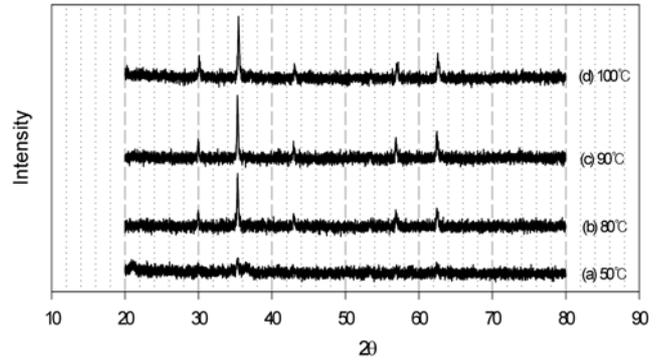
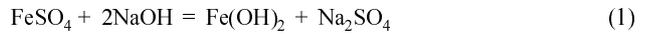


Fig. 4. XRD patterns of magnetite powders synthesized at various temperatures and basic conditions(R=2.0).

가수분해 반응(hydrolysis reaction)



탈수반응(dehydration reaction)



Fig. 4는 염기성 영역인 R=2.0에서 산화제를 공기로 하여 합성온도를 50, 80, 90, 100 °C로 하여 제조된 분말의 XRD 특성 피크를 나타낸 것이다. 50 °C에서는 본 연구의 목적에 맞는 마그네타이트 분말이 거의 합성되지 않았으며 무정형을 나타내었고, 80 °C에서 스핀넬 형태의 마그네타이트 단일상 피크가 나타났으며 합성 온도가 올라갈수록 더 우수한 결정성을 보였다. 이러한 경향은 R=1.5, 1.0에서도 같은 결과가 나타났다. 그러나 R=0.5인 영역에서는 합성온도가 100 °C임에도 불구하고 스핀넬 형태의 마그네타이트상의 특성 피크가 나타나지 않았다. 50 °C의 낮은 온도와 산성영역에서 파워더의 결정성이 좋지 않은 것은 입자를 형성하기 위한 활성화 에너지가 너무 낮거나 (1)식과 (2)식에서 설명한 바와 같이 산성영역에서의 입자 성장조건을 갖추지 못한 것이 주요요인으로 생각된다.

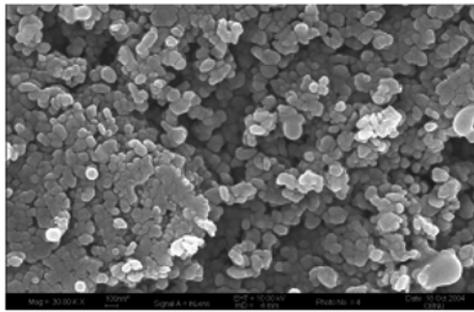
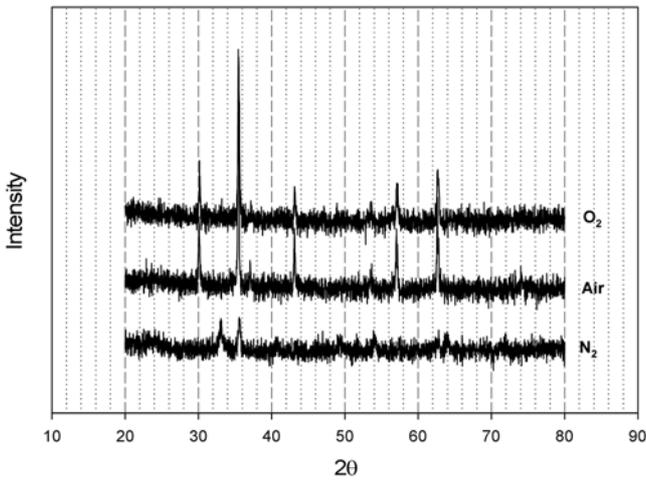
공기와 산소를 산화제로 사용할 경우와 질소를 사용할 경우 제조된 마그네타이트 분말의 반응 특성을 고찰하기 위한 실험을 수행하였다.

Fig. 5와 Fig. 6에 산화제 종류에 따라 합성된 입자의 조성 및 형상을 나타내었다. Fig. 5의 XRD 패턴을 통해서 알 수 있듯이 산소의 주입량이 많아질수록, 분말 합성 시 산화 반응이 활발히 진행되어 결정성이 우수한 스핀넬 형태의 마그네타이트가 합성됨을 알 수 있다. 입자의 형상 또한 산소의 양이 많아질수록 입자의 크기가 조밀한 입방정 형태의 마그네타이트가 합성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 산소가 반응 시 활성화 에너지를 낮추는 촉매적인 역할을 하는 것으로 판단된다.

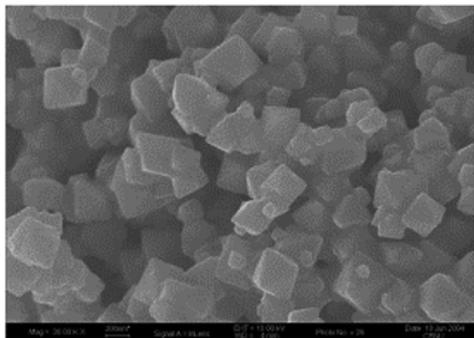
결정성이 우수한 스핀넬 형태의 마그네타이트의 합성을 위해서는 염기성 영역(R=2.0)에서 산화제를 산소로 하여 100 °C에서 수열합성하여 분말을 제조하는 것이 가장 유리하다.

3-2. 산화·환원 반응특성

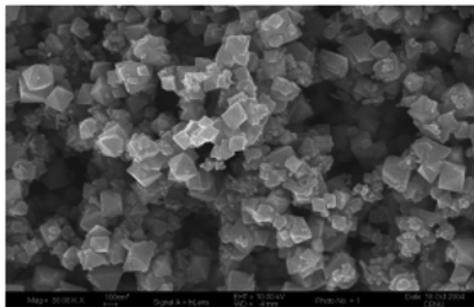
제조된 분말의 반응온도에 따른 환원 및 산화 특성을 조사하기 위하여 반응온도 300, 400, 500 °C에서 먼저 5% H₂(Ar base)를 이용하여 마그네타이트를 일정량 환원시킨 후 CO₂를 사용하여 산화



(a) N₂



(b) Air



(c) O₂

Fig. 5. XRD patterns and SEM images of the prepared powder with various oxidants.

시키는 1 사이클의 TGA 실험을 수행하였다. Fig. 6에는 알칼리 영역(R=2.0), 합성온도 100 °C 그리고 산화제를 공기를 사용하여 제조한 마그네타이트 분말의 반응온도에 따른 TGA 실험결과를 나타내었다. 400 °C 이하에서는 수소에 의한 환원이 거의 이루어지지 않았으며, 그로 인한 산화반응 역시 나타나지 않았다. 그러나 500 °C

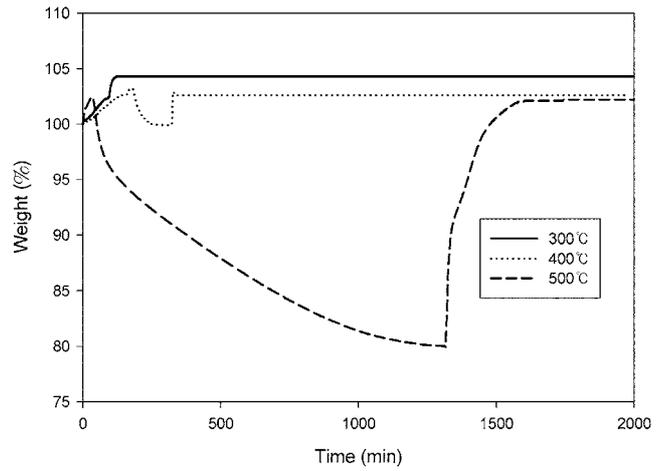


Fig. 6. TGA analysis results of redox reaction of magnetite powder under different temperatures(Oxidant=air, R=2.0).

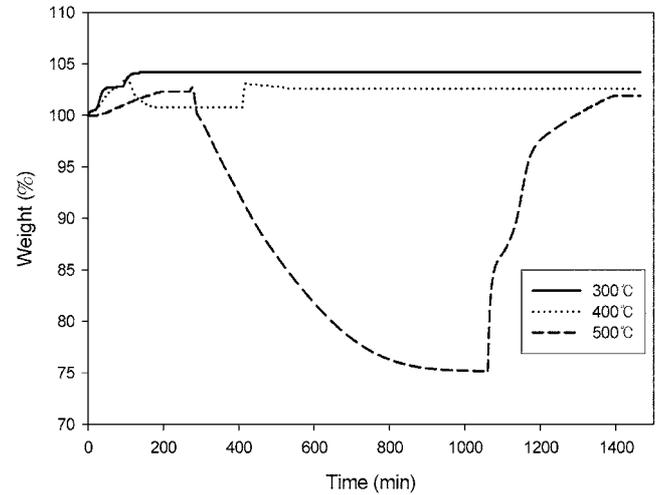


Fig. 7. TGA analysis results of redox reaction of magnetite powder at different temperatures(Oxidant=O₂, R=2.0).

에서는 수소 가스에 의한 환원이 약 22.39 wt%가 이루어졌다. 환원량을 기초로 약 3.24개의 산소가 환원되어 Fe₃O₄로부터 Fe₃O_{0.76}이 됨을 알 수 있었다. 또한, CO₂ 흡수에 의한 산화정도는 약 22.09 wt%가 되었다. 이는 수소에 의한 격자 산소의 탈착 후, CO₂ 흡수에 의한 산소 삽입 이루어져 원래의 격자 구조를 갖게 되기 때문이다[3]. 수소에 의한 환원반응이 CO₂ 흡수에 의한 산화반응보다 느리게 진행되는 이유는 환원 반응에 사용되는 수소 가스의 농도가 5%이고 산화 반응에 사용되는 CO₂ 농도는 99.9%이기 때문이며, 만약 농도가 일치한다면 그 속도 차이는 크지 않을 것으로 예상된다.

알칼리 영역(R=2.0), 합성온도 100 °C 그리고 산화제를 산소로 하여 합성된 마그네타이트 분말의 반응 온도에 따른 TGA 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 앞선 실험 결과와 마찬가지로, 400 °C 이하에서는 환원과 산화 반응이 거의 이루어지지 않았다. 500 °C에서는 수소 가스에 의한 환원이 약 27.15 wt%가 이루어졌다. 환원량을 기초로 약 3.93개의 산소가 환원되어 Fe₃O₄로부터 Fe₃O_{0.07}로 됨을 알 수 있었다. 또한, CO₂ 흡수에 의한 산화가 약 22.09 wt%가 되었다.

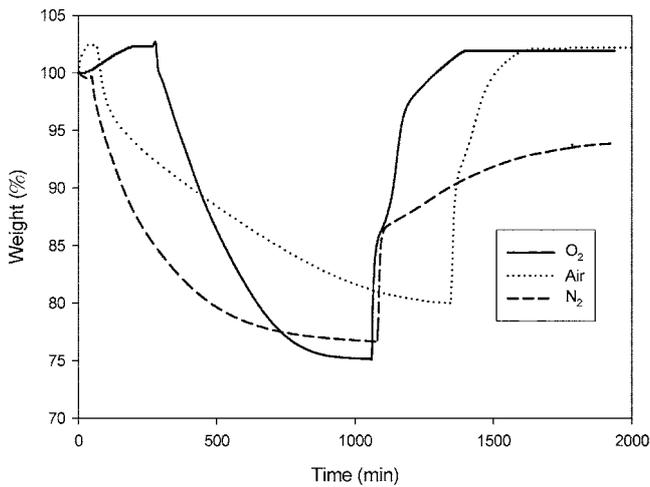


Fig. 8. TGA analysis results of redox reaction of magnetite powder under different oxidant at 100 °C.

Table 3. The amounts of reduction and oxidation of magnetite powder synthesized at 100 °C using various oxidants (Reaction conditions: basic area (R=2.0) and 500 °C)

Oxidant	O ₂	Air	N ₂	
Reduction	22.39	21.15	23.38	
Oxidation	22.09	26.65	1st	5.18
			2nd	12.1

반응온도 500 °C에서 산화제 종류에 따른 마그네타이트 분말의 TGA 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 수소에 의한 환원량은 산화제가 산소, 질소 그리고 공기 순으로 각각 27.15, 23.38, 22.39 wt%로 나타났다. Table 3에 각각의 환원 및 산화량을 나타내었다. 산소, 공기 산화제를 사용하여 제조한 마그네타이트 분말은 환원량과 비슷한 수준으로 산화가 이루어져 Fe₃O_{4.6} 구조를 갖는 것으로 예상되지만, 질소 산화제를 사용하여 제조한 분말은 2단계 산화반응을 한다. 초기 산화량은 81.8 wt%까지 급격히 이루어진 후, 최종적으로 93.9 wt%까지 산화반응이 진행되었다. 이는 질소 산화제를 사용하여 제조된 파우더는 Fe₃O_{4.6} 상만이 존재하는 것이 아니라 다른 산화물 형태도 존재하고 있기 때문이고 이는 합성 시 산소 부족으로 인하여 산화반응이 완벽하게 이루어지지 않았기 때문이라 판단된다.

TGA 실험 결과, 개방 시스템(open system)에서, 400 °C 이하에서는 거의 환원반응이 이루어지지 않았으나, 500 °C에서는 활발히 환원반응이 진행되어 높은 환원 및 산화량을 보였다. 또한, 산화제를 공기보다 산소를 사용하여 제조한 마그네타이트가 더 높은 환원량과 산화량을 보여 산소 산화제를 사용하는 것이 유리할 것으로 생각된다. 이러한 결과는 XRD와 SEM을 이용한 합성된 분말에 대한 분석결과와 잘 일치하였다.

실험결과로부터 알 수 있듯이 기존에는 마그네타이트 분말이 연소 배기가스 중의 황화합물을 제거하는 촉매로서 많이 활용되어 왔는데, 이번 실험을 통해 이산화탄소를 제거하는데도 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 앞으로 후 전기금속 또는 알칼리도 금속류와 같은 이산화탄소와 반응 친화력이 우수한 재료를 선정하여 복합 산화물에 대한 연구를 수행할 계획이다.

4. 결 론

합성온도, 알칼리도 그리고 산화제를 달리하여 제조된 분말을 SEM, XRD 등을 이용하여 분석한 결과, 합성 온도가 증가할수록 높은 결정성과 입도가 우수한 입방정 형태의 형상을 하는 입자를 제조할 수 있었다. 그리고 반응 시 용액의 염기도가 높을수록 스피넬 형태의 마그네타이트 단일상이 형성되었다. 또한, 산화제로서 산소의 함량이 많을수록 CO₂ 흡수 제거를 위한 마그네타이트 분말 제조에 유리함을 알 수 있었다.

합성된 분말을 이용하여 TGA 실험을 하여 산화·환원 반응특성을 관찰하였다. 그 결과, 400 °C 이하에서는 수소에 의한 환원이 이루어지지 않았으며, 500 °C에서 우수한 환원 및 산화량을 보였다. 합성온도 100 °C, 염기성 영역(R=2.0)에서 산소 산화제를 사용하여 제조된 마그네타이트 분말이 27.15 wt%의 환원량과 22.09 wt%의 산화량을 보여 가장 우수한 성능을 나타내었다.

참고문헌

- Jr. Sacco, A. and Reid, R. C., "Morphological Changes in an iron Catalyst and the Formation of Carbon Fibers in the C-H-O-Fe System," *Carbon*, **17**(6), 459-464(1979).
- Tamura, Y. and Tabata, M., "Complete Reduction of Carbon Dioxide into Carbon Using Cation-Excess Magnetite," *Nature*, **346**, 255-256(1990).
- Tamura, Y. and Nishizawa, K., "CO₂ Decomposition into C and Conversion into CH₄ Using the H₂-Reduced Magnetite," *Energy Convers. Mgmt.*, **33**(5-8), 573-577(1992).
- Kodama, T., Sano, T., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamura, Y., "CO₂ Decomposition to Carbon with Ferrite Derived Metallic Phase at 300," *Carbon*, **33**(10), 1443-1447(1995).
- Wada, Y., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamura, Y., "CO₂-Decomposition Capacity of H₂-Reduced Ferrites," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**(6-9), 641-644(1995).
- Zhang, C.-L., Liu, Z.-Q., Wu, T.-H., Yang, H.-M., Jiang, Y.-Z. and Peng, S.-Y., "Complete Reduction of Carbon Dioxide to Carbon and Indirect Conversion to O₂ Using Cation-Excess Magnetite," *Mater. Chem. and Phys.*, **44**(2), 194-198(1996).
- Zhang, C.-L., Li, S., Wang, L.-J., Wu, T.-H. and Peng, S.-Y., "Studies on the Decomposition of Carbon Dioxide into Carbon with Oxygen-Deficient Magnetite I. Preparation, Characterization of Magnetite, and its Activity of Decomposing Carbon Dioxide," *Mater. Chem. and Phys.*, **62**(1), 44-51(2000).