

고효율수소제조기술개발사업단

제 3 회 심포지움

# 수소 에너지 제조

일 시 : 2003년 6월 24일(화) PM1:00~PM6:00

장 소 : 한국에너지기술연구원(국제회의실)

주 최 : 고효율수소제조기술개발사업단

후 원 : 과학기술부, 한국과학기술기획평가원

한국에너지기술연구원



고효율 수소제조기술 개발 사업단  
Hydrogen Research Center



한국에너지기술연구원  
KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH



## 산화·환원 반응에 따른 페라이트의 M ssbauer 연구

김철성\*, 이상원\*, 정광덕\*\*

국민대학교 물리학과, 국민대학교 물리학과\*, 한국과학기술원\*\*

### M ssbauer studies of ferrite on reduction and oxidation

Chul Sung Kim \* , Sang Won Lee \* , Kwang-Deog Jung \* \*  
Dept. of Physics, Kookmin Univ. \* , Dept. of Physics, Kookmin Univ. \* ,  
Eco-Nano Center, KIST \* \*

#### ■ 서론

페라이트에 대한 자기적 성질에 관한 정보는 이미 잘 알려져 있다. 그러나 이러한 페라이트계 산화물을 이용한 수소제조에 관한 보고는 아직 많이 알려져 있지 않다. 본 연구는 수소제조 과정에 필요한 산소를 보유한 산화물로서 페라이트계 물질을 선택하여 산화·환원의 과정 동안 Fe 이온의 거동을 알아보고자 M ssbauer 연구를 실시하였다.

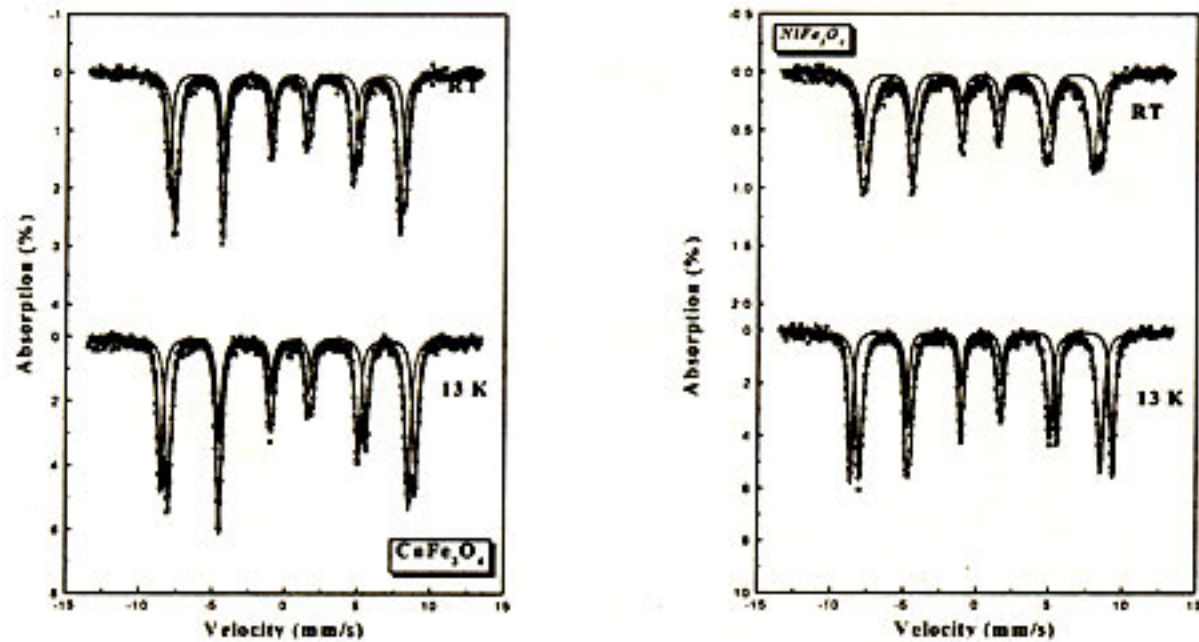
#### ■ 실험방법 및 결과

본 연구의 시료는 Spinel Ferrite인  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 를 전통적인 세라믹 방법을 이용하여 제조한 후, 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )와 메탄( $\text{CH}_4$ )을 이용하여 산화반응과 환원반응을 각각 실시하였다. 이렇게 반응된 시료들을 사용하여 상온과 13 K에서 M ssbauer 실험을 통해 Fe 이온의 이온가를 알아보고, 반응 후 존재 가능한 물질의 종류를 분석하였다.

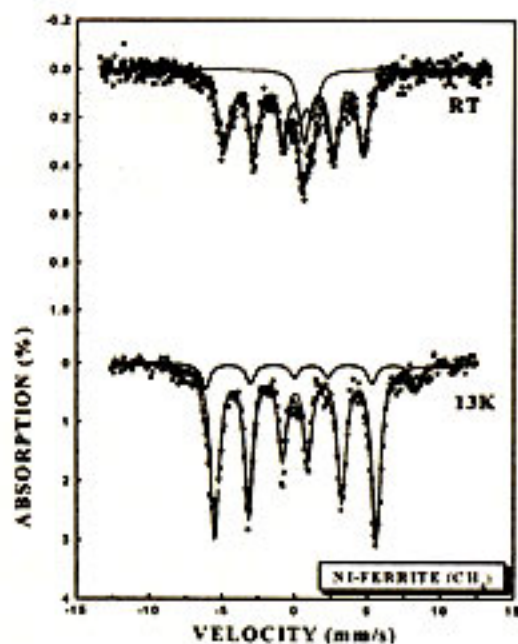
[그림 1]은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  시료의 산화·환원 반응 전 M ssbauer 실험 결과를 나타낸 것이다. Spinel ferrite에서 갖는 A-site (octahedral)와 B-Site (tetrahedral)를 가지는 스펙트럼을 얻을 수 있었으며, 이 결과는 이미 보고된 자료 결과와도 잘 일치하는 결과로 판단할 수 있다.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 의 메탄( $\text{CH}_4$ )분위기에서 환원된 시료의 상온에서의 스펙트럼 결과,  $\alpha$ -Fe의 존재는 명확하게 판단이 가능하였으나, 다른 상의 존재를 쉽게 구분하기에는 곤란하다. 따라서 13 K에서



스펙트럼을 얻은 결과, FeO와  $\alpha$ -Fe, 그리고 Fe-C composite 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것을 다시 CO<sub>2</sub>에서 산화반응을 한 후에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 새로운 스피넬 상으로 형성됨을 알 수 있었다.



[그림 1] CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화·환원 반응 전의 뫼스바우어 실험결과



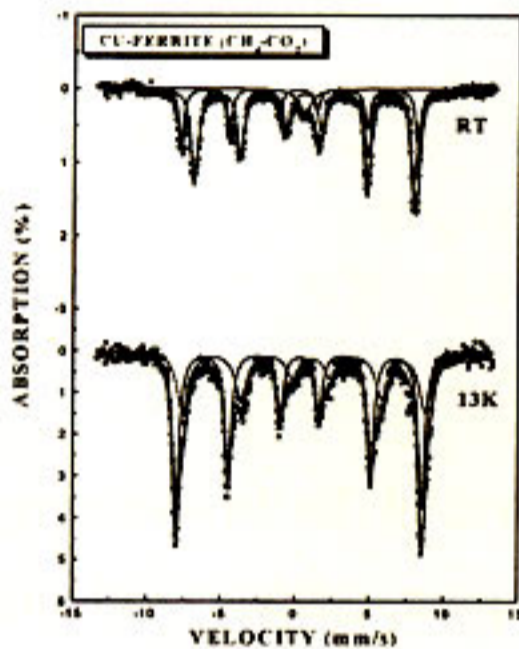
[그림 2] NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원반응 후의 뫼스바우어 실험결과. 메탄(CH<sub>4</sub>)을 이용하여 환원반응을 실시하였다.

[그림 2]는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 시료의 환원 과정후의 시료를 상온과 13 K에서 측정된 뫼스바우어 실험 결과를 나타낸 것이다. 환원 반응을 하기 전의 시료([그림 1])는 전형적인 스피넬 구조를 갖는 Ni-페라이트 산화물의 상태로 존재함을 확인할 수 있었다. 메탄(CH<sub>4</sub>)분위기에서 환원된 시료([그림 2])의 경우 FeO와 Fe-C composite 형태로 분리됨을 확인하였으나, 이것을 다시 CO<sub>2</sub>에서 환원([그림 3])을 한 후에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 새로운 스피넬 상으로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 XRD의 상온에서의 측정 결과와도 잘 일치하고 있다. 하지만 XRD 측정 결과에서 보

이는 peak의 위치는 동일 계열의 경우 중첩되는 peak의 위치 때문에 명확한 확인에 곤란함을 Mossbauer의 상온과 저온에서의 결과로 확인이 가능하다. 또한,



CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 시료와 비교해 볼 때, 환원과정에서는 서로 분리되는 형태가 다르게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 이것을 다시 산화반응을 실시하면 같은 형태의 스피넬 상인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로써 존재함이 확인되었다.



[그림 3] NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화반응 후의 뫼스바우어 실험결과. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 이용하여 환원반응을 실시하였다.

Mössbauer 측정 결과상의 물질 규명에 관한 판단은 주로 초미세자기장(Hyperfine field) 값으로 판단이 가능한데, α-Fe의 경우 상온에서 330 kOe, 저온에서 340~350 kOe로 나타나며, FeO의 경우에는 상온에서는 초미세자기장(Hyperfine field)을 갖지 않는 상자성(paramagnetic)의 성질을 갖고<sup>[1]</sup>, Fe-C composite는 411 kOe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 A=491 kOe / B=453 kOe<sup>[2]</sup> 등의 다른 연구 결과 및 실험 결과와 비교하여 판단이 가능하다. Fe의 이온가의 결정은 주로 이성질체 이동값(Isomer shift)으로 판단할 수 있으며, 본 연구 결과 FeO의 경우에는 0.7~0.8 mm/s의

값을 가지는 것으로 분석이 되었다. 이결과는 Fe<sup>2+</sup>의 경우 0.6~1.0 mm/s의 결과를 갖는 것과 비교할 때 Fe<sup>2+</sup>의 이온상태로 판단할 수 있다.

## ■ 참고문헌

- [1] Schiber M. M., ed., Experimental Magnetochemistry, John Wiley & Sons, New York. (1967)
- [2] Greenwood, N. N., and Gibb. T. C., "Mössbauer Spectroscopy", pp. 239-294, Chapman & Hall, London, (1971)