2003년도 춘계학술대회 논문집

2003 Spring Meeting of the Korean
Hydrogen and New Energy System Society

일　시 : 2003년 6월 27일(금)
장　소 : 전남대학교 자동차공학관

한국수소 및 신에너지학회

주　최 : 전남대학교 고품질 전기 전자
부품 및 시스템 연구센터
전남대학교 자동차연구소

후　원 : 한국과학기술단체 총연합회

산화환원 반응에 따른 페라이트의 Mössbauer 연구

김철성*, 이상원*, 정광덕**
국민대학교 물리학과, 국민대학교 물리학과*, 한국과학기술원**

Mössbauer 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

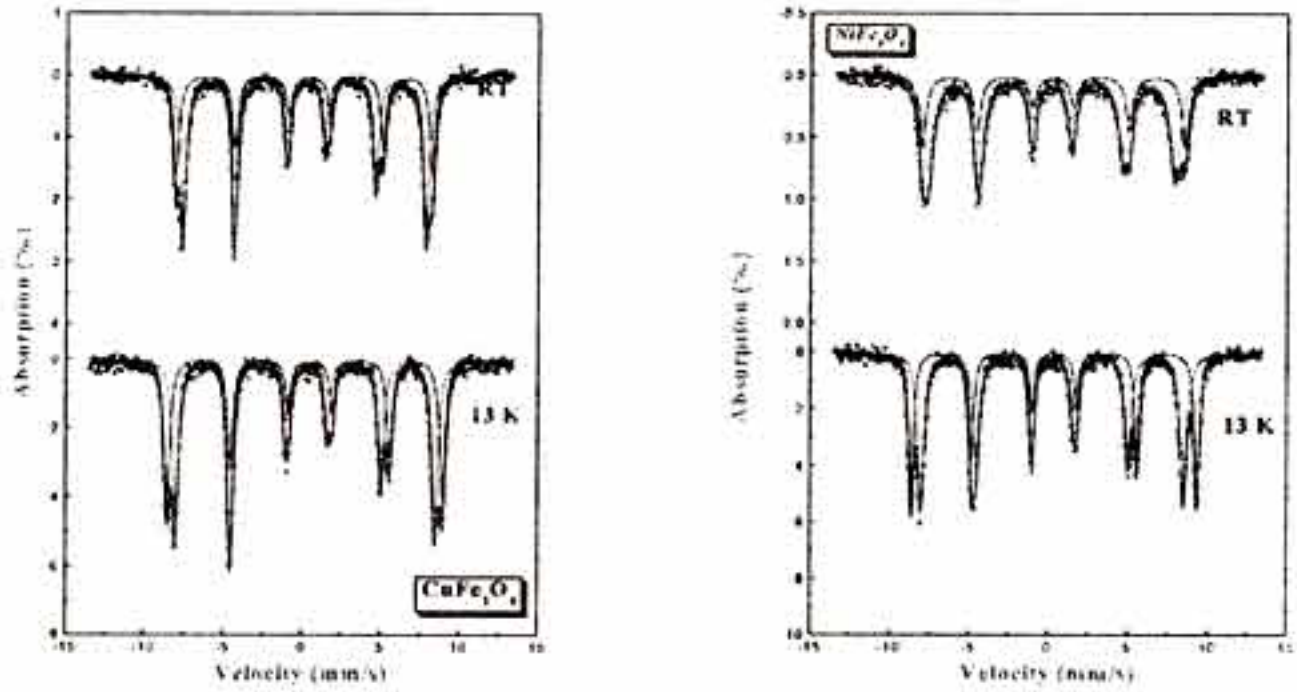
페라이트에 대한 자기적 성질에 관한 정보는 이미 잘 알려져 있다. 그러나 이러한 페라이트계 산화물을 이용한 수소제조에 관한 보고는 아직 많이 알려져 있지 않다. 본 연구는 수소제조 과정에 필요한 산소를 보유한 산화물로써 페라이트계 물질을 선택하여 산화·환원의 과정 동안 Fe 이온의 거동을 알아보고자 Mössbauer 연구를 실시하였다.

■ 실험방법 및 결과

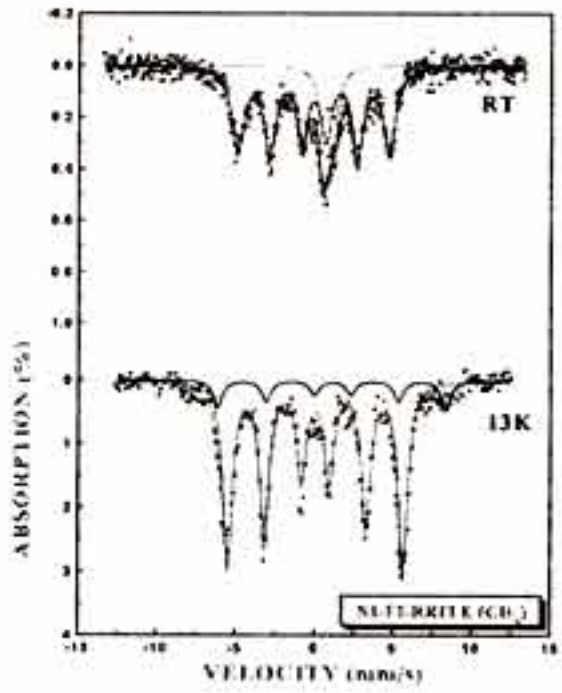
본 연구의 시료는 Spinel Ferrite인 $CuFe_2O_4$와 $NiFe_2O_4$를 전통적인 세라믹 방법을 이용하여 제조한 후, 이산화탄소(CO_2)와 메탄(CH_4)을 이용하여 산화반응과 환원반응을 각각 실시하였다. 이렇게 반응된 시료들을 사용하여 상온과 13 K에서 Mössbauer 실험을 통해 Fe 이온의 이온가를 알아보고, 반응 후 존재 가능한 물질의 종류를 분석하였다.

[그림 1]은 $CuFe_2O_4$와 $NiFe_2O_4$ 시료의 산화·환원 반응 전 Mössbauer 실험 결과를 나타낸 것이다. Spinel ferrite에서 갖는 A-site (octahedral)와 B-Site (tetrahedral)를 가지는 스펙트럼을 얻을 수 있었으며, 이 결과는 이미 보고된 자른 결과와도 잘 일치하는 결과로 판단할 수 있다. $CuFe_2O_4$의 메탄(CH_4)분위기에서 환원된 시료의 상온에서의 스펙트럼 결과, α-Fe의 존재는 명확하게 판단이 가능하였으나, 다른 상의 존재를 쉽게 구분하기에는 곤란하다. 따라서 13 K에서

스펙트럼을 얻은 결과, FeO와 *a*-Fe, 그리고 Fe-C composite 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것을 다시 CO_2에서 산화반응을 한 후에는 Fe_3O_4의 새로운 스피넬 상으로 형성됨을 알 수 있었다.



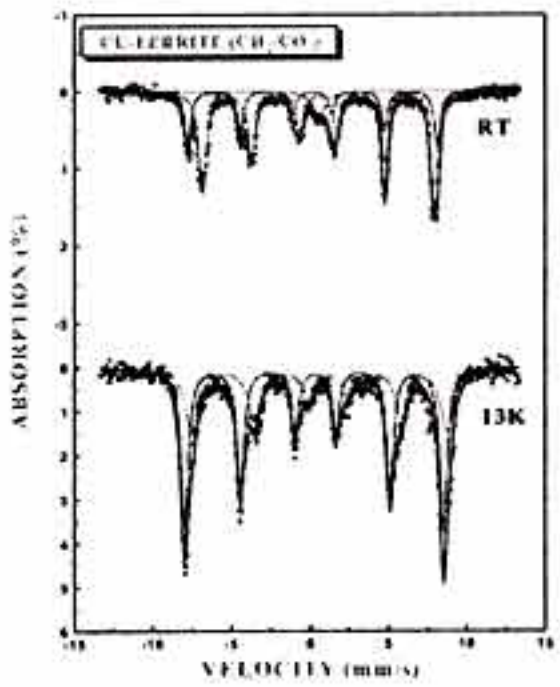
[그림 1] $CuFe_2O_4$와 $NiFe_2O_4$의 산화-환원 반응 전의 뫼스바우어 실험결과



[그림 2] $NiFe_2O_4$의 환원반응 후의 뫼스바우어 실험결과. 메탄(CH_4)을 이용하여 환원반응을 실시하였다.

[그림 2]는 $NiFe_2O_4$ 시료의 환원 과정후의 시료를 상온과 13 K에서 측정한 뫼스바우어 실험 결과를 나나낸 것이다. 환원 반응을 하기 전의 시료([그림 1])는 전형적인 스피넬 구조를 갖는 Ni-페라이트 산화물의 상태로 존재함을 확인할 수 있었다. 메탄(CH_4)분위기에서 환원된 시료([그림 2])의 경우 FeO와 Fe-C composite 형태로 분리됨을 확인하였으나, 이것을 다시 CO_2에서 환원([그림 3])을 한 후에는 Fe_3O_4의 새로운 스피넬 상으로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 XRD의 상온에서의 측정 결과와도 잘 일치하고 있다. 하지만 XRD 측정 결과에서 보이는 peak의 위치는 동일 계열의 경우 중첩되는 peak의 위치 때문에 명확한 확인에 곤란함을 Mössbauer의 상온과 저온에서의 결과로 확인이 가능하다. 또한,

$CuFe_2O_4$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_3O_4로써 존재함이 확인되었다.



[그림 3] $NiFe_2O_4$의 산화반응 후의 뫼스바우어 실험결과. 이산화탄소(CO_2)를 이용하여 환원반응을 실시하였다.

Mössbauer 측정 결과상의 물질 규명에 관한 판단은 주로 초미세자기장(Hyperfine field) 값으로 판단이 가능한데, *a*-Fe의 경우 상온에서 330 kOe, 저온에서 340~350 kOe로 나타나며, FeO의 경우에는 상온에서는 초미세자기장(Hyperfine field)을 갖지 않는 상자성(paramagnetic)의 성질을 갖고[1], Fe-C composite는 411 kOe, Fe_3O_4는 A=491 kOe / B=453 kOe[2] 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^{2+}의 경우 0.6~1.0 mm/s의 결과를 갖는 것과 비교할 때 Fe^{2+}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)