

추적자 확산법과 Chemla 실험을 응용한 Fe_3O_4 내
Fe 이온의 유효전하가 측정

Determination of the Effective Charge of Fe in Fe_3O_4 via Combined Tracer
Diffusion and Chemla Type Electrotransport Experiment

이종호, M. Martin*, 홍정오**, 유한일**

한국과학기술연구원 세라믹 공정 연구센터, *TU-Darmstadt 전기화학연구소

**서울대학교 재료공학부

일부 전이금속 산화물계 (CoO , Cu_2O 등) 에선 이동하는 양이온의 전하가 실제 분자식으로부터 예측되는 전하(formal charge)와 서로 다른 값을 가진다고 알려져 있다. 이러한 현상에 대해 많은 연구들에선 전하 나르개 간의 간섭효과가 중요 원인이라고 설명하고 있는데 본 연구의 대상체인 Fe_3O_4 도 전하 나르개간의 간섭 현상이 관찰될 가능성이 큰 산화물로 알려져 있다. 그러나 Fe_3O_4 는 앞서 연구되었던 산화물들이 한가지로 정의된 양이온 formal charge를 가졌던 것과 달리 한 격자 내에 서로 다른 크기의 양이온 formal charge (+2, +3)를 가지고 있어 전하 나르개간의 간섭 현상이 좀더 복잡한 양상을 보일 것으로 예상되고 있다. 실제 Fe_3O_4 에서 Fe 이온의 이동시 외부적으로 드러나는 양이온의 전하가 어떤 값을 가질 것인지 또 이 물질의 경우에도 간섭효과가 존재하는지에 대한 의문은 오랜 기간 계속돼 왔다. 그러나 현재까지 이에 대한 실험적인 검증은 없었고 대부분 분자식으로부터 유추되는 평균 전하(Fe_3O_4 의 경우 8/3)를 Fe 이온의 전하로 간주하여 실험적인 계산이나 이론적인 모델링에 사용해 왔다. 본 연구에서는 실제 Fe_3O_4 내 전하나름 과정 중에 Fe 이온이 어떠한 전하를 나타내는지를 실험적으로 결정하고자 추적자 확산계수를 측정하기 위한 추적자 확산법과 이온 전도도를 재기 위한 Chemla형 electrotransport 실험을 결합하여 Fe_3O_4 내 Fe 이온의 전하를 측정하였다. 본 연구에서는 정 전압 조건하에서 ^{59}Fe 방사성 동위원소를 추적자로 사용하여 1200°C 질소 분위기에서 확산 실험을 행하였다. 본 연구는 실험결과의 신뢰성을 높이기 위해 residual activity 법과 tracer sectioning 법을 동시에 적용하여 분석하였는데 두 개의 독립적인 분석 방법으로부터 나온 결과가 실험 오차 범위 내에서 서로 잘 일치하였다. 측정 결과에 따르면 지금까지 일반적으로 받아들여져 왔던 것과 달리 Fe_3O_4 내 Fe 이온의 전하가 분자식으로부터 예측될 수 있는 산술평균인 8/3 보다 훨씬 작은 2 에 가까운 값을 가지고 있었다. 이러한 결과에 대해 본 연구에서는 전하 나르개 간의 정전기적 반응에 의한 간섭효과의 측면은 물론 전하에 따른 이온의 이동도 차이를 고려하여 분석하였다.