

## 고 에너지 볼 밀링을 통한 Co-ferrite 제조 및 열적 환원에 대한 연구

조미선\*, 김우진\*\*, 김창희\*\*, 강경수\*\*, 김영호\*, 박주식\*\*<sup>†</sup>  
충남대학교 대학원\*, 한국에너지기술연구원 열화학수소 연구단\*\*

### A Study on the Synthesis of Co-ferrite by High-energy Ball Milling and Thermal Reduction Characteristics

M.-S. Cho\*, W.-J. KIM\*\*, G.-H. Kim\*\*, K.-S. Kang\*\*, Y.-H Kim\*, C.-S. Park\*\*<sup>†</sup>  
*\*Department of Find Chemical Engineering and Chemistry,  
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*  
*\*\*Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research 71-2,  
Jang-dong, Yuseoung-gu, Daejeon 305-343, Korea*

#### ABSTRACT

Co-ferrite was synthesized by HEBM (High Energy Ball Milling) with a stoichiometric (Co/Fe=0.5/2.5) mixture of CoO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. The effect of milling time on the phase transformation of the mixture was investigated by XRD. Mono-phase solid solution of Co-ferrite, which was milled for 4 h and then calcined at 900°C in the Ar atmosphere, was confirmed by XRD analysis. The composition and thermal reduction behavior of Co-ferrite were analyzed by TGA and XRF. As a result, oxygen deficient Co-ferrite was synthesized by HEBM and the weight decrease of the Co-ferrite, which was oxidized at 600°C for 10h by H<sub>2</sub>O vapor, was 2.41 wt% during thermal reduction at 1300°C.

**KEY WORDS** : hydrogen(수소), high energy ball-milling (고에너지볼밀), thermochemical (열화학), water-splitting(물 분해), Co-ferrite(코발트 페라이트)

#### 1. 서 론

현재 세계 여러 나라들의 경제활동에 따라 석유, 석탄, 천연가스 등의 한정된 화석연료의 사용량이 현저하게 증가하고, 이로 인한 대기 오염, 산성비 및 이산화탄소에 의한 지구 온난화 등의 문제가 크게 대두되고 있다. 수소에너지는 화석연료

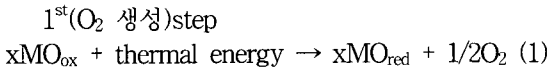
를 대체할 에너지 시스템 구축과 청정한 에너지로서 환경친화적인 대체 에너지원으로 부합하고, 무엇보다도 수소에너지는 지구상에 풍부한 물을 원료로 하는 것과 SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>를 방출 시키지 않는 장점을 지님으로서 지구환경보전에 유용하게 이용될 수 있다.

H<sub>2</sub>O를 분해하여 H<sub>2</sub>를 얻는 방법으로는 전기분해, 광학적 방법, 생물학적 방법, 직접열분해, 열화학적 방법 등이 있다. H<sub>2</sub> 제조방법으로써 가장

<sup>†</sup>Corresponding author : cspark@kier.re.kr

이상적인 방법은 H<sub>2</sub>O를 직접 분해하여 H<sub>2</sub>를 얻는 것이다. 물의 직접적인 분해는 개념상으로 제일 간단한 방법이지만, 4027°C(ΔG<sup>0</sup>=0)이상의 고온을 필요로 하기 때문에 그에 맞는 반응기와 분리막 재료의 미개발로 실용화가 어렵다<sup>1)</sup>. 이러한 여러 가지 수소제조 방법 중 열화학 사이클은 대량생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 현재 200여 가지의 열화학 사이클에 의한 물 분해 수소제조 방법이 제안되어 왔고 열화학적 수소제조 방법의 열원으로는 제철소 용광로 등의 폐열과 원자력 고온가스 냉각로 및 태양 집광 고열 등이 사용될 수 있다. 하지만 제안된 많은 사이클 가운데 자연에너지인 태양열을 이용하기에 적합한 사이클은 많지 않다.

열화학 사이클 방법 중 열원으로 태양열의 이용에 적합한 방법인 금속산화물을 이용한 2단계 물 분해 사이클은 식 (1), 식 (2)와 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키는 열적 환원 단계와 환원된 금속산화물을 물로 산화시켜 수소를 제조하는 물 분해 단계로 반응이 이루어진다.



여기서, MO<sub>ox</sub>와 MO<sub>red</sub>는 각각 산화된 금속산화물과 환원된 금속산화물을 나타낸다. 대표적인 금속산화물 2단계 물 분해 사이클로 FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 산화 환원 쌍을 이용하는 공정이 Nakamura에 대해 제안되었다<sup>2)</sup>. 그러나 FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 환원 온도가 2300°C로 매우 높고, FeO가 기화되는 현상이 발생하여 이를 급냉시켜야 하는 단점이 있는 반면, 우수한 물 분해 특성을 가지고 있다. 이러한 FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 우수한 물 분해 특성을 유지하고 고온의 열적 환원 온도를 낮추기 위해서, 환원 특성이 우수한 Ni, Mn, Zn, Co등의 전이 금속으로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 Fe<sup>2+</sup>이온 일부를 치환시키는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>3-10)</sup>.

Fe 원자의 일부가 Ni, Mn, Zn, Co 등의 전이 원

소로 치환된 금속산화물을 제조하기 위한 방법으로는 기계적 합성법, 공침법, sol-gel법, 수열 합성법 등이 있는데, 그 중 기계적 합성법은 볼 밀 등을 사용하여 분말 재료를 기계적으로 합성시키는 공정이다. 기계적 합성법에서는 금속, 세라믹, 폴리머 등 모든 물질이 대상이 되고, 상으로는 고상, 액상, 기상의 각종의 조합이 가능하다<sup>11,12)</sup>. 기계적 합성법은 좁은 의미에서는 역학적 에너지에 의해 반응을 수반하는 조작을 말하고 있으나, 넓은 의미에서는 비정질 혹은 나노 결정화 등 반응을 수반하지 않는 상이나 조직의 변화도 포함한다. 이러한 기계적 합성법의 특징은 상이 다른 입자의 균일한 분산이 가능하고, 나노미터 범위까지 입자의 크기를 정제할 수 있으며, 무 결정상에서 결정질로의 변화를 가능하게 하고 또한 낮은 온도에서 화학적 반응을 유도할 수 있다는 특징을 갖고 있다.

본 연구에서는 2단계 철 산화물 열화학 사이클의 환원반응 온도를 낮추기 위해 Fe<sup>2+</sup>를 Co로 치환시킨 Co-ferrite를 고 에너지 볼 밀링 방법을 이용하여 제조 하였다. 밀링시간 변화에 따른 Co-Fe 혼합 산화물의 구조적 변화에 대한 영향을 XRD를 통해 확인하였다. 열처리 되어 단일상이 형성된 시료의 성분비는 XRF, TG분석 등을 통하여 확인하였다. 열화학적 물 분해를 이용한 수소제조를 하기 위한 Co-ferrite의 열적환원 특성을 TG를 통하여 살펴본 후 수소 발생량을 예측하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Co-ferrite제조

고 에너지 볼 밀링을 이용한 Co-ferrite의 제조는 출발물질로서 CoO(Junsei.Co), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich.Co)를 사용하였고 이때의 모든 분말은 시약급으로 정제된 것을 사용하였다. 합성 시 Co/Fe가 0.5/2.5의 몰 비가 되도록 혼합하여 밀링하였다. 밀링장비로는 유성밀인 Planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 5, Germany)을 사용하였다. 유성밀의 운동은 중심축으로부터 일정거리에서 회전하는 공전 운동과 공전방향과 역회전 방향의 자전 운동으

로 이루어진다. 과열 방지를 위해 회전속도는 500 rpm 으로 30분 밀링 후 10분 동안 멈추는 방식을 사용하였다. 실험에 사용되어진 볼은 철-크롬 볼로서 직경 10 mm이었으며 볼과 시료와의 무게 비는 40:1이었다. 또한 밀링에 사용한 용기 역시 철-크롬 재질로 용기의 내용적은 200 ml이었다. 시료를 용기에 담은 후 Glove box (Jeil Science IND.Co) 안에서 밀링 시작 전 용기를 Ar으로 충분히 퍼징 시켜주었다. 밀링 시간에 따른 구조 특성 변화를 알아보기 위하여 밀링시간을 0.5, 2, 4, 8, 20 h, 으로 설정하여 실험을 진행하였다.

시료의 열처리는 Fig. 1에서 보여지는 장치를 이용하여 실험하였다. 열처리 대상 물질은 4 h 밀링한 시료를 사용하였고, 열처리 분위기는 Ar (99.999%)을 이용하여 불활성 분위기로 유지하면서 900°C에서 3시간 동안 진행한 후 급냉하였다.

## 2.2 XRD 분석

시간 변화에 따라 볼 밀링 한 시료와 900°C에서 열처리한 시료는 XRD를 이용하여 그 시료의 결정 구조적 특성을 알아보았다. 분석에 사용된 장치는 독일 Bruker사의 모델 D-8(한국기초과학연구원 소재)이었으며 광원은 Cu-K $\alpha$  튜브를 사용하였고 스캔 속도는 2°/min, 측정 범위는 10~80°까지 측정하였다.

## 2.3 Co-ferrite의 성분비 분석

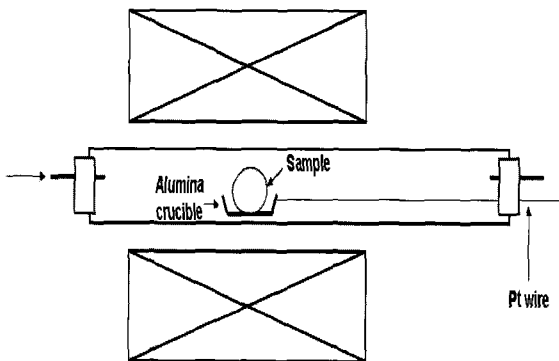


Fig. 1 Schematic diagram of heat-treatment apparatus

4 h 밀링 후 900°C 열처리된 Co-ferrite의 Co/Fe 조성비를 Jordan Valley 사의 EX-6500모델의 XRF 분석기 (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analyzer)로 측정하였다. 제조된 Co-ferrite의 정확한 산소 양을 측정하기 위하여 Setaram 사의 열 중량 분석기 (TGA-92)를 사용하였다. 41.84 mg의 시료를 알루미늄 도가니에 충전 하고 Ar balance에 H<sub>2</sub>가 5.14%인 혼합가스를 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 20 cc/min의 유속으로 지속적으로 주입하면서 1000°C 까지 10°C/min의 승온 속도로 승온시킨 후 1000°C 에서 무게 변화가 없을 때까지 환원 반응을 지속 시켰다.

## 2.4 Co-ferrite의 환원 특성

Co-ferrite의 열적 환원특성을 평가하기 위하여 열 중량 분석법을 이용하였다. 4 h 밀링하여 900°C로 열처리된 시료를 완전 산화된 ferrite로 만들기 위해서 수증기 산화 실험을 먼저 행한 후 바로 환원실험을 진행하였다.

산화·환원 실험은 Setaram사의 모델TGA-92 열 중량 분석기를 사용하였다. 실험 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

실험은 수증기 분위기에서 수행되었다. 이 때 수증기를 운반하기 위한 가스로는 초 고순도 Ar

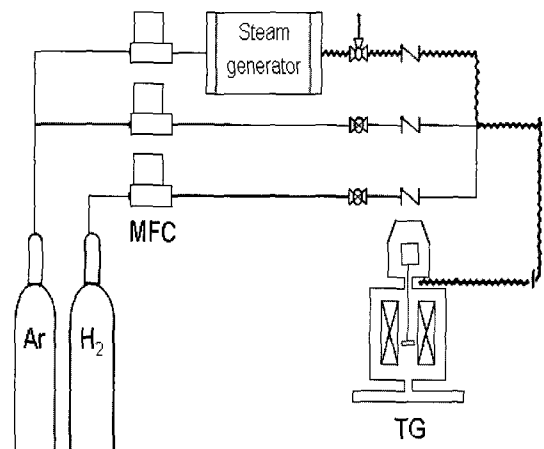


Fig. 2 Schematic diagram of TG apparatus

(99.999%)을 사용하였다. 운반 가스의 유량은 MFC를 이용하여 20 cc/min으로 설정하여 장치내로 공급하였고, 천칭으로의 가스 유입을 방지하기 위해 열 중량 분석기 상부로 Ar가스를 20 cc/min의 유량으로 추가 공급하였다. 수증기의 제조 과정은 운반가스를 70℃로 설정된 탈 이온수가 담겨진 500 ml 등근 플라스크를 통과시킨 후 60℃로 유지되는 응축기를 통과하면서 여분의 수분은 응축되어 플라스크로 회수되고 60℃로 포화되도록 제조하여 열 중량 분석기에 공급되었다. 산화 실험은 39.45 mg의 시료를 도가니에 충전시켜 TG 내의 천칭에 장착시킨 후 30분 간 Ar를 흘려주었다. 20℃/min의 승온 속도로 600℃까지 승온시킨 후 산화반응을 무게 변화가 없을 때 까지 진행하였다. 환원 실험은 산화실험 이후 바로 진행되었으며 5℃/min의 승온 속도로 1300℃까지 승온시킨 후 30분 간 유지하여 무게 변화를 측정하였다. 이때 발생한 해리 산소 양으로부터 열화학적 물 분해를 이용한 수소제조 시 Co-ferrite를 이용하였을 때 생성 가능한 수소의 양을 추정 계산하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 볼 밀링 시간의 상변화에 대한 영향

Fig. 3은 고 에너지 볼 밀법을 이용하여 혼합한 시료의 시간에 따른 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다.

JCPDS 카드로부터 가장 유사한 유형을 갖는  $Co_{0.62}Fe_{2.38}O_4$ (#88-2152)와  $Fe_2O_3$ (#89-0599)를 찾을 수 있다.  $Co_{0.62}Fe_{2.38}O_4$ 의 주된 피크의 위치는 2θ (Miller index) 값이 35.431°(3 1 1), 62.529°(4 4 0), 30.080°(2 2 2)면에서 형성되고  $Fe_2O_3$ 의 주 피크의 위치는 2θ 값이 33.193°(1 0 4), 35.656°(1 1 0), 54.126°(1 1 6)면에서 형성된다.

밀링 시간 30분의 경우에는 Hematite피크가 주로 존재함을 확인할 수 있었다. 밀링 시간 2시간의 경우 Hematite의 피크인 2θ=33.193°(1 0 4)면의 존재는 그 강도 (intensity)가 낮아지고 반면 Co-ferrite 구조의 피크인 2θ=35.431°(3 1 1)면의 존재

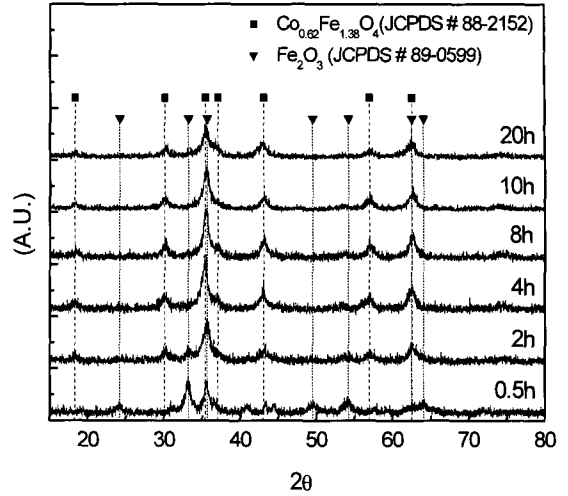


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of the mixture of CoO and  $Fe_2O_3$ (Co/Fe=0.5/2.5) with different milling times

는 강도가 증가하는 현상이 보였다. 그 후 4시간 밀링의 경우 Hematite피크는 사라지고 Co-ferrite의 스피넬 피크만 존재하는 것이 나타났다. 밀링시간이 4시간부터 8시간으로 증가됨에 따라 그 강도 (intensity) 또한 증가함을 확인할 수 있었다.

Co-ferrite의 형성과정은 밀링이 진행되면서 불과 불, 불과 용기벽 사이에 충돌이 일어나고, 이때 CoO와  $Fe_2O_3$ 가 불의 운동에너지 일부를 전달 받게 된다<sup>13)</sup>. 따라서 불의 충돌작용에 의해 CoO,  $Fe_2O_3$ 가 변형되고 파괴됨으로 인해 입자들이 변형되고 원자적으로 깨끗한 면을 생성시키게 된다. 이 과정을 통해 원자 단위 레벨의 혼합이 일어나고 이러한 혼합으로 Co-ferrite 구조의 고용체가 형성되는 것이다<sup>14)</sup>. 밀링시간 10시간 이후에서는 피크의 강도가 감소하는 현상이 나타난다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때 Co-ferrite의 단일상은 밀링시간 4시간 이후부터 확인할 수 있다. 하지만 피크의 브로드닝으로 인하여 결정의 구조 해석이 난이하다. 따라서 4 h 밀링 시료를 취하여 900℃에서 3시간 동안 열처리를 수행하였다. Fig. 4는 4시간 milling한 시료를 900℃로 열처리한 후 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다.

900℃에서 열처리 된 Co-ferrite의 결정구조는

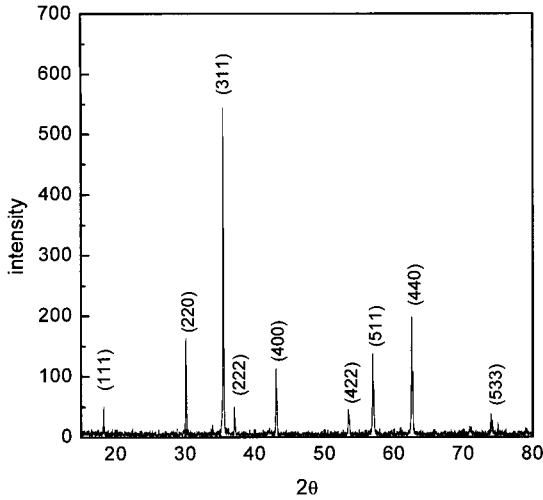


Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of the mixture of CoO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Co/Fe=0.5/2.5) which was milled for 4 h, followed by calcination at 900°C in Ar atmosphere for 3 h

스피넬 구조임을 확인할 수 있었으며 반치폭 (Full-width at half maximum)이 열처리 전 보다 줄어들었고 스피넬 구조를 나타내는 피크의 강도 (intensity)가 증가하였다. 이러한 반치폭의 감소는 열처리 후 격자 스트레인 (부정합)이 줄어들기 때문에 grain 크기가 증가한 것을 나타낸다<sup>15)</sup>. 이 사실을 뒷받침하기 위하여 X-선 회절 분석 결과로부터 스피넬 페라이트 grain 크기를 결정하는 유용한 기법인 Scherrer's 관계식을 사용하여 grain 크기를 계산하였다.

$$t = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad (3)$$

여기서 β는 반치폭을 나타내며 K는 Scherrer 상수 (K=1)이고, λ는 Ka(Cu Ka)의 파장을 사용하며 β는 radian 값을 취하여준다. Table 1은 이 관계식을 사용하여 얻은 grain 크기를 분쇄시간에 따라 나타낸 것이다.

Grain 크기는 밀링시간 2시간부터 8시간까지 점차 증가하다가 10시간 이후부터 서서히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 기술한 바와 같

Table 1 Grain size of ball-milled Co-ferrite with milling time

Milling Time (h)	Grain Size (nm)
2	22.049
4	32.256
8	32.400
10	23.000
20	18.859

이 밀링시간에 따라 형성된 Co-ferrite 고용체가 볼의 운동에너지를 받아 입자가 깨어지며 그 크기가 감소하기 때문에 나타난 현상이다. 또한 900°C에서 열처리한 Co-ferrite의 입자크기는 159.803 nm로 밀링만한 시료보다 5배 이상 증가한 것을 알 수 있다. 이 사실로 열처리과정에서 격자 스트레인 (부정합)이 줄어들어 입자가 성장되었음을 확인할 수 있다.

### 3.2 합성된 Co-ferrite의 조성 비

#### 3.2.1 Co-ferrite의 Co/Fe 조성 비

900°C에서 열처리한 Co-ferrite의 Co/Fe의 정확한 성분비를 알아보기 위하여 X-선 형광분석을 수행하였다. 그 결과 Co-ferrite 제조 시 Co/Fe의 비를 0.5/2.5로 제조하였음에도 불구하고 X-선 형광분석 결과는 Co/Fe의 비가 0.41/2.59로써 Fe의 성분이 증가한 것으로 관찰 되었다. 이 현상은 고 에너지 볼밀 과정에서 용기와 볼의 마모로 인하여 철성분이 첨가된 데 기인한 것으로 판단되어진다.

#### 3.2.2 Co-ferrite의 O<sub>2</sub> 조성비

900°C로 열처리된 Co-ferrite를 H<sub>2</sub> 혼합가스로 환원시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 혼합가스에 의한 환원 시 무게 변화는 400°C부터 감소하기 시작하여 1000°C에 도달 할 때까지 감소량이 -26.22 wt%로 계산되어졌다.

X-선 형광분석으로 계산된 Co/Fe의 비와 열 중량 분석법을 이용하여 계산된 산소의 비율을 종합해 보았을 때 제조된 Co-ferrite의 정확한 성분비

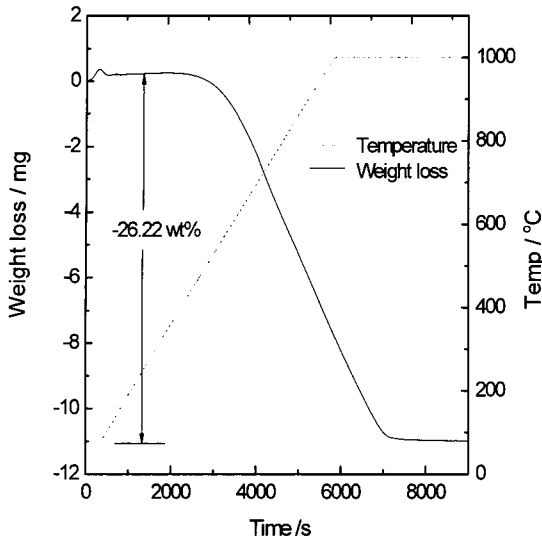


Fig. 5 Weight change of  $\text{Co}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_{4-\delta}$  at in the temperature from 25°C to 1000°C in Ar balanced 5.14%  $\text{H}_2$  atmosphere

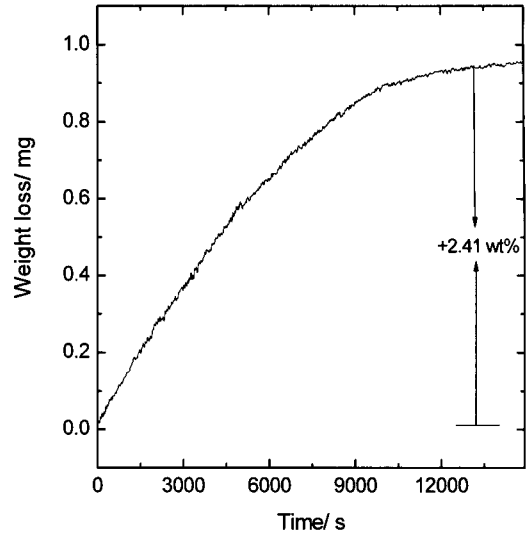


Fig. 6 Weight change of  $\text{Co}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_{0.75}$  at 600°C for 10 h in steam atmosphere

는  $\text{Co}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_{3.75}$ 로 확인되었다.

또한 이러한 산소 부족 현상을 규명하기 위해 Fig. 4의 XRD 분석결과를 이용하여 제조된 Co-ferrite의 격자 상수 값을 Nelson-Riley 함수를 이용하여  $2\theta=90^\circ$ 까지 외삽 하여 최소자승법으로 계산한 결과  $a_0=8.402$  nm로 나타났으며 이는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS # 89-4319)보다 큰 값이었다. Table 2는 각 이온의 반지름을 나타낸 것이다. 이 결과로 미루어 보아  $\text{Fe}^{2+}$ 의 이온일부가 Co 전이금속으로 치환되었다면 격자상수가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 보다 작아져야한다. 그러나  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 격자상수보다 큰 값을 나타내므로 이 결과는 제조된 Co-ferrite가 산소 결핍상태임을 나타내며 TGA결과와 상응한다.

Table 2 Ionic radius(nm)<sup>10)</sup>

Ion	radius(nm)
$\text{Co}^{2+}$	0.074
$\text{Fe}^{2+}$	0.076
$\text{Fe}^{3+}$	0.064

### 3.3 $\text{Co}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_{4-\delta}$ 의 산화 · 환원 특성

산소가 결핍된  $\text{Co}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_{3.75}$ 를 수증기를 이용하여 산화시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 2.41 wt%의 무게증가율을 관찰할 수 있다. 이것은  $\text{Co}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_{3.75}$ 가 물을 분해하여 산소와 결합하면서 증가한 무게변화이다. 이때 증

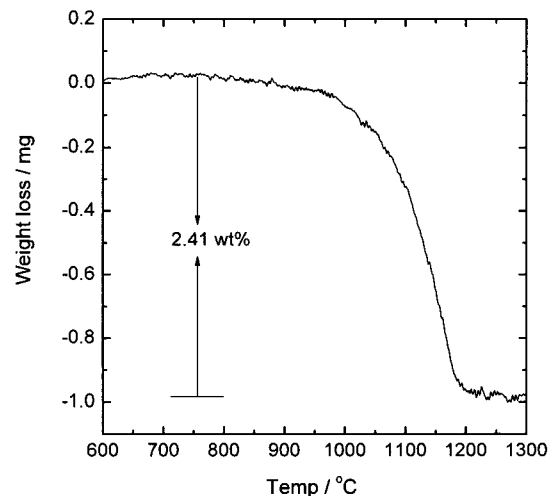


Fig. 7 Weight change of  $\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$  in the temperature from 600-1300°C in steam atmosphere

가된 산소의 수는  $\delta=0.35$ 로서 앞에 계산된 산소 결핍도보다 많다. 이 현상은 물 분해 반응 시 소량의 Hematite가 생성되었기 때문이다<sup>16)</sup>.

Co-ferrite의 열적 환원 실험은 산화 실험 이후 바로 진행되어졌다. 같은 분위기 조건에서 5°C/min의 승온 속도로 1300°C까지 승온시키면서 열적 환원에 따른 무게 감소량을 관찰하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Co-ferrite를 열적 환원시킨 결과 환원온도 900 °C부터 서서히 무게 감소를 보인다 1000~1100°C 사이에서 급격히 무게가 감소되었고 1200°C 이후 무게 감소는 크지 않았다. 이때 감소한 무게는 총 2.41 wt%이었다. 700~1100°C에서 수행된 Tamaura<sup>17)</sup> 등의 열적 환원 결과는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 0.2 wt%, Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 0.3 wt%, Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 0.4 wt%인 것과 비교하여 본 연구에서의 Co-ferrite는 0.9 wt%로 높게 나타났다. 이것은 물 분해 시 발생한 무게 증가량과 같은 양으로 산화·환원에 의한 반복적인 2단계 열화학적 물 분해 사이클의 구성이 가능함을 의미한다. 또 이러한 산소의 변화 양으로부터 물 분해 반응 시 발생할 수 있는 수소의 양을 추정해 보았을 때 1 g 당 0.03 ℓ의 수소가 발생될 수 있다는 것이 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 열화학적 물 분해 수소제조를 위해 고 에너지 밀링으로 제조한 co-ferrite의 밀링 시간에 따른 결정 구조 변화특성을 살펴보고, 합성한 시료의 조성비를 규명하였다. 합성된 시료의 열화학적 물 분해특성을 알아보기 위해 수증기 산화, 환원반응을 진행 하여 Co-ferrite의 열화학적 수소 제조 가능성을 검토하였다. 이상의 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고 에너지 불밀을 이용한 Co-ferrite의 합성 실험결과, CoO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 불 밀링 시 발생하는 충돌 에너지에 의하여 밀링 4시간 이후부터 Co-ferrite 고용체를 형성하는 것을 X-선 회절

분석을 통하여 확인하였다.

- 2) Grain 입자크기가 밀링시간 2~4시간까지 성장하다 10시간 이후부터 감소되는 현상은 밀링시간에 따라 형성된 Co-ferrite 고용체가 불의 운동에너지를 받아 입자가 깨어지며 그 크기가 감소하기 때문에 나타난 현상임을 확인하였다.
- 3) 열처리 후 제조된 Co-ferrite는 X-선 형광분석과 TGA를 이용한 환원실험으로부터 Co<sub>0.41</sub>Fe<sub>2.59</sub>O<sub>3.75</sub>임을 확인하였다.
- 4) 열 중량분석법을 이용한 Co<sub>0.41</sub>Fe<sub>2.59</sub>O<sub>4</sub>의 열적 환원특성을 살펴본 결과 1300°C이하의 반응조건에서 Co<sub>0.41</sub>Fe<sub>2.59</sub>O<sub>4</sub>의 산소 결핍도는  $\delta=0.34$ 로서 1 g 당 0.03 ℓ의 수소를 생성시킬 수 있음을 입증하였다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론 티어 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) E. A. Fletcher and R. L. Moen, "Hydrogen and oxygen from Water", Science, Vol. 197, 1977, pp. 1050-1056.
- 2) T. Nakamura, "Hydrogen production from Water Utilizing solar Geat at High Temperature", Solar Energy, Vol. 9, 1977, p. 467.
- 3) 신현창, 정광덕, 한성환, 최승철, "페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해를 통한 수소제조", 한국세라믹학회지, Vol. 37, No. 1, 2000, pp. 1238-1242.
- 4) H. C. Shin, S. C. Choi, K.D. Jung, and S.H. Han, "Mechanism of M ferrites (M=Cu and Ni) in the CO<sub>2</sub> Decomposition Reaction", Mater. Chem, Vol. 13, No. 4, 2001, pp. 1238-1242.
- 5) H. C. Shin, J. H. Oh, J. C. Lee, S.H. Han and S. C. Choi, "The Carbon Dioxide Decomposition

- Reaction with  $(\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  Solid Solution", *Phys. stat. Sol. (a)*, Vol. 189, No. 3, 2002, pp. 741-745.
- 6) 김종원, 심규성, 김정덕, 한상도, 정광덕, "물로부터 수소를 생산하기 위한 열화학 사이클", 한국수소에너지학회논문집, Vol. 12, No. 1, 2001, pp. 11-20.
  - 7) Y. Tamaura, N. Kojima, N. Hasegawa, M. Inoue, R. Uehara, N. Gokon, and H. Kaneko, "Stoichiometric Studies of  $\text{H}_2$  Generation Reaction for  $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  System", *Int. J. Hydrogen energy*, Vol. 26, No. 9, 2001, pp. 917-922.
  - 8) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald, P. Hug, "Comparative Experimental Investigations of the Water-splitting Reaction with Iron Oxide  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  and Iron Manganese oxides  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1-y}\text{O}$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 78, 1995, pp. 219-229.
  - 9) 이상호, 박영철, 김종원, 심규성, 정광덕, "금속산화물과  $\text{CH}_4$ 를 이용한 2단계 열화학 사이클", 한국수소에너지학회논문집, Vol. 12, No. 3, 2001, pp. 219-229.
  - 10) C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. in Mat. Sci.*, Vol. 46, 2001, pp 1-184.
  - 11) R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", 2nd ed., Marcel Dekker, U.S.A., 1991, pp. 211-247.
  - 12) C. C. Koch & J. D. Whittenberger, "Mechanical milling/alloying of intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 4, 1996, pp. 339-355.
  - 13) C. Alvani, G. Ennas, A. La Barbera, G. Marongiu, F. Padella, F. Varsano, "Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ : advances in thermochemical water splitting", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 4107-1411.
  - 14) M. Shinha, H. Dutta, S.K. Pradhan, "X-ray characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg-Ni-ferrite at elevated temperatures", *Physica E*, Vol. 28, 2005, pp. 43-49.
  - 15) 박주식, "열화학적 물분해용 페라이트계의 합성 및 산화 환원 특성", 박사학위 논문, 충남대학교, 2006.
  - 16) Y. Tamaura, A. Steinfeld, P. Kuhn, K. Ehrensberger, "Production of solar hydrogen by a novel, 2-step, water-splitting thermochemical cycle", *Energy*, Vol. 20, No. 4, 1995, pp. 325-330.