N_2 분위기에서 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 의 열분해에 의한 $Fe_3O_{4-\delta}$ 합성

박원식^{*,**†} · 오경환^{*} · 안석진^{*} · 서동수^{*}

^{*}충남대학교 재료공학과, ^{**}한전전력연구원

Synthesis of $Fe_3O_{4-\delta}$ Using $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ by Thermal Decomposition in N_2 Atmosphere

Won-Shik Park^{*,**†}, Kyoung-Hwan Oh^{*}, Suk-Jin An^{*} and Dong-Soo Suhr^{*}

^{*}Department of Material Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{**}KEPRI, 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, Korea

(2012년 4월 13일 접수 : 2012년 5월 14일 최종수정 : 2012년 5월 15일 채택)

Abstract Activated magnetite ($Fe_3O_{4-\delta}$) was applied to reducing CO_2 gas emissions to avoid greenhouse effects. Wet and dry methods were developed as a CO_2 removal process. One of the typical dry methods is CO_2 decomposition using activated magnetite ($Fe_3O_{4-\delta}$). Generally, $Fe_3O_{4-\delta}$ is manufactured by reduction of Fe_3O_4 by H_2 gas. This process has an explosion risk. Therefore, a non-explosive process to make $Fe_3O_{4-\delta}$ was studied using $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and N_2 . $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ were used as starting materials. So, α - $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ was synthesized by precipitation method. During the calcination process, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ was decomposed to Fe_3O_4 , CO, and CO_2 . The specific surface area of the activated magnetite varied with the calcination temperature from $15.43 \text{ m}^2/\text{g}$ to $9.32 \text{ m}^2/\text{g}$. The densities of $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and Fe_3O_4 were 2.28 g/cm^3 and 5.2 g/cm^3 , respectively. Also, the Fe_3O_4 was reduced to $Fe_3O_{4-\delta}$ by CO. From the TGA results in air of the specimen that was calcined at 450°C for three hours in N_2 atmosphere, the δ -value of $Fe_3O_{4-\delta}$ was estimated. The δ -value of $Fe_3O_{4-\delta}$ was 0.3170 when the sample was heat treated at 400°C for 3 hours and 0.6583 when the sample was heat treated at 450°C for 3 hours. $Fe_3O_{4-\delta}$ was oxidized to Fe_3O_4 when $Fe_3O_{4-\delta}$ was reacted with CO_2 because CO_2 is decomposed to C and O_2 .

Key words iron oxalate dihydrate, activated magnetite, magnetite, δ -value, CO_2 decomposition.

1. 서 론

대기 중 이산화탄소 농도 증가는 세계적인 문제가 된 지 이미 오래 전이며, 기후변화협약에 의거 지구온난화 규제 및 방지를 위한 국제협약이 이루어졌다. 우리나라는 2030년까지 CCS (Carbon dioxide Capture & Storage)에 관련하여 100조원의 수출산업화를 목표로 하고 있으며 자주적이며 모범적인 지구 온난화 대책을 제시하였다.

이산화탄소를 포집하는 방법에는 습식법과 건식법이 제시되고 있으며, 습식법에서는 암모니아 또는 아민 등의 액상물질을 이용하여 CO_2 를 포집한다. 한편 건식법에는 화학흡착특성이 우수한 CaO, MgO, ZnO 등을 이용하여 CO_2 를 포집하는 방법이 있다. 한편 1992년 Y. Tamaura가 $Fe_3O_{4-\delta}$ 의 CO_2 분해특성을 보고한 후, $Fe_3O_{4-\delta}$ 제조 및 CO_2 분해특성에 관한 많은 연구가 수행되고 있다.¹⁻⁹⁾ 또한 $Fe_3O_{4-\delta}$ 는 CO_2 를 분해할 뿐만 아니라 분해에 의해서

$Fe_3O_{4-\delta}$ 표면에 흡착된 C와 H_2 를 반응시키면 CH_4 가 발생하여 CO_2 를 에너지원으로 재활용할 수 있는 장점을 가져 이에 대한 연구가 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다.

$Fe_3O_{4-\delta}$ 제조에는 일반적으로 수소 환원법이 이용되고 있으나 수소의 폭발 위험성과 500°C 정도의 환원온도가 요구되어 $Fe_3O_{4-\delta}$ 제조에 많은 어려움이 있다. 그러나 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 는 N_2 또는 불활성분위기에서 열처리하면 Fe_3O_4 , CO, CO_2 로 분해되며, 분해과정에서 발생하는 CO에 의해서 Fe_3O_4 가 환원되어 $Fe_3O_{4-\delta}$ 가 생성된다.¹⁰⁾ 이러한 분해는 300°C 정도의 낮은 온도에서 일어나며, 열 분해 과정에서 발생하는 가스 방출에 의하여 입자의 비표면적이 커짐으로써 활성이 증대되는 장점이 있다.

그러나 열처리 조건이 $Fe_3O_{4-\delta}$ 의 생성에 미치는 영향이 체계적으로 분석되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 N_2 분위기에서 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 를 열처리할 경우 열처리 온도 및 시간이 $Fe_3O_{4-\delta}$ 의 생성에 미치는 영향을 분석하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : wspark@kepc.co.kr (W. -S. Park)

2. 실험 방법

2.1 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 합성 및 특성 분석

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 분말의 합성에 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (순도 98~102%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)와 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (순도 99%, Junsei Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다.

합성조건은 황산제일철 용액농도 0.25 M, 옥살산암모늄/황산제일철 당량비 1로 하였고, 중화 침전반응은 침전제 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 용액에 적하하였으며, 교반속도 300 rpm, 반응온도 25°C, 반응시간 30분으로 하였다.

침전반응에 의해 생성된 침전물은 여과 후, 증류수로 3회 세척하였으며, 70°C에서 24시간 건조하였다. 침전물의 형상은 SEM (Hitachi, S-4800)으로 관찰하였고, 결정상은 XRD (PANalytical Co, X'pert PRD PW3040, Cu K α 40 kV, 40 mA)로 분석하였다. 열분해특성은 TG/DTA (Material Analysis & Characterization, TG/DTA 2000S)로 분석하였다.

2.2 열처리에 의한 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 합성 및 특성 분석

Fe_3O_4 및 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 의 산화를 방지하기 위하여 열처리는 N_2 분위기에서 수행하였으며, 유량은 50 sccm (standard cubic centimeter per minute), 반응온도는 200~800°C의 온도구간에서 100°C 간격으로 실험하였다. 목표 열처리 온도까지의 승온속도는 5°C/min.으로 설정하였고, 유지시간은 1시간으로 하였으며, 열처리 조건에 따른 분말의 비표면적(Micromeritics Co, ASAP 2400)을 확인하였다.

$\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 의 δ 값은 산화분위기에서의 TGA 측정 결과를 바탕으로 산화 전 후의 질량변화를 이용하며 3.3.1절에 기술한 바와 같이 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 특성

3.1.1 결정상 및 입형

Fig. 1은 합성된 분말의 XRD 결과로서 $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF #23-0293)와 회절각은 일치하고 있으나 회절강도는 차이를 나타내고 있다. 이와 같은 회절강도의 불일치는 결정의 성장면과 성장방향의 차이에 의하여 발생한 것으로 생각되며, (200)면과 (112)면에서의 회절강도는 standard file의 강도에 비하여 크게 나타나고 있으나 (002)면과 (202)면에서의 회절강도는 낮게 나타나고 있다. 분말의 형상은 Fig. 5(a)에 보이는 바와 같이 불규칙한 6면체 형상을 갖으며, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조인 삼방정계와 분말 형태가 잘 일치하고 있다. 한편 분말의 입도분포는 10.30~45.88 μm 이었으며, 평균 입자크기는 21.39 μm 이었다.

Fig. 1. XRD pattern of the as-synthesized $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 2. TG/DTA of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in N_2 atmosphere.

3.1.2 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 열분해특성

N_2 분위기에서 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 특성을 분석한 TG/DTA 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다.

135~250°C의 온도구간에서는 식 (1)의 반응에 의한 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수 분해에 의한 흡열반응이 나타났다.^{10,11)}

338~412°C의 온도구간에서는 식 (2) 및 식 (3)의 두 가지 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

첫째 반응은 식(2)와 같이 FeC_2O_4 가 338~405°C의 온도구간에서 열분해 되면서 Fe_3O_4 가 생성되고 CO와 CO_2 를 방출하는 반응이다.

둘째 반응은 식 (2)의 분해반응이 진행되는 과정에서 Fe_3O_4 를 환원시키기에 충분한 CO 분압에 도달하게 되면 식 (3)과 같은 환원반응이 일어나 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 가 생성되며, 이와 같은 반응은 345~405°C 구간에서 일어나는 것으로 생각된다.^{3,4)}

한편 식 (2)의 반응은 +139.5 kJ의 발열을 하며, 식 (3)의 반응은 -283.05 kJ의 흡열을 하므로 전체적으로는 -143.55 kJ의 흡열 현상을 나타내는 것으로 판단된다.¹⁰⁻¹²⁾

400°C까지의 질량감소율은 58.02%으로 확인되었으며, 이와 같은 질량감소는 FeC₂O₄·2H₂O가 분해되어 Fe₃O₄로 상변화될 때의 이론적인 질량감소율 57.10%보다 큰 감소율을 나타내었다. 이와 같은 질량감소율의 차이는 Fe₃O_{4-δ}의 생성에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2 열처리에 따른 생성물의 특성

3.2.1 결정상

Fig. 3은 FeC₂O₄·2H₂O를 N₂ 분위기에서 200, 300, 400, 500, 600°C에서 1 시간 동안 열처리한 시편의 XRD 결과이다.

200°C 및 300°C 에서 열처리된 시편은 식 (1)의 결정수 분해에 의하여 무수 FeC₂O₄가 생성되었으며, 400°C 이상의 온도에서는 Fe₃O₄가 생성되었고, 500°C 열처리 조건에서는 소량의 α-Fe상이 나타남을 확인할 수 있다. 600°C의 열처리 조건에서는 α-Fe상의 생성을 확인할 수 없으나 550°C 및 600°C에서 2시간 열처리할 경우에는 α-Fe상이 나타남을 확인하였다. 이와 같은 열처리 온도에

Fig. 3. XRD patterns after calcination at 200, 300, 400, 500 and 600°C for one hour in N₂ atmosphere.

따른 결정상 변화는 3.1.2절에 기술한 TG/DTA 결과와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4는 400, 450, 500°C에서 3시간 동안 열처리된 분말의 XRD 결과이다.

400°C에서 3시간 열처리된 시편은 Fe₃O₄ 외에 소량의 Fe₃C가 관찰되었으며, 이와 같은 Fe₃C의 생성은 식(4) 및 식(5)의 반응에 기인한다고 보고되어 있다.¹³⁾ FeC₂O₄와 Fe₃O₄가 CO와의 반응 결과 Fe₃C가 생성됨을 식 (4), (5)로 확인할 수 있다.

그러나 450°C에서 3시간 열처리된 시편은 Fe₃C상이 확인되지 않았으며, Fe₃O₄ 단일상이 확인되었다. 이는 온도상승으로 인한 Fe₃C의 산화에 의하여 CO와 CO₂가 배출되고, Fe₃O₄가 생성되는 것으로 보고되어 있다.¹³⁾

500°C에서 3시간 열처리된 시편은 Fe₃O₄ 외에 소량의 α-Fe와 Fe₄N이 관찰되었다. 이는 500°C 이상에서 일차적으로 Fe₃O₄가 α-Fe로 환원되며, 이차적으로 생성된 α-Fe에 대하여 상대적인 N₂의 원자백분율이 20%일 때 α-Fe의 질화 반응이 진행됨에 따라 Fe₄N이 생성되는 것으로 보고되어 있다.¹⁴⁾

Fig. 5는 400, 450, 500°C의 열처리 조건에서의 회절선과 각 열처리 조건에서 제조된 시편을 300°C에서 12시간 CO₂ 회절선의 회절면 중 (440)면을 확대한 것이다. Fig.

Fig. 4. XRD patterns after calcination at 400, 450 and 500°C for three hours in N₂ atmosphere.

Fig. 5. Comparison of XRD peaks of the (440) plane after calcination at 400, 450 and 500°C (Stoichiometric Fe_3O_4 XRD peak is inserted in order to compare).

5에서와 같이 400, 450, 500°C의 열처리 조건에서의 회절선은 Fe_3O_4 회절선과 비교하였을 때 저각으로 이동하였으며, 이는 각 열처리 조건에서의 Fe_3O_4 가 산소 결핍형 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 로 환원됨에 따른 격자상수의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

3.2.2 미세구조

Fig. 6은 합성된 분말과 합성된 분말을 200, 300, 400, 500, 600°C에서 1시간 동안 N_2 분위기에서 열처리한 분말의 SEM 미세구조이다. Fig. 6(a)와 같이 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 매끄러운 표면을 나타내나 200°C 이상에서 열처리된 입자의 표면은 매끄럽지 못하며, 이는 175~200°C의 온도구간에서 나타나는 수화물의 분해에 의한 결과로 판단된다.^{10,11)} 300°C 이상에서 열처리된 분말은 FeC_2O_4 내의

격자에 긴 축 방향으로 체인구조를 이루고 있던 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 가 분해 됨으로 인하여 CO와 CO_2 가 배출되어 입자 표면에 일정 방향으로 균열이 나타남을 확인할 수 있으며, 400°C 이상에서 열처리된 경우에는 CO와 CO_2 의 방출에 의한 nano 크기의 미세기공과 0.1~0.5 μm 크기의 기공을 관찰할 수 있다.

3.2.3 비표면적

상기 3.2.2와 같은 열분해 과정에서 나타나는 표면형상 변화와 열처리 온도에 따른 비표면적 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 합성상태의 비표면적은 10.14 m^2/g 이었으며, 100°C 열처리 후 29.56 m^2/g 으로 증가하였다. 이와 같은 비표면적의 증가는 70°C, 24시간 건조과정 후에도 입자 내부에 존재하는 수분의 증발에 의한 것으로 생각된다. Fig. 2의 TG/DTA 결과에서도 200°C에서 열처리된 시편의 비표면적은 175.07 m^2/g 으로 급격히 증가하였으며, 식 (1)과 같은 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수 분해에 의한

Fig. 7. The change of specific surface area depending on calcination temperature.

Fig. 6. SEM Images depending on calcination temperature (a) as-synthesized, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C and (f) 600°C.

여 nano 크기의 기공이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

300°C에서는 169.58 m²/g으로 비표면적이 약간 감소하였으며, nano 크기 기공의 합체에 의한 것으로 생각된다.

400°C 열처리 후에는 비표면적이 급속히 감소하여 15.43 m²/g 을 나타내었으며, 열처리 온도가 증가할수록 비표면적은 더욱 감소하였다. 이와 같은 비표면적의 급격한 감소는 nano 크기 기공의 합체와 FeC₂O₄가 Fe₃O₄로 상변화 할 때 수반되는 밀도 변화에 기인하는 것으로 생각된다. FeC₂O₄·2H₂O의 밀도는 2.28 g/cm³이며, Fe₃O₄의 밀도는 5.2 g/cm³이다.

3.3 Fe₃O_{4-δ}의 특성

3.3.1 Fe₃O_{4-δ}의 δ값

계산 예를 참고적으로 제시하기 위하여 450°C에서 3 시간 열처리된 시편을 선택하였으며 이 때의 TG곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 100~320°C의 온도구간에서는 Fe₃O₄가 Fe₂O₃로 산화됨에 따라 질량 증가가 나타나며,¹⁵⁾ 320°C 이후의 온도구간에서는 Fe₃O_{4-δ}가 Fe₃O₄를 거쳐 Fe₂O₃로 산화됨에 따라 나타난 질량증가가 나타난다.^{3,4)} 이를 바탕으로 시편은 Fe₃O₄와 Fe₃O_{4-δ}가 혼재되어 있음을 확인하였고, Fe₃O₄의 산화반응에 따라 발생하는 질량 증가량을 제외한 320°C 이후의 온도구간에서의 질량 증가량을 바탕으로 δ를 계산하는 것이 바람직한 것으로 판단하였으며, 다음과 같이 δ값을 계산하였다.

Fe₃O₄의 환원에 의하여 생성된 산소 결핍형 Fe₃O_{4-δ}는 산화분위기에 열처리될 때 식 (6)의 반응에 의하여 Fe₃O₄로 산화되며, 산화가 더욱 진행되면 식 (7)의 반응에 의하여 Fe₂O₃로 산화된다. 앞의 두 반응은 연속적으로 진행되며, 두 식의 합은 식 (8)과 같다.

Fig. 8. TGA result in air of the specimen which was calcined at 450°C for three hours in N₂ atmosphere.

$$\delta = \frac{\text{wt.of}(3\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{wt.of}(2\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta})}{\text{wt.of}(\text{O}_2)} - \frac{1}{2} \quad (9)$$

이와 같은 이론적 화학반응을 기초로 하여 산화분위기에 Fe₃O_{4-δ}를 산화시켰을 때의 무게 변화를 TGA로 측정하여 아래와 같은 방법으로 산소결핍도 δ값을 계산하였다.

식 (8)에 의한 중량 변화를 δ에 대하여 정리하면 식 (9)와 같다.

식 (9)에서 분자량 (3Fe₂O₃ 중량 - 2Fe₃O_{4-δ} 중량)은 2Fe₃O_{4-δ}가 산화되어 3Fe₂O₃로 될 때의 무게 변화이며, Fig. 8에서 보이는 바와 같이 320°C 이전의 질량증가량을 제외한 중량증가는 1.3891 mg이었으며, 이 때 생성된 3Fe₂O₃는 17.95428 mg이다.

산화 후 17.95428 mg의 3Fe₂O₃는 3.748×10^{-5} mole {(측정된 3Fe₂O₃ 중량 / 3Fe₂O₃ 분자량) = (17.95428 mg / 479.061 g)}의 3Fe₂O₃이다. 따라서 O₂의 중량은 3.748×10^{-5} mole $\times$ 31.998 g/mol (O₂ 분자량) = 1.1992 mg이다. 구하여진 값들을 식 (9)에 대입하여 풀면 δ는 0.6583으로 계산된다.

위와 같은 방법으로 400°C, 450°C, 500°C에서 열처리된 시편의 질량변화와 δ값은 Table 1과 같다.

400°C와 450°C에서 3 시간의 열처리한 경우에는 각각 0.3170과 0.6583의 δ값을 얻을 수 있었다. 400°C에서 낮은 δ값을 나타내는 원인은 Fig. 4에 보이는 바와 같이 Fe₃C의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 500°C에서 3 시간의 열처리한 경우의 δ값은 0.1171로 매우 낮은 값을 나타내었고, 이와 같은 원인은 α-Fe와 Fe₄N의 생성에 기인한 것으로 생각되며 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

3.3.2 Fe₃O_{4-δ}의 발열특성

N₂ 분위기에서 열처리 하여 Fe₃O_{4-δ}를 제조한 후, 실온으로 냉각시키고 시편을 대기 중에 노출시켰을 때, 화염을 일으키며 급격히 산화되어 Fe₂O₃로 산화되는 형상이 관찰되기도 하였다.

Table 1에 나타난 3종류의 시편을 사용하여 δ값에 따

Table 1. δ-value of the Fe₃O_{4-δ} depending on calcination temperature.

Calc. Temp (°C)	Weight change (mg)		δ-value
	Before Oxid.	After Oxid.	
400	16.5632	17.9543	0.6583
450	8.90677	9.42087	0.3170
500	2.54034	2.64954	0.1171

Fig. 9. DTA curves showing the exothermic reaction during oxidation of the $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$.

른 발열현상을 분석하기 위한 DTA 결과는 Fig. 9와 같으며, 화학양론적 Fe_3O_4 를 표준시편으로 사용하여 비교하였다

모든 시편이 100~250°C의 온도구간에서 발열반응을 나타내었으며, 이 온도구간에서는 화학양론적 Fe_3O_4 가 산화되어 Fe_2O_3 가 생성됨에 따라 발열반응이 나타나는 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁾

표준시편으로 사용된 화학양론적 Fe_3O_4 와 500°C에서 열처리된 시편은 300~400°C의 온도구간에서 특별한 발열반응을 관찰할 수 없었다. 그러나 400°C 및 450°C에서 열처리된 시편의 경우에는 큰 발열반응을 나타내고 있으며, 400°C에서 열처리된 시편은 32.374 μV , 450°C에서 열처리된 시편은 84.024 μV 의 전위차를 나타내었다.

이와 같은 발열현상은 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 의 산소결핍도 δ 값과 밀접한 관계를 가지고 있으며, δ 값이 클수록 큰 발열현상을 나타내고 있다. 앞으로 이에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

출발원료로 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 과 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 이용하고 용액농도 0.25 M, 당량비 1의 조건으로 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 합성한 후, N_2 분위기에서의 열처리 조건에 따른 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 의 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공침법으로 합성된 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조는 삼방정계의 $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이며, 분말의 입도분포는 10.30~45.88 μm 이었으며, 평균 입자크기는 21.39 μm 이었다.

2) 450°C에서 열처리된 시편은 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 단일상을 나타내며, Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$ 와 Fe_4N 과 같은 제 2상이 생성되지 않아 0.6583의 큰 δ 값을 나타내었다.

3) 450°C에서 열처리된 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 는 대기 중에서 산화될 때 300~350°C의 구간에서 84.024 μV 의 발열반응이 확인되었고, 이는 큰 δ 값에 의하여 산화반응이 활발히 진행됨에 따른 결과로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(2011-0026025).

참 고 문 헌

1. Y. Tamaura, in Proceedings of the Sixth International Conference on Ferrites (Tokyo, Japan, Sep. 1992) ed. T. Yamaguchi and M. Abe (Japan Society of Powder and Powder Metallurgy) p. 195-198.
2. T. Kodama, Y. Kitayama, M. Tsuji and Y. Tamaura, Energy, **22**, 183 (1997).
3. K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, T. Yoshida and Y. Tamaura, in Proceedings of the Sixth International Conference on Ferrites (Tokyo, Japan, Sep. 1992) ed. T. Yamaguchi and M. Abe (Japan Society of Powder and Powder Metallurgy) p. 239-241.
4. Y. Wada, T. Yoshida, M. Tsuji and Y. Tamaura, Energ. Convers. Manag., **36**, 641 (1995).
5. T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, Mater. Res. Bull., **30**(8), 1039 (1995).
6. K. S. Lin, A. K. Adhikari, Z. Y. Tsai, Y. P. Chen, T. T. Chien and H. B. Tsai, Catal. Today, **174**, 88 (2011).
7. L. J. Ma, L. S. Chen and S. Y. Chen, Solid State Sci., **11**, 176 (2009).
8. H. C. Shin, C. Kim, J. C. Choi, Masamichi Tsuji and S. C. Choi, J. Energy, **8**(1), 137 (1999) (in Korean).
9. D. -S. Ryu, D. -S. Lee, P. -H. Lee and S. -T. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **37**(6), 559 (2000) (in Korean).
10. V. Carles, P. Alphonse, P. Tailhades and A. Rousset, Thermochim. Acta, **334**, 107 (1999).
11. M. A. Mohamed, A. K. Galwey and S. A. Halawy, Thermochim. Acta, **429**, 57 (2005).
12. R. Majumdar, P. Sarkar, U. Ray and M. R. Mukhopadhyay, Thermochim. Acta **335**, 43 (1999).
13. M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala and O. Schneeweiss, J. Mater. Chem., **16**, 1273 (2006).
14. T. Liapina, Ph. D. Thesis, p. 170, University of Stuttgart, Stuttgart (2005).
15. K. Haneda and A. H. Morrish, J. Phys. Colloq., **38**(C1), 321 (1977).