

## 열화학사이클 수소를 제조를 위한 $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 열적 거동

김진웅, 최승철, 주오심, 정광덕<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 나노환경센터\*, 아주대학교 재료공학과

## Thermal Behaviors of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ for $\text{H}_2$ production by thermochemical cycles

J. W. Kim, S. C. Choi, O. S. Joo and K. D. Jung

Eco-Nano Center, Korea Institute of Science and Technology\*  
Sungbuk-Gu Hawolgok-Dong 39-1, Seoul, Korea  
Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University  
San 5, Wonchungdong Paldalgu, Suwon, Kyunggido, 442-749

### ABSTRACT

Thermal behaviors of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , prepared by a solid method, were investigated for  $\text{H}_2$  production by a thermochemical cycle. The thermal reduction of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  started from 300 °C and the weight loss was 1.3 wt% up to 1200. XRD shows the prepared ferrite has the spinel structure with a lattice constant of 8.414 Å and changed to the oxygen deficient structure by thermal reduction. Oxygen and hydrogen can be separately produced by the cycles of thermal reduction and water oxidation of the oxygen deficient ferrite.

**주요기술용어** : Thermochemical cycle (열화학사이클), Hydrogen production (수소생산),  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (구리망간페라이트), Thermal behavior (열적 거동), Water splitting (물분해)

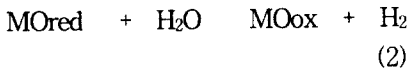
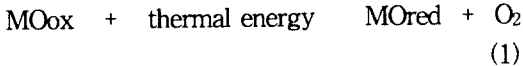
### 1. 서론

최근, IEA의 에너지의 수급현황에 따르면 2012년 이후 화석연료의 생산이 점차 감소하게 되어 대체에너지의 개발이 중요하다는 점을 예상하고 있다<sup>1-2)</sup>. 이러한 관점에서 최근에 대체에너지의 개

발에 대한 관심이 증대하고 있고 그 중 연료전지를 주축으로 하는 수소에너지-연료전지의 기술 체계가 중요한 관심분야가 되고 있다<sup>3)</sup>. 수소의 제조분야에 있어서 궁극적으로 자연순환형의 청정 에너지 체계를 실현하기 위해서는 태양에너지를 이용한 물분해기술이 가장 중요하다고 할 수 있다. 태양에너지를 이용하여 수소를 제조하는 기술 중 이론상 가장 효율이 높은 기술이 열화학 사이

<sup>†</sup> Corresponding author : jkdcacat@kist.re.kr

클에 의한 수소제조기술로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 최근까지 제안된 열화학 사이클은 수백가지에 이르지 않지만 이들은 크게 금속산화물의 산화-환원반응, 유황 화합물을 이용한 반응과 할로젠화합물을 이용한 반응 사이클로 크게 나눌 수 있다. 열화학 사이클 중 지금까지 연구대상이 되고 있는 시스템은 페라이트의 산화-환원 사이클(금속산화물의 산화-환원반응)<sup>5)</sup>,  $\text{SO}_2\text{-I}_2$  사이클(유황화합물/할로젠)<sup>6)</sup>,  $\text{UT-3}$ (할로젠 화합물)이 있다<sup>7)</sup>. 이들 사이클 중 금속산화물의 산화-환원시스템은 자연열을 이용해 수소를 제조하는 열화학 사이클로서 i) 단순한 공정으로 태양열이 조사되는 8시간동안 가동이 가능하다, ii) 환경친화적이다, iii) 재질의 선정이 가장 용이하다는 등의 특성이 있다. 이와 같은 이유로 금속산화물의 산화-환원시스템은 태양열을 이용해 수소를 제조를 위해 가장 적합한 것으로 평가되고 있다. 금속산화물을 이용한 열화학사이클 기술은 다음의 식과 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키고 환원된 금속산화물과 물과의 반응에 의해 수소를 제조하는 2단계의 기술이다.



1970년대 초 금속산화물로서 철, 카드뮴, 아연 등을 이용한 경우 2200K 이상의 온도가 필요하였다. 그 이후 철산화물이 가장 좋은 물질로 인식되어 1977년 일본의 Nakamura<sup>8)</sup>에 의해  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  couple이 제안되어 활발히 실용화 가능성에 대한 연구가 수행되었다. 1990년 일본의 Tamaura와 Tabata<sup>9-10)</sup>에 의해 Ni cation-excess Ferrite가 산화-환원특성이 우수하다는 결과를 보인 이후 페라이트를 이용하여 수소를 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되었다<sup>11-15)</sup>.

본 연구에서는 열화학사이클에 적합한 금속산화물을 개발하기 위한 연구의 일환으로  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 제조하여 수소를 제조하기 위

한 열적거동에 대한 연구를 수행하였다,

## 2. 실험

### 2.1. 페라이트의 제조 및 열적 환원특성 연구

열화학사이클반응에 사용할 스피넬 구조의  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 고상법을 이용하여 제조하였다. 고순도의  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 지르코니아 볼을 사용하여 24시간동안 볼밀을 한 후 100 °C 에서 볼밀된 물질을 24시간동안 건조한 후 1100 °C 에서 16시간동안 열처리하여 스피넬 단일상의  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 얻었다. 초기시료, 열적환원 및 물산화후 시료의 결정상 분석을 위하여 X-ray 회절분석기 (MXP3, Mac Science)를 사용하였다. 페라이트의 열적환원시 무게변화를 측정하는 실험은 다음과 같이 수행하였다. 먼저 약 60 mg의 시료를 마이크로밸런스의 probe tube 내의 백금 통에 넣은 후 balance 내부의 공기를  $\text{Ar}(99.999\%)$ 으로 교체한 후  $\text{Ar}$ 의 유량을 60 ml/min으로 일정하게 유지하였다. 상온부터 1000 °C 까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 페라이트의 무게변화를 측정하였다.

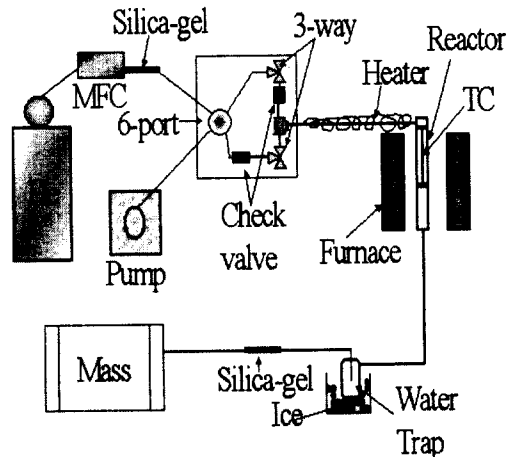


Fig. 1. Experimental apparatus for thermo-cycle  $\text{H}_2$  production.

## 2.2. 환원된 $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용한 $\text{H}_2\text{O}$ 분해반응

$(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해반응은 Fig.1과 같은 실험장치를 사용하여 진행하였다. 석영튜브에 1g의 페라이트를 넣은 후 Ar가스를 60 mL/min의 속도로 충분한 시간동안 공급하여 반응기 내부의 공기가 없도록 하였다. 페라이트를 환원시키기 위하여 실온에서 1200 °C 까지 10 °C/min의 온도로 승온시킨 후 1200 °C 에서 30분 동안 유지하여 페라이트가 열적 평형상태에 도달하도록 하였다. 물분해 반응시 열전대의 영향을 없도록 하기 위해 열전대를 반응기 외벽에 설치하여 측정하였다. 1200 °C 에서 환원된 페라이트를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$ 의 분해반응은 800 °C 에서 수행하였다.  $\text{H}_2\text{O}$ 는 HPLC 펌프 (Gilson)을 이용하여 0.3 mL/min의 유량으로 공급하여 400 °C 로 가열된 증발기를 통해서 기화된 상태로 Ar과 함께 혼합되어 반응기에 주입되도록 하였다. 반응기를 통과한 후 남은 잔류  $\text{H}_2\text{O}$ 는 포집장치를 이용하여 제거하고 가스성분만을 질량분석기로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

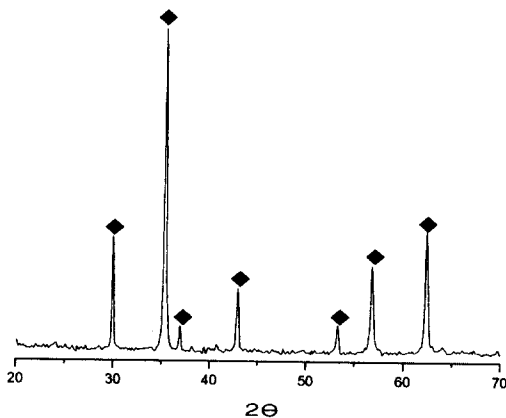


Fig. 2. XRD Patterns of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ◆spinel structure.

## 3.1. $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 열적 환원반응

열처리한  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  분말의 결정구조는 Fig. 2에서와 같이 스피넬 구조로 관찰되었다. 이 결과를 Nelson-Reley 함수<sup>16)</sup>를 이용하여 계산한 결과 8.414Å의 격자상수값을 갖는 것으로 나타났다. 이는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 의 8.349Å보다는 크고  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 의 8.519Å보다는 작은 값으로 이들 두

페라이트의 격자상수의 중간 값을 보여주고 있어 두개의 2성분계 페라이트가 상호 잘 분포된 스피넬 구조임을 보여주고 있다. Ar 분위기에서  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 온도 증가에 따른 무게변화는 Fig. 3과 같다.

$(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 무게는 약 300 °C 에서부터 감소가 일어나기 시작하였다. 페라이트의 무게감소는 열적 환원 과정 중 격자 내 산소가 방출되면서 나타나는 현상이다. 약 300 °C 에서부터 감소하기 시작한 무게는 800 °C 까지는 천천히 진행되다가 800 °C 이상부터 급격하게 감소하였으며, 1200 °C까지 꾸준히 진행되는 것이 관찰되었

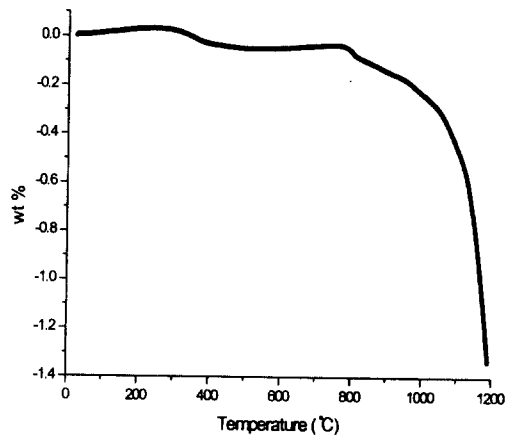


Fig. 3. The Weight Change of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  in Ar atmosphere.

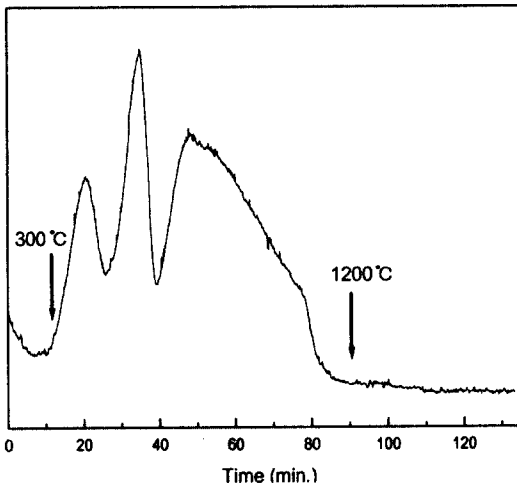


Fig. 4. Mass signal intensity of released  $\text{O}_2$  in  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  in Ar atmosphere with a ramping rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

다. 특히,  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는  $1200^\circ\text{C}$  까지 약 1.3 wt%의 무게가 감소하여 매우 많은 양의 산소가 격자 내에서 방출되어 우수한 환원 반응 특성을 나타내었다. 산소가 1.3 wt% 감소한다는 의미는 약 9 mL/g의 수소가 발생할 수 있음을 예측할 수 있다. 다만, 실질적인 산소방출은  $1000^\circ\text{C}$  이후에 급격히 진행되어  $1000^\circ\text{C}$  이후에 온도에 따른 수소발생에 대한 의존성이 매우 클 수 있다는 것을 보여주고 있다.

실제로 산소가 방출되는 것을 분석하기 위해 승온과정에서 발생하는 산소를 직접 질량분석기로 분석하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 Ar 가스 분위기에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로  $1200^\circ\text{C}$  까지 승온시킨 후 30분 동안 온도를 유지하면서 방출되는 산소의 농도를 관찰한 것이다.

산소는 Fig.3에서의 결과와 같이 약  $300^\circ\text{C}$  부근에서부터 격자 내에서 방출되기 시작하여  $800^\circ\text{C}$  이상부터는 급격히 증가하였다.  $1200^\circ\text{C}$ 까지 계속 방출되던 산소는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 유지하는 동안 더 이상의 산소는 방출되지 않는 것을 보여주고 있고 평형값에 도달하는 것이 관찰

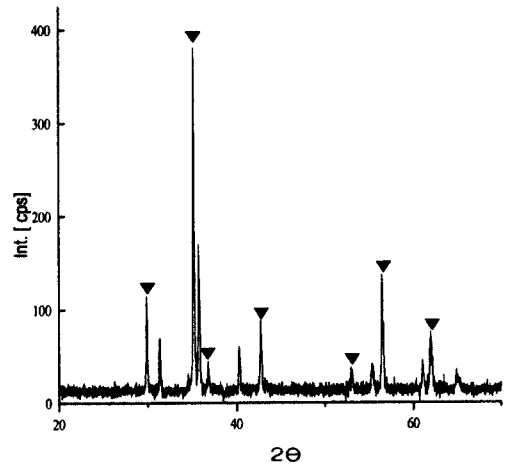


Fig. 5. XRD patterns of  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  which was thermally reduced in Ar atmosphere : ◆  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel structure.

되었다.

$1200^\circ\text{C}$  에서 30분간 유지한  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 Fig. 5와 같다. 열적환원 후의  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 반응전의 결정구조와 같은 유사한 스피넬 구조의 상이 관찰되었으며 추가로 여러 개의 미지의 상이 관찰되었다. 각각의 상의 분석을 위해 각 단일성분의 금속산화물을 비롯해서 이성분계의 페라이트를 비교하였으나 일치하는 상을 얻을 수 없었다. 따라서 Fig.1과 달리 새로 관찰되는 상은 산소가 제거되면서 새로 나타나는 oxygen deficient ferrite상으로 해석된다.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  및  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 는 입방정 및 정방정형태의 스피넬구조를 모두 가질 수 있으며 Fig. 2의  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 거의 입방정( $c/a=1.0025$ )인 정방정의  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 와 입방정의  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  간에 결합된 삼성분계 스피넬로 해석된다.  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 입방정의 구조로 해석된다. 특히, 환원이 진행되는 과정에서  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  페라이트는 Jahn-Teller distortion이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>17-18)</sup>. 이로 인해 입방정에서 정방정형태의 스피넬구조가 부분적으로 나타난 것으로 해석된다. 특히,  $56.5^\circ$ 의 피크세기의 증가는  $(\text{Cu}_{0.5}$

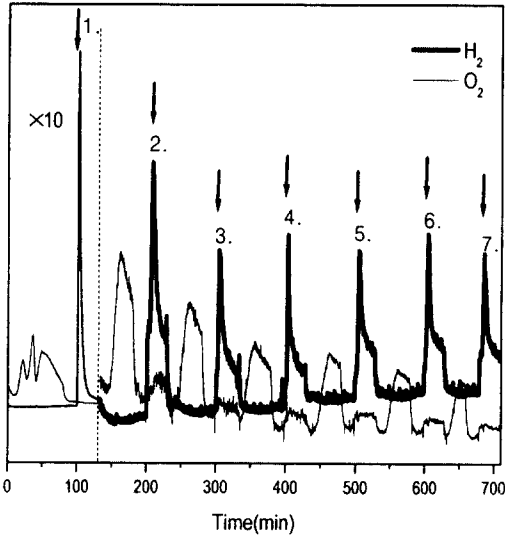


Fig. 6. H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> production by thermo-chemical cycles of H<sub>2</sub>O splitting at 800 °C and O<sub>2</sub> evolution at 1200 °C with of (Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

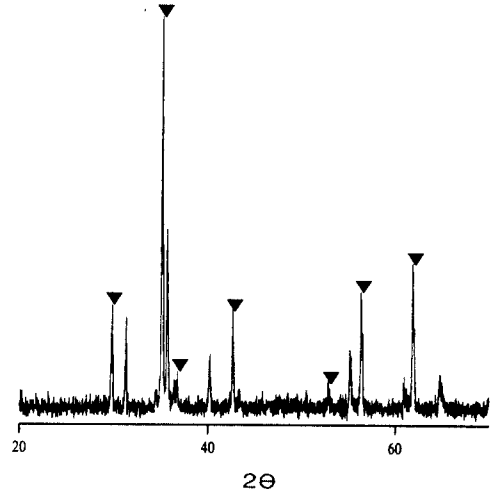


Fig. 7. XRD patterns of (Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after H<sub>2</sub>O oxidation at 800 °C after the reduction at 1200°C: ◆(Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure.

Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 자체가 일부 뒤틀려 나타난 현상으로 해석된다.

### 3.2. 환원된 (Cu<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 H<sub>2</sub>O 분해 반응

Ar 분위기로 1200 °C 에서 30분 동안 유지하여 환원시킨 (Cu<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용하여 H<sub>2</sub>O 분해 반응한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

H<sub>2</sub>O 분해반응은 800 °C 에서 30분간 진행하여 졌으며, 화살표로 표기된 시점에서 H<sub>2</sub>O를 반응기에 주입하기 시작하였다. Fig.6에서 볼 수 있듯이 H<sub>2</sub>O가 주입된 후 H<sub>2</sub>의 농도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 반응은 식(2)와 같이 환원된 페라이트가 물을 분해 시키면서 산소를 받아 산화되고, H<sub>2</sub>가 방출되면서 생긴 농도 변화이다. H<sub>2</sub>의 양은 시간이 지남에 따라 조금씩 감소하였으나 환원과 산화를 반복 할수록 H<sub>2</sub>양은 큰 변화가 없었다. 각각의 산화 반응에서 방출된 수소의 양은 1번부터 차례대로 3.2, 0.45, 0.33, 0.32, 0.31, 0.32, 0.3 mL가 생산되어 처음의 환원과정 이후

구조적으로 산화-환원이 안정되게 진행되는 것을 보여주고 있다. 800 °C 에서 산화된 후의 결정구조의 변화를 Fig. 7에 나타내었고 Fig.5와 유사한 스피넬 구조가 관찰되었다. 특히, 56.5°의 피크 세기가 감소하여 (Cu<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 구조를 분명히 보여주고 있고 (Cu<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 이외의 피크들의 세기는 다소 증감하는 것을 보여주고 있다. 현재의 Fig.2, Fig.5 및 Fig.7의 XRD 분석으로 열적 산화-환원과정에서의 구조변화를 확실히 규명하기가 다소 어려움이 있었다. 그러나 Fig. 5 및 Fig. 7의 산화-환원과정에서 나타난 XRD pattern은 구조자체가 크게 변화되기 보다는 일부 격자 산소의 손실로 입방형 형태의 구조가 산소의 손실로 뒤틀림이 일어나 부분적으로 정방형 형태로 변한 것으로 해석된다. 그리고 2차 산화-환원과정에서 이러한 뒤틀림 현상이 주기적으로 반복되어 산소-수소생산의 열화학적 사이클이 구성되는 것으로 해석된다.

## 4. 결 론

고상법으로 제조한  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용하여 열화학사이클  $\text{H}_2$  제조를 위한 페라이트의 열적 거동을 연구하였다. 그 결과  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 산소 방출은  $300\text{ }^\circ\text{C}$  부터 시작하여 비교적 낮은 온도에서 산소가 방출되기 시작하였으며,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  까지 1.3 wt%의 많은 양의 산소를 방출하였다. 환원된  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 이용한  $\text{H}_2\text{O}$  분해 반응에서  $\text{H}_2\text{O}$ 는 산소 부족형  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 가 산화되어 물이 분해 되면서  $\text{H}_2$ 를 발생하였고 그 이후 열화학사이클 동안 안정적으로 산소 및 수소를 생산하였다. 열적환원 및 물산화 반응 후의  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는  $800\text{ }^\circ\text{C}$  이후 산소의 방출에 의해 산소부족형의 스피넬 상으로 유지되면서  $800\text{ }^\circ\text{C}$  에서의 물분해 및  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  에서의 열적 환원의 열화학사이클에 의해 산소부족형 스피넬상간의 열적환원-물산화 반응에 의해 산소 및 수소가 발생하였다.

## 후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 고효율 수소에너지 제조/저장/이용 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 박창규, "우리나라의 수소경제 수요와 전망, 우리나라의 수소경제 수요와 전망 워크숍", 한국교육문화회관, 서울, 2003.
- 2) S. Dunn, "Hydrogen futures, "toward a sustainable energy system", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, 2002, p15.
- 3) T. N. Verziroglu, "Dawn of the Hydrogen Age", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 12, No. 12, 1998, p. 1077.
- 4) J. E. Funk and W. Eisermann, "An Exergetic/Energetic/Economic Analysis of Three Hydrogen Production Processes", Altern. Energy Sources, Vol. 2, No. 8, 1981, p. 3285.
- 5) A. Steinfeld and R. Palumbo, "Solar Thermo-chemical Process Technology", 1st Ed., Encyclopedia of Physical Science & Technology, R. A. Meyers, Academic Press, England, 2001, p. 1.
- 6) S. Shimizu, H. Nakajima, K. Onuki, K. Ikenoya, C. Berndhauser and Y. Miyamoto, "Iodine-Sulfur Process for Thermochemical Hydrogen Production", Emerging Nucl. Energy System Int. Conf. 7th, Japan, 1994, p. 532,
- 7) M. Sakurai, N. Miyake, A. Tsutsumi and K. Yoshida, "Analysis of A reaction mechanism in the UT-3 Thermochemical Hydrogen Production Cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21, No. 10, 1996, p. 871.
- 8) A. Tofighi and F. Sibieude, "Dissociation of magnetite in a Solar Furnace for Hydrogen Production", Tentative Production Evaluation of a 1000 kW Concentrator from Small Scale (2kW) Experimental Results, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, No. 4, 1984, p. 293.
- 9) Y. Tamaura and M. Tabata, " $\text{CO}_2$  dissociation with Cation Excess Ferrites", Nature, Vol. 346, 1990, p. 255.
- 10) 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, p. 325.
- 11) K. Ehrensberger, A. Frei, P. Kuhn, H.R. Oswald, P.Hug, "Comparative experimental investigation of the water-splitting reaction with iron oxide and iron manganese oxides", Solid State ionics, Vol. 78, 1995, p. 151.
- 12) Y. Tamaura, M. Kojima, T. Sano, Y. Ueda, N. Hasegawa and M. Tsuji, "Thermodynamic Evaluation of Water Splitting by a

- Cation-Excess Ferrite", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 12, 1998, p. 1185.
- 13) H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung, and S. H. Han, "Mechanism of M Ferrites (M=Cu and Ni) in CO<sub>2</sub> Decomposition Reaction", *Mater. Chem.*, Vol. 13, No. 4, 2001, p. 1283.
- 14) 신현창, 정광덕, 한성환, 최승철, "페라이트를 이용한 H<sub>2</sub>O 분해를 통한 수소제조", *한국세라믹학회지*, Vol. 37, No. 1, 2000, p. 90.
- 15) H. C. Shin, K W. Jung, S. H. Han, J. W. Kim, and S. C. Choi, "Decomposition of H<sub>2</sub>O with M-Ferrite (M=Cu and Ni) for H<sub>2</sub> generation", *J. of Ceram. Proc. Res.*, Vol. 4, No. 1, 2003, p. 30.
- 16) B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", 2nd Ed, 반도출판사, 서울, 1990.
- 17) P. B. Pandya, H. H. Joshi and R. G. Kulkarni, "Magnetic and structural properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 10, 1991, p. 474.
- 18) G. F. Goya and H. R. Rechenberg, "Superparamagnetic transition and local disorder in CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles", *Nano-Structure Mater*, Vol. 10, 1998, p. 1001.