

Fe²⁺ 및 Fe³⁺ 水酸化物을 이용한 마그네타이트 합성

吳在賢·洪榮浩*·朴正勳·金 晚

延世大學校 金屬工學科

*(株)럭키금속 기술연구소

(1994년 7월 4일 접수)

Formation of Magnetite Using Fe²⁺ and Fe³⁺ Hydroxide

Jachyun Oh, Youngho Hong*, Junghoon Park and Mahn Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonesi Univ.

*Lucky Metals Corp. Research Center

(Received July 4, 1994)

요 약

본 연구에서는 철 2가 및 3가 水酸化物간의 반응에 의한 마그네타이트의 합성을 구명한 것이다. 이때 불활성 분위기하에서 반응온도와 水酸化物의 합성 pH, 농도 등이 산물의 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 철 2가 및 3가 이온에 대한 NaOH 적정을 통하여 水酸化物反應의 기본적인 특성을 검토하였다. 합성된 산물들은 TEM, VSM 및 XRD 등을 이용하여 물성을 조사하였다. 이들 결과로부터 水溶液중에서의 마그네타이트 합성기구는 固相-固相反應임을 명백히 하였다.

ABSTRACT

In this study, the formation of magnetite using Fe(II) and Fe(III) hydroxides was investigated; The effects of hydroxide synthesizing pH and temperature, reaction temperature, and total water volume of hydroxide suspensions on the magnetite formation were studied. And the basic reaction behaviors of magnetite formation was discussed in the view of hydroxide formation reaction of Fe(II) and Fe(III) by titration. The characteristics of products were examined by TEM, VSM, XRD. From these experimental data, solid-solid reaction between Fe(II) and Fe(III) hydroxides is proposed as a new ferrite formation mechanism.

1. 서 론

습식법에 의한 페라이트 합성에 관한 연구는 Feitknecht¹⁾가 Fe(OH)₂ 용액의 공기산화에 의해 처음으로 스피넬 구조를 갖는 Fe₃O₄를 생성하여 이에 관하여 보고한 이래 京都대학의 Kiyama²⁾는 Fe₃O₄의 반응온도와 알칼리 농도에 따른 생성조건을 구명하였다. 그 후 東北대학의 三澤 등은³⁻⁵⁾ Fe(OH)₂로부터 Fe₃O₄ 합성시에 중간단계 생성물인 Green Rust와 Green Complex 등의 개념을 도입하여 반응기구를 고찰하였으며, 현탁액의 산화속도에 따른 반응생성물에 관한 연구를 보고하였다. 한편 東京공대의 玉浦 裕 등은^{6,7)} γ-FeOOH가 페라이트 합성 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, γ-FeOOH를 종결

정으로 하여 마그네타이트 및 重金屬페라이트 등의 합성을 보고한 바 있다. 그 후 각종 重金屬이온에 대한 페라이트 반응기구에 대한 연구는 이 방법이 重金屬 페수처리에 적용됨에 따라 비약적 발전을 가져오게 되었다. 이 방법은 일본전기환경Engineering(주)에서 개발한 처리방법으로서, 일반적으로 NEC페라이트법⁸⁾으로 널리 알려져 있다.

그러나 현재까지도 이들 페라이트 합성반응기구는 연구자에 따라 견해를 달리하고 있다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 페라이트로 알려진 마그네타이트의 합성에 관하여 반응기구를 고찰하였다. 이때 불활성 분위기하에서 반응온도와 水酸化物의 합성 pH, 고체의 함량이 산물의 특성에 미치는 영향 등을 조사하였으며, 철 2가

및 3가 이온에 대한 NaOH 적정을 통하여 수산화물반응의 기본적인 특성을 조사하였다. 아울러 이들 결과와 각 수산화물의 물리·화학적 특성을 고려하여 및 등이⁹⁾ 보고한 固相-固相 反應機構를 명백히 하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

본 실험에서는 2l 용량의 9공 플라스크를 사용하였으며, 용액의 온도는 controller가 연결된 heating mantle를 사용하여 조절하였다. 전위와 pH의 측정은 Pt-calomel electrode가 연결된 Potentio meter와 glass electrode가 연결된 pH meter를 사용하여 측정하였으며, 용액의 교반은 속도조절이 가능한 모터에 연결된 교반봉을 사용하였다. 그리고 여과장치를 사용하여 전체 수분함량을 조절하였으며, 固相反應 실험의 경우 불활성분위기를 유지하기 위해 glove box내에서 실험을 행하였다. 이때 내부의 압력은 1기압을 유지하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에서는 시약급의 FeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·nH₂O와 중화제로서 NaOH를 사용하였다. 본 실험에서는 시약급의 FeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·nH₂O와 중화제로서 NaOH를 사용하였다. Fig. 1은 실험의 개략도이다. 먼저 증류수 1l를 반응용기에 장입한 후, 반응온도까지 승온시키면서 증류수 속에 존재하는 산소와 CO₂ 가스를 제거하기 위하여 질소를 주입하여 전체적으로 불활성 분위기를 유지하였다. 이때 질소는 피로갈롤 용액(pyrogallol solution)과 진한 황산 및 실리카겔을 통과시켜 O₂와 H₂O를 제거하였다. 그 후 실험은 크게 두 가지로 나누어 행하였다. 첫째, 水溶液 중에서의 합성시 전체 수분함량이 500 cc 이상일 경우 질소 purging된 증류수를 두 부분으로 나누어 Fe(II)수산화물과 Fe(III)수산화물을 각각 합성한 다음 이를 혼합하여 마그네타이트를 합성하였다. 둘째는 수산화물간의 固相反應 여부를 조사한 실험으로 불활성 분위기의 glove box내에서 Fe(OH)₂를 합성한 후 여과장치를 이용하여 수분의 함량을 약 3cc 이하가 되도록 조절하고 여기에 건조된 Fe(OH)₃분말을 첨가하여 마그네타이트 합성 여부를 관찰하였다. 합성된 산물들은 70℃에서 이틀간 건조시켰다.

건조된 산물의 마그네타이트 합성여부는 X-선 회절기(Rigaku, Model 290612 A14)를 이용하여 확인하였고, 투과전자현미경(Hitachi, H600)으로 입자의 크기 및 형상을 조사하였으며, 마그네타이트 분말의 자기적 성질은

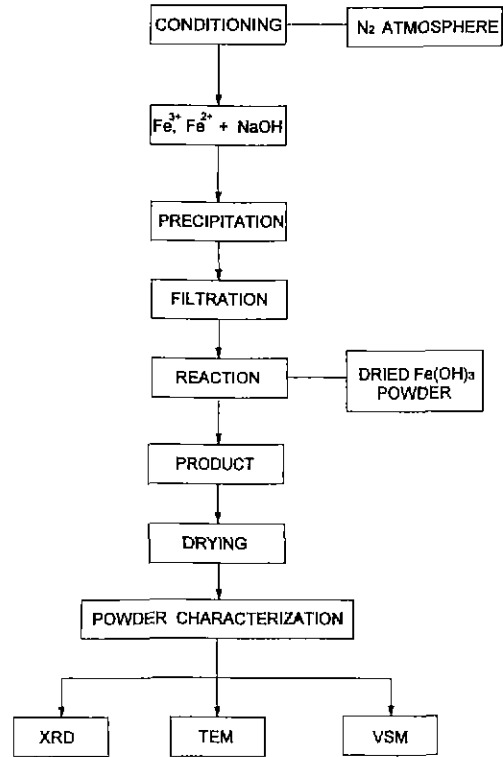


Fig. 1. Experimental procedure.

VSM(U.S.A LDJ electronic Inc. Model LDJ 9500)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaOH에 의한 Fe²⁺, Fe³⁺의 적정실험

Fig. 2는 상온에서 Fe-H₂O계의 전위-pH도이다¹⁰⁾. Fig. 2 (a)에서 알 수 있듯이 Fe(OH)₂의 안정영역은 pH 8.0에서 전위 -600~-400 mV를 나타내며, (b)의 Fe₂O₃도 같은 안정영역을 보여주고 있다. 이는 Fe(OH)₂가 산화하여 마그네타이트로 변화가 일어나더라도 ORP(Oxidation reduction potential)와 pH의 변화는 안정영역내에서만 일어난다는 것을 말하고 있다. 한편 (c)로부터 Fe(OH)₂와 마그네타이트 안정영역에서 2가철 이온종은 FeOH⁺ 형태로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3은 황산제 1철 0.012 M에 1.0 N NaOH용액을 사용하여 적정실험을 행하였을 때 반응용액의 pH 및 ORP변화를 나타낸 것이다. 그림으로부터 황산제 1철 용액의 초기 pH 및 ORP값은 4.5과 -100 mV로서 Fig. 2의 Fe²⁺ 안정영역과 일치하고 있다. NaOH첨가에 따라

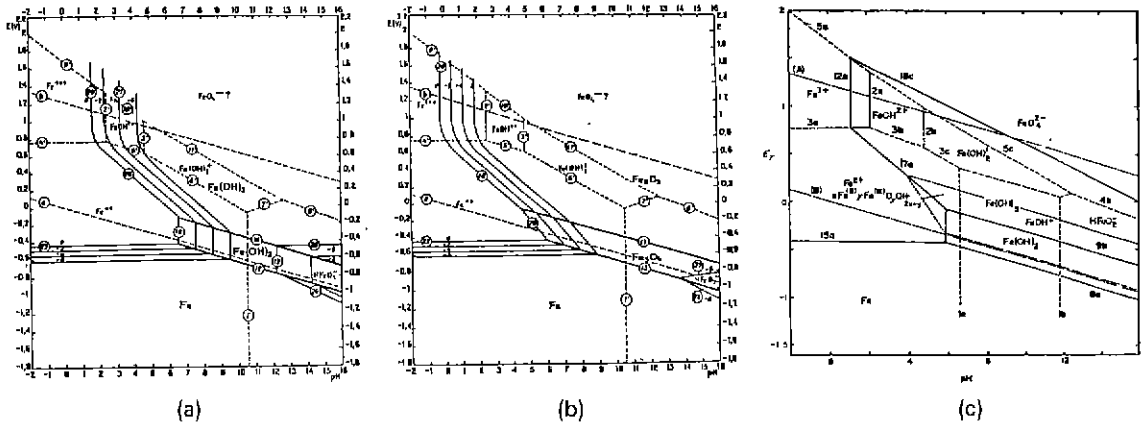


Fig. 2. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water at 25°C. (a) considering as solid substance only Fe, Fe(OH)₂, and Fe(OH)₃, (b) considering as solid substance only Fe, Fe₃O₄ and Fe₂O₃, (c) ---, dissolved iron species; —, involving solid iron species.

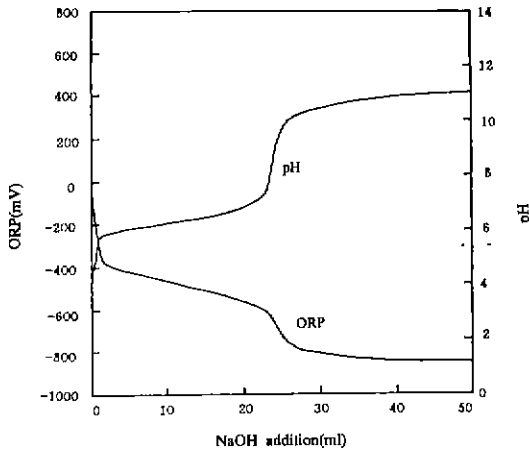


Fig. 3. Titration curve of Fe²⁺ solution by 1.0 N NaOH (FeSO₄ conc.=0.012 M, Temp.=70°C, N₂ atmosphere).

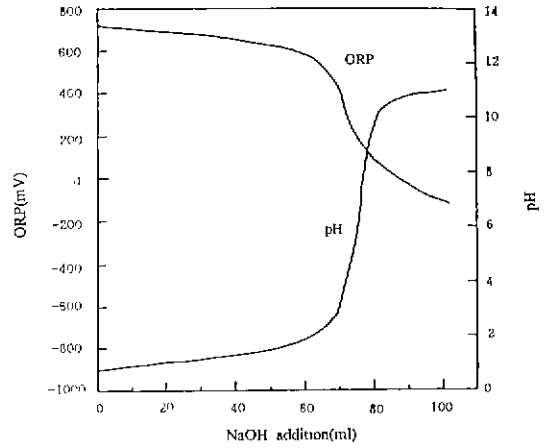


Fig. 4. Titration curve of Fe³⁺ solution by 1.0 N NaOH (Fe₂(SO₄)₃ conc.=0.012 M, Temp.=70°C, N₂ atmosphere).

pH는 서서히 증가하며, ORP값은 감소하고 있다. 이때 용액중에 존재하는 화학종들은 Fe²⁺, FeOH⁺ 및 Fe(OH)₂ 등으로 예상할 수 있다. NaOH가 24 ml 정도 첨가된 경우 용액의 pH 및 ORP값은 8.9 및 -670 mV로서 이때가 적정반응의 당량점으로 이후의 Fe는 대부분 Fe(OH)₂로 존재한다. 당량점까지 첨가된 NaOH 24 ml는 24 mmole로서 용액내의 황산제 1철 농도 12 mmole의 2배이며 이는 Fe²⁺로부터 Fe(OH)₂로의 반응이 당량적으로 일어난다는 것을 나타낸다. 이후 NaOH 26 ml를 더 첨가하면 용액의 최종 pH 및 ORP값은 11.0 및 -800 mV로서 이는 Fig. 2의 Fe(OH)₂ 안정영역과 잘 일치한다.

Fig. 4는 황산제 2철 용액 0.012 M에 대하여 1.0 N NaOH 용액을 사용하여 적정을 행하였을 때 반응용액의 pH 및 ORP변화를 나타낸 것이다. 황산제 2철 용액의 초기 pH 및 ORP값은 0.8과 700 mV로서 Fig. 2의 Fe³⁺ 안정영역에 위치하고 있다. NaOH 첨가에 따라 pH는 서서히 증가하며, ORP값은 감소한다. 이때 용액중에 존재하는 화학종으로는 Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺ 및 Fe(OH)₃ 등을 예상할 수 있다. 이후 NaOH 74 ml를 경계로 하여 pH 및 ORP의 급격한 변화를 볼 수 있으며, 이 점이 Fe³⁺의 당량점으로 이때의 pH와 ORP값은 4.73과 240 mV이다. 당량점까지 첨가된 NaOH양은 74

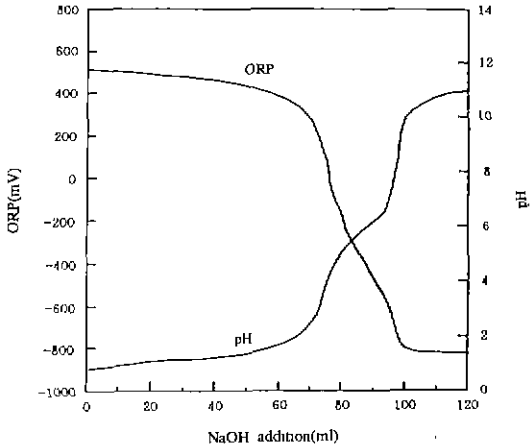


Fig. 5. Titration curve of (Fe³⁺ + Fe²⁺) mixed solution by 1.0 N NaOH (FeSO₄ conc.=0.012 M, Fe₂(SO₄)₃ conc.=0.012 M, Temp.=70°C, N₂ atmosphere).

mmole이며, 용액내의 황산제 2철은 12 mmole로서 Fe(OH)₃로는 72 mmole이다. 실제 황산제 2철 용액 중의 Fe³⁺는 OH⁻와 반응할 경우 Fe₂(SO₄)(OH)₄와 같은 염기성철염을 형성하게 되며, 이에 따라 당량점이 불확실한 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 결과를 볼 때에 적정반응에 의하여 대부분이 Fe(OH)₃를 형성한 것으로 사료된다. 이후 NaOH를 28 ml 첨가한 경우 pH 및 ORP값은 11.0 및 -100 mV를 나타내며 이는 Fig. 2의 Fe(OH)₃ 안정영역에 해당한다.

이상의 실험으로부터 철 2가 3가 이온종들은 OH⁻와 대체로 당량반응을 하는 것을 알 수 있다. 한편 이들 철 이온종들의 존재에 의하여 pH는 저하하며, ORP는 증가됨을 확인하였다.

Fig. 5는 Fe²⁺와 Fe³⁺ 공존용액에 NaOH를 표준용액으로 하여 적정시 반응용액의 pH 및 ORP변화를 나타낸 것이다. 이때 각 표준용액의 농도는 NaOH 1.0 N, 황산제 1철 및 2철 용액의 농도는 각각 0.012 M로 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 및 ORP 거동은 Fig. 3, Fig. 4와 대부분 유사하며, NaOH첨가량 74 ml와 98 ml 부근에서 변곡점이 나타나고 있다. 이는 Fig. 3, Fig. 4를 합한 것과 같은 경향으로서 1차변곡점은 Fe(OH)₃의 형성완료를 2차변곡점은 Fe(OH)₂의 형성완료를 나타낸 것이다. 이와 같이 Fe²⁺와 Fe³⁺ 각각의 용액 및 공존용액에 NaOH로 적정을 행하였을 때 같은 결과가 나타난 것은 수용액 중에서 각 이온의 수산화물 형성시 이온 서로간에 영향을 미치지 않음에 기인한 것이다. 이때의 생성산물은 마그네타이트였으며, 이로부터 마그네타이트는 각 수산화물

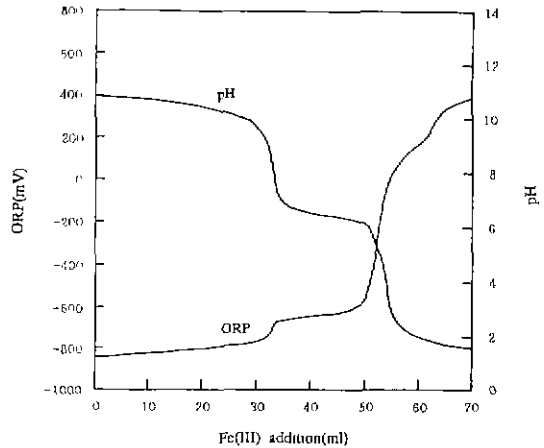


Fig. 6. Titration curve of Fe(OH)₂ solution by 0.12 M Fe₂(SO₄)₃ in the excess NaOH (Fe(OH)₂ conc.=0.012 M, excess NaOH conc.=26mmole, Temp.=70°C, N₂ atmosphere).

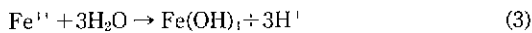
사이의 반응에 의하여 합성됨을 추론할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 3의 반응조건에서 형성된 Fe(OH)₂와 과잉의 NaOH 용액에 황산제 2철 용액을 사용하여 적정 실험을 행하였을 때 반응용액의 pH 및 ORP 변화를 나타낸 것이다. 이때 초기 Fe(OH)₂는 0.012 M이며, 과잉으로 첨가된 OH⁻의 양은 26 mmole 및 황산제 2철 표준용액의 농도는 0.12 M이었다. 그림으로부터 반응은 3단계로 진행됨을 알 수 있다. 1단계의 경우 pH는 Fe³⁺의 첨가에 따라 서서히 감소하며 ORP는 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 과잉으로 첨가된 OH⁻와 첨가되는 Fe³⁺의 반응에 의하여 Fe(OH)₃를 형성하며, 생성된 Fe(OH)₃와 안정한 Fe(OH)₂의 반응에 의하여 마그네타이트를 형성하는 단계라 할 수 있다. 적정실험중 Fe³⁺이온의 적하시에 마그네타이트가 순간적으로 생성됨을 확인할 수 있었으며, 이로부터 새로운 반응기구에 대한 제안이 가능하다. 1단계에서 안정한 화학종들은 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 및 Fe₂O₃라 할 수 있다. 한편 1단계 반응의 완료는 과잉으로 첨가된 OH⁻가 첨가되는 Fe³⁺에 의하여 완전히 소모됨에 따라 pH의 저하 및 ORP의 증가 등의 변화가 나타남에 의하여 알 수 있다. 이때 첨가된 황산제 2철의 양의 약 30 ml로서 Fe³⁺로는 7.2 mmole이며, Fe(OH)₃로 환산하면 21.6 mmole이다. 한편 과잉으로 첨가된 OH⁻의 양은 26 mmole로서 Fig. 4에 비하여 OH⁻의 소모가 많아졌는데 이는 용액중의 Fe(OH)₂가 반응중 미량 산화됨에 의하여 OH⁻의 소모가 일어난 것으로 생각된다.

2단계 반응은 과잉의 OH⁻가 소모된 후 진행되는 것으로 첨가되는 Fe³⁺는 반응할 OH⁻가 없는 관계로 새로운 OH⁻ 공급원이 필요하게 된다. 따라서 이때 OH⁻는 아래와 같은 Fe(OH)₂의 해리반응에 의하여 공급되게 된다.



Fe(OH)₂와 Fe(OH)₃의 용해도적은 25°C 에서 각각 7.94 × 10⁻¹⁶, 1.58 × 10⁻³⁹로서 Fe(OH)₂에 비하여 Fe(OH)₃가 더욱 안정한 상태이다. 따라서 위의 해리반응에 의하여 생성되는 OH⁻는 바로 Fe³⁺와 반응하여 Fe(OH)₃를 형성하게 된다. 형성된 Fe(OH)₃는 해리되지 않은 Fe(OH)₂와 반응하여 마그네타이트를 합성하게 된다. 이러한 상태는 Fe(OH)₂가 소멸되기 전까지 계속 유지된다. 이로부터 2단계 반응중의 안정한 화학종들은 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, Fe²⁺, FeOH⁺ 등임을 알 수 있으며, 이들 중 Fe(OH)₃는 형성된 직후 Fe₃O₄ 형성에 참여하므로 절대량은 미미할 것이다. 이후 Fe³⁺의 첨가가 계속됨에 따라 Fe(OH)₂는 모두 고갈되며, 이때가 마그네타이트합성반응이 종료되는 점이다. 그림으로부터 Fe³⁺가 43 m/첨가되었을 때 2단계의 반응은 종료되며, 이때의 pH와 ORP는 6.0과 -520 mV로서 Fe(OH)₂와 Fe₃O₄의 안정영역을 벗어나게 된다. 이후 Fe³⁺를 계속 첨가함에 따라 pH와 ORP는 급격히 변화하게 된다. pH가 급격히 저하하는 이유는 첨가된 Fe³⁺이온이 강산으로 작용하여 수溶液중에서 OH⁻와 반응하는 것으로 이때의 반응식은 아래와 같다.



그림으로부터 pH가 6.0으로부터 3.5까지 저하하는데 필요한 Fe³⁺의 양은 약 4 m/로서 이는 4.8 × 10⁻⁴ M에 해당되며, 이와 같은 미량에 의해서도 pH의 저하는 야기된다. 3단계의 경우 반응이 종료된 상태로서 이때 존재하는 화학종들은 Fe³⁺에 OH⁻를 공급하기 위하여 해리된 2가 이온종 Fe²⁺, FeOH⁺와 Fe(OH)₂ 그리고 Fe₃O₄로 생각할 수 있다.

3.2. 水酸化物 반응시 전체 수분함량*이 마그네타이트 생성에 미치는 영향

Fig. 7은 온도 30°C, pH 9.0에서 水酸化物간의 반응시 전체 수분함량변화에 따른 반응산물의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 마그네타이트의 회절강도는 전체적으로 큰 변화가 없음을 알 수 있으며

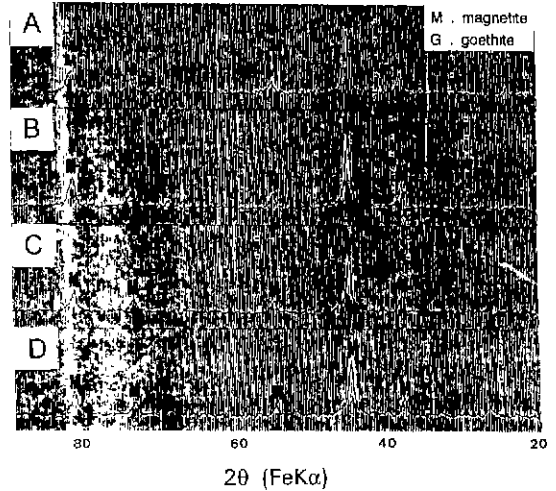


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the hydroxide reaction products with variation of total water volume (Temp.=30°C, pH=9.0). (A) 3 cc (B) 500 cc (C) 750 cc (D) 1000 cc

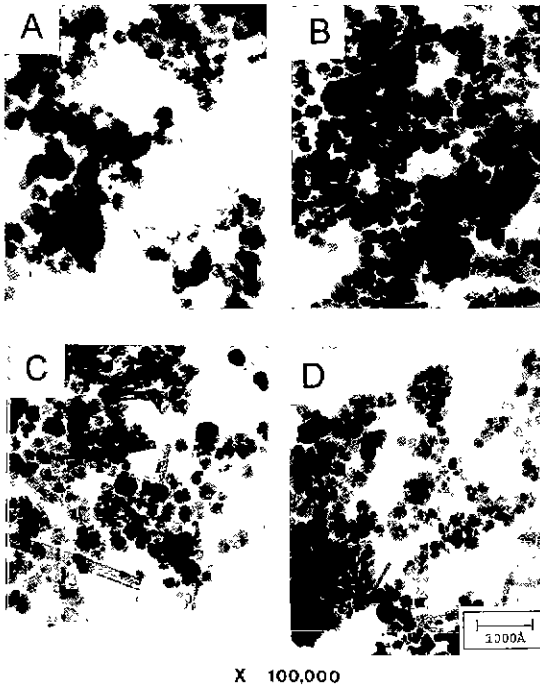
수분의 함량이 3 cc의 경우에도 마그네타이트가 잘 합성되었음을 알 수 있다. 그러나 수분함량이 3 cc일 경우 게타이트(goethite) 등의 불순물을 나타내는 회절강도가 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있으며, 이는 固相反應시의 교반이 水溶液중에서의 교반보다 원활히 되지 못하며 반응에 참여하지 못한 Fe(OH)₃의 시효에 의해 게타이트가 생성됨에 기인한 것이다²⁾.

Fig. 8은 앞의 실험산물의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 그림으로부터 수분함량에 관계없이 구형의 마그네타이트 입자를 관찰할 수 있었다. 특히 수분함량이 3 cc인 경우에도 입자의 크기가 100~300 Å인 구형의 마그네타이트가 합성되었다.

3.3. 水酸化物 반응시 水酸化物의 합성온도가 마그네타이트 생성에 미치는 영향

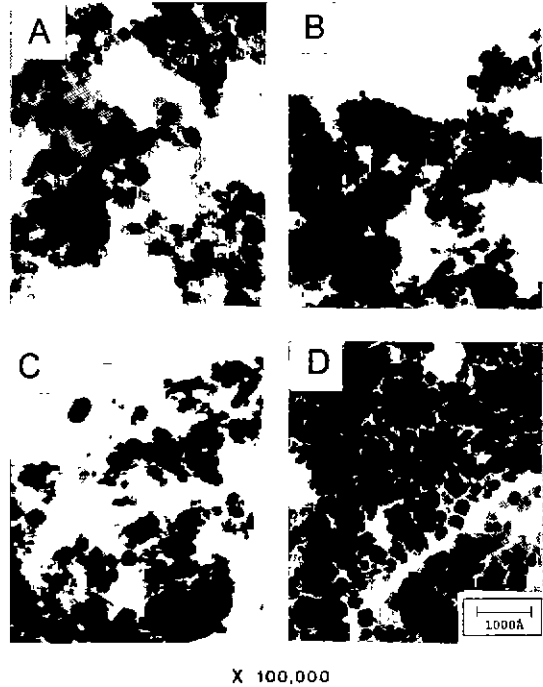
Fig. 9는 전체 수분함량이 약 3 cc, pH 9.0에서 水酸化物의 초기 합성온도별로 실험을 행한 산물의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 이때 각 온도별로 합성한 水酸化物을 30°C 로 냉각하여마그네타이트 합성실험을 하였다. 그림으로부터 모든 온도 범위에 걸쳐서

*본 연구에서는 불침성 분위기의 glove box내의 水溶液중에서 Fe(II)水酸化物을 합성한 후 수분의 제거를 위하여 여과를 행하였으며, 이때 여액의 부피를 측정하여 水酸化物 슬러리중의 수분함량을 결정하였다. 본 실험조건에서 최대한 제거 가능한 한계는 水酸化物 슬러리 27g에 대하여 3 cc였다.



X 100,000

Fig. 8. Electron micrographs of the hydroxide reaction products with variation of total water volume (Temp.=30°C, pH=9.0). (A) 3 cc (B) 500 cc (C) 750 cc (D) 1000 cc



X 100,000

Fig. 10. Electron micrographs of the hydroxide reaction products with variation of initial hydroxide synthesis temperature (Water vol.=3 cc, pH=9.0). (A) 30°C (B) 50°C (C) 70°C (D) 80°C

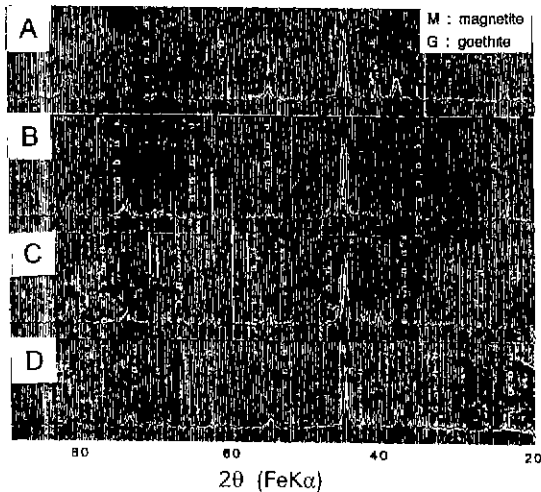


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the hydroxide reaction products with variation of initial hydroxide synthesis temperature (Water vol. =3 cc, pH=9.0). (A) 30°C (B) 50°C (C) 70°C (D) 80°C

마그네타이트가 합성됨을 알 수 있으며, 초기 수산화물의 합성온도가 증가함에 따라 게타이트나 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 등의 불순물의 회절강도가 조금씩 증가함을 관찰할 수 있다. 이것은 수산화물의 초기 합성온도가 높을수록 반응온도인 30°C로 냉각되기위한 시간이 길어지므로 glove box 내에 잔존해 있는 산소에 의해 산화가 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 10은 앞의 실험산물의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 그림으로부터 모든 초기 수산화물의 합성온도에서 구형의 마그네타이트가 합성되었음을 관찰할 수 있으며 입경의 변화는 대부분 없음을 알 수 있다. 또한 XRD 분석 결과에서도 알 수 있듯이 초기 수산화물의 합성온도가 증가함에 따라 침상의 게타이트등이 많아짐을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 앞의 반응산물의 포화자화값의 변화를 나타낸 것이다. 수산화물의 초기합성온도가 증가함에 따라 산물의 포화자화값이 47.99 emu/g에서 39.09 emu/g으로 감소된 것을 확인할 수 있으며, 이는 마그네타이트합성시

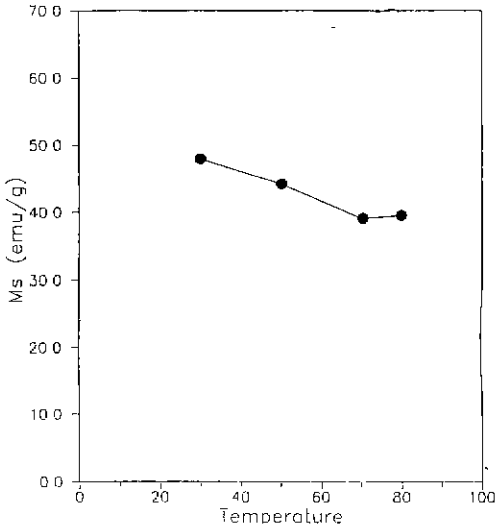


Fig. 11. Effect of initial hydroxide synthesis temperature on magnetic properties of hydroxide reaction products (Water vol.=3 cc, pH=9.0).

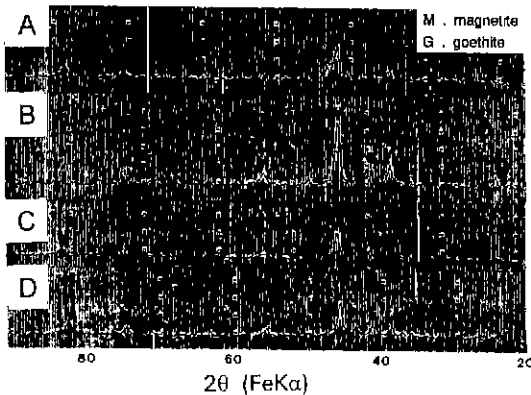


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of the hydroxide reaction products with variation of initial hydroxide synthesis pH (Temp.=30°C, Water vol.=3 cc).
(A) 8.0 (B) 9.0 (C) 10.0 (D) 11.0

불순물로 혼입된 게타이트, hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 등의 영향으로 자성치가 저하된 것으로 사료된다¹²⁾.

3.4. 水酸化物반응시 水酸化物의 합성pH가 마그네타이트 생성에 미치는 영향

Fig. 12는 온도 30°C, 전체 수분함량 3 cc일 때 水酸化物의 초기합성 pH별로 실험을 행한 산물의 X-선 회절분석 결과이다. 그림으로부터 마그네타이트의 회절강

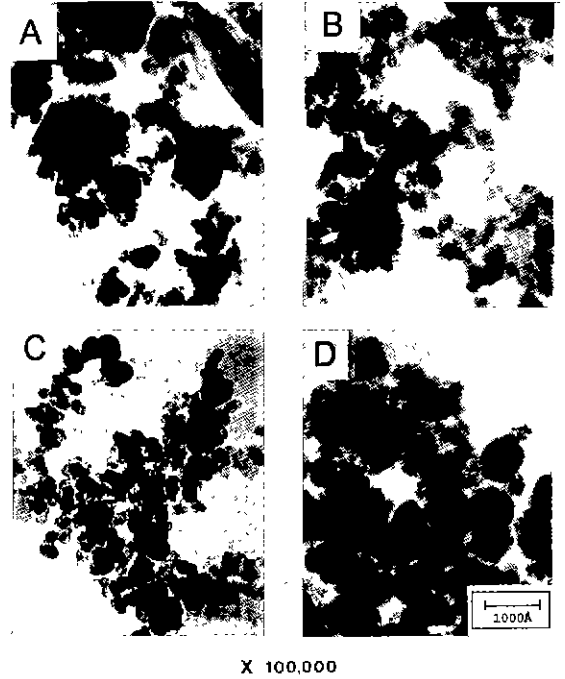


Fig. 13. Electron micrographs of the hydroxide reaction products with variation of initial hydroxide synthesis pH (Temp.=30°C, Water vol.=3 cc).
(A) 8.0 (B) 9.0 (C) 10.0 (D) 11.0

도가 pH 9.0에서 가장 큰 것을 알 수 있다. 한편 마그네타이트 이외의 게타이트 등의 불순물이 나타난 것은 전술한 바와 같이 반응시 교반이 원활히 되지 못하여 잔존해 있는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 시효에 의한 게타이트등의 생성에 기인한 것이다¹²⁾.

Fig. 13은 앞의 반응산물의 TEM 사진이다. 앞의 XRD 분석 결과로부터 예측한대로 pH 9.0 및 pH 10.0에서 입자의 형태가 가장 뚜렷함을 알 수 있다.

Fig. 14는 반응온도 30°C, 전체 수분함량 3 cc일 때 水酸化物의 초기 합성 pH에 따른 산물의 포화자화값을 나타낸 것이다. 그림으로부터 pH 9.0의 경우가 포화자화값이 47.99 emu/g으로 가장 높고 그 전후로 자화값이 감소하고 있다.

Fig. 15는 70°C, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.5$ 의 조건에서 각 水酸化物의 pH를 변화시키며 마그네타이트 합성시 반응산물의 포화자화값을 나타낸 것이다. pH 9.0에서 67.42 emu/g의 최대치를 나타내고 있으며, 이를 경계로 하여 자성치는 감소하고 있다. 즉 pH 9.0에서 마그네타이트의 합성이

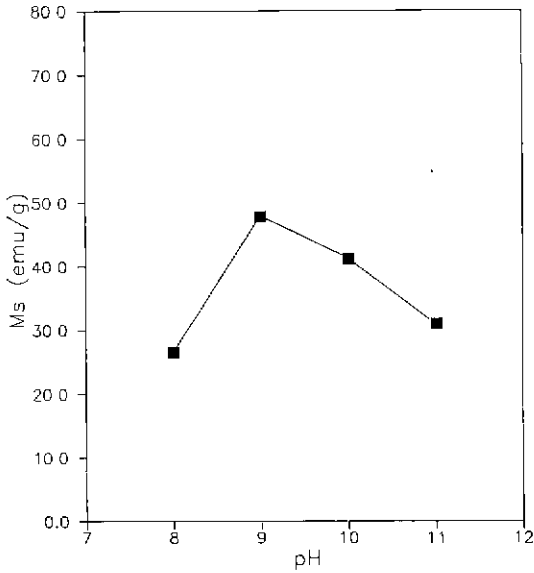


Fig. 14. Effect of initial hydroxide synthesis pH on magnetic properties (Temp.=30°C, Water vol.=3 cc).

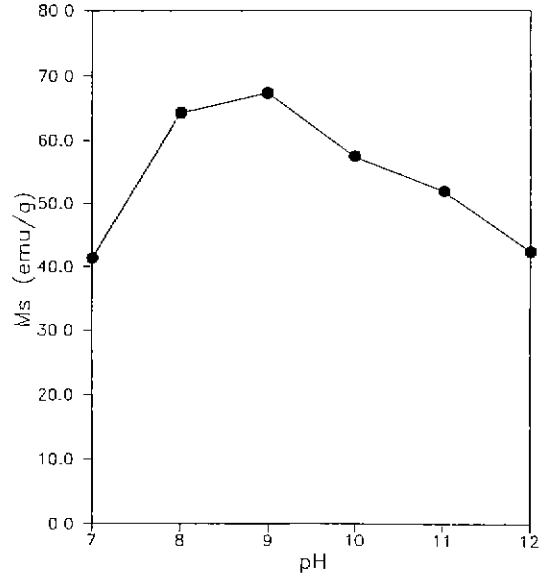


Fig. 15. Effect of pH on the saturation magnetization of magnetite from hydroxide reaction (Fe(OH)₂=0.012 M, Fe(OH)₃=0.024 M, Temp.=70°C, N₂ atmosphere).

가장 용이함을 나타내고 있으며, 이는 X-선 회절 등을 통하여 확인하였다. Masao Kiyama 등은¹²⁾ R(2OH / SO₄²⁻)=1.0에서는 안정한 철 3가 水酸化물이 형성되지만, R=0.8, 1.2~1.5, 3.0에서는 철 3가 水酸化물이 불안정하여 goethite, hematite 등으로 시효된다고 보고한 바 있다. 따라서 水酸化물반응에 의한 마그네타이트 합성시 Fe(OH)₃의 안정성이 마그네타이트의 물성에 영향을 미칠 것이다. 즉 pH 9.0에서는 안정한 Fe(OH)₃가 합성되지만, 저pH 및 고알칼리 영역에서는 일부 goethite 등이 생성되어 마그네타이트의 자성치가 감소하는 것으로 생각된다. 한편 이때 합성마그네타이트의 포화자화값은 이론치인 92 emu/g보다 훨씬 작은 것으로서, Sato 등은¹³⁾ “페라이트 분말이 초상자성을 나타내는 초미립 size하에서는 입자의 크기가 감소함에 따라 포화자화값이 급격히 감소하며, 이는 입자 주위의 자기적 비활성계면의 생성에 기인하는 것”으로 해석한 바 있다.

4. 결 론

불활성 분위기하에서 水酸化물간의 반응에 의한 마그네타이트 합성시 水酸化물의 합성 pH, 반응온도 및 반응시 전체수분의 함량 등을 변화시켜서 얻은 산물의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 철 2가 및 3가이온에 대한 적정실험 결과, 이들은 NaOH와 당량적으로 반응하며, 반응과정은 먼저 Fe(OH)₃ 형성완료후 Fe(OH)₂를 형성하며 Fe(OH)₂는 즉시 Fe(OH)₃와 반응하여 마그네타이트로 변태한다.

2 마그네타이트합성시 水酸化물합성온도 30°C, pH 9.0에서 전체 수분함량 3 cc, 500 cc, 750 cc, 1000 cc에 대하여 모두 마그네타이트가 합성되었으며, 水酸化물의 합성온도에 따른 실험에 있어서도 모든 온도에서 마그네타이트가 합성되었다.

3. 水酸化물의 합성온도 30°C, 전체 수분함량 3 cc에서 水酸化물의 합성 pH를 변화시킨 결과 산물의 포화자화값은 pH 9.0에서 가장 우수하였으며, 이러한 결과는 水溶液중에서의 마그네타이트의 합성결과와 일치하였다. 이때의 포화자화값은 각각 47.99 emu/g, 67.42 emu/g이었다.

4. 이상의 실험 결과, 마그네타이트의 합성반응은 鐵 水酸化물간의 固相-固相反應임이 명백하다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 학술연구조정비지원(신소재 분야)에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Von W. Feitknecht, "Über die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wäßrigen Lösungen," *Zeitschrift für Elektrochemie*, **63**(1), 34 (1959).
2. M. Kiyama, "Conditions for the Formation of Fe_3O_4 by the Air Oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Suspensions," *Bull Chem.Soc. Jpn.*, **47**(7), 1646 (1974).
3. 三澤俊平, 山本尚夫, 末高 治, 下平三郎, "ヒドロキソ第一鐵錯體の酸化におよぼす酸化速度および Cu^{2+} , PO_4^{3-} イオンの影響," *日本金屬學會誌*, **33**, 1424 (1969).
4. 三澤俊平, 久野忠一, 末高 治, 下平三郎, "ヒドロキソ第一鐵錯體の空氣酸化," *日本金屬學會誌*, **33**, 1149 (1969).
5. T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, "Formation of $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_1$ Intermediate Green Complex on Oxidation of Ferrous Ion in Neutral and Slightly Alkaline Sulphate Solutions," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 4167 (1973).
6. Y. Tamaura, K. Ito and T. Katsura, "Transformation of $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ to Fe_3O_4 by Adsorption of Iron (II) Ion on $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 189 (1983).
7. 玉浦 裕, 小堀 由紀子, 桂 敬, "水溶液中におけるマグネタイト生成と表面反応," *日本化學學會誌*, **10**, 1433 (1983).
8. 逗 俊郎, 菅野 出, Taneaki Okuda, 佐野正勝, "フェライト製造技術を反應した重金屬除去方法," *日本電氣技報特集シリーズ*, **2**, 113 (1975).
9. Jae-hyun Oh, "New Ferrite Process and Its Chemistry for Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water," *Proceedings of ICF6*, 211-217 (1992).
10. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," 2nd Ed., 307-321, National Association of Corrosion Engineers. Huston, 1974.
11. 笛木 和雄, "電氣化學便覧," Chap. 2, 丸善株式會社, 東京 (1985).
12. Masao Kiyama and Toshio Takada, "Transformation Products of Iron(III) Hydroxide by Hydrolysis at Elevated temperatures between 50 and 90°C," *Bull. Inst. Chm. Res. Kyoto Univ.*, **58**(2), 539 (1980).
13. Sato, Iijima, Sekiand Inagaki, "Magnetic Properties of Ultrafine Ferrite Particles," *J. of Mag & Mag. Mat.*, **65**, 255-256 (1987).