

## 황산제일철과 황산제이철을 이용한 산화철 합성

엄태형 · Huynh Thanh Tuan · 김삼중 · 서동수<sup>†</sup>

충남대학교 재료공학과

## Synthesis of Iron Oxide Using Ferrous and Ferric Sulfate

Tae-Hyoung Eom, Huynh Thanh Tuan, Sam-Joong Kim and Dong-Soo Suhr<sup>†</sup>

Department of Material Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

(2010년 5월 18일 접수 : 2010년 6월 6일 최종수정 : 2010년 6월 7일 채택)

**Abstract** The chemical formula of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite being composed of divalent ferrous ion and trivalent ferric ion. In this study, the influence of the coexistence of ferrous and ferric ion on the formation of iron oxide was investigated. The effect of the co-precipitation parameters (equivalent ratio and reaction temperature) on the formation of iron oxide was investigated using ferric sulfate, ferrous sulfate and ammonia. The equivalent ratio was varied from 0.1 to 3.0 and the reaction temperature was varied from 25 to 75. The concentration of the three starting solutions was 0.01 mole. Jarosite was formed when equivalent ratios were 0.1-0.25 and jarosite, goethite, magnetite were formed when equivalent ratios were 0.25-0.6. Single-phase magnetite was formed when the equivalent ratio was above 0.65. The crystallite size and median particle size of the magnetite decreased when the equivalent ratio was increased from 0.65 to 3.0. However, the crystallite size and median particle size of the magnetite increased when the reaction temperature was increased from 25°C to 75°C. When ferric and ferrous sulfates were used together, the synthetic conditions to get single phase magnetite became simpler than when ferrous sulfate was used alone because of the co-existence of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in the solution.

**Key words** ferrous sulfate, ferric sulfate, ammonia, co-precipitate, magnetite.

### 1. 서 론

중화반응에 의하여 산화철을 합성할 때, 주로 사용되는 철 염은 질산 철( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ), 황산 철( $\text{FeSO}_4$ ) 또는 염산 철( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ )이며, 침전제로는 강알칼리성의 NaOH, KOH, 약 알칼리성의 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 중탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 등이 주로 사용된다. 중화반응에 사용되는 출발물질의 조합조건에 따라 다양한 종류의 산화철이 생성된다.<sup>1-6)</sup> 또한, 반응온도, 당량비, 산화조건에 따라  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  등의 수산화물과 magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )가 단일상 또는 복합상으로 합성되는 연구들이 다수 보고되고 있다.<sup>7-10)</sup>

단일상의 magnetite를 합성하기 위한 일반적인 방법은 황산제일철이나 염화철 원료와 침전제로 수산화 알칼리를 이용하여 중화하여 수산화 철을 제조하고, 이를 산소나 오존을 이용하여 산화 시키거나, 열처리 과정에서 산소분압을 조절하여 산화철을 제조하며, 이 결과로 산화철의 산화도가 2가와 3가로 바뀌면서 magnetite가 생성

된다. Kiyama의 연구에서는<sup>11)</sup> 침전제로 NaOH를 사용하여 반응온도 50°C 이상과 당량비 0.6이상의 조건에서 산화철을 사용하여야만 단일상의 magnetite를 합성할 수 있었다. 한편 Kiyama 연구조건과 동일한 합성조건에서 침전제를 암모니아로 교체하여 산화철을 합성한 본 연구 그룹의 선행 연구결과<sup>8)</sup> 반응온도 30°C 이상과 당량비 1.5 이상에서 magnetite상이 단독으로 합성되었다.

본 연구에서는 산화도가 다른 황산제일철과 황산제이철의 혼합황산철과  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하여 반응온도 및 당량비가 반응생성물의 결정상 및 결정자 크기, 입자크기 및 형상에 미치는 영향을 규명하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 시약

출발 원료인 황산제일철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )은 삼천 순정화학 시약을 사용 하였고 순도는 98% 이상이였으며, 황산제이철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )는 일본 Shinyo 순정 화학사의 시약을 사용 하였으며 순도는 99% 이상이였다. 침전제로는  $\text{NH}_4\text{OH}$  (암모니아수, 덕산화학, 28%)를 사용하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : dssuhr@cnu.ac.kr (D. -S. Suhr)

## 2.2 실험 방법

황산철(황산제일철 + 황산제이철)은 순수에 용해하여, 0.01M 농도로 희석하였다. 암모니아 용액은 황산철과의 당량비가 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0 이 되도록 초순수로 희석하여 사용하였다. 공침 반응은 암모니아수를 교반하면서 황산철용액을 첨가하였다. 반응은 온도조절이 가능한 수욕상에서 25, 50, 75°C로 하였으며 반응 시간은 30분으로 하였다. 반응이 완료된 후 침전물은 진공여과를 통해 고/액 분리를 하였으며 건조 후 입자의 응집을 방지하기 위하여 에탄올(98%)로 3회 세척하였으며 60°C에서 24시간 동안 건조하였다.

분말의 결정상은 X-선 회절분석기(XRD, PANalytical X'Pert Pro PW 3040, CuK $\alpha$ , 40 kV, 35 mA)로 측정하고 High Score Plus Software를 활용하여 결정상을 확인하였으며 magnetite의 최대 peak을 나타내는 (311)면의 반가폭으로부터 결정자 크기를 측정하였다. 결정상의 정량분석은 Rietveld method를 활용하였다. 입자의 형상은 FE-SEM (Topcon, ABT150F)를 사용하여 관찰하였으며, 이미지 분석을 통해 입자크기를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 pH 변화

각각의 반응온도에서 당량비를 0.1~3.0으로 변화시키며 pH 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 당량비가 0.1과 0.25에서는 반응이 시작되면서 pH가 3이하로 급격히 감소하였으며, 이는 암모니아수의 pH가 12로 높지만 강산성인 혼합황산철이 당량비 이상으로 첨가되었기 때문이다. 당량비가 0.5일 경우에는 pH가 중성영역에서 반응이

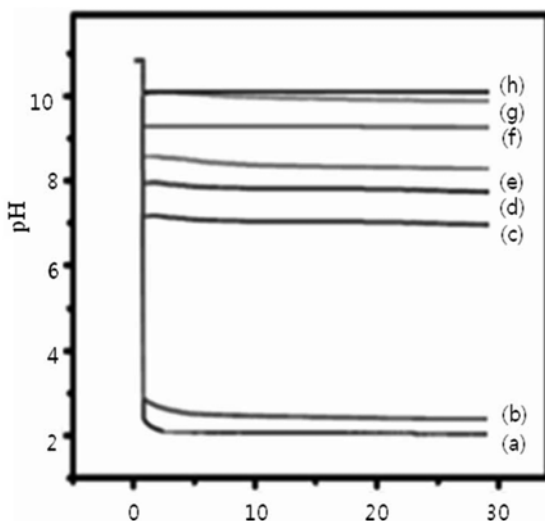
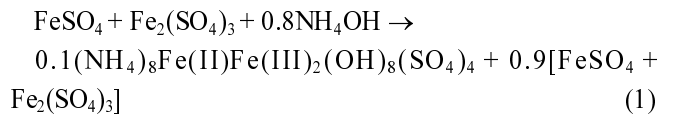


Fig. 1. pH change with reaction time depending on equivalent ratio (a) 0.1, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.65, (e) 0.75, (f) 1.0, (g) 2.0 and (h) 3.0.

종료되는 것을 확인하였으며 당량비가 1 이상이 되면 pH가 알칼리 영역에서 반응이 종료되었다. 이러한 pH 변화는 다음 반응식으로 설명할 수 있다.

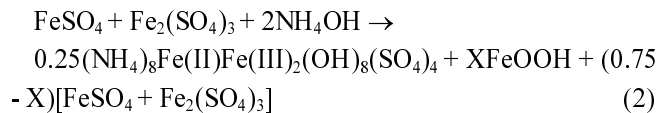
#### 3.1.1 당량비가 0.1일 경우

당량비가 0.1일 경우에는 산성인 황산철보다 침전제가 부족하므로 반응이 완료된 후 용액 중에 남아있는 황산철의 영향을 받게 되며, 생성된 침전물은 완전한 산화철 또는 수산화 철염을 생성하지 못하고 jarosite ((NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>Fe(II)Fe(III)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>) 상을 생성한다. 용액에 남아있는 상당량의 미반응 황산철이 해리하여 황산이온으로 존재하게 되어 반응종료 이후에도 pH는 여전히 산성영역을 나타낸다. 이때의 반응식은 다음과 같다.



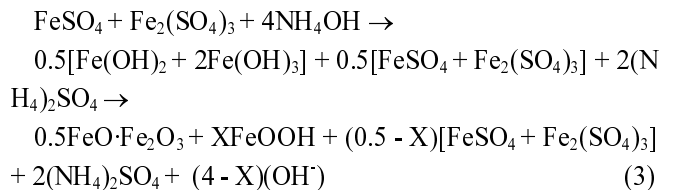
#### 3.1.2 당량비가 0.25일 경우

당량비 0.1의 경우와 같이 jarosite의 생성과 남아있는 미반응 혼합황산철로 인하여 pH가 산성을 나타내지만 당량비 0.1의 경우보다 pH가 높게 나타나는 이유는 goethite가 생성되어 여분의 혼합황산철이 감소하기 때문이며, 이때의 반응식은 다음과 같다.



#### 3.1.3 당량비가 0.5일 경우

일반적인 중화반응의 경우 당량비 1에서 중화반응이 완결되어 pH가 7부근에 이르게 되지만, 본 연구에서는 당량비 0.5에서 다량의 수산화철이 생성되어 용액에 잔존하는 미반응 혼합황산철과 중화되어 pH가 7정도를 유지하였으며 magnetite와 goethite가 생성되었다. 이 때의 반응식은 다음과 같다.



#### 3.1.4 당량비가 0.65일 경우

당량비가 0.65일 경우에는 단일상의 magnetite가 생성되었으며 pH가 8로 알칼리 영역이었다. 당량비가 1보다 낮음에도 pH가 알칼리성을 나타내는 이유는 수산화철이

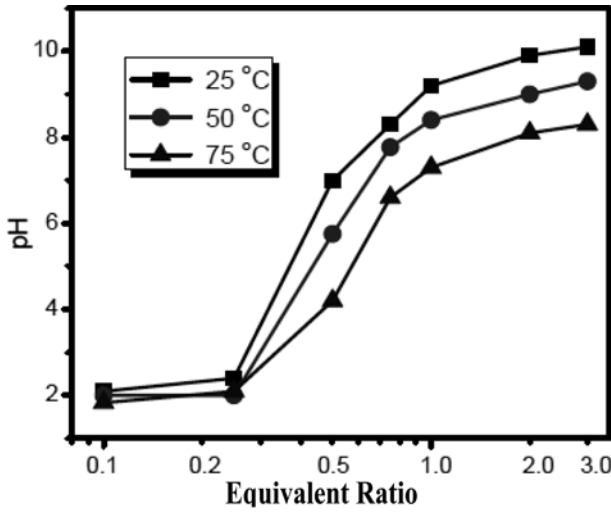
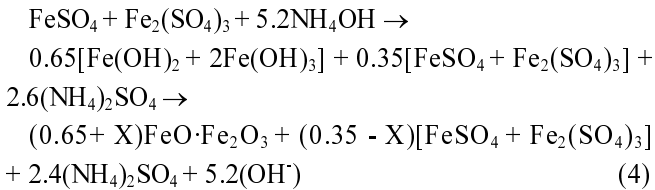


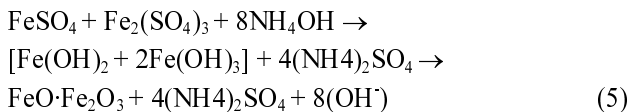
Fig. 2. pH values after 30 min. reaction time depending on equivalent ratio and reaction temperature

산화하여 magnetite를 생성하고, 미반응 혼합산화철은 수산기에 의해 산화가 촉진되어 magnetite를 추가로 생성하며, 동시에 알칼리성의 수산기가 과량 생성되기 때문이다. 이때의 반응식은 다음과 같다.



### 3.1.5 당량비가 1이상일 경우

당량비가 1인 경우에는 단일상의 magnetite가 생성되었으며 당량비 0.65보다 더욱 과량의 수산기와 미반응 암모니아가 존재하여 pH 9 이상의 알칼리 영역이 되었다.



황산제일철을 단독으로 사용한 선행연구에서는 당량비가 1.0 미만에서는 3단계의 pH 변화가 관찰되었고, 당량비가 2.0 이상으로 증가하면 1 단계의 pH 변화만 관찰되었다.<sup>8)</sup>

혼합황산철을 사용한 본 연구에서는 모든 당량비에서 pH는 반응직후 급격히 감소하고 시간이 경과하면서 일정하게 유지되는 1단계 변화만 관찰되었다. 이는 Los Alamos National Laboratory와 Du Pont의 공동연구 결과<sup>12)</sup>와 같이 아래의 반응식이 성립하며, 이때의 반응속도는 (step) 1 단계에서 매우 빨라 pH 변화에 영향을 미치지 않고, 상대적으로 반응속도가 느린 (step) 2단계에 의해 pH가

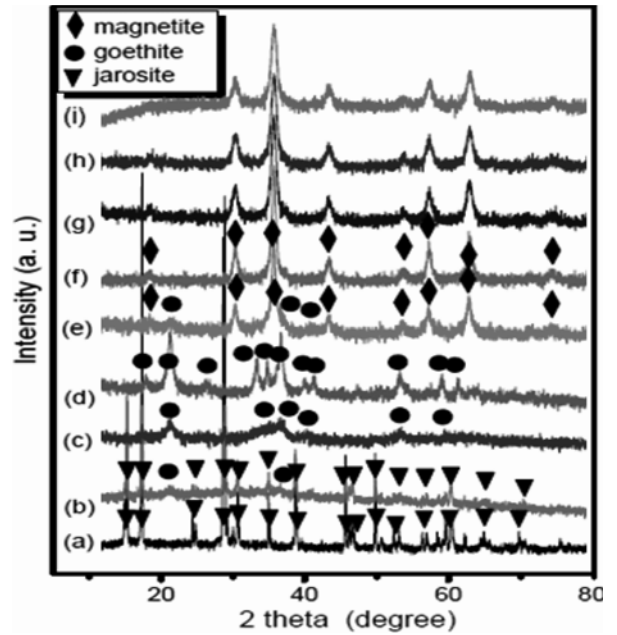
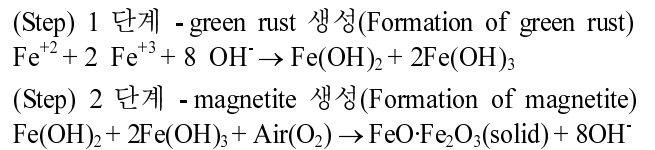


Fig. 3. XRD patterns depending on equivalent ratio at 25°C (a) 0.1, (b) 0.25, (c) 0.4, (d) 0.5, (e) 0.6, (f) 0.75, (g) 1.0, (h) 2.0 and (i) 3.0.

결정되기 때문이다.



반응시간 30분 후, 반응온도(25, 50, 75°C) 및 당량비(0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0)에 따른 pH 측정결과는 Fig. 2와 같으며 반응온도가 증가할수록 암모니아의 휘발성 등의 영향으로 약간씩 pH가 낮아지는 것이 확인되었다.

## 3.2 결정상 분석

### 3.2.1 결정상

반응온도 25°C에서 합성된 시료의 당량비에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 당량비가 0.1에서는 jarosite가 단독으로 존재하며, 당량비 0.25에서는 jarosite와 소량의 goethite가 혼재하였다.

당량비 0.4에서는 결정이 잘 발달하진 않았지만 goethite가 단독으로 존재하였다. 당량비가 0.5에서는 goethite가 주를 이루고 magnetite가 소량 존재하며, 당량비 0.6에서는 magnetite 상과 소량의 goethite가 존재 하였으며, 당량비가 0.65 이상에서는 magnetite만 존재하였다.

반응온도가 25°C에서 50, 75°C로 증가할수록 상온보다 낮은 당량비 영역에서 magnetite가 생성되었다. 이와 같은 결정상들의 생성원인은 3.1의 반응식에서 고찰할 바와 같다.

**Table 1.** Crystallite size (nm) of the magnetite depending on equivalent ratio and reaction temperature.

Temp(°C)	Equivalent Ratio				
	0.65	0.75	1	2	3
25°C	10.71	13.18	10.49	9.56	9.12
50°C	10.71	12.28	10.95	10.11	9.91
75°C	12.10	12.65	12.58	11.18	10.8

**Table 2.** Results of the Rietveld analysis depending on equivalent ratio and reaction temperature.

Temp(°C)	Phase (%)	Equivalent ratio		
		0.5	0.6	0.75
25	Goethite	94.8	1.8	0
	Magnetite	5.2	98.2	100
50	Goethite	78.2	0	0
	Magnetite	21.8	100	100
75	Goethite	55.4	0	0
	Magnetite	44.6	100	100

3.2.2 결정자 크기분석

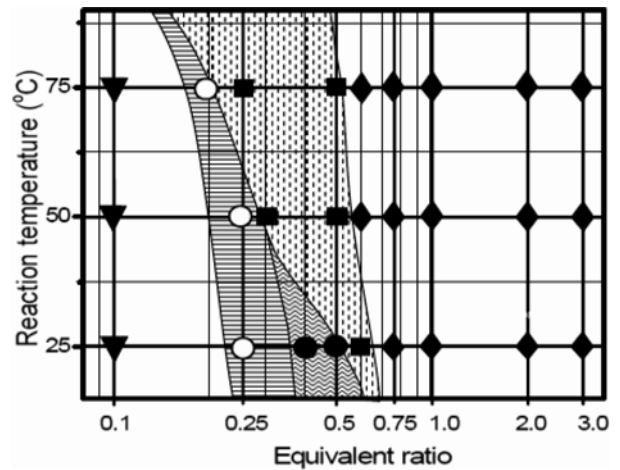
결정자 크기는 XRD 결과에서 magnetite의 (311)면의 회절선을 이용하여 반가폭과 정점각도를 측정하고, 이 값들을 Scherer Formula에<sup>13)</sup> 대입하여 결정자 크기를 구했으며 그 결과는 Table 1과 같다.

단일상의 magnetite가 합성되는 당량비 0.75이상에서의 magnetite 결정자 크기는 9.12~13.18 nm 범위이었다. 당량비가 증가할 수록 결정자 크기는 감소하는데 그 이유는 당량비가 증가할수록 침전제의 농도가 높아져서 반응초기에 많은 핵생성이 일어났지만 입자의 성장은 활발하게 진행되지 않았기 때문이었다. 반응온도가 증가할수록 결정자 크기는 증가하였는데 그 이유는 온도가 증가하면 암모니아가 일부 휘발하여 당량비가 감소한 것과 같은 효과가 나타났기 때문이었다.

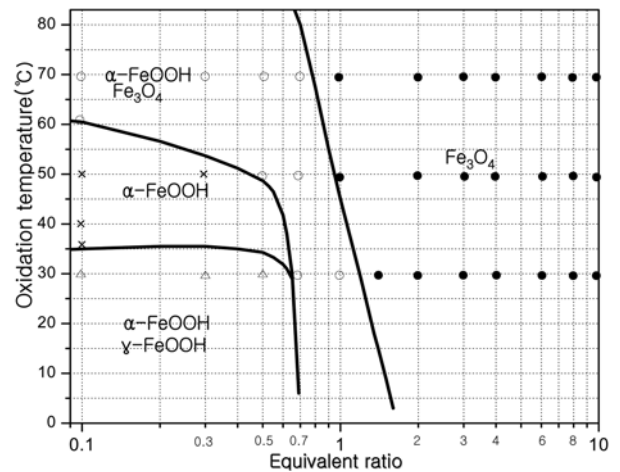
3.3 상평형도

당량비 및 반응온도에 따른 결정상 정량분석 결과는 Table 2와 같다. 정량분석 결과로부터 각각의결정상들이 안정상 구역을 도시하여 상평형도를 작성하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 상평형도 작성과정에서 안정상 구역이 불명확한 경우에는 좀더 확실한 안정상 구역을 설정하기 위하여 보완실험을 수행하였다.

혼합황산철을 사용한 본 연구의 결과는 황산제일철을 단독으로 사용한 본 연구그룹의 선행연구결과(Fig. 5)<sup>8)</sup>보다 magnetite를 단독으로 합성할 수 있는 당량비가 낮아졌음을 확인하였다. 이와 같은 이유는 출발원료로 황산제일철과 황산제이철을 사용하면 magnetite를 생성하기 위한



**Fig. 4.** Equilibrium phase diagram of the iron oxides which were synthesized using ferrous sulfate, ferric sulfate and ammonia water ▼ jarosite, ○ jarosite + goethite, ● goethite, ■ magnetite + goethite, ◆ magnetite.



**Fig. 5.** Equilibrium phase diagram of the iron oxides which were synthesized using ferrous sulfate and ammonia water.<sup>8)</sup>

Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>가 용액상태에서 공존하기 때문에 magnetite의 생성이 용이해지기 때문인 것으로 생각된다.

3.4 미세조직 및 입도분석

Fig. 6은 반응온도 25°C에서 합성된 magnetite의 미세구조와 입도분포 결과로서 magnetite의 입형은 구형을 이루고 있고 입도분포는 당량비가 0.75에서 2로 증가함에 따라 입자크기가 작아지고 좁은 입도분포를 나타내었다.

Fig. 7은 당량비(0.75, 1, 2) 및 반응온도에 따른 평균입경 분석 결과이다. 일정한 반응온도에서는 당량비가 증가할수록 평균입경은 감소하였다. 또한, 일정한 당량비에서는 반응온도가 증가할수록 평균입경은 감소하였다.

입도분포 폭이나 평균입경이 실험조건에 따라 달라지는 이유는 당량비가 증가하면 핵생성이 많아지고 핵 성장이

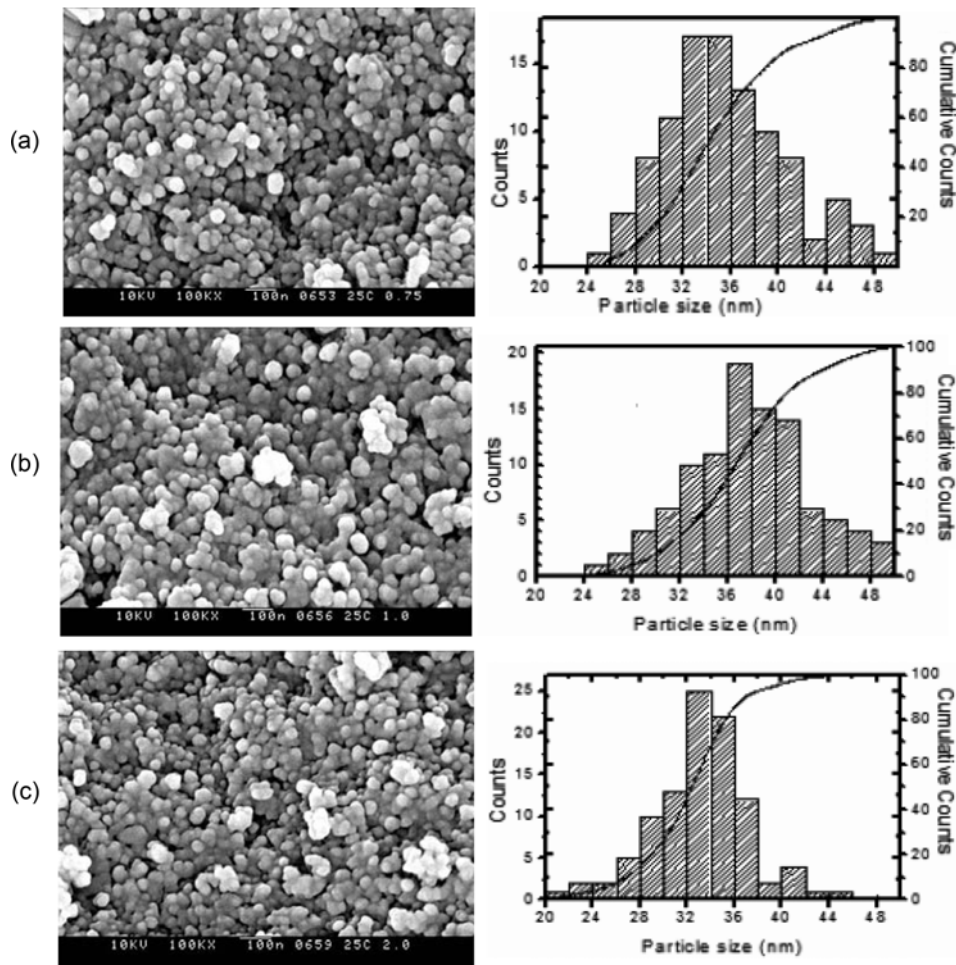


Fig. 6. SEM images and particle size distribution of magnetite depending on equivalent ratio and reaction temperature. (a) R = 0.75, (b) R = 1.0 and (c) R = 2.0.

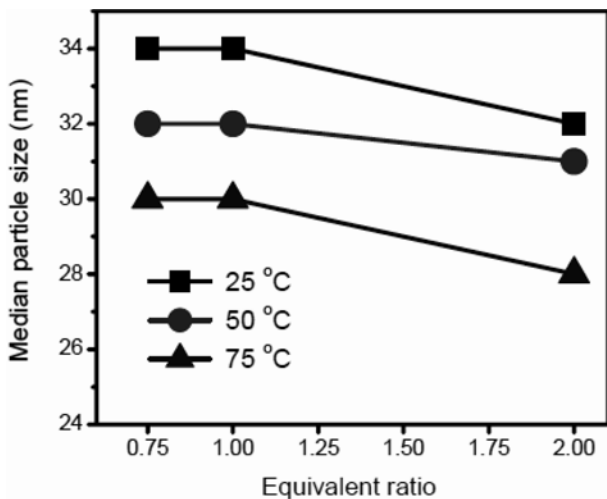


Fig. 7. Median particle size depending on equivalent ratio and reaction temperature.

활발하지 않기 때문이며 온도가 증가할수록 반응속도가 빨라지고 핵생성도 빨라지는 효과 때문이다.

#### 4. 결 론

황산제일철과 황산제이철의 혼합황산철을 원료로 사용하고 약산인 암모니아를 침전제로 사용하여 반응온도 및 당량비에 따른 반응생성물의 특성을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 당량비가 0.1부터 0.25까지는 jarosite가 생성되며 당량비가 0.25부터 0.6까지는 jarosite, goethite, magnetite의 혼합상이 생성되었으며 당량비가 0.65 이상에서는 단일상의 magnetite를 합성할 수 있었다.
2. Magnetite 단일상만 합성할 수 있는 영역에서 당량비가 0.6에서 2.0으로 증가하면 결정자 크기와 평균입경이 감소하였으며, 온도가 25°C에서 75°C로 상승함에 따라 평균입경은 감소하였다.
3. 황산제일철과 황산제이철 혼합용액을 사용함으로써 magnetite가 생성되는 조건이 완화되어 당량비 0.65 이상에서는 상온에서도 단일상의 magnetite를 합성할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 충남대학교 학술연구진흥비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. T. B. Byun, J. Y. Lee, T. H. Kim, J. G. Son and S. W. Kweon, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **30**(8), 911 (1992).
2. K. Matsumoto, T. Akiraka, K. Hukai and S. Nakatani, *Japan Patent Koukai*, 56-17290 (1981).
3. R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3271 (1968).
4. I. Kataoka, *Nihon Dojo Hiryo Gakkai Shi*, **29**, 9 (1959).
5. W. O. Milligan and H. B. Weiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 238 (1935).
6. A. L. Mackay, *Mineral. Mag.*, **32**, 545 (1960).
7. S. J. Kim, K. S. Song, T. H. Eom, D. S. Suhr and J. S. Roh, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**(5), 353 (2004) (in Korean).
8. S. J. Kim, K. S. Song, T. H. Eom and D. S. Suhr, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**(12), 760 (2005) (in Korean).
9. T. Takada, *Chemistry and Industry (Japan)*, **37**, 817 (1984).
10. T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corros. Sci.*, **14**, 131 (1974).
11. M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1646 (1974).
12. J. Waynert, C. Prenger, L. Worl, B. Wingo, T. Ying, J. Stewart, D. Peterson, J. Bernard, C. Rey and M. Johnson, in *Annual Peer Reviews of Superconductivity for Electric Systems*, (DOE, Washington DC, July, 2003).
13. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., p.99, Addison Wesley Publishing Company (1967).