

## 酸化鐵還元에 對한 添加物의 効果(II)

柳 慶 玉 · 文 世 基 · 金 炯 辰

漢陽大學校 工科大學 化學工學科

(접수 1976. 3. 24)

## Effect of Additives on the Reduction of Hematite(II)

Kyong Ok Yoo, Sei Ki Moon, and Hyung Jin Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
 Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received March 24, 1976)

### 要 約

酸化鐵還元에 對한 添加物의 역할을 규명하기 위하여 水素에 依한 酸化鐵의 還元速度를 測定하였다. 添加物로는  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  등이 使用되었으며 이들 添加試料의 還元速度는 일반적으로 添加物의 이온반경이 커짐에 따라 增加되는 경향을 나타냈다. 그러나 添加物과 酸化鐵이 固溶體를 형성할 때는 이온반경에 關係없이 還元速度는 增加되었다. 酸化鐵還元에 對한 添加物의 역할은 酸化鐵( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )의 缺損構造와 電子移動機構로서 說明하였다. 즉 添加物이 酸化鐵構造格子의 interstitial position에 들어갈 때는 酸化鐵보다 더 不安定한 構造를 갖게되어 還元速度를 增加시키며 octahedral position에 들어갈 때는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 더 安정한 化合物을 形成하여 還元速度를 감소시킨다고 생각된다.

### Abstract

To clarify the role of dopants on the reduction rate of hematite with hydrogen, the losses in weight have been measured for pure and doped hematite. Sodium oxide, magnesium oxide and calcium oxide were used as dopants. The ionic radii of these dopants were larger than that of hematite. The reduction rate of the doped hematite was increased with increasing radius of dopant. However, the reduction rate was not concerned with the radius of dopant when solid solution was formed be-

tween dopant and hematite. The role of dopants on the reduction rate were discussed in terms of defect structure of hematite and electron transfer mechanism. When a dopant incorporated in hematite expels the interstitial  $\text{Fe}^{2+}$  ions to the octahedral position, the structure of the doped hematite turned out to be more defective than that of a normal hematite, and the rate of reduction was increased. When a dopant expels the octahedral  $\text{Fe}^{2+}$  ions to the interstitial position, the structure of the doped hematite became nearer to the stoichiometric structure than a normal hematite, and the rate of reduction was decreased.

## I. 結 論

산화鐵還元에서 첨가물 효과에 대한 연구는 극히 드물다.

1967年 Khallafalla 와 Weston<sup>1)</sup>은 wustite에 알칼리金屬 및 알칼리土金屬酸化物을 첨가시켜 一酸化炭素로還元시킨 결과 少量의 알칼리 및 알칼리土金屬酸化物이 wustite의還元速度를 크게 증가시켰다고報告하였다. 또한還元速度의增加率은 첨가물의 이온반경 및 전하에 비례하여 증가되고 첨가물의 첨가량은還元速度를 증진시키는데 있어 어느 한계점이 있다고 밝혔다. 즉 포타시움을 비롯한 대부분의 첨가물은 0.69atomic%를 첨가했을때 가장 좋은還元速度의 증가를 나타냈고 酸化칼슘은 2 atomic% 근방에서還元速度가 가장 빨랐다. 그러나反應速度의差異가 생기는理由에 대해서는言及하지 않았다.

한편 本研究者는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  구조격자속으로 첨가물이 잘 첨가되게 하기 위하여  $\text{Fe}^{3+}$ 보다 이온반경이 작은物質인  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  및  $\text{Ga}^{3+}$ 의 酸化物을 첨가하여  $280^\circ\text{C} \sim 425^\circ\text{C}$ 에서 水素로還元시켰다. 이 결과에 의하면  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 doping시킨 경우는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의還元速度를 증가시켰으나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 는 오히려 순  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다도 감소되었다. 첨가량의 효과에 있어서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 경우 0.5 atomic%일때 최고의 증가속도를 나타냈으며,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 는 첨가량이 증가함에 따라還元速度는 감소되었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 역시  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 와 마찬가지로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다還元速度를 감소시켰으나, 2atomic%일때의還元速度가 가장 컸다. 첨가試料의粒徑과比表面積 및 첨가물의 이온반경의 영향도 조사하여 보았으나還元速度와 特別한關係를 찾지 못했다. 結論으로 各試料의反應度의差異

를  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결손 구조로서 說明하였다. 菱面體格子構造를 가진  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 약간의 酸素缺損을 가진 物質로서 酸素이온은 密集六面體格子에,  $\text{Fe}^{3+}$ 이온은 octahedral interstices에 위치하고 있다. 동시에  $\text{Fe}^{3+}$  ion 위치와 다른 interstices에 酸素결손에 해당되는 극소량의  $\text{Fe}^{2+}$  ion이存在하여 첨가물과  $\text{Fe}^{2+}$ 이온간의 위치변화에 따라  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 환원속도 증가 또는 감소한다고報告하였다. 이를 보강확충하는 研究로서 前報에서  $\text{Fe}^{3+}$ 보다 이온반경이 작은 첨가물을 사용한 대신 本研究에서는  $\text{Fe}^{3+}$ 보다 큰 이온반경을 가진  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 酸化物을 첨가물로 사용하여 前報에서 제안한 酸化鐵内部의 전자이동기구에 의한 酸化鐵還元機構를 규명하고자 한다.

## II. 實 驗

1. 添加試料의 製造: 酸化鐵로는 化學적으로 純粹한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.9%)를 사용하였으며 添加物로는  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  등으로서 金屬이온의 반경은 모두  $\text{Fe}^{3+}$ 이온반경보다 크다. 添加物の 構造, 이온반경, 융점등의 物理的 性質을  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 것과 함께 Table 1에 表示하였다.

酸化鐵에 添加物を 넣는 操作은 다음과 같은 方法으로 行하였다. (1) 一定量の 添加物を 증류수에 녹인다.

(2) 添加物の 量에 相當하는 量의  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 이 용액에 混合하고 (3)이 混合溶液을 교반시키면서 적외선램프로 加熱하여 完全히 乾燥시키고 형성된 덩어리를 실온까지 냉각시켜 約  $1\mu$ 의 粒徑이 되도록 분쇄한다. (4) 添加物과 酸化鐵이 혼합된 이 분체를 添加物(질산염狀態)의 融點보다  $20^\circ\text{C}$  정도 높아질때까지 서서히 加熱하고 이

Table 1. The physical properties of the pure and doped hematite and the dopants.

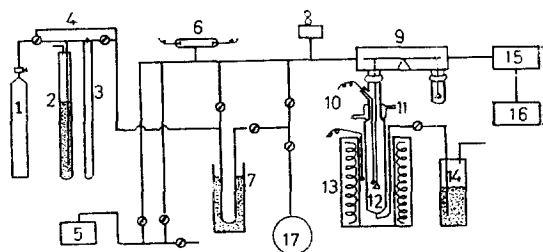
dopant	Na <sub>2</sub> O			MgO			CaO			Hematite
doping content (at%)	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	
property										
Lattice Constant (Å)	5.4209	5.4206	5.4198	5.4219	5.4217	5.4209	5.4223	5.4217	5.4225	5.4228
Activation Energy (kcal/g-mol)	15.99	16.89	17.42	15.38	16.59	17.33	15.79	14.96	13.96	16.08
Solid Solution	none			none			CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
Ionic Radius (Å)	Na <sup>+</sup> : 0.98			Mg <sup>2+</sup> : 0.78			Ca <sup>2+</sup> : 1.06			Fe <sup>3+</sup> : 0.67
System	Cubic			Cubic			Cubic			Rhombohedral
Original Form of Dopant	NaNO <sub>3</sub>			Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O			Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O			α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M. P. (°C)	308			95			42.7			1560
MW	85.00			256.43			236.16			159.70

溫度에서 約 1時間 정도 加熱한 다음 계속 溫度를 높히어 1000°C에서 6時間 동안 유지시킨다. (5) 다시 室溫으로 空氣中에서 냉각시킨 다음 約 1μ 정도로 粉碎하여 메시케이터에 보관한다. 添加試料와 같은 條件으로 만들기 위하여 純碎 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 역시 空氣中에서 6時間 동안 加熱하여 같은 粒徑의 粉體로 만들어 보관한다.

2. X-Ray 分析 : 모든 試料는 組成과 格子定數를 測定하기 위하여 X-線回折器(Holland Phillips PW-1051)로 分析되었다. X線回折器動作條件은 target : Co(K<sub>α</sub>), filter; Fe, 電壓 : 30kv, 電流 : 10mA, counter: G.C, full count scale; 800 cps, scanning speed; 2°2θ/min. 回折角範圍는 20~80°였으며 格子定數를 測定할 때에는 scanning speed는 1/4 2θ/min, 回折角은 50°~150°였고 其他條件은 위와 同一하게 하였다.

3. 實驗裝置 및 方法 : Fig. 1에 보인 바와 같이 實驗裝置는 가스流量調節器, 眞空 line, microbalance, 溫度調節器等 네 부분으로 나누어져 있다.

수소가스는 venturi-manometer에서 流量이 調節된 다음 眞空 line을 통하여 反應器는 直徑 15mmφ; 높이 4mm인 白金접시를 使用하였다. 수소가스속에 포함된 水分은 眞空裝置에 부착된 드라이아이스트랩에서 除去하였고 空氣가 反應器속으로 逆流하는 것을 막기 위하여 反應器의 끝부분에 유동과라핀트랩을 부착시켰다. 反應器



1. hydrogen bomb 2. water cylinder for controlling flow rate 3. venturi manometer 4. bypass line 5. Rotary pump 6. ionized gauge 7. liquid nitrogen trap 8. Pirani gauge 9. micro-balance (Shimadzu RMB-50V) 10. Pt-Pt-13%Rd thermocouple 11. water condenser 12. platinum sample basket 13. electrical furnace 14. liquid paraffin trap 15. controller of balance (Shimadzu RMB-50V) 16. electronic polyrecorder (TOA model EPR-10A) 17. N<sub>2</sub> gas

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

의 加熱源은 垂直方向으로 움직일 수 있는 電氣爐였고 爐内壁에 부착된 Pt-Pt 13% R<sub>d</sub> 熱電對로서 溫度를 調節하였다. 또한 같은 형의 熱電對를 反應試料上部에 넣어 反應溫度를 測定하였다. 壓力은 이온화게이지로 측정하였다. 試料의 減量은 Shimadzu recording microbalance (Type RMB 50V)로 하였고 이때 記錄計로는 TOA electronic polyrecorder(model EPR 10A)를 使用하

였다. 實驗은 다음과 같은 方法으로 行하였다.

(1) 白金試料접시에 試料 40mg 을 가능한대로 單一粒子層으로 펴놓고 白金線으로 microbalance beam 에 매어댄다. (2) 反應器內의 空氣를 除去하기 爲하여  $10^{-3}$  torr 까지 減壓시킨다. (3) 주어진 實驗溫度보다  $10^{\circ}\text{C}$  정도 低달될때까지 전기로 加熱한다. (4) 記錄計의 零點을 재조정한다음 수소가스를 넣어주면서 反應시킨다.

(5) 反應이 끝나면 수소가스 流入과 反應器에서 加熱爐를 除去하고 그 以上の 反應이 進行되지 않게 다시  $10^{-3}$  torr 정도로 減압시키면서 室溫으로 冷却하고 질소가스를 充진하여 24時間 放置한다. 生成物은 X-ray 分析과 전자현미경으로 조성과 형태를 관찰하였다.

實驗溫度는  $280^{\circ}\sim 425^{\circ}\text{C}$  였으며 水素가스의 流速는 前報와 마찬가지로 57cc/min 였다.

### III. 結果 및 考察

Table 1 에 添加試料 및 純  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  의 物性定數와 함께 活性化에너지等 實驗結果를 表示하였다. 各試料의 粒徑은  $0.4\sim 4\mu$ , 比表面積은 約  $1\text{ m}^2/\text{gr}$  으로 前報의 것과 비슷하였다. Fig. 2 에는 前報에서 行한  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  添加試料의 格子定數와 함께 本研究에서 使用한  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  添加試料의 格子定數를 添加量에 對하여 그렸다.

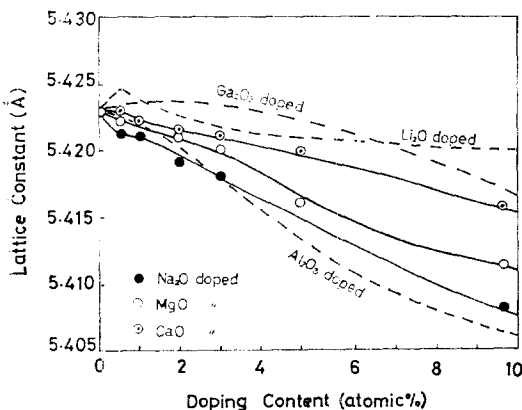


Fig. 2. Change of lattice constant of doped hematite.

그림에 나타난 바와같이  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系의 格子定數는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  의 것보다 添加量이 작을때는 약간 커졌다가 添加量이 增加함에 따라 다시 감소되었다.  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系에 있어서는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  의 格子定數보다 작은 값이었고 添加量의 增加로 감소되는 경향을 나타내고 있다. 結晶構造論의 立場에서 볼때 정확히 dopant 로서의 역할을 한 添加劑는 6 가지중 固溶體를 形成한  $\text{Li}_2\text{O}$  와  $\text{CaO}$  뿐이다. 또한 固體結晶構造論의 一般의 見解는 두 物質이 固溶體를 만들때 格子定數가 약간 增加된다고 되어 있으나  $\text{CaO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系에 있어서는 오히려 格子가 감소되었다.

本研究者는 添加物이 酸化鐵還元에 미치는 영향에 關한 一聯의 研究에서 還元速度와 格子定數사이의 어떤 函數關係가 있는가를 밝히기 爲하여 兩者를 여러가지 面에서 比較檢討하였으나 이러한 경향은 찾지 못했다. 즉  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系에 있어서는 格子定數는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  보다 크지만 還元

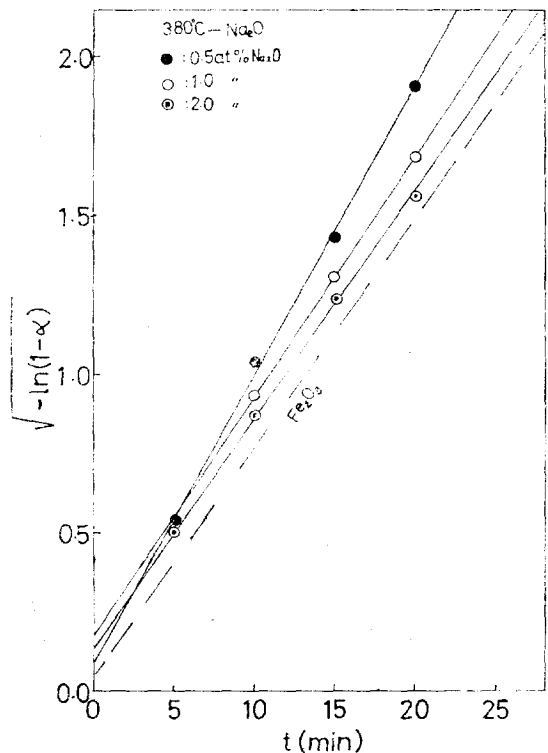


Fig. 3. Avrami plot for  $\text{Na}_2\text{O}$ -doped hematite at  $380^{\circ}\text{C}$ .

速度는 감소되었으며  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  系의 경우 格子定數는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  보다 작은 反面에 還元速度는 오히려 增加되었다. 試料의 X-ray 分析結果  $\text{CaO}$  添加試料는 calcium ferrite( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) 型의 固溶體가 形成되었다는 것이 밝혀졌으나 其他의 添加物에 있어서는 固溶體를 形成하지 않았다. 다음은 各試料의 還元速度測定結果에 대하여 說明하겠다.

$\text{Na}_2\text{O}$  添加試料 즉  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  系에 있어서는 0.5 atomic%의  $\text{Na}_2\text{O}$  를 첨가했을때  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  보다 還元速度가 增加되었고 이보다 添加量이 많아지므로서 速度는 감소되었다.  $280^\circ\sim 425^\circ\text{C}$  에서 行한 이들 速度레이터는 界面化學反應律速에 기초를 두고 誘導한 Avrami 式<sup>3,4)</sup> ( $\sqrt{-\ln(1-\alpha)} = kt$  단  $\alpha$ : 還元率,  $t$ : 反應時間)에 잘 맞았다. 代表的인 結果를 Fig. 3에 나타냈다.

$\text{MgO}$  添加試料 즉  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$  系 역시  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  系와 마찬가지로 0.5 atomic% 添加時는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  보다 還元速度가 增加되었으나 첨가량이

增加되므로서 還元速度는 감소되었다. 代表的인 結果를 Fig. 4에 表示하였다. 위의 두 試料의 경우와는 달리  $\text{CaO}$  添加試料 즉  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系에 있어서는 特異한 結果를 나타내고 있다. (Fig. 5 참조).

$\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  系 및  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$  系에 있어서는 添加量이 0.5 atomic%에서 最大의 還元速度를 나타내다가 添加量이 增加하면 速度는 감소되는 傾向을 보이는데 반하여  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系에서는  $\text{CaO}$  첨가량에 따라 還元速度도 徐徐히 增加하여 2 atomic%에 最大速度를 나타내고 이 以上으로 첨가량이 增加하면 다시 감소되는 傾向을 나타내었다. 이러한 傾向은 前報에서 行한  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系에서도 나타나고 있다. 그러나  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系는 전반적으로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  보다 還元速度가 낮은 값을 나타내어 反應촉진제로서의 역할은 하지 못하였다. 이 두系에 對한 說明은 活性化 에너지와 相關시켜 다음에 더 考察하기로 하겠다. Fig. 6~8 은 Avrami 速度式으로 부터 求한

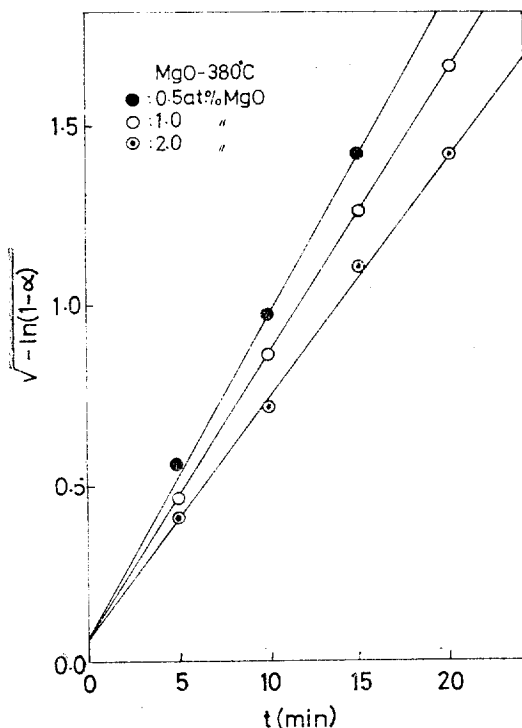


Fig. 4. Avrami plot for Mg -doped hematite at  $380^\circ\text{C}$ .

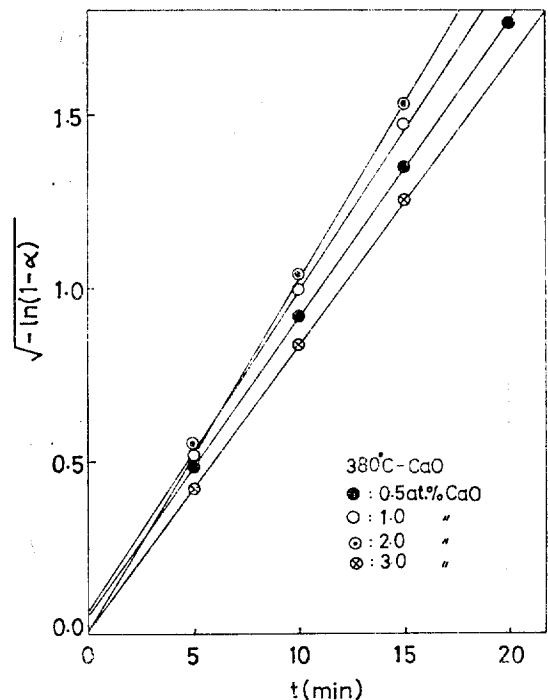


Fig. 5. Avrami plot for  $\text{CaO}$ -doped hematite at  $380^\circ\text{C}$ .

反應速度定數  $k$  값을 Arrhenius plot 한 결과이며 이 그림으로 부터 求한 活性化에너지 값을 Table 1에 收錄하였다. 添加物의 種類와 添加量變化가 還元速度에 미치는 영향을 보기 爲하여 Fig. 9에는 活性化에너지를 添加量에 對하여 프로트하였다.

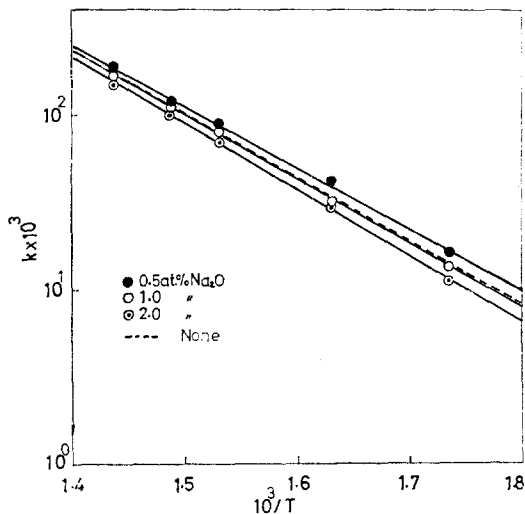


Fig. 6. Temperature dependence of the rate constant of  $\text{Na}_2\text{O}$ -doped hematite.

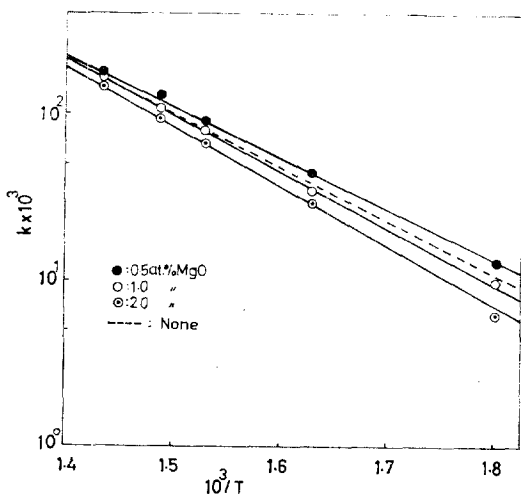


Fig. 7. Temperature dependence of the rate constant of  $\text{MgO}$ -doped hematite.

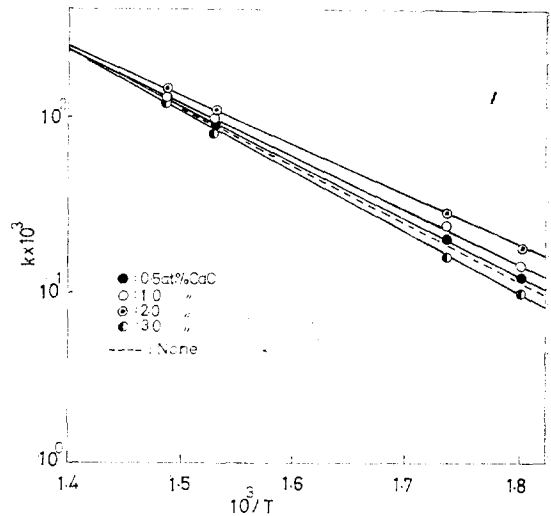


Fig. 8. Temperature dependence of the rate constant of  $\text{CaO}$ -doped hematite.

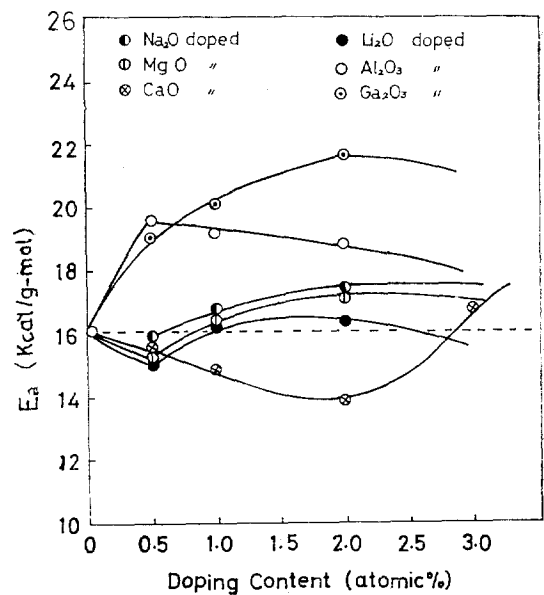


Fig. 9. Activation energy as a function of the doping content for doped hematite.

그림에 보여진 바와 같이  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  添加試料는 0.5atomic%를 添加했을때, 그리고  $\text{CaO}$  添加試料는 2atomic%를 첨가했을때의 活性化에너지가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 活性化에너지 16.08kcal/g-mole 보다 작은 값을 나타내므로 이 添加物들은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  還元の 반응촉진제 역할을 한다는 것

을 알 수 있다. 이에 反하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  添加試料은 어떠한 경우도 반응촉진제 역할을 못하고 있다는 것을 알 수 있다. 添加物の 이온반경과 還元速度와의 關係를 알아보기 爲하여 Fig. 10에 活性化에너지와 이온반경의 關係圖를 그렸다.

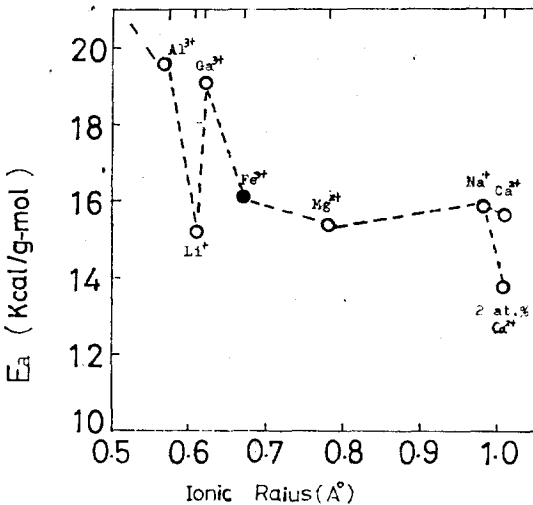


Fig. 10. Activation energy as a function of the dopant ionic radius for 0.5 atomic%-doped hematite.

그림의 一般의인 傾向은 이온반경이 커짐에 따라 活性化에너지는 감소되고 있다. 이것은 添加試料의 還元速度가 一般의으로 添加物の 이온반경에 비례하여 增加되는 傾向이 있음을 표시한다. 또한 表面積은 반경의 제곱에 비례하므로 添加物の 表面積이 크면 클수록 還元速度가 增加된다는 것을 암시한다. 이點은 Khallafalla<sup>1)</sup>의 結果와 一致된다. 例外로서  $\text{Li}^{+1}$ 의 이온반경  $\text{Fe}^{+3}$ 의 이온반경보다 작음에도 불구하고  $\text{Li}_2\text{O}$ 添加試料의 還元速度가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 것보다 큰 까닭은 첨가물과  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  간에 형성된 固溶體 lithium ferrite( $\alpha\text{-LiFe}_2\text{O}_4$ )의 效果로 볼 수 있다. 固體結晶構造論에 의하면 固溶體는 源物質보다 反應速度가 빠른것으로 나타나 있다. 이러한 현상은  $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 系뿐만 아니라  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系 및  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系에서도 알 수 있다.  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系에서는 calcium ferrite( $\alpha\text{-CaFe}_2\text{O}_4$  Spinels)가 형성되며  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系에서는  $1300^\circ\text{C}$ 以上에서 固溶

體  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 형성되는 것으로 Al-O-Fe 狀態圖<sup>5)</sup>에 나타나 있다. Fig. 9에 依하면 모든 試料가 다 0.5atomic%의 添加物を 첨가했을때 還元速度가 最大로 增加한데 反하여  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系와  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系만이 2atomic%에서 最大값을 나타냈다. 그 理由는 이들 系가 本實驗의 試料製造溫度  $1000^\circ\text{C}$ 에 있어서는 2atomic%以下の 少量의 첨가물로 固溶體形成이 어려운 것으로 생각되나 확실성있는 理由究明은 研究課題로 두겠다.

또한  $280^\circ\sim 425^\circ\text{C}$ 의 全溫度區間에서 反應初부터 反應이 완전히 끝날때까지 每 10分마다 生成物を 꺼내어 X-ray 分析과 현미경 관찰을 한 結果 前報와 같이  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 중간과정을 거치지 않고 직접 金屬鐵로 還元되었다.

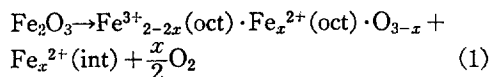
以上の 結果를 考察하여 볼때 本研究에서 使用한 6가지 添加物を  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 還元速度를 增加시키는 群과 감소시키는 群 즉 두개의 群으로 分類하고  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 缺損構造와 電子移動機構로서 還元速度의 増減의 原因을 다음과 같이 說明한다.

group I:  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

group II:  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$

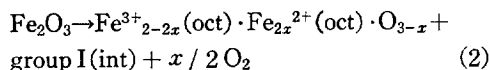
前報의 考察에서도 說明한 바와 같이  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 麥面體結晶構造로서 格子定數  $a=b=5.4228\text{Å}$ ,  $c=13.6968\text{Å}$ , 格子面角  $X=55.17^\circ$ 이며 약간의 酸素缺損構造를 가지고 있다.  $\text{O}^{2-}$ 이온은 密集六面體格子에 配列되어 있으며,  $\text{Fe}^{3+}$ 이온은 octahedral interstices를 點有하고 있다. Tanhauser<sup>6)</sup>는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)의 電氣傳導機構에 關한 研究에서 hematite構造內에  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 存在를 가정하고  $\text{Fe}^{2+}$ 이온이 octahedral position에 있을때는 電氣傳導에 영향을 주나 다른 interstitial position에 있을때는 電氣傳導도에 아무런 영향을 주지 않는다고 說明하였다. 또한 本研究者는 前報에서 hematite의 電氣傳導도를 測定했는데 그 結果 hematite構造에는 octahedral과 임의의 interstices에 다  $\text{Fe}^{+2}$ 이온이 存在하며 두位置에 존재하는  $\text{Fe}^{2+}$ 이온濃도가 다같이 酸素分壓의 1/2승에 비례하는 것으로 보아 두位置에 同量의  $\text{Fe}^{2+}$ 이온이 存在하며 octahedral이 아닌 interstices에 존재하는  $\text{Fe}^{2+}$ 이온은 hematite의 缺損構

造에 큰 영향을 미치지 않는다고 가정하였다. 이와같은立場에서 hematite의 缺損構造式은 다음과식으로 表示할 수 있다.

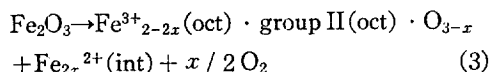


式 (1)에서  $\text{Fe}^{3+}_{2-2x}(\text{oct})$ 과  $\text{Fe}^{2+}_x(\text{oct})$ 는 octahedral에 存在하는  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$ 이온을 말하며  $\text{Fe}^{2+}(\text{int})$ 는 interstices에 위치한  $\text{Fe}^{2+}$ 이온을 나타낸다. 즉  $\text{Fe}^{3+}$ 이온이 位置하고 있는 octahedral position과 그 밖의 interstices에 同量의  $\text{Fe}^{2+}$ 이온이 位置하고 있다는 것을 表示한 式이다. 이 식으로 각 dopant의 反應度の 差異點을 說明할 수 있다.

첫째 group I doped hematite에 있어서는  $\text{Fe}^{2+}(\text{int})$ 位置에 group I이 들어가면서  $\text{Fe}^{2+}(\text{int})$ 를  $\text{Fe}^{2+}(\text{oct})$ 位置로 밀어내므로 식 (1)은



로 된다. 즉 octahedral position에  $\text{Fe}^{2+}$ 이온농도가 두배로 增加하므로 group I doped hematite는 純粹 hematite보다 化學量論의 不安定한 缺損構造를 갖게 되므로 水素에 依한 還元反應度を 增加되게 한다. 한편 group II doped hematite의 構造는  $\text{Fe}^{2+}(\text{oct})$ 位置에 group II dopant가 들어감과 同時에  $\text{Fe}^{2+}(\text{oct})$ 는  $\text{Fe}^{2+}(\text{int})$ 位置로 밀려나게되어 純 hematite보다도 더 化學量論的 構造에 가까운 安定한 化合物을 形成하게 된다. 즉 이때의 缺損構造式은



로 된다. 그러므로 還元速度는 hematite보다 감소된다고 생각된다.

#### IV. 結 論

1. 이온반경이  $\text{Fe}^{3+}$ 이온보다 큰 添加物에 있어서도 前報와 같이  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 直接 金屬鐵로 還元

되었으며 모든 反應데이터는 Avrami 速度式에 잘 맞았다.

2. hematite의 還元速度는 일반적으로 添加物의 이온반경에 비례하여 增加되는 경향을 보였다. 단 固溶體를 形成할때는 이온반경에 關係없이 反應速度가 增加되는 것으로 생각된다.

3. 添加物間의 反應度の 差異는 hematite의 缺損構造와 電子移動機構로 說明된다. 즉 添加物이 hematite 構造中 interstitial position에 들어가면 hematite보다도 심한 缺損構造를 갖는 不安定한 化合物이 되어 還元速度가 增加되며, octahedral position에 들어가면 比較的 化學量論的 構造를 가진 安定한 物質이 되어 還元速度는 減少된다.

#### 감 사

이 研究는 문교부 학술연구조성비에 의하여 행해진 것으로 문교부 關係諸位께 심심한 감사를 드리며, 아울러 研究와 試料分析에 크게 協助하여 주신 漢陽大學校 産業科學研究所와 化工科 3년 김 태길君에게 감사드립니다.

#### 參 考 文 獻

1. S.E. Khallafalla and P.L. Weston, *Trans of the Metallurgical Soci. of AIME* **239** (1967), 1494.
2. Kyong Ok Yoo, *J. of KICChE*, **12**(1974), 18.
3. M. Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **7**(1939), 1103.
4. M. Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **8**(1940), 212.
5. A. Muan, *Am. J. Soci.*, **256**(1958), 420.
6. D.S. Tanhauser, *J. of phys. Chem. Solids*, **23**(1962), 25.