

비화학량론화합물 Fe_{1-x}O 의 조성변화에 대한 연구

리청숙, 박용수

$\alpha\text{-Fe}$ 가 산화되는 과정에 발생하는 철산화물에는 비교적 많은 독립적인 상들이 존재하며 이 상들가운데는 조성이 일정한것과 변하는것이 있다. 레하면 FeO 상은 520°C 이상에서만 안정하게 존재하면서 Fe 보다 산소를 더 많이 함유하고있는 Fe_{1-x}O 의 비화학량론화합물이다.[1] 밀도측정의 방법에 의해 비화학량론적인 Fe_{1-x}O 의 구조에는 화학량론식에 비하여 철이 부족하다는것은 이미 밝혀져있다.[2]

산화물의 열역학적조건 즉 온도, 조성, 압력을 최적화하자면 계의 열역학적과정을 고찰하여야 한다.

열역학적과정은 다음과 같이 표시할수 있다.

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$d\Phi(T, P, x) = dH - TdS - \mu dN$$

여기서 μ 는 계가 등온제일 때 $d\Phi/dN$ 으로 표시되는 화학포텐셜로서 조성에 관계된다.

Fe_{1-x}O 계의 산화과정은 열역학적과정으로서 열역학적포텐셜 $d\Phi < 0$ 인데 이것을 계 산하자면 조성의 변화범위를 정확히 결정하여야 한다. 그런데 선행연구[2]에서는 가변조성의 범위를 $0 \leq x \leq 0.1$ 이라고 하였다.

우리는 비화학량론화합물 Fe_{1-x}O 의 조성변화를 구체적으로 고찰하고 FeO 의 전하평형조건을 밝혔다.

먼저 비화학량론화합물 Fe_{1-x}O 의 조성변화를 고찰하였다.

FeO 는 면심립방정사체로서 단위셀당마디들에는 8개의 양이온들이 존재해야 한다. 그러나 XRD분석실험자료[1]에 의하면 단위셀당내의 양이온함량은 평균 7보다는 훨씬 크고 8보다는 작다.

점결합에 대한 일반적인 표상에 의하면 Fe_{1-x}O 는 $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{V}_x\text{O}$ 로 표시된 결함구조를 가진다. 여기서 V는 빈자리를 의미한다.

한편 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 의 조성비 $(1-3x)/2x=7.9$ 를 고려하여 조성 x 를 계산하면 $x=0.053$ 이라는것을 알수 있다. 따라서 비화학량론조성은 $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ 로 된다.

우의 비화학량론에 의하면 V_x 에서 조성 x 는 $x=0.053$ 이며 따라서 Fe^{2+} 의 조성은 0.841, Fe^{3+} 의 조성은 0.106이다. 결국 $\text{Fe}_{0.841}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.053}\text{O}$ 의 고용체가 얻어진다. 이때 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 의 조성비는 7.93정도이다.

이것은 실험자료[1]를 원만히 설명하며 Fe_{1-x}O 에는 Fe^{2+} 과 함께 그리 많지 않은 3가이온 Fe^{3+} 들이 존재한다는 선행연구결과[2, 3]와도 일치한다.

여러 조성(x)에 따르는 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 의 조성비의 계산결과를 표에 보여주었다.

표에서 보는바와 같이 조성의 변화범위는 $0.047 \leq x \leq 0.056$ 이라는것을 알수 있다.

표. 여러 조성에 따르는 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 의 조성비의 계산결과

No.	조성	$\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{V}_x\text{O}$	Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 의 조성비
1	0.056	$\text{Fe}_{0.838}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.056}\text{O}$	7.91
2	0.054	$\text{Fe}_{0.840}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.054}\text{O}$	7.92
3	0.053	$\text{Fe}_{0.841}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.053}\text{O}$	7.93
4	0.052	$\text{Fe}_{0.842}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.052}\text{O}$	7.94
5	0.051	$\text{Fe}_{0.843}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.051}\text{O}$	7.95
6	0.050	$\text{Fe}_{0.844}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.050}\text{O}$	7.96
7	0.049	$\text{Fe}_{0.845}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.049}\text{O}$	7.97
8	0.048	$\text{Fe}_{0.846}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.048}\text{O}$	7.98
9	0.047	$\text{Fe}_{0.847}^{2+}\text{Fe}_{0.106}^{3+}\text{V}_{0.047}\text{O}$	7.99

다음으로 FeO 의 전하평형조건을 고찰하였다.

Fe_{1-x}O 계는 위에서 고찰한 조성변화범위의 조건을 만족시키면서도 계전체의 전하평형이 보장되어야 한다.

전하평형조건의 견지에서 본다면 Fe_{1-x}O 계는 화합물 FeO 에 과잉의 산소가 용해되어 생성된것이 아니라 반대로 화합물 FeO 의 살창으로부터 Fe^{2+} 이 약간 빠져나간것이라고 보아야 한다. 그런데 FeO 의 살창마디들은 이온으로 충만되지 못하고 살창에는 빈자리가 있게 된다.

한편 살창내의 전하수를 고려하면 Fe^{2+} 과 O^{2-} 의 수가 같아야만 전체 결정이 전기적으로 중성이 될수 있다. 그런데 Fe^{2+} 이 약간 빠져나가면 살창내에는 상대적으로 O^{2-} 의 수가 많아지므로 음전하의 수가 과잉으로 된다. 그러므로 빠져나가는 Fe^{2+} 에 해당하는 양전하의 수와 같은 량의 음전하가 빠져나가야 전체 살창이 중성을 띠게 된다.

따라서 살창내에 남아있는 Fe^{2+} 들중에서 일부는 전기적비약이 일어나 Fe^{3+} 으로 되고 결정살창은 전기적으로 평형상태에 있게 된다. 이 관계를 다음의 형식으로 표시할수 있다.

$$4(\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{O}^{2-} + \text{V} + 2e$$

$$2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{V} + 2e$$

맺 는 말

비화학량론화합물 Fe_{1-x}O 의 조성변화범위는 $0.047 \leq x \leq 0.056$ 이라는것을 정확히 밝힘으로써 산화과정을 열역학적으로 고찰할수 있게 되었다.

또한 비화학량론화합물의 양이온이 부족한 조건에서 전하평형관계를 고찰하여 산화과정을 과학화할수 있게 하였다.

참 고 문 헌

- [1] 오홍걸; 고체 화학, 김일성종합대학출판사, 113~114, 1996.
- [2] R. S. Meena; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 1923, 2010.
- [3] D. W. Bruce et al.; Functional Oxides, Wiley, 135~143, 2010.

주제 109(2020)년 12월 5일 원고접수

On Composition Change of Non-Stoichiometric Compound Fe_{1-x}O

Ri Chong Suk, Pak Yong Su

We have verified that the composition of non-stoichiometric compounds Fe_{1-x}O changed in the range of $0.047 \leq x \leq 0.056$. We have considered the electron equilibrium relation on the lack conditions of cation in the non-stoichiometric compound.

Keywords: iron oxide, non-stoichiometric compound, composition