

## 논문 “자기 기록용 $\gamma$ -FeOOH 제조”에 대한 의견

최 진 호

서울대학교 자연과학대학 화학과

분자과학연구소 무기재료부

(1991년 6월 28일 접수)

### Comment on “Preparation of $\gamma$ -FeOOH Used for Magnetic Recording Media”

Jin-Ho Choy

Department of Chemistry and Division of Inorganic Materials,

Research Institute of Molecular Science

College of Natural Sciences, Seoul National University

(Received June 28, 1991)

최근 요업학회지에 투고된 산업과학기술연구소(산기연)의 논문(1) “자기 기록용  $\gamma$ -FeOOH 제조”를 읽고, pH에 따른 용해도적 관계를 이용한 알칼리 중화법의 정제기술에 대하여 설명을 보충하고자 한다. 왜냐하면 pH에 따른 용해도적의 변화를 예측한다는 것은 상기 산기연의 논문 뿐만 아니라 습식화학 합성법에 의해 제조되는 대부분의 ceramic 분말 합성에 있어서 반드시 알아두어야 할 기초과제이기 때문이다. 물론 여기서 제안된 모델은 각 이온종들의 activity를 무시하였으므로 완벽하다고는 볼 수 없지만, 전체의 이온농도가 낮으므로 이러한 용해도 곡선을 이용함에 있어서는 큰 문제가 되질 않는다. 따라서 상기 산기연의 논문에서 언급한 바와 같이 pH 및 용해도적 관계를 이용하여 원하는 습식 합성을 행할 수 있음은 최근 발표된 여러 논문(2-11)에서도 볼 수 있듯이 매우 효율적임을 알 수 있다. 그러나 이러한 효율적인 정보를 얻기 위해서는 매우 정확하고 가능성이 있는 모든 금속 이온종에 대한 용해도 곡선을 도시해야 할 것이다. 상기 산기연 논문에서의 Fig. 4(본고의 Fig. 1)는 금속수산화물인  $\text{Me}(\text{OH})_{z(s)}$ 가  $\text{Me}^{z+}$  이온과 수용액 중에서 평형을 이룰 때  $\log[\text{Me}^{z+}]$ 를 기울기  $-Z(\text{dlog}[\text{Me}^{z+}]/\text{dpH} = -Z)$ 인 pH의 직선함수 관계로 그래프를 도시한 경우들인데, 이 직선들로부터 각 금속이온들의 수산화물에 대한 용해도의 pH 의존성을 설명하기에는 충분치가 못하다<sup>2)</sup>. 왜냐하면 수용액 중에서 hydroxo metal-ion complexes  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{z-n}$ 와 polynuclear complexes  $[\text{Me}_m(\text{OH})_n]^{m-n}$ 이 형성되기 때문이다(12) 따라서 수용액 중에 발생하는 여러 현상을 규명하기 위해서는

상기 산기연의 논문에서 Fig. 4로 제시한 용해도(본고의 Fig. 1)는 다음과 같이 수정되어야 할 것으로 생각된다.

#### 용해도곡선의 계산

Fig. 1에 도시된 여러 금속수산화물들 중 대표적인 예로서  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system에 대해서만 계산하여 농도의 pH 의존성이 수정되어야 함을 설명하고자 하며, 기타 다른 금속이온들은 본고의 인용문헌이나 본 연구실의 data base를 이용하기 바란다.

	log k(13)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.19
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-5.67
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_{3(aq)} + 3\text{H}^+$	-12.0
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-21.6
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2.95
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-38.7

이들의 식을 pH 의존성의 함수로 표시하면,  $\log[\text{Fe}^{3+}] = 3.3-3\text{pH}$ ,  $\log[\text{FeOH}^{2+}] = 1.11-2\text{pH}$ ,  $\log[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = -2.37-\text{pH}$ ,  $\log[\text{Fe}(\text{OH})_{3(aq)}] = -8.7$ ,  $\log[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = -18.3+\text{pH}$  및  $\log[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 3.65-4\text{pH}$ 와 같은 pH 의존성의 직선식을 얻을 수 있다. 이들을 그래프에 도시하면 Fig. 3과 같다. 마찬가지로 상기 산기연의 논문에서 폐산을 1차 정제한 후 존재하는 여러 금속이온종 (Table 1)에 대해서도 같은 방법으로 계산하여 수정한

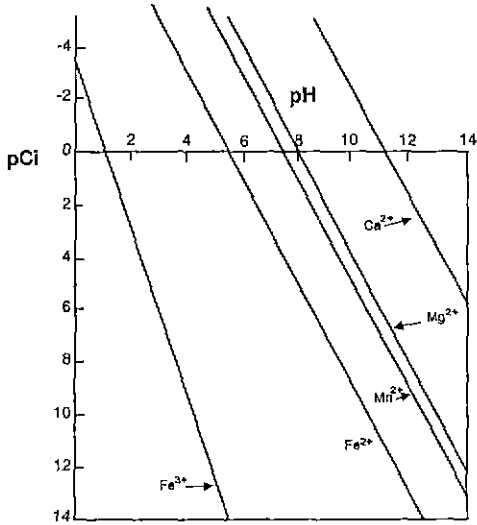


Fig. 1. Relation between pH and concentration of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the solution.

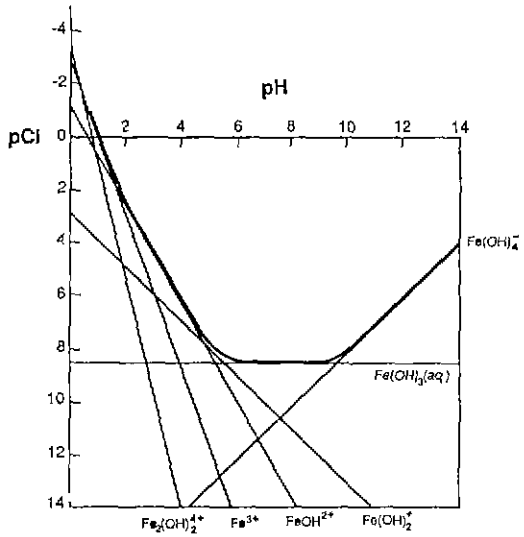


Fig. 3. Solubility diagram for  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

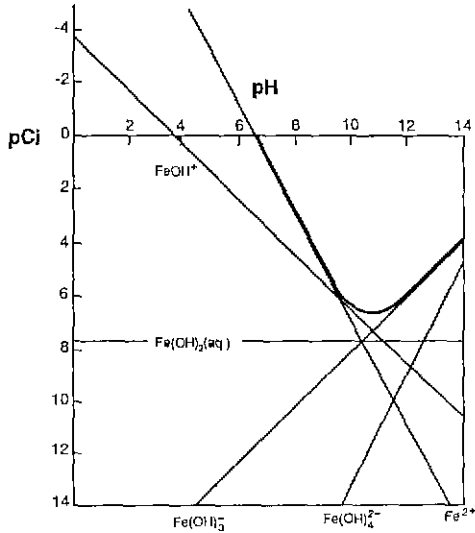


Fig. 2. Solubility diagram for  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

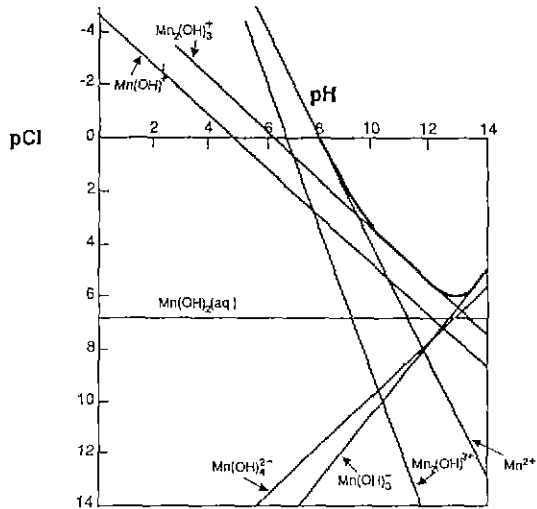


Fig. 4. Solubility diagram for  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

Table 1. The Chemical Compositions of Condensed Waste Pickling Acid (1) and Purified Acid (2).

	$\text{Fe}^{2+}$ (M)	$\text{Fe}^{3+}$ (M)	T.Mn	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	T.Cr	T.Ti	$\text{K}^+$	T.Si
(1)	3.58	0.16	447.0	11.5	123.3	3.70	4.00	41.0	27.5	3.30	49.54
(2)	1.63	0.01	304.6	7.6	0.17	2.1	34.50	Tr.	Tr.	5.4	Tr.

후 도시하면 Fig. 2와 Fig. 4~12에서 보는 바와 같다. 이 그림들을 기초로 해서 상기 산기연 논문의 문제점을 보완

설명하고 이를 밝히고자 한다. 첫째, Fig. 1(산기연 논문의 Fig. 4)의 pH와 관련한 용해도 곡선을 생각해 보면

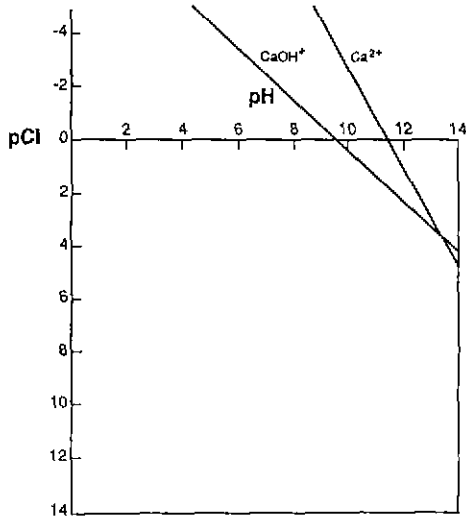


Fig. 5. Solubility diagram for  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

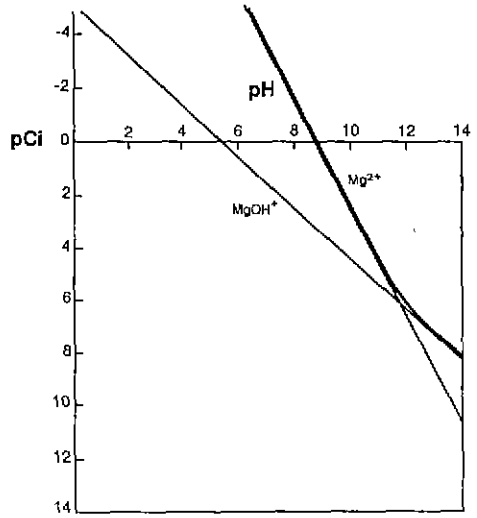


Fig. 7. Solubility diagram for  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

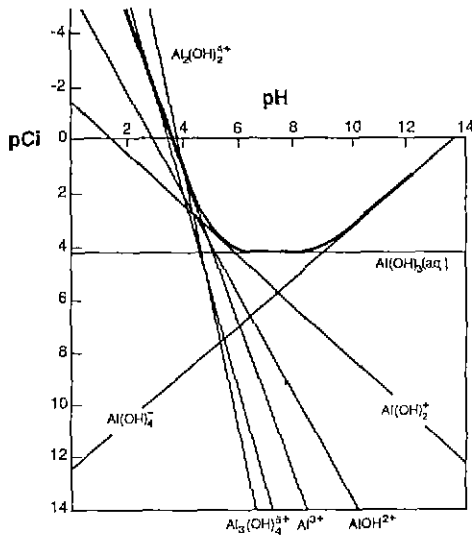


Fig. 6. Solubility diagram for  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

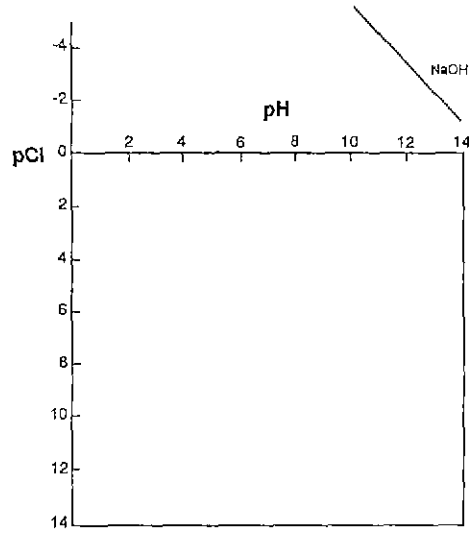


Fig. 8. Solubility diagram for  $\text{Na}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

중요한  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  및  $\text{Si}^{4+}$ 의 수화물 형성에 관한 용해도 곡선을 추가로 보충하여야 하며, hydroxo metal ion complexes  $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{2-n}$ 와 polynuclear complexes  $[\text{Me}_m(\text{OH})_n]^{m-n}$ 의 형성에 의한 영향을 고려해 주어야 할 것이다. 왜냐하면  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system의 경우  $\text{pH}=2.5\sim 3.5$  범위에서 초기 침전이 일어나면서  $\text{pH}=6.5$ 에서 완전한 침전이 일어나다가  $\text{pH}=11$  부근에서  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 의 초기 농도의 조건에 따라  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  이온에 의해 다시 재용해하는 현상이 일어나기

때문이다. 마찬가지로  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ 의 경우는  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  이온에 의한  $\text{pH}=12$  부근에서,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 는  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  이온에 의한  $\text{pH}=10$  부근에서,  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ 는  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 에 의한  $\text{pH}=10$  부근에서,  $\text{Si}(\text{OH})_{4(s)}$ 는  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 와  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$  이온에 의한  $\text{pH}=10$  부근에서 각각 재용해하는 현상이 나타나기 때문이다. 둘째, pH 의존성의 용해도 곡선을 이용 상기 산업과학기술연구소의 논문에서 제시한 Table 1의 분석결과를 설명하면 다음과 같다.  $\text{Fe}^{2+}$  (Fig. 2),  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 4),  $\text{Ca}^{2+}$  (Fig. 5),  $\text{Mg}^{2+}$  (Fig. 7) 및

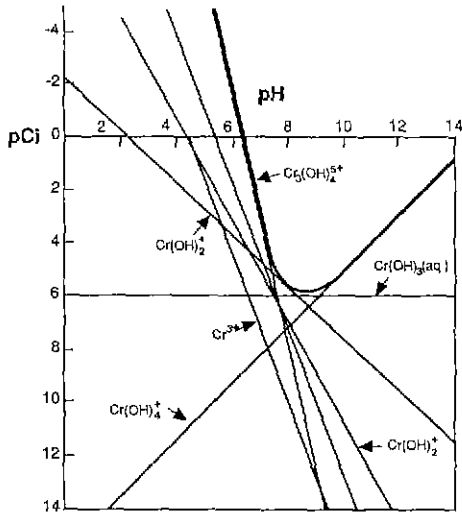


Fig. 9. Solubility diagram for  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

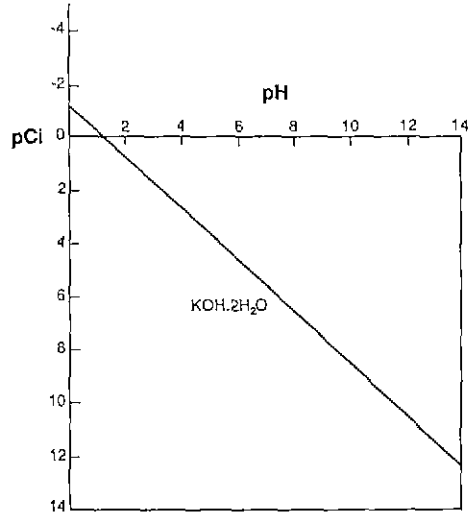


Fig. 11. Solubility diagram for  $\text{K}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

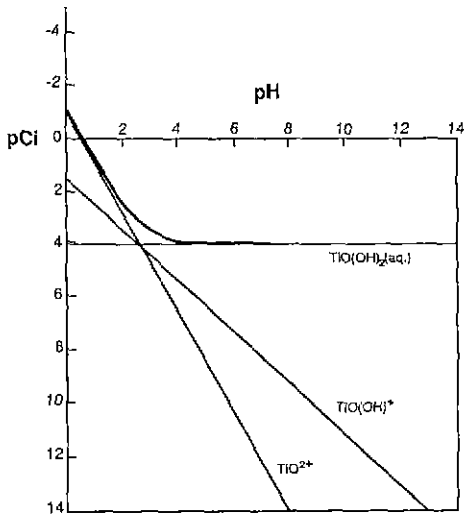


Fig. 10. Solubility diagram for  $\text{TiO}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

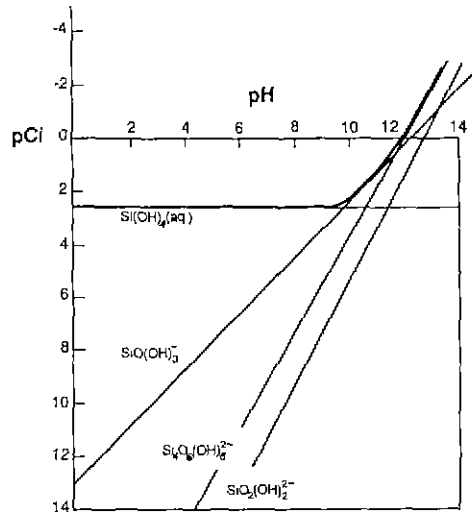


Fig. 12. Solubility diagram for  $\text{Si}^{4+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ .

$\text{K}^+$ (Fig. 11)의 경우는 그림과 관련해서 보면  $\text{pH}=4$ 에서 용해도가 매우 높으므로 이러한 침전물들이 거의 제거되지 않고 남아 있음을 알 수 있다. 즉, 이것은 본고에서 제시한 그림의 결과와 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나  $\text{Cr}^{3+}$ (Fig. 9)의 경우는  $\text{pH}=4$ 에서 용해도가 매우 높음에도 불구하고 거의 완전히 제거된 것은 이해가 되질 않는다. 반면에  $\text{Fe}^{3+}$ (Fig. 3),  $\text{Al}^{3+}$ (Fig. 6),  $\text{TiO}^{2+}$ (Fig. 10) 및  $\text{Si}^{4+}$ (Fig. 12)의 경우 Table 1에서 보는 바와

같이 거의 완전히 제거가 된 것은 상기 이온종들이 매우 낮은 용해도를 갖기 때문으로 해석된다.

결론적으로 상기 논문에 실린 Fig. 1은 Fig. 2-12와 같이 수정되어야 하며, 누락된  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  및  $\text{Si}^{4+}$  이온종들에 대한 용해도 곡선을 추가 계산함으로써 수용액 중에서 발생하는 여러 현상을 보다 정확하게 해석할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. T.B. Byeon, J.Y. Lee, D.Y. Kim, J.G. Shon and S.J. Kwon, "Preparation of  $\gamma$ -FeOOH Used for Magnetic Recording Media," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(2), 119-129 (1991).
2. B.W. Kim, B.Y. Kim, C.E. Kim and J.H. Choy, "Synthesis of High T<sub>c</sub> Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  by Oxalate Coprecipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**(1), 91 (1989).
3. J.H. Choy, J.S. Yoo, B.W. Kim and S.T. Hong, "High T<sub>c</sub> YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Fiber Synthesized by Sol-Gel Process," *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**(3), 326 (1989).
4. J.H. Choy, J.S. Yoo, S.G. Kang, S.T. Hong and D.G. Kim, "Ultra-fine Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) Powder Synthesized from Metal-Citrate Gel by Thermal Shock Method," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 283 (1990).
5. J.H. Choy, J.S. Yoo and Y.H. Kim, "Sol-Gel Method for the Preparation of  $\beta$ - and  $\beta'$ -alumina," Annual Meeting of Kor. Cer. Soc., Abstr. YoungNam Univ., Apr. (1990).
6. J.H. Choy, Y.S. Han and J.S. Yoo, "Fine Powder Preparation on Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> from Organometalic Precursors," *ibid.*, Abstr. (1990).
7. J.H. Choy, Y.S. Han and J.S. Yoo, "Ultra-fine PLZT Powder Preparation by Sol-Gel Process," Annual Meeting of Kor. Cer. Soc., Abstr. Korea Univ., Seoul, Oct. (1990).
8. J.H. Choy, J.S. Yoo and Y.S. Han, "Preparation of High Pure and Ultra-Fine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder from Clay Mineral," *ibid.*, Abstr. (1990).
9. J.H. Choy, J.S. Yoo, Y.S. Han, J. Kim, H.K. Lee and H.N. Kim, "A Study on the Synthesis of High Purity Ultra-Fine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders by Wet Chemical Method," *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**(3), 275 (1991).
10. J.S. Yoo, J.H. Choy, K.S. Han, Y.S. Han, C.K. Lee and N.H. Lee "Alum and Hydroxide Routes to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (I) Calculation of Solubility Diagram for Extraction the Pure Alumina from Alumino-Silicate," *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**(4), 414 (1991).
11. J.H. Choy, J.S. Yoo, J.T. Kim, C.K. Lee and N.H. Lee, "Alum and Hydroxide Routes to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (II) Ultra-fine Alumina by Thermal Decomposition," *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**(4), 422 (1991).
12. W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry," 2nd ed., pp.238-239, John Wiley & Sons, (1970).
13. W. Stumm and J.J. Morgan, *ibid.*, p.241 (1970).