

Hematite 입자형상에 미치는 수열반응조건의 영향

변태봉 · 손진군

산업과학기술연구원 자성재료실

(1993년 9월 4일 접수)

Effects of Hydrothermal Conditions on the Morphology of Hematite Particles

T. B. Byeon and J. G. Sohn

Research Institute of Industrial Science & Technology, Magnetic Materials Laboratory

(Received September 4, 1993)

요 약

결정성장 조절제인 구연산 존재하에서 제이철 수산화물의 수열반응으로 hematite 입자를 제조하였으며, X-ray, TEM, FT-IR을 이용하여 수열반응조건이 생성물의 입자형상과 결정구조등에 미치는 영향을 조사하였다. 반응물의 초기 pH 10.75~11.75, 구연산 첨가량 $3 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$ mol 범위에서 ellipsoidal 또는 rectangular 형상의 α -Fe₂O₃가 제조되었으며, pH 9.0~10.5 범위, 구연산 첨가량 1.5×10^{-4} mol 이상에서는 α -Fe₂O₃로의 결정화가 저해되었다. 구연산 첨가량이 증가함에 따라 입자길이 및 침상비는 점차 감소하였으며, 수열반응온도 140°C 에서 제조된 시료는 길이 0.7 μ m, 침상비 약 8인 입자특성을 나타내었다. 수열반응온도 220°C 이상에서는 양호한 침상형태 입자의 생성을 기대할 수 없었다.

ABSTRACT

Hematite particles were obtained by hydrothermal reaction of ferric hydroxide in the presence of small amount of citric acid which is acted as crystal growth controller. The effects of hydrothermal reaction condition on the morphology and crystal structure of powder were investigated using X-ray, TEM and FT-IR. Ellipsoidal or rectangular hematite particles were formed in the range of pH 10.75~11.75 as initial basicity of reactants and $3 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$ mol as citric acid content. Crystallization of hematite was inhibited in the range of pH 9.0~10.5 and above citric acid content of 1.5×10^{-4} mol. Hematite particle length and aspect ratio were decreased gradually with increasing of citric acid content. Hematite particles formed at 140°C exhibited particle properties with the length of 0.7 μ m and aspect ratio of 8. Hematite particles having a good acicular-type were not obtained above 220°C.

1. 서 론

Hematite(α -Fe₂O₃)는 구조적으로 FeO₆ 팔면체층이 C 방향에 수직으로 적층되어 있는 사방정계에 속하고, -19°C 이상에서는 기생 강자성을 나타내는 적다색의 산화물로서¹⁾, 제조방법에 따라 생성되는 α -Fe₂O₃의 입자특성이 다양하여, 스피커나 모터용 자석에 사용되는 hard ferrite, 안료용, 고주파 트랜스용 core와 같은 soft ferrite, 기록용 소재 등의 기초원료로 이용되고 있다. hard ferrite, soft ferrite, 안료용 등에 사용되는 산화철은 대부분

산세공정의 유동배소²⁾ 또는 분무배소공정³⁻⁵⁾으로 제조되고 있으며, 기록용 소재로 사용되는 산화철은 용액반응공정⁶⁻⁹⁾으로 제조되고 있다. 용액반응을 통해서는 주로 철염이나 철수산화물의 열탈수반응($2\text{FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), 제이철 수용액의 강제기수분해 반응, 제이철 수산화물의 수용액중 전이 등에 의해 제조되어지며, 그 생성물은 대부분 입상으로 형상이방성이 작은 다면체상의 α -Fe₂O₃ 입자로 생성되어진다.

기록용 소재로 사용할 수 있는 산화철을 제조하기 위해서는 먼저 형상이방성이 큰 침상형태 입자로의 형

상제어가 가장 중요하며, 이는 최종 자성분말의 자성특성과 밀접한 관계를 가지고 있기 때문이다. 현재, 기록용 소재로 광범위하게 사용되고 있는 γ 산화철($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)은 제이철염 수용액의 침전, 산화반응으로 먼저 침상형 수산화철을 생성시킨 후 후속 열처리공정 즉, 대기분위기중 탈수반응으로 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)를 제조하고 이를 수소분위기중에서 마그네타이트(Fe_3O_4)로 환원시킨 후 산화성 분위기에서 재산화하여 제조하고 있다. 한편, 최근에는 제이철염 수용액으로부터 수산화철의 생성단계를 거치지 않고 직접 침상형태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조할 수 있는 방법에 관한 연구가 진행되고 있다.

용액반응에 의한 침상형 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 직접 제조에 관한 연구로서는 Ozaki 등이¹⁰⁾ 차아 인산염 이온 존재하에서 제이철 수용액의 강제 가수 분해반응으로 spindle-type hematite 입자의 제조를 시도한 바 있으며, Fischer 등이¹¹⁾ oxalate 존재하에서 제이철 침전물의 속성에 의한 hematite 입자의 제조를 검토하였고, Mastumoto 등¹²⁾은 수열반응으로 유기산 존재하에서 직접 침상 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자를 제조한 바 있다.

수열반응법에 의해 침상형태의 산화철을 제조할 때는 각 수열반응조건이 생성물의 입자형상과 결정구조에 직접적인 영향을 미치게 된다. 즉, 적정 수열반응조건 선택이 기록용 소재로서의 입자특성을 좌우하게 되므로 수열조건 제어가 매우 중요함을 판단할 수 있다. 그러나 지금까지 이러한 수열반응조건이 최종생성물의 입자형상 및 결정구조 등에 미치는 영향에 관해서는 자세한 보고가 되어 있지 않았다.

따라서 본 연구에서는 기록용 소재로 활용할 목적으로 수산화 제이철침전물을 출발물질로 하여 구연산 존재하에서 수열반응으로 직접 침상형태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조할 때 수열반응조건 즉, 반응물의 초기 pH, 구연산 첨가량, 수열반응온도 등이 생성물의 입자형상, 크기 및 결정구조 등에 미치는 영향에 관해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제조

Fig. 1은 본 실험의 제조 공정도이다. 0.4 mol 농도 염화제이철용액($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Shinyo사, 1급) 300 ml에 3.6 mol 농도 알카리용액(NaOH , Hayashi사, 특급) 100 ml를 첨가하고 500 rpm으로 약 5분간 교반하여 수산화제이철 침전물을 제조한 후 80°C의 열수로 침전시 혼입된 염을 충분히 수세, 제거하고 여과하여 수산화제이철 cake을 얻었다. 수산화제이철 cake을 350 ml의 증류수에 재분

산시켜 슬러리화하고, 적정량의 구연산($\text{COOHCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Shinyo사, 특급)을 첨가한 후 교반하면서 4 mol 농도 알카리 용액을 적가하여 반응물의 초기 염기도를 조절하였다. 소정의 염기도로 조절된 3성분 공존슬러리(수산화제이철, 구연산, 알카리) 약 480 ml를 autoclave(Parr사, Model No. 4571)에 넣어 밀폐시킨 후 100 rpm으로 교반하면서 일정온도와 자연발생적 압력하에서 수열반응시켰다. 반응완료후 생성물의 pH를 측정하고 증류수로 수세한 후 여과, 건조하여 시료분말을 제조하였다.

2.2 측정 및 분석

합성분말의 결정상은 Cu를 target으로 한 X-선 회절(Rigaku사, Geigerflex D/max-III C) 분석과 FT-IR(Perkin-Elmer사, 1800FT-IR)을 이용하여 분석하였고, 입자의 형상과 크기는 투과전자현미경(Jeol사, Jem-200CX)으로 관찰하였다. 침상형태 입자의 입도는 투과전자현미경을 통하여 관찰된 수개 입자에 대해 장축과 단축의 평균값으로부터 구하였으며, 장축과 단축의 평균입도로부터 침상비(aspect ratio)를 계산하였다. 분말의 비표면적은 BET법(Micromeritics사, ASAP2000)으로 시료를 진공중 150°C에서 24시간 탈가스시킨 후 78 K에서 N_2 가스를

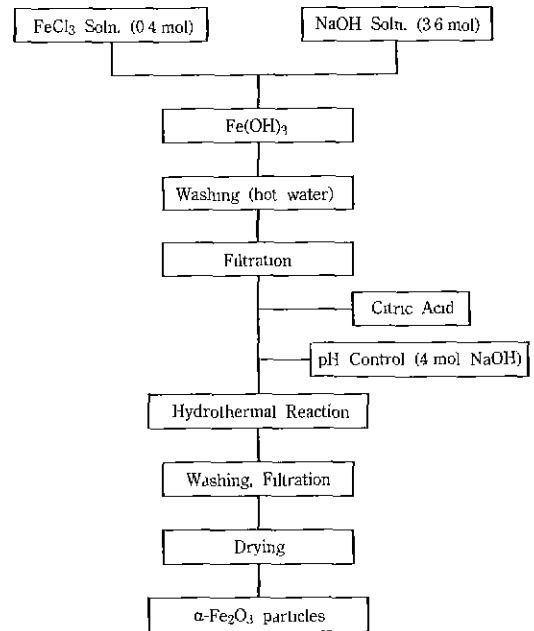


Fig. 1. Preparation procedure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles by hydrothermal reaction

Table 1. Properties of Products Formed with Initial pH of Reactants

Initial pH	Products				
	pH	Color	Particle shape (TEM)	Crystal structure (XRD)	Particle size (TEM)
3.0	2.02	dull red	hexagonal	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\sim 0.06 \mu\text{m}$
4.90	2.34	◇	◇	◇	$\sim 0.06 \mu\text{m}$
6.0	2.42	◇	◇	◇	◇
7.0	2.62	◇	◇	◇	◇
8.0	5.35	◇	◇	◇	$\sim 0.04 \mu\text{m}$
9.0	6.96	reddish brown	shapelessness	amorph. like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—
10.50	9.70	◇	sphere	◇	$0.02\sim 0.05 \mu\text{m}$
10.75	11.12	dull red	ellipsoidal	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	L: $0.2 \mu\text{m}$, L/W=2.8:1
11.0	11.51	◇	◇	◇	L: $0.3 \mu\text{m}$, L/W=4.7:1
11.25	11.88	◇	rectangular	◇	L: $0.5 \mu\text{m}$, L/W=3.4:1
11.50	12.10	red	◇	◇	L: $0.45 \mu\text{m}$, L/W=2.5:1
11.75	12.05	◇	◇	◇	L: $0.4 \mu\text{m}$, L/W=2.5:1
12.0	12.09	◇	sphere + rectan. + aci.	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$	
12.25	12.31	reddish yellow	aci. + rectan. + sphere	$\alpha\text{-FeOOH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
12.50	12.42	yellow	acicular	$\alpha\text{-FeOOH}$	L: $0.66 \mu\text{m}$, L/W=19:1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$		reddish brown	shapelessness	amorphous like	

흡착시켜 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응물의 초기 pH 영향

수산화제이철 침전물에 구연산(5×10^{-5} mol량/Fe(g))을 첨가한 후 알칼리를 적가하여 초기 pH가 다른 반응용액, 즉 3성분 공존 슬러리를 조제하고 이를 autoclave에 투입하여 수열반응 온도 160°C (약 74 psi), 반응시간 1시간으로 수열처리하였다.

반응물의 초기 pH에 따라 제조된 생성물의 특성을 Table 1에 나타내었으며 투과전자현미경 관찰 결과를 Fig. 2에 각각 나타내었다. 이들 분석결과에서 나타난 초기염기도 변화에 따른 생성물의 대표적인 특성을 요약하면 다음과 같다.

pH 3.0~8.0에서 제조된 시료의 색상은 연붉은 색상을 띄었으며, 최종생성물 용액의 pH는 2.02~5.35로 초기 반응물의 pH에 대비해 약간 저하하는 경향을 나타내었다. 입자형태는 모두 hexagonal 형상이며 결정구조는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 였다. pH 9.0~10.5에서 제조된 시료는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 침전물과 유사한 붉은 갈색으로 나타났으며 생성물 용액의 pH는 6.96~9.70, 입자형태는 무정형 또는 구상, 결정구조는 amorphous-like한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 확인되었다. pH

10.75~11.0에서 제조된 시료는 연붉은 색상을 띄었으며 생성물 용액의 pH는 11.12~11.51로 초기 pH에 대비해 약간 증가 되었다. 생성물의 입자형태 및 결정구조는 ellipsoidal형상 또는 rice grain 모양의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 였으며 초기 pH 증가에 따라 생성물의 입자길이 및 침상비가 증가하는 경향을 나타내었다. pH 11.25~11.75에서 제조된 시료의 입자형태 및 결정구조는 rectangular 형상의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 였으며, 초기 pH 증가에 따라 입자길이 및 침상비는 점차 감소하는 경향을 나타내었고 생성물의 pH는 초기 pH보다 약간 증가되었다. pH 12.0~12.25 영역에서는 rectangular, sphere, 침상형태의 입자가 공존하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 혼합상으로 생성되었으며, 초기 pH가 증가함에 따라 침상형의 입자 존재비가 점차 증가되었다. pH 12.50에서 제조된 시료의 색상은 노란색을 띄었으며, 입자 형태 및 결정구조는 침상형의 $\alpha\text{-FeOOH}$ 였다. 이와같이 반응물의 초기 pH에 따라 생성물의 입자형태 및 결정구조는 다양하게 나타나고 있는데, 이는 수용액중에 제이철이온이 염기도에 따라 Fe^{+3} (pH<2.43), FeOH^{+2} ($2.43 < \text{pH} < 4.69$), $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ($4.69 < \text{pH} < 12$), $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ (pH>12) 등과 같은 3가철이온 및 착이온 형태로 다양하게 존재¹³⁾할 뿐만 아니라 이러한 3가철이온 및 착이온들이 반응액의 염기도에 따라 구연산과의 반응으로 여러가지 형태의 착화합물을 형성¹⁴⁾하여 반응에 참여하

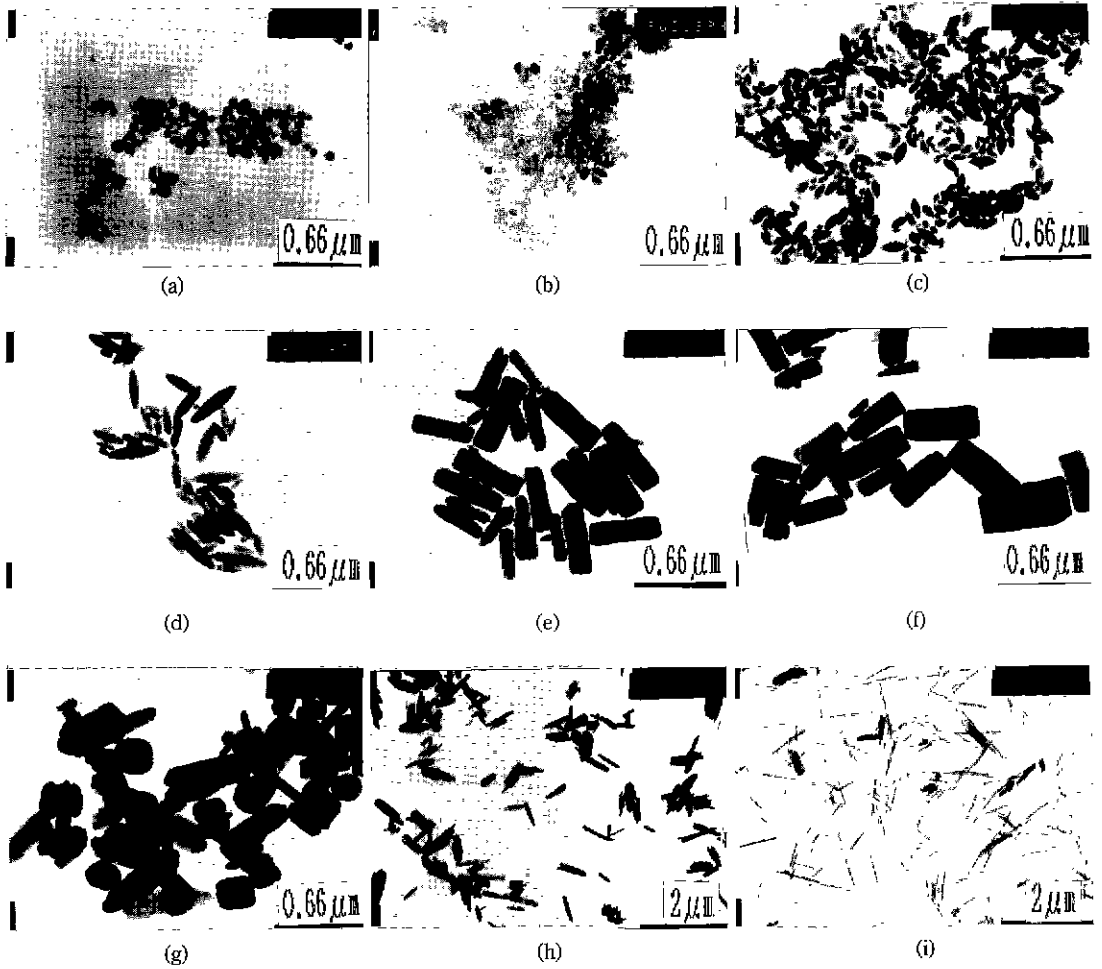
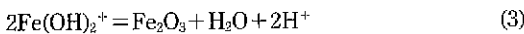
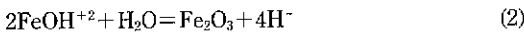
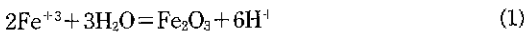


Fig. 2. TEM photographs of samples formed with initial pH of reactants.

(a) pH 4.90 (b) pH 9.0 (c) pH 10.75 (d) pH 11.0 (e) pH 11.25 (f) pH 11.50 (g) pH 12.0 (h) pH 12.25 (i) pH 12.50

기 때문에 상기와 같은 다양한 결과를 보여주는 것이라 생각된다. 제이철이온들이 수용액중에서 고상의 Fe_2O_3 로 석출되는 반응은¹³⁾ 염기도에 따라

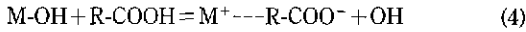


과 같이 진행되어질 것이다. 본 연구의 실험 대상은 반응물의 초기 염기도가 pH 3.0 이상이므로 (2)와 (3)식에 따라 진행될 것으로 사료되며, 이러한 반응은 반응완료후 용액내의 수소이온 농도가 증가되는 반응임을 짐작할 수 있다. 상기 반응식들에 의해 제조되는 산화철은 입자의

형상이 일반적으로 hexagonal 형태이며, 생성물 용액의 pH 감소를 동반한 것으로 예측된다.

본 연구에서는 침상형태의 산화철을 제조하기 위해 상기 반응계에 결정성장 제어제로 작용하는 구연산을 첨가하였기 때문에 상기 반응식으로부터 예상되는 실험 결과와는 일치하지 않았다. 즉, 초기 pH 3.0~8.0에서 제조된 시료의 입자형태는 구연산이 첨가되었음에도 불구하고 hexagonal 형태로, pH 9.0~10.5에서는 amorphous-like한 $\alpha-Fe_2O_3$ 로 생성되었으며, 생성물 용액의 pH는 초기 pH에 대비해 감소하는 현상을 나타내었다. 상기 pH 3.0~10.5 범위에서 나타난 실험결과는 구연산이 반응에 관여하지 않은 상기 (2), (3) 반응식으로부터 예상되는 최종생성물의 pH 저하 및 생성물 입자형태의

특성과 유사한 결과를 보여주고 있다. 이러한 실험결과들은 생성물의 입자형태를 침상형태로 유도하는 작용을 가진 구연산이 본 반응계에 첨가되었음에도 불구하고 pH 3.0~8.0 범위에서는 hexagonal 형태의 입자로 생성되고, pH 9.0~10.5 범위에서는 산화철 입자로의 결정화를 저해하는 것으로 나타난 바, 본 반응계에 있어서 반응물의 초기 염기도는 생성물의 입자형태 뿐만 아니라 결정성에도 중요한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 즉 구연산이 첨가되었음에도 불구하고 pH 3.0~10.5 범위에서 침상형태 입자의 생성을 기대할 수 없었던 것은 상기 pH 범위에서는 결정성장 조절제로 첨가한 구연산이 가수분해되지 못하여 반응물인 Fe(OH)₃와 착화합물을 형성하지 못하였기 때문인 것으로 사료된다. 결정성장 조절제인 구연산은 적정 염기도에서 반응물인 금속 수산화물과



(4)식과 같은 반응을 하게 된다. 즉, 구연산(R-COOH)은 적정 염기도에서 구연산기(R-COO⁻)로 가수분해되어 수용액 중에서 양으로 대전되어 있는 철이온과 착화합물을 형성하게 되며, 반응완료 후 용액내의 수산화(OH⁻)의 농도를 증가시키게 된다. 상기와 같은 반응에 의해 철이온과 착화합물을 형성하는 구연산기가 생성물의 입자형태를 침상형태로 유도하게 하는 작용을 할 것으로 사료된다. 한편, pH 3.0~10.5에서 나타난 실험결과와는 대조적으로 pH 10.75~11.75에서 제조된 시료의 입자형태는 ellipsoidal 또는 rectangular 형상이며 최종생성물의 pH도 초기 pH에 대비해 증가하는 현상을 나타내었다. 이러한 생성물의 입자형태 변화와 pH 증가 등의 현상은 상기 pH 범위에서 결정성장 조절제로 첨가한 구연산이 가수분해됨으로서 상기 (4)식에 나타낸 바와 같은 구연산기와 철이온간에 착화합물을 형성하여 반응에 참여하게 됨으로써 나타난 결과로 사료된다. pH 12 이상에서는 rectangular, sphere, 침상형태 등이 공존하는 α-Fe₂O₃와 α-FeOOH의 혼합상으로 생성되었다. 이는 염기도 증가에 따라 철이온에 대한 OH⁻ 이온과의 경쟁으로 인해 철이온과 구연산기간의 착화합물 형성능력이 급격히 감소되어 결정성장 제어제로서의 작용이 저하되었기 때문에 상기 pH 범위에서 구상형태의 입자생성이 유도되어졌을 것으로 사료된다. 또한 pH 12.50과 같은 높은 pH 범위에서는 3가철 착이온이 Fe(OH)₃⁻ 음이온 형태로 존재¹⁴ 하기 때문에 구연산기와 착화합물을 형성할 수 없어 첨가한 구연산의 효과는 기대할 수 없으며, 상기 pH 범위에서는 단지 3가철 착이온이 용해 및 제석출과정^{11,15,16)}

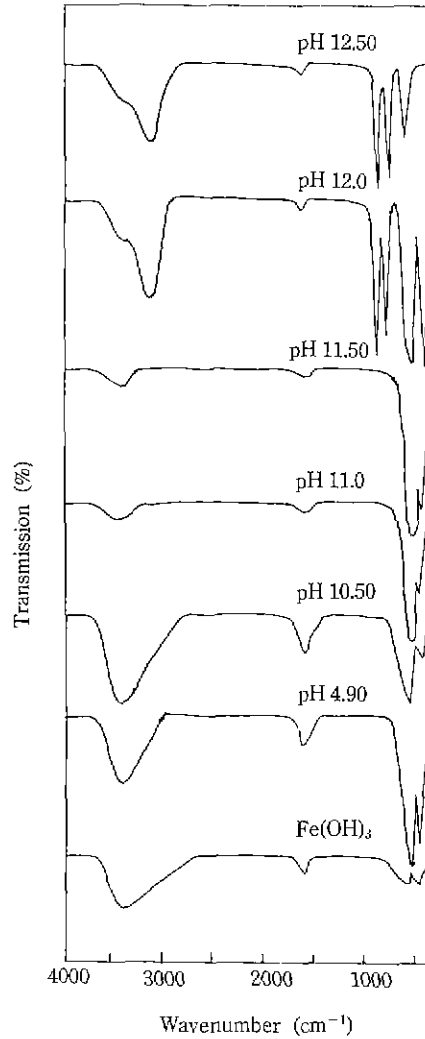


Fig. 3. FT-IR spectra of synthesized samples with the variation of initial pH.

을 통해 침상형태의 α-FeOOH 결정으로 석출 되어진 것으로 사료된다.

Fig. 3은 초기 반응물의 pH 변화에 따라 제조된 최종 생성물을 100°C 에서 10시간 건조시킨 후 KBr pellet method에 의해 얻은 FT-IR spectrum 분석 결과이다. 출발물질로 제조한 수산화제이철 시료의 경우는, 3400 cm⁻¹ 부근에 결정구조내에 함유되어 있는 물분자의 H-O-H stretching vibration에 기인하는 넓은 흡수대와 1600 cm⁻¹ 부근에 H-O-H bending vibration에 기인하는 흡수대, 그리고 600 cm⁻¹와 480 cm⁻¹ 부근에 Fe-O 결합의 stretching vibration에 기인하는 흡수대가 각각 미약하게

나타났다.

pH 4.90에서 제조된 시료에서는 TEM 및 XRD 분석에서 확인된 바와 같이 hexagonal 형태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 생성으로 인해 Fe-O의 stretching vibration에 기인하는 557 cm^{-1} 와 473 cm^{-1} 의 흡수대가 날카롭게 나타났으며, pH 10.50에서 제조된 시료에서는 amorphous-like한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성으로 Fe-O 결합에 기인하는 586 cm^{-1} 의 흡수대가 물분자에 기인하는 흡수대와 거의 비슷한 peak 높이를 나타내었다. pH 11.0과 pH 11.50에서 제조된 시료에서는 흡착수에 의한 3410 cm^{-1} 와 1651 cm^{-1} 부근에 H-O-H stretching vibration에 기인하는 흡수대가 미약하게 나타나며, 584 cm^{-1} 와 484 cm^{-1} 에는 Fe-O의 stretching vibration에 기인하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특징적인 흡수대가 날카롭게 나타나고 있다^{17,18)}. pH가 조금 더 상승되어 pH 12.0이 되면 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 생성, 혼입으로 결정구조내에 함유되어 있는 물분자의 H-O-H stretching vibration에 기인하는 3400 cm^{-1} 의 흡수대는 미약하게 되고 결정구조중에서 수소결합을 하고 있는 O-H 기의 stretching vibration에 기인하는 3132 cm^{-1} 의 흡수대가 강하게 나타났다^{17,19)}. 또한 895 cm^{-1} 와 798 cm^{-1} 에는 O-H기 bending vibration에 기인하는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 특징적인 흡수대가, 586 cm^{-1} 과 482 cm^{-1} 에는 Fe-O의 stretching vibration에 기인하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특징적인 흡수대가 각각 날카롭게 나타났다. pH 12.50에서 제조된 시료의 경우는 결정구조내에 함유되어 있는 물분자의 H-O-H stretching vibration에 기인해서 나타나던 3400 cm^{-1} 부근의 흡수대는 거의 소멸되고, 결정구조중에서 수소결합을 이루고 있는 O-H기 bending vibration에 기인한 3136 cm^{-1} 의 흡수대가 넓게 나타나고 있다. 또한 893 cm^{-1} 와 797 cm^{-1} 에 나타나는 흡수대는 O-H기의 bending vibration에 기인

하고, 636 cm^{-1} 에 나타나는 흡수대는 Fe-O의 stretching vibration에 기인하는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 특성흡수대를 나타내었다.

3.2. 구연산(citric acid) 첨가량의 영향

구연산은 hydroxy-carboxylic acid계로서 반응물에 공존하여 반응에 참여할 때 생성되는 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 결정형상을 hexagonal plate로부터 침상형태로 변화시켜주는 역할을 하는 결정성장 제어제로 알려져 있다²⁰⁾.

본 절에서는 반응물에 첨가되는 구연산의 첨가량이 최종생성물의 결정상과 입자형태에 미치는 효과를 검토하기 위해 제이철 수용액의 농도를 0.4 mol, 반응물의 초기 pH를 11, 반응온도 및 시간을 160°C , 1시간으로 고정시키고 구연산 첨가량(구연산mol량/Fe(g))에 따른 생성물의 특성을 검토하였다.

구연산의 첨가량에 따라 제조된 생성물의 염기도, 색상, 입자특성을 Table 2에 요약하여 나타내었다. 제조된 생성물은 구연산 첨가량에 따라 염기도, 색상, 입자형태, 입자크기 등 매우 다양한 특성을 나타내고 있으며, 특히 구연산 첨가량이 1.5×10^{-4} mol량 이상으로 첨가되었을 때는 amorphous-like한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 이들 생성물의 XRD 분석결과로서 구연산 첨가량 1×10^{-4} mol량까지는 결정성이 양호한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되었으나, 첨가량이 조금 더 증가되어 1.5×10^{-4} mol량이 되면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 주 peak 부분인 $33\sim 35^\circ$ 사이와 $62\sim 64^\circ$ 사이에서 넓은 peak를 보이고 있다. 이것은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되기는 하였으나 생성물이 극미립이고 결정성이 나쁘기 때문에 나타난 결과로 생각된다²¹⁾. Fig. 5는 구연산 첨가량에 따른 생성물의 입자형태 변화를

Table 2. Properties of Products Formed with Citric Acid Content

Citric acid(mol/Fe(g))	Products				
	pH	Color	Particle shape (TEM)	Crystal structure (XRD)	Particle size (TEM)
0	11.70	red	sphere	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.2~0.3 μm
1×10^{-5}	11.72	dull red	rectangular, sphere	◇	L: 0.3 μm , L/W=2(r), .06(s)
3×10^{-5}	11.73	◇	ellipsoidal	◇	L: 0.3 μm , L/W=5:1
5×10^{-5}	11.75	◇	◇	◇	L: 0.24 μm , L/W=4:1
7×10^{-5}	11.75	◇	◇	◇	L: 0.2 μm , L/W=3.3:1
9×10^{-5}	11.85	◇	◇	◇	L: 0.17 μm , L/W=3:1
1×10^{-4}	11.80	◇	ellipsoidal, sphere	◇	L: 0.17 μm , L/W=2:1, .08(s)
1.5×10^{-4}	10.21	reddish brown	shapelessness	amorp. like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-
2×10^{-4}	9.90	◇	◇	◇	-

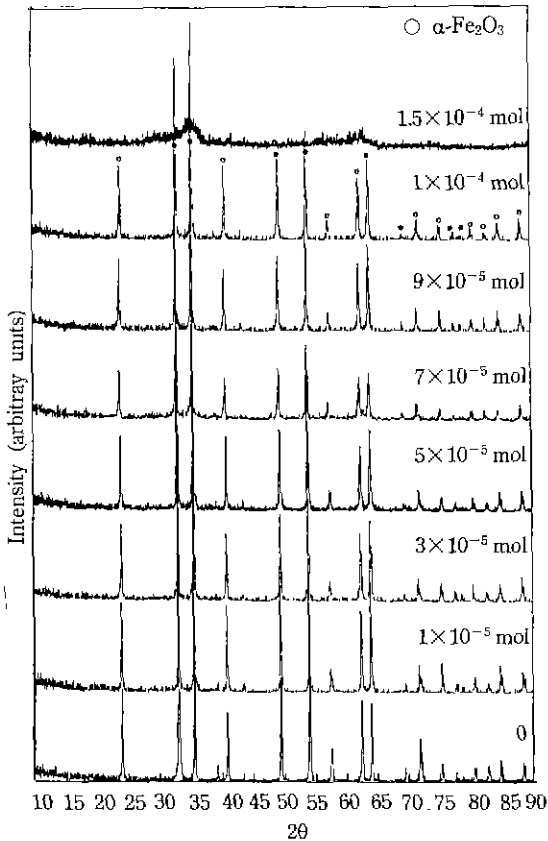


Fig. 4. XRD patterns of samples formed with citric acid content.

관찰한 결과로서, 구연산을 첨가하지 않고 제조한 생성물은 입자크기가 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 정도에 이르는 구상의 입자만이 생성되었으며, 구연산이 소량 첨가된 1×10^{-5} mol량인 경우에는 rectangular 형상과 구상의 입자가 혼재되어 있음을 관찰할 수 있다. 그리고 구연산 첨가량이 증가하여 $3\times 10^{-5}\sim 9\times 10^{-5}$ mol량 범위에서 제조된 시료는 ellipsoidal(rice grain) 형상으로 생성되었으며, 상기 첨가량 범위에서는 Fig. 6에 나타난 생성입자의 특성에서 나타나는 바와 같이 구연산 첨가량이 증가할수록 생성입자의 장축길이는 점차 감소하는 반면 폭방향은 거의 일정하여 입자의 침상비가 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 Fig. 7에 나타난 비표면적 변화의 결과와도 잘 일치하고 있다. 첨가량이 1×10^{-4} mol량으로 증가되었을 경우에는 ellipsoidal(rice grain) 형태의 입자는 소량 관찰되며, 구연산을 첨가하지 않고 제조한 시료의 경우와 유사한 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 구상 또는 육각형상 입자들이 다수 생성되어 혼재하고 있음을

관찰할 수 있다. 첨가량이 1.5×10^{-4} mol량인 경우에는 수십 Å 정도에 이르는 극미세 입자들로 생성되어 커다란 응집체를 형성하고 있다. 이러한 극미세 입자들의 생성과 생성물의 결정성 저하 때문에 Fig. 4의 결정상 분석에서 넓은 peak를 나타내게 된 것으로 사료된다.

구연산과 같은 결정성장 조절제에 의한 침상형태 결정의 생성기구는 수산화제이철 콜로이드에 의해 먼저 미세한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 핵정이 발생하고 이핵의 특정면, 즉 hexagonal plate의 지름방향인 a면에 우선 흡착하여 성장을 억제하기 때문에 두께방향, 즉 c면으로 성장된다는 생성반응 mechanism^{22,23)}을 고려해 볼때, 구연산 첨가량이 적으면(1×10^{-5} mol량) 일차적으로 생성된 모든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정의 특정면에 구연산이 균일하게 흡착되지 못하는 결과를 초래하게 되므로 구연산이 흡착된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정에서는 특정면으로의 성장이 일어난 rectangular 형상 입자가 생성되고 그렇지 못한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정입자는 구형에 가까운 입자들로 생성되어지는 것으로 사료된다. 구연산 첨가량 $3\times 10^{-5}\sim 9\times 10^{-5}$ mol량 범위에서는 첨가량 증가에 따라 폭방향은 일정한데 반해 길이방향이 점차 감소하는 것은 구연산 첨가량의 증가에 따라 일차적으로 생성된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 핵정의 특정면(a면)에 대한 우선 흡착뿐만 아니라 부분적으로 c면에서도 흡착이 일어나게 되어 c면으로의 성장도 억제하는 효과가 작용되었기 때문인 것으로 사료된다. 상기와 같은 고려는 구연산 첨가량이 조금 더 증가된 1×10^{-4} mol량일 때 제조된 입자형상들이 점차 구상에 가까운 입자들로 생성되고 1.5×10^{-4} mol량 첨가되었을 때는 구연산의 고유작용인 결정성장 조절제로서의 효과를 전혀 기대할 수 없는 결과로부터 추측할 수 있을 것으로 판단되나 이의 명확한 원인에 대해서는 차후 규명되어야 할 것이다.

3.3. 수열반응온도의 영향

제이철 수용액의 농도를 0.4 mol, 반응물의 초기 pH를 11, 결정성장 조절제인 구연산의 첨가량을 Fe(g)에 대해 5×10^{-5} mol량(0.23 g), 반응시간 1시간으로 고정시키고 수열반응온도에 따른 생성물의 결정상 및 입자형태의 변화를 조사하고 그 결과를 Table 3에 요약하여 나타내었다. 제조된 생성물은 수열반응온도에 따라 입자형상, 크기 등이 다양하게 나타나고 있으며, 특히 반응온도 80°C 에서 제조된 생성물은 amorphous-like한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 거동을 나타내었다. Fig. 8은 이들 생성물의 XRD 분석결과로서 수열반응온도 80°C 에서 제조된 시료의 경우는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 주peak 부분인 $33\sim 35^\circ$ 사이와 $62\sim 64^\circ$ 사이에서 넓은 peak를 나타내었으며, 100°C 이상에서 제조된

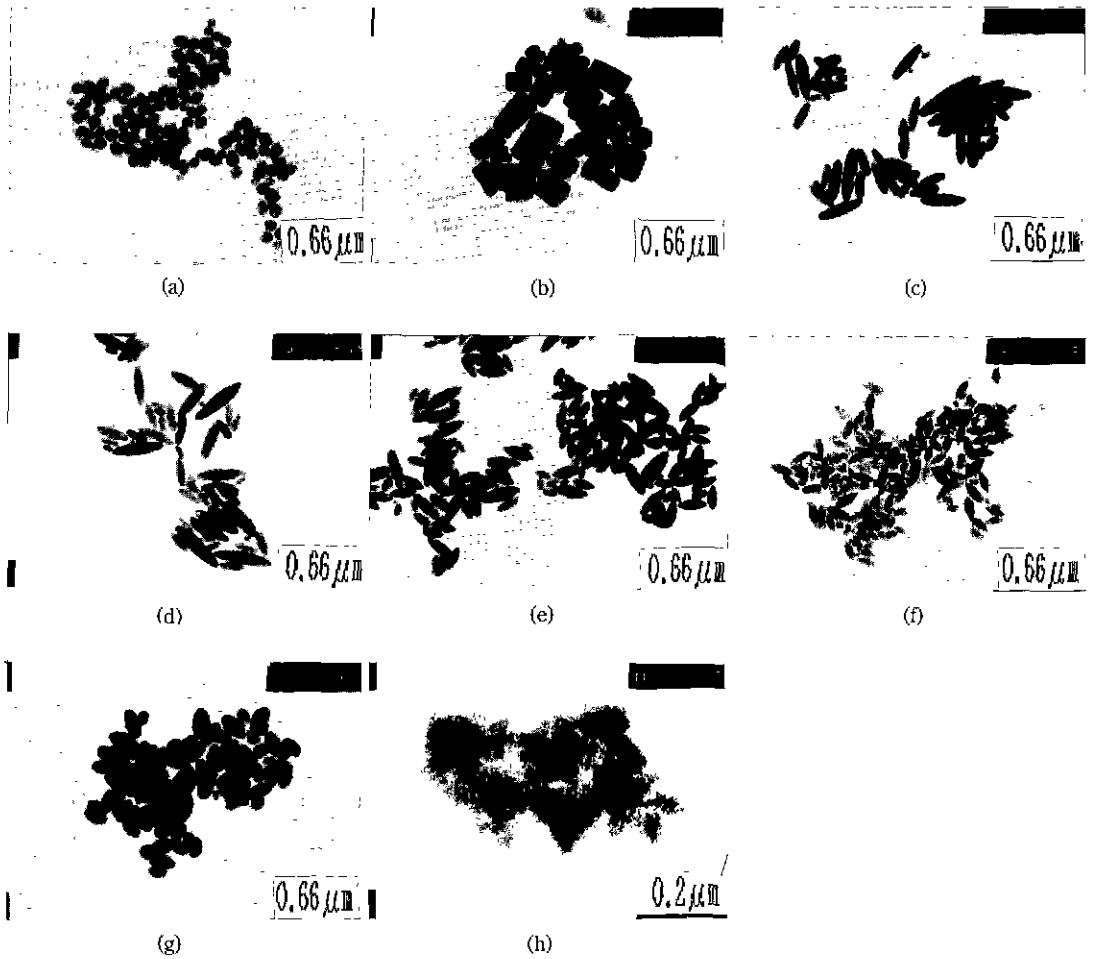


Fig. 5. TEM photographs of samples formed with citric acid content (mol/Fe(g)).
 (a) 0 (b) 1×10^{-5} mol (c) 3×10^{-5} mol (d) 5×10^{-5} mol (e) 7×10^{-5} mol (f) 9×10^{-5} mol (g) 1×10^{-4} mol
 (h) 1.5×10^{-4} mol

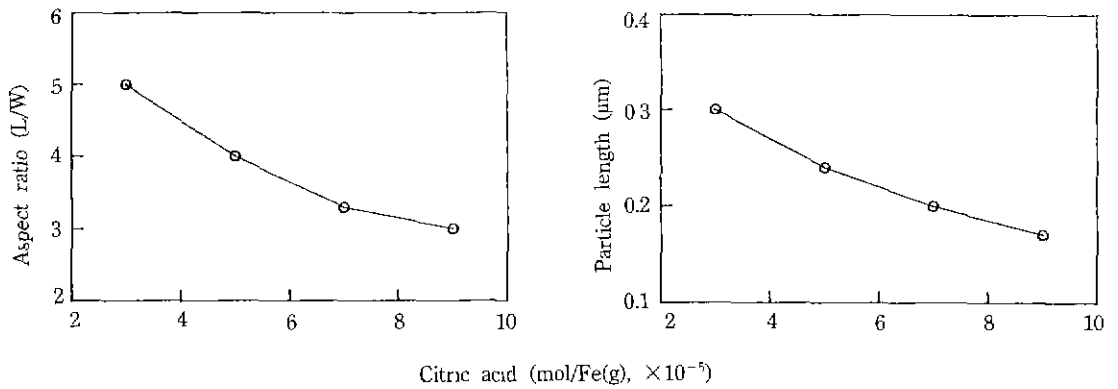


Fig. 6. Variation of particle length and aspect ratio of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formed with citric acid content.

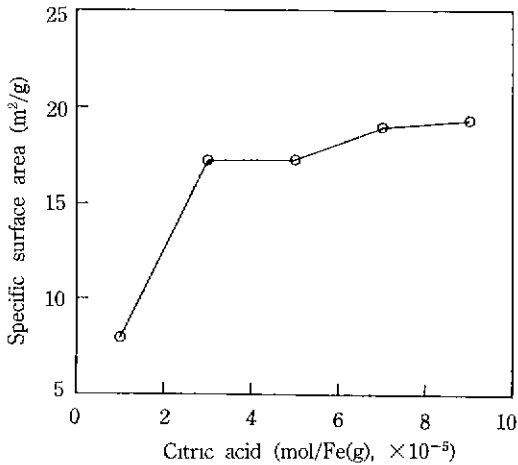


Fig. 7. Variation of specific surface area of α -Fe₂O₃ formed with citric acid content.

시료는 결정성이 좋은 α -Fe₂O₃로 생성되었음을 알 수 있다. 80°C에서 제조된 생성물이 상기와 같은 X-ray 회절특성을 나타내는것은 Fig. 9에 나타난 명시야상(bright field) 및 암시야상(dark field)과 제한시야 회절패턴으로부터도 짐작할 수 있다. 즉, Fig. 9의 (a)는 (c)의 명시야상에서 관찰되는 검은 반점으로 부터 얻어진 제한시야 회절패턴으로서 여러개의 회절링으로 이루어져 있는데, 이들은 각각 α -Fe₂O₃ 결정의 (220) (300) (018) (202) (110)면에 해당되는 회절환들로 확인되었으며, (b)에 나타난 암시야상은 (a)의 (300) 면에서 회절되어 나오는 비교적 구형에 가까운 수십-수백 Å 정도 크기의 α -Fe₂O₃ 상에 해당되는 입자이다. 이러한 입자들은 수십 Å 정도 크기의 수산화 제이철 출발물질 입자들이 반응온도 상승과 더불어 입자간의 응집과 축합반응의 진행으로 물 분자의 내부탈수반응²⁴⁻²⁶⁾에 의해 일차적으로 생성되어진

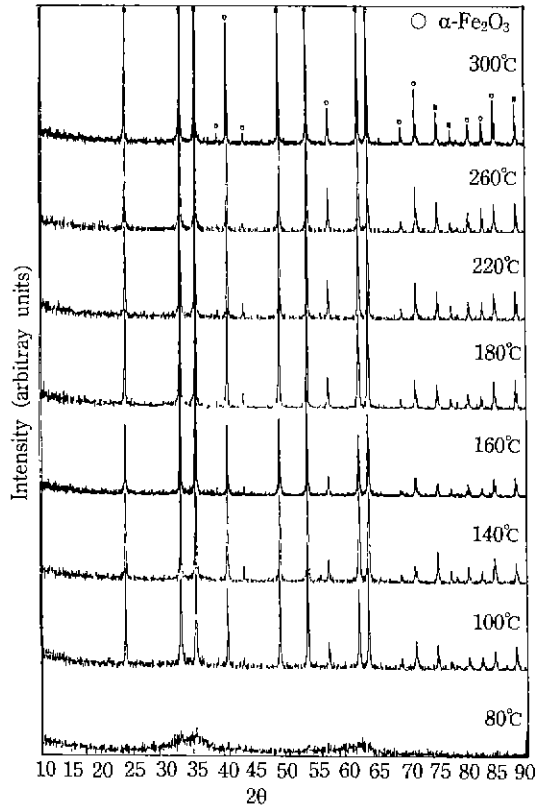


Fig. 8. XRD patterns of samples formed with reaction temperature (pH 11.0, 5×10⁻⁵ mol, 1 hr.).

α -Fe₂O₃의 핵정에 해당되는 입자들로 고려된다. 이와같이 수십-수백 Å 정도 크기의 미립자 핵생성에 기인한 결정성 저하로²⁰⁾ Fig. 8과 같은 X-ray 회절 특성을 나타내게 된 것으로 사료된다.

Fig. 10은 수열반응온도 변화에 따른 입자형상 변화물

Table 3. Properties of Products Formed with Reaction Temperature

Reaction temp. (°C)	Products				
	pH	Color	Particle shape (TEM)	Crystal structure (XRD)	Particle size (TEM)
80	10.92	reddish brown		amorph. like α -Fe ₂ O ₃	
100	11.44	red	rectangular	α -Fe ₂ O ₃	L: 0.46 μ m, L/W=2.6:1
140	11.42	dull red	acicular	∕	L: 0.72 μ m, L/W=8:1
160	11.51	∕	ellipsoidal	∕	L: 0.4 μ m, L/W=4.7:1
180	11.76	∕	∕	∕	L: 0.26 μ m, L/W=3.7:1
220	11.62	∕	∕	∕	L: 0.21 μ m, L/W=3:1
260	11.60	∕	ellipsoidal like	∕	L: 0.21 μ m, L/W=2.1:1
300	11.30	∕	rectangular like	∕	L: 0.3 μ m, L/W=1.6:1

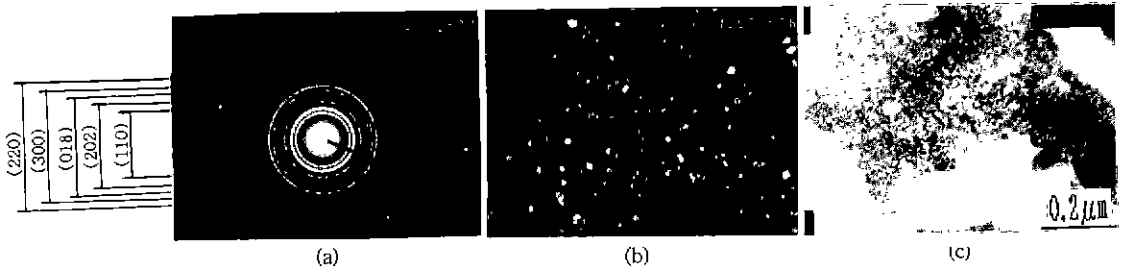


Fig. 9. TEM photographs of samples formed at 80°C.
 (a) selected area diffraction pattern, (b) dark field image, (c) bright field image.

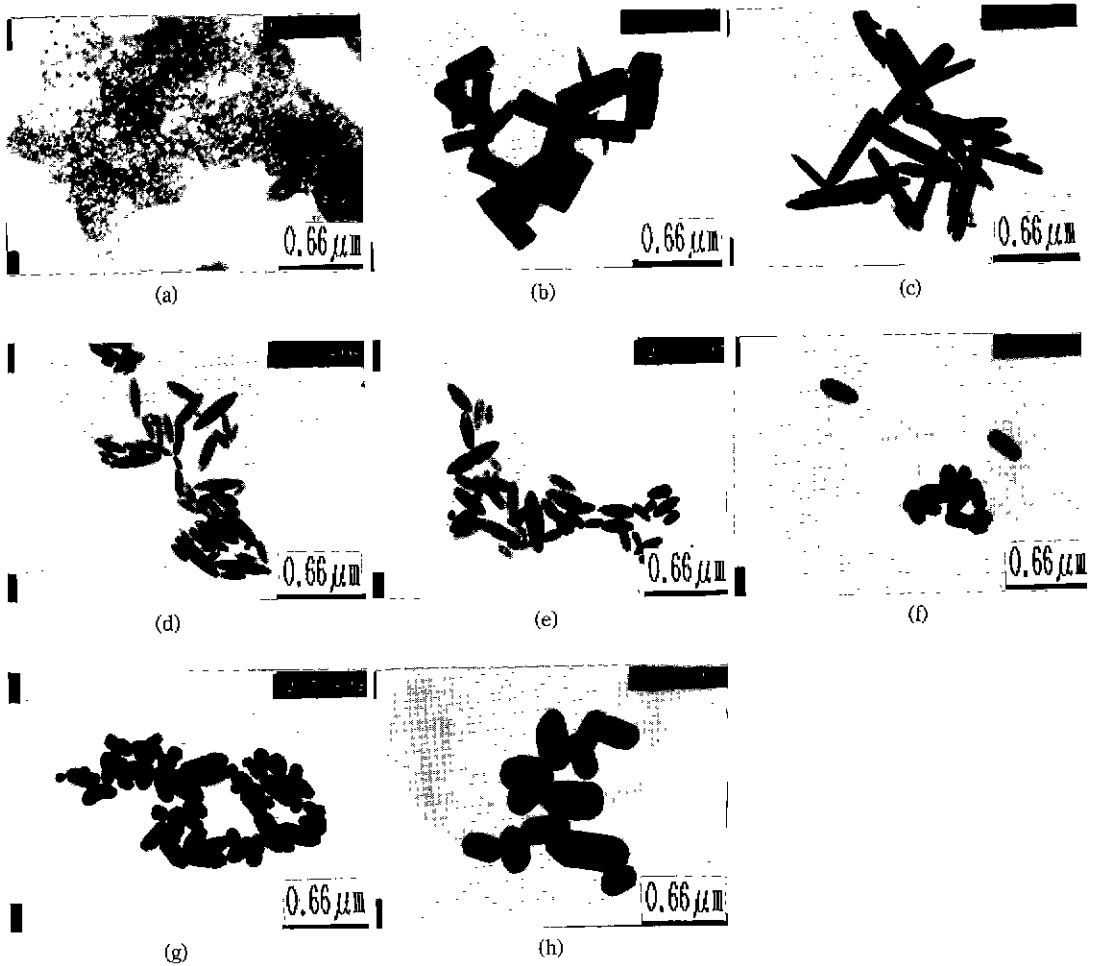


Fig. 10. TEM photographs of samples formed with reaction temperature.
 (a) 80°C (b) 100°C (c) 140°C (d) 160°C (e) 180°C (f) 220°C (g) 260°C (h) 300°C

관찰한 것이다. 반응온도 140°C 에서 제조된 생성물은 입자길이 약 0.7 μm, 침상비 약 8인 양호한 침상 입자 특성을 나타내었고, 반응온도 상승과 더불어 침상입자의

길이 및 침상비는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 수열반응온도 220°C 이상이 되면 구형에 가까운 입자들의 생성이 현저하게 되고, 300°C 에서 제조된 시료는

입자성장이 현저한 조대한 입자로 생성되었다. 수열반응온도 220°C 이상에서 구형에 가까운 입자들의 생성이 현저하게 되는 것은 수열반응온도 상승에 따라 구연산의 열분해 반응이 점차적으로 진행됨으로써 본 반응계에서 침상형태 결정으로의 생성을 유도하는 구연산기(R-COO⁻)^{23,27}의 작용이 점차 미약하게 되는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 이는 구연산이 대기분위기중에서는 약 250°C 부근에서 열분해되지만¹² 본 반응계와 같은 수증기압을 동반하는 반응에서는 이보다 낮은 온도에서 열분해되기 시작할 것으로 고려되기 때문이다. 따라서 양호한 침상형태의 α -Fe₂O₃ 입자를 제조하기 위한 수열반응 온도는 약 140~180°C 범위가 적정한 것으로 판단된다.

4. 결 론

수산화제이철 침전물을 출발물질로 사용하여 구연산 존재하에서 수열반응으로 직접 침상형태의 α -Fe₂O₃를 제조하였다. 수열반응조건 즉, 반응물의 초기 pH, 구연산첨가량, 수열 반응온도등이 생성물의 입자형상 및 결정구조등에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 구연산 첨가량 5×10^{-5} mol/Fe(g), 수열반응온도 160°C의 조건하에서, pH 9.0 이하에서는 hexagonal 형태의 α -Fe₂O₃로, pH 10.75~11.75 범위에서는 ellipsoidal 또는 rectangular 형태의 α -Fe₂O₃로, pH 12.50 이상에서는 acicular 형태의 α -FeOOH로 각각 생성되었으며, 특히 pH 9.0~10.50 범위에서는 α -Fe₂O₃로의 결정화가 저해되었다.

2) 반응물의 초기 염기도 11, 수열반응온도 160°C 조건에서, 구연산 첨가량 $3 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$ mol/Fe(g) 범위에서는 ellipsoidal 형태의 α -Fe₂O₃로 생성되었으며, 첨가량 증가에 따라 침상입자의 길이 및 침상비는 점차 감소하였다. 또한 1.5×10^{-4} mol/Fe(g)가 첨가되었을 때는 α -Fe₂O₃로의 결정화가 저해되었다.

3) 반응물의 초기 염기도 11, 구연산 첨가량 5×10^{-5} mol/Fe(g) 조건하에서, 수열반응온도 140°C에서 제조된 α -Fe₂O₃ 입자는 길이 약 0.7 μ m, 침상비 약 8인 입자특성을 나타내었으며, 수열반응온도 증가에 따라 침상비는 점차 감소하였고, 220°C 이상에서는 양호한 침상입자를 기대할 수 없었다.

REFERENCES

1. T. Takada, "Formation and Physical Properties of Iron

- Oxides and Hydroxides," *電氣化學*, **37**, 328 (1969).
2. 小尾達郎, 大久保武彦, "流動焙燒法による鐵鋼酸洗廢液の新處理方法," *鐵と鋼*, **70**, 1758 (1984).
3. 伊藤俊治, 遠藤一哉, 牧克己, 土阪彰, "鹽酸酸洗廢液の噴霧焙燒により副生する酸化第二鐵," *鐵と鋼*, **18**, 1035 (1976).
4. 加藤昭夫, 石松宏之, 陶山容子, "噴霧熱分解法による微粉體合成(第3報) 粒子形狀に及ぼす噴霧液滴の加熱速度および高沸点溶媒添加の効果," *粉體および粉末冶金*, **26**, 131 (1979).
5. 加藤昭夫, 徳永文博, "噴霧熱分解法による微粉體合成: 酸化鐵粉體," *粉體および粉末冶金*, **24**, 219 (1977).
6. 高田利夫, "水溶液からつくる磁性材料," *化學と工業*, **37**, 817 (1984).
7. 近藤正樹, 中島信頭, 平尺輝高, "重金屬イオン含有排水のフェライト化處理(第1報): Fe(OH)₃の空氣酸化による Fe₃O₄ 生成に關する始發 pHと溶存酸素について," *粉體および粉末冶金*, **29**, 236 (1982).
8. T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, "The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solution at Room Temperature," *Corrosion Sciences*, **14**, 131 (1974).
9. 近藤正樹, 中島信頭, 渡部孝史, 三木康平, 平尺輝高, "重金屬含有廢水のフェライト化反應の速度論的研究," *住友重機械技報*, **25**, 40 (1977).
10. M. Ozaki, S. Kratochvil, E. Matijevic, "Formation of Monodispersed Spindle-Type Hematite Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, **102**(1), 146 (1984).
11. W.R. Fischer, U. Schwertmann, "The Formation of Hematite from Amorphous Iron (III) hydroxide," *Clay and Clay Minerals*, **23**, 33 (1975).
12. S. Matsumoto et al., U.S Patent. No. 4,202,871 (1980).
13. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," National Association of Corrosion Engineers, Chapter 4, 307 (1974).
14. R. Hamm, C. Shull and D. Grant, "Citrate Complexes with Iron (II) and Iron (III)," *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2111 (1954).
15. S. Mann, R.M. Cornell and U. Schwertmann, "The Influence of Aluminum on Iron Oxides: High-Resolution Transmission Electron Microscopic Study of Aluminous Goethites," *Clay Minerals*, **20**, 255 (1985).
16. D.G. Lewis and U. Schwertmann, "The Influence of Aluminum on the Formation of Iron Oxides: The Influences of [Al], [OH] and Temperature," *Clay and Clay Minerals*, **27**, 195 (1979).
17. 信岡聡一郎, "磁性酸化鐵關連化合物の濕式合成に關する研究," *大阪工業技術試驗所報告*, 第331號, 93 (1969).
18. 信岡聡一郎, "水酸化鐵(III) 沈殿より α -Fe₂O₃· α -FeOOHの生成過程の X線 回折, 赤外吸收スペクトルによる研究," *工業化學雜誌*, **68**(12), 2311 (1965).
19. 高田利夫, "酸化鐵, 水酸化鐵系化合物の生成と物性," *電*

- 氣化學, **37**, 328 (1969).
20. R.M. Cornell, U. Schwertmann, "Influence of Organic Anions on the Crystallization of Ferri-hydrate," *Clay and Clay Minerals*, **27**, 402 (1979).
 21. 加藤誠軌, "X線 回折分析," 内田老鶴圃, 200 (1989).
 22. 松本清治, "磁性酸化鐵の合成," 色材, **57**(11), 602 (1984).
 23. V. Arndt, " γ -Fe₂O₃ of Improved Quality from Direct Synthesis of Acicular α -Fe₂O₃," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-24**(2), 1796 (1988).
 24. U. Schwertmann, E. Murad, "Effect of pH on the Formation of Goethite and Hematite from Ferrihydrate," *Clay and Clay Minerals*, **31**(4), 277 (1983).
 25. R. Giovanoli, "The Influence of Copper on the Transformation of Ferrihydrate (5Fe₂O₃·9H₂O) into Crystalline Products in Alkali Media," *Polyhedron*, **7**(5), 385 (1988).
 26. R. M. Cornell, R. Giovanoli, W. Schneider, "Review of the Hydrolysis of Iron (III) and the Crystallization of Amorphous Iron (III) Hydroxide Hydrate," *J Chem. Tech. Biotechnol.*, **46**, 115 (1989).
 27. R.M. Cornell, P.W. Schindler, "Infrared Study of the Adsorption of Hydroxycarboxylic Acid on α -FeOOH and Amorphous Fe(III) Hydroxide," *Colloid & Polymer Sci.*, **258**(10), 1171 (1980).